

УДК 546.11.2 : 541.572.52

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ВОДОРОДА В АРОМАТИЧЕСКИХ
КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ*В. Н. Сеткина и Д. Н. Курсанов*

В статье рассмотрены данные об изотопном обмене водорода в ароматических комплексах переходных металлов и сделаны выводы о том, какую информацию можно получить на их основе. Приведены результаты исследований кинетики изотопного обмена ряда металлоценов в кислых средах, и эти данные сопоставлены с данными по водородному обмену соединений группы бензола, что позволяет характеризовать относительную реакционную способность сэндвичевых соединений при электрофильном водородном обмене. Реакция изотопного обмена водорода использована для получения количественных данных, характеризующих влияние заместителей электронодонорного и электроноакцепторного характера на систему ферроцена. Установлено глубокое различие в характере взаимодействия заместителей с электронными системами ферроцена и бензола.

Изотопный обмен водорода в щелочных средах использован для оценки кислотных свойств ароматических комплексов переходных металлов и для характеристики влияния природы центрального атома металла на реакционную способность ароматических лигандов.

Комбинация методов изотопного обмена водорода и протонного магнитного резонанса позволяет определять парциальные скорости обмена атомов водорода в различных положениях ароматического лиганда и таким образом оценивать их относительную реакционную способность с количественной стороны. Установлено нивелирование различий в силе ориентирующего действия заместителей в ароматических лигандах, π -связанных с атомами переходных металлов.

Библиография — 87 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	1729
1. Изотопный обмен водорода ферроцена с кислотами	1730
2. Влияние заместителей на реакцию изотопного обмена водорода производных ферроцена с кислотами	1732
3. Влияние заместителей на реакционную способность 2, 3 и 1'-положений циклопентадиенильных колец ферроцена при обмене с кислотами	1733
4. О механизме электрофильного изотопного обмена водорода в ряду ферроцена	1735
5. Изотопный обмен водорода металлоценов	1738
6. Изотопный обмен водорода в ароматических комплексах аренхромтрикарбониллов	1744
7. Изотопный обмен водорода в циклобутadiенжелезотрикарбониле	1746

ВВЕДЕНИЕ

С момента открытия ферроцена¹ химия комплексов переходных металлов с органическими лигандами получила значительное развитие. К настоящему моменту она стала крупным разделом органической хи-

мии, содержащим огромный фактический материал и представляющим большой теоретический и практический интерес²⁻⁹.

В настоящей статье рассмотрены данные, полученные при исследовании ароматических комплексов переходных металлов методом изотопного обмена водорода.

Ряд особенностей реакции изотопного обмена водорода позволяет считать ее заслуживающей отдельного рассмотрения. Реакции, включающие замещение водорода на другие атомы или группы, являются весьма распространенными в органической химии. Таким образом, реакции изотопного обмена водорода моделируют эту весьма типичную и важную группу реакций органических веществ. Кроме того, важной особенностью реакций изотопного обмена является то, что при изотопном замещении не изменяется электронное строение молекулы, и это позволяет получать более общую характеристику реакционной способности вещества, нежели на основании реакций замещения водорода на другие атомы или группы.

Исследование кинетических изотопных эффектов, обусловленных различием нулевых энергий молекул со связями C—H, C—D и C—T, зачастую дает возможность сделать существенные выводы о механизме реакции и, в частности, о природе ее самой медленной стадии.

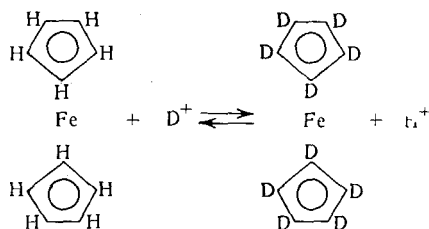
Реакции изотопного обмена водорода чувствительны к изменению кислотности среды. Знание этой зависимости дает возможность сопоставлять реакционную способность веществ, очень сильно отличающихся по их отношению к кислотности среды.

Сочетание методов протонного магнитного резонанса и водородного обмена позволяет определять парциальные скорости обмена различных атомов водорода в органических лигандах и, таким образом, оценивать их относительные реакционные способности с количественной стороны.

1. Изотопный обмен водорода ферроцена с кислотами

Способность атомов водорода ароматических лигандов сэндвичевых соединений переходных металлов вступать в реакцию изотопного обмена с кислотами была впервые обнаружена на примере ферроцена¹⁰⁻¹².

