

X39

М. ХЕРБЕРХОЛЬД

π -КОМПЛЕКСЫ
МЕТАЛЛОВ

М. ХЕРБЕРХОЛЬД

π -КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ

Комплексы с моноолефиновыми лигандами

Перевод с английского

канд. хим. наук В. А. Голодова
и *канд. хим. наук* Г. В. Тансевой

Под редакцией
доктора хим. наук
И. И. Моисеева

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» Москва 1975

Монография продолжает серию, начатую книгой Э. Фишера и Г. Вернера «л-Комплексы металлов» («Мир», 1968). Она посвящена моноолефиновым л-комплексам металлов — соединениям, имеющим большое практическое значение (например, как промежуточные соединения или катализаторы в ряде крупнотоннажных органических синтезов) и представляющим теоретический интерес для специалистов в области строения и реакционной способности.

Книга предназначена для химиков-элементооргаников, химиков-неоргаников, работающих в области химии координационных соединений, физикохимиков, занимающихся проблемами металлокомплексного катализа.

Редакция литературы по химии

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|-----------|
| Предисловие | 5 |
| Из предисловия автора | 8 |
| Список сокращений | 10 |
| I. Введение | 13 |
| II. Исторический обзор | 15 |
| 1. Открытие этиленовых комплексов платины и работы до 1900 г. | 15 |
| 2. Комплексы платины с моноолефинами, содержащими функциональную группу | 17 |
| 3. Моноолефиновые комплексы других переходных металлов | 19 |
| 4. Ранние гипотезы о природе связи металл — олефин | 23 |
| III. Общие методы получения | 28 |
| 1. Присоединение моноолефинов к соединениям переходных металлов | 28 |
| А. Присоединение моноолефинов к солям переходных металлов | 28 |
| Б. Присоединение моноолефинов к координационно ненасыщенным комплексам переходных металлов | 31 |
| 2. Замещение координированных лигандов моноолефинами | 33 |
| А. Замещение галогеновых лигандов | 33 |
| Б. Замещение <i>трет</i> -фосфиновых лигандов | 36 |
| В. Замещение координированных нитрилов | 37 |
| Г. Замещение СО-групп | 38 |
| 3. Расщепление олефинами двухъядерных комплексов металлов с мостиковыми лигандами | 42 |
| 4. Реакции, включающие окислительно-восстановительные превращения | 44 |
| 5. Превращения углеводородов, связанных с металлом, в π -координированные моноолефины | 46 |
| А. Гидрирование монодентатно координированных диолефиновых лигандов | 46 |
| Б. Отщепление гидрид-иона от σ -связанных алкильных комплексов металла | 46 |
| В. Протонирование σ -аллильных комплексов металлов | 47 |
| 6. Реакции обмена | 49 |
| 7. Образование олефиновых π -комплексов платины при реакции со спиртами | 52 |
| IV. Комплексы металлов с моноолефиновыми углеводородами | 53 |
| 1. Металлы VI группы | 53 |
| А. Хром | 54 |
| Б. Молибден | 55 |
| В. Вольфрам | 58 |
| 2. Металлы VII группы | 59 |
| А. Марганец | 60 |
| а. Катионные моноолефиновые π -комплексы марганца | 60 |
| б. Незаряженные моноолефиновые π -комплексы марганца | 61 |
| Б. Технеций | 66 |
| В. Рений | 66 |
| а. Катионные моноолефиновые π -комплексы рения | 66 |
| б. Незаряженные моноолефиновые π -комплексы рения | 67 |
| 3. Металлы VIII группы. Триада железа | 68 |
| А. Железо | 68 |
| а. $[\text{Rh}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2]_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)$ | 69 |
| б. Соединения $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (олефин) | 7 |
| в. Комплексы $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{олефин})]^+$ | 7 |