Несмеянов, Курсанов, Сеткина, Кислякова и Кочеткова¹⁰ нашли, что все атомы водорода цикlopентадиенильных колец ферроцена вступают в реакцию изотопного обмена с кислотами, обогащенными дейтерием. Так, например, эта реакция проходит с соляной, фосфорной, трихлоруксусной и трифторуксусной кислотами, обогащенными дейтерием^{10, 11}:



Одновременно с этими исследованиями в литературе¹² появилась ссылка на неопубликованную работу Сантера, который наблюдал водородный обмен ферроцена с комплексом фтористого бора и окиси дейтерия.

Своеобразно взаимодействует ферроцен с концентрированной дейтеросерной кислотой¹¹. Оказалось, что в этом случае быстрый дейтерообмен сопровождается окислением ферроцена в феррициний, который, однако, в реакцию изотопного обмена вступать не способен. Обе конкурирующие реакции — дейтерообмен и окисление — протекают с различной скоростью, причем скорость изотопного обмена выше, вследствие чего окисленная форма (феррициний) содержит значительное количество дейтерия¹¹.

Совсем недавно Павлик и Шубрт¹³ сообщили, что очень быстрое дейтерирование цикlopentadiенильных колец ферроцена происходит при взаимодействии его с хлористым дейтерием в присутствии хлористого алюминия.

Было установлено¹⁴, что скорость изотопного обмена водорода ферроцена существенно зависит от кислотности среды. При этом наблюдается линейная зависимость логарифмов константы скорости водородного обмена $k_{в.о.}$ от функции кислотности среды, т. е. при водородном обмене ферроцена с кислотами соблюдается соотношение Гамметта¹⁵:

$$\lg k_{в.о.} + H_0 = \text{const.}$$

На рис. 1 приведены данные¹⁴, характеризующие зависимость скорости водородного обмена ферроцена от кислотности растворов трифторуксусной кислоты разной концентрации в уксусной кислоте. Эти данные показывают, что для ферроцена, так же как и для бензола¹⁶, скорость водородного обмена пропорциональна кислотности среды.

Реакция электрофильного изотопного обмена водорода была использована для изучения относительной реакционной способности соединений ряда ферроцена и других сэндвичевых соединений переходных металлов. При этом в качестве эталонов сравнения использовались соединения бензольного ряда, реакционная способность которых в реакциях изотопного обмена водорода хорошо изучена¹⁷.

Сопоставление кинетических данных по изотопному обмену водорода ферроцена и бензола позволило оценить величину относительной реакционной способности ферроцена. Оказалось, что относительная константа скорости реакции водородного обмена ферроцена ($k_{отн} = 7,8 \cdot 10^5$) почти на 6 порядков больше, нежели бензола¹¹. При кислотности среды, отличающейся на 6 порядков, скорости водородного обмена бензола и ферроцена приблизительно одинаковы.

Позднее Розенблум с сотр.¹⁸ сопоставили скорость ацетилирования ферроцена и бензола по Фриделю и Крафтсу и нашли, что ацетилирование ферроцена ($k_{отн} = 3,3 \cdot 10^6$) проходит быстрее также приблизительно на 6 порядков.

Таким образом, данные по ацетилированию ферроцена и бензола хорошо согласуются с данными по изотопному обмену водорода и показывают, что в реакциях электрофильного замещения ферроцен обладает значительно большей реакционной способностью, чем бензол.

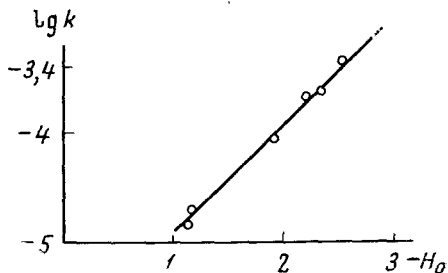


Рис. 1. Влияние кислотности среды на скорость изотопного обмена водорода ферроцена

2. Влияние заместителей на реакцию изотопного обмена водорода производных ферроцена с кислотами

До применения метода изотопного обмена водорода количественные данные о влиянии заместителей на реакции электрофильного замещения в ряду ферроцена были немногочисленными и относились лишь к алкильным¹⁹, фенильной²⁰ и ацетильной группам²¹. С помощью реакции изотопного обмена водорода с кислотами были получены количественные данные, характеризующие влияние заместителей электронодонорного и электроноакцепторного характера на систему ферроцена²². С этой целью была изучена кинетика изотопного обмена водорода в кислой среде различных монозамещенных и гетероаннулярных дизамещенных ферроценов и определены суммарные константы скорости изотопного обмена водорода этих соединений.

Если принять константу скорости водородного обмена ферроцена за единицу, то относительные константы скорости обмена замещенных ферроцена выразятся $k_{\text{отн}} = \frac{k_{\text{Фц-X}}}{k_{\text{Фц-H}}}$. Экспериментально найденные относи-

тельные константы скорости водородного обмена приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1
Относительные константы $k_{\text{отн}}$
скорости изотопного обмена водорода
замещенных ферроцена

Заместитель X	Соединение	
	$\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{X}$	$(\text{C}_5\text{H}_4\text{X})_2\text{Fe}$
—H	1	1
—CH ₃	10,7	—
—C ₂ H ₅	10,7	50,8
—OCH ₃	6,7	23,3
—C ₆ H ₅	0,6	0,3
—Cl	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-4}$
—COOCH ₃	$1 \cdot 10^{-3}$	—

Эти кинетические данные позволили установить следующую закономерность влияния заместителей на реакционную способность производных ферроцена. Было найдено²³, что логарифмы относительных констант скорости изотопного обмена водорода моно- и дизамещенных ферроцена линейно зависят от констант замещения σ_p^0 , причем коэффициент корреляции r имеет высокое значение ($r=0,992$) (рис. 2).

Таким образом, количественной характеристикой влияния заместителя на скорость водородного обмена ферроценовой системы являются константы за-

местителей σ_p^0 , определенные из констант диссоциации фенилуксусных кислот. Эти константы заместителей учитывают сопряжение заместителя с ароматической системой, но не учитывают сопряжения заместителя с реакционным центром.

Из линейной зависимости $\lg k_{\text{отн}}$ и σ_p^0 следует, что соотношение индуктивного эффекта и эффекта сопряжения заместителя при электрофильном водородном обмене производных ферроцена приблизительно такое же, как при реакциях в боковой цепи производных бензола, т. е. вклад эффекта сопряжения заместителя в случае ферроценовых соединений значительно меньше, чем при электрофильном замещении в ряду бензола.

Этот вывод особенно ясно следует из сопоставления влияния CH_3 - и CH_3O -групп на систему ферроцена и бензола.

Метильная группа, обладающая положительным индуктивным эффектом и положительным эффектом сопряжения (+I, +C эффекты), повышает скорость водородного обмена в циклопентадиенильных коль-

пах ферроцена в меньшей степени, чем в бензоле²⁴:

$$k_{C_6H_5CH_3}/k_{C_6H_6} \approx 150;$$

$$k_{\Phi_{Ц}-CH_3}/k_{\Phi_{Ц}-H} \approx 10.$$

Метоксильная группа, обладающая положительным эффектом сопряжения и отрицательным индуктивным эффектом (+С, --I) увеличивает скорость водородного обмена в системе бензола в 40 000 раз²⁵, а в системе ферроцена — всего лишь в 7 раз, т. е. активирующее влияние CH_3O -группы на бензольное кольцо и на ферроценовое кольцо различается почти на 4 порядка.

$$k_{C_6H_5OCH_3}/k_{C_6H_6} \approx 4 \cdot 10^4;$$

$$k_{\Phi_{Ц}-OCH_3}/k_{\Phi_{Ц}-H} \approx 7;$$

Существенно, что характер влияния заместителей в ряду ферроцена на скорость изотопного обмена водорода оказался тождественным с характером влияния заместителей на величину окислительно-восстановительных потенциалов замещенных ферроценов. Линейная зависимость логарифмов констант равновесия реакции окисления — восстановления от σ_p^o была найдена Несмеяновым, Переваловой и Губиным²⁶ для большого числа замещенных ферроценов.

Одинаковый тип влияния заместителей в реакциях замещения (изотопный обмен) и в реакциях окисления ферроцена можно объяснить, по-видимому, наличием в обеих реакциях общего реакционного центра, которым естественно предположить атом железа.

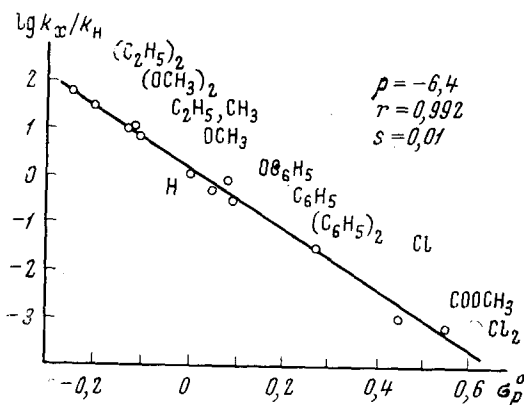
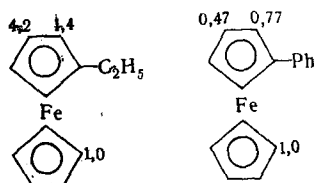


Рис. 2. Зависимость $\lg k_{отн}$ водородного обмена от σ_p^o

3. Влияние заместителей на реакционную способность 2, 3 и 1'-положений цикlopentadiенильных колец ферроцена при обмене