| | |
|---|-----|
| г. Двухъядерные карбонильные комплексы железа, содержащие винильный мостик | 79 |
| д. Олефинжелезокарбонильные π -комплексы как интермедиаты. Взаимосвязь между π -олефиновыми и π -аллильными комплексами карбониллов железа | 82 |
| Б. Рутений | 86 |
| В. Осмий | 88 |
| 4. Металлы VIII группы. Триада кобальта | 88 |
| А. Кобальт | 88 |
| Б. Родий | 96 |
| а. Соединения $[(\text{олефин})_2\text{RhX}]_2$ | 97 |
| б. Комплексы типа $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ и $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ | 103 |
| в. Соединения типа L_2RhX (олефин) | 107 |
| г. Анионы типа $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}_2]^-$ | 109 |
| д. Моноолефиновые комплексы родия(III) | 110 |
| В. Иридий | 111 |
| 5. Металлы VIII группы. Триада никеля | 116 |
| А. Никель | 116 |
| Б. Палладий | 123 |
| а. Обзор комплексов $[(\text{олефин})\text{PdCl}_2]_2$ | 124 |
| б. Нестабильные комплексы палладия с моноолефинами | 133 |
| (I) Анионы типа $[(\text{олефин})\text{PdCl}_3]^-$ | 133 |
| (II) Нейтральные соединения типа $[(\text{олефин})\text{PdCl}_2(\text{L})]$ | 134 |
| (III) Комплексы типа $(\text{олефин})_2\text{PdCl}_2$ | 135 |
| (IV) Комплексы типа $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{олефин})$ | 136 |
| в. Взаимные превращения π -олефин- и π -аллилпалладий(II)галогенидов | 136 |
| г. Реакции между моноолефиновыми π -комплексами палладия и нуклеофильными реагентами | 139 |
| (I) Окисление олефинов в альдегиды и кетоны. Реакции моноолефиновых π -комплексов палладия в водном растворе | 140 |
| (II) Нуклеофильное замещение в олефинах при $\text{C}=\text{C}$ -связи. Реакции винилирования в неводных растворах с использованием π -связанных олефинов | 140 |
| (III) Ацетоксилирование высших олефинов. Образование аллил-ацетатов | 146 |
| (IV) Окислительное сочетание олефинов | 148 |
| (V) Карбонилирование моноолефиновых π -комплексов палладия | 149 |
| В. Платина | 150 |
| а. Двухъядерные комплексы $[(\text{олефин})\text{PtX}_2]_2$ с галогеновыми мостиками | 153 |
| б. Олефинсодержащие анионы типа $[(\text{олефин})\text{PtX}_3]^-$ | 161 |
| в. Олефинсодержащие катионы | 173 |
| г. Соединения типа $[\text{PtX}_2(\text{олефин})\text{L}]$ | 174 |
| (I) L — азотсодержащий лиганд | 174 |
| (I. А.) Комплексы, содержащие оптически неактивные амины | 174 |
| (I. Б.) Комплексы, содержащие оптически активные амины | 183 |
| (I. В.) Комплексы, содержащие амиды кислот | 190 |
| (II) L — фосфорсодержащий лиганд | 190 |
| (II. А.) Комплексы, содержащие триалкилфосфины | 190 |
| (II. Б.) Комплексы, содержащие триалкилфосфиты | 191 |
| (III) L — лиганд, координирующийся через кислород | 192 |
| (III. А.) Комплексы, содержащие N-окись пиридина | 192 |
| (III. Б.) Комплексы, содержащие дифенилциклопропенон | 194 |
| (III. В.) Комплексы, содержащие хелатирующую ацетилацетонатную группу | 195 |
| (IV) L — окись углерода | 195 |
| д. Одноядерные комплексы $(\text{олефин})_2\text{PtCl}_2$ | 196 |
| (I) <i>бис</i> -(Этилен)платинадихлорид $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{PtCl}_2$ | 196 |
| (II) Соединения $(\text{олефин})_2\text{PtCl}_2$, содержащие высшие моноолефины | 197 |
| (III) Невыделяемые <i>бис</i> -(моноолефин)платинадигалогениды | 198 |
| е. Олефин <i>бис</i> -(трифенилфосфин)платиновые комплексы | 199 |
| 6. Металлы I группы | 204 |
| А. Медь | 205 |
| Б. Серебро | 208 |
| а. Склонность различных солей серебра к комплексообразованию | 208 |
| б. Образование π -комплексов солей серебра в растворе | 210 |
| (I) Методы изучения олефиновых π -комплексов серебра в растворе | 210 |

| | |
|--|-----|
| (II) Растворимость AgNO_3 в растворах олефинов | 210 |
| (III) Растворимость моноолефинов в водных растворах солей серебра | 211 |
| (IV) Определение констант комплексообразования | 213 |
| (V) Термодинамика образования π -комплексов между солями серебра и моноолефинами в растворах | 216 |
| в. Твердые π -комплексы солей серебра с моноолефинами | 218 |
| (I) Соли серебра и перфторированных кислот (AgBF_4) | 218 |
| (II) Перхлорат серебра | 222 |
| (III) Нитрат серебра | 224 |
| г. Аддукты полимерных олефинов с AgNO_3 | 225 |
| В. Золото | 226 |
| а. Соединения типа $\text{AuCl} \cdot (\text{олефин})$ | 226 |
| б. Смешанные комплексы золото(I) — золото(III) с олефинами | 228 |

| | |
|---|-----|
| V. π -Комплексы металлов с моноолефинами, содержащими функциональные группы | 230 |
| 1. Комплексы цианзамещенных моноолефинов | 232 |
| А. Возможности α, β -замещенных цианоолефинов при координации | 232 |
| Б. Комплексы, содержащие σ -связанные цианоолефины | 235 |
| В. Комплексы с π -связанными цианоолефинами | 239 |
| а. Металлы VI группы | 239 |
| (I) Комплексы $\text{M}(\text{CO})_5(\text{цианолефин})$ | 239 |
| (II) Комплексы $\text{M}(\text{CO})_4(\text{цианолефин})_2$ | 239 |
| (III) Комплексы $\text{M}(\text{CO})_3(\text{цианолефин})_3$ | 239 |
| (IV) Комплексы $[\text{M}(\text{CO})_2(\text{цианолефин})_2]_n$ | 240 |
| (V) Комплексы $\text{AgCr}(\text{CO})_2(\text{цианолефин})$ | 241 |
| б. Марганец | 242 |
| в. Железо и рутений | 242 |
| (I) Акрилонитрильные комплексы карбониллов железа | 242 |
| (II) Рутений | 243 |
| г. Триада кобальта: кобальт, родий, иридий | 245 |
| (I) Кобальт | 245 |
| (II) Родий | 246 |
| (III) Иридий | 248 |
| д. Никель | 250 |
| (I) Соединения типа $[\text{Ni}(\text{цианолефин})_2]$ | 250 |
| (II) Соединения типа $[\text{Ni}(\text{цианолефин})]$ | 254 |
| (III) Каталитическая активность π -комплексов никель(0)-цианолефин | 257 |
| е. Платина | 258 |
| ж. Медь | 259 |
| (I) Обзор известных координационных соединений | 259 |
| (II) Олефиновые π -комплексы меди как промежуточные соединения в реакции Меервейна | 261 |
| Г. Тетрацианэтиленовые комплексы | 262 |
| а. Тетрацианэтиленовые комплексы карбониллов металлов | 263 |
| б. Тетрацианэтиленовые комплексы благородных металлов | 264 |
| (I) Иридий и родий | 264 |
| (II) Платина и палладий | 267 |
| в. Различные реакции комплексов переходных металлов с тетрацианэтиленом | 270 |
| 2. Комплексы с α, β -ненасыщенными карбонильными соединениями | 273 |
| А. Металлы VI группы | 274 |
| а. Комплексы $[\text{M}(\text{CO})_2(\text{олефин})_2]_n$ | 274 |
| б. Комплексы $\text{M}(\text{олефин})_3$ | 276 |
| в. Комплексы $\text{AgM}(\text{CO})_2(\text{олефин})$ | 277 |
| г. Анионы $[\text{M}(\text{CO})_2(\text{олефин})_3\text{X}]^-$ | 279 |
| Б. Марганец | 281 |
| В. Железо и рутений | 281 |
| а. Комплексы $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{олефин})$ | 281 |
| б. Комплексы $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{олефин})$ | 291 |
| в. Двухъядерные комплексы железа с σ, π -связанной β -оксвинильной группой | 293 |
| г. Рутений | 294 |
| Г. Триада кобальта: кобальт, родий, иридий | 294 |
| а. Кобальт | 294 |
| б. Родий | 294 |

| | |
|---|-----|
| в. Иридий | 295 |
| Д. Никель | 296 |
| а. Комплексы $[\text{Ni}(\text{олефин})_2]$ | 296 |
| б. Комплексы $[\text{Ni}(\text{олефин})\text{Вг}]_n$ | 297 |
| в. Комплексы $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{олефин})$ | 299 |
| г. Различные комплексы никеля | 299 |
| Е. Палладий и платина | 300 |
| а. Комплексы $(\text{PPh}_3)_2\text{M}(\text{олефин})$ | 300 |
| б. Комплексы хлорида платины с монодентатными π -олефиновыми лигандами | 303 |
| в. Комплекс окись мезитила — дихлорид платины | 303 |
| Ж. Медь и серебро | 304 |
| а. Комплекс акролеина с хлоридом меди(I) | 304 |
| б. Комплексы α,β -ненасыщенных кислот с солями меди в водных растворах | 305 |
| в. Комплексы серебра(I) в водном растворе | 306 |
| 3. Комплексы галогенолефинов | 306 |
| А. Хлор-, бром- и иодолефины | 307 |
| а. Железо | 307 |
| б. Родий | 308 |
| в. Триада никеля: никель, палладий, платина | 308 |
| г. Медь и серебро | 311 |
| д. Различные реакции с хлоролефинами | 312 |
| Б. Фторалкены | 313 |
| а. Железо и рутений | 313 |
| (I) Железо | 313 |
| (II) Рутений | 316 |
| б. Триада кобальта: кобальт, родий, иридий | 317 |
| (I) Кобальт | 317 |
| (II) Родий | 317 |
| (II.A) Комплексы на основе $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ и $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ | 317 |
| (II.B) Комплексы типа <i>транс</i> - $[\text{L}_2\text{RhCl}(\text{олефин})]$ | 320 |
| (III) Иридий | 322 |
| в. Никель | 323 |
| г. Платина и палладий | 324 |
| В. Различные реакции высокофторированных моноолефинов с соединениями переходных металлов | 327 |
| 4. Комплексы виниловых спиртов и их простых и сложных виниловых эфиров | 332 |
| А. Комплексы виниловых спиртов (енолов) | 332 |
| Б. Комплексы, содержащие π -связанный ацетилацетон | 334 |
| В. Комплексы простых эфиров виниловых спиртов | 336 |
| Г. Комплексы виниловых эфиров карбоновых кислот | 337 |
| 5. Комплексы, образованные аллиловым спиртом, аллилгалогенидами, аллилцианидом и аналогичными соединениями | 339 |
| А. Родий | 339 |
| Б. Платина | 343 |
| В. Медь | 344 |
| Г. Серебро | 346 |
| 6. Комплексы ненасыщенных аминов | 347 |
| А. Виниламин | 347 |
| Б. Ненасыщенные аммониевые катионы | 347 |
| а. Цвиттер-ионные комплексы $\{[\text{R}_3\text{N}^+-(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2]\text{PtX}_3\}$ | 347 |
| б. Комплексы меди(I) и серебра(I) | 351 |
| В. Ненасыщенные амины как мостиковые лиганды | 352 |
| а. Многоядерные комплексы $\{[\text{RNH}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2]\text{PtCl}_2\}_x$ | 352 |
| б. Аллиламиновые комплексы галогенидов меди(I) | 354 |
| Г. Ненасыщенные амины в качестве хелатирующих лигандов | 355 |
| 7. Комплексы ненасыщенных фосфинов и арсинов | 357 |
| А. Четвертичные соли алкенилфосфония и алкениларсония | 357 |
| Б. Третичные фосфины и арсины, содержащие алифатические алкенильные группы | 358 |
| а. Винилдифенилфосфин | 358 |
| б. 9-Фенил-9-фосфабицикло-[4,2,1]-нонатриен | 359 |
| в. 3-Бутенилфосфины | 361 |
| г. 4-Пентенилфосфины и 4-пентениларсины | 361 |

| | |
|--|------------|
| В. Третичные фосфины и арсины, содержащие <i>o</i> -стирильную, <i>o</i> -пропенильную и <i>o</i> -аллилфенильную группы | 363 |
| а. Комплексы металлов VI группы | 364 |
| б. Комплексы металлов VII группы | 366 |
| в. Комплексы металлов VIII группы | 367 |
| г. Комплексы металлов I группы | 374 |
| Г. 1,2- <i>бис</i> -(Дифенилфосфин)этиленовые и 1,2- <i>бис</i> -(диметиларсин)этиленовые соединения | 375 |
| 8. Комплексы ненасыщенных серусодержащих соединений | 379 |
| А. 3-Бутенил- и 4-пентенилсульфиды | 379 |
| Б. Ненасыщенные алкилтиоуксусная и <i>n</i> -(алкилтио)бензойная кислоты | 381 |
| В. Ненасыщенные сульфоны | 381 |
| Г. 1,4-Ди-(<i>o</i> -аминотиофеноксид)- <i>транс</i> -бутен-2 | 381 |
| Д. Аддукты диолефинов с <i>бис</i> -дитиобензильными комплексами никеля, палладия и платины | 383 |
| Список литературы | 386 |
| Список дополнительной литературы (1970—1974 гг.) | 425 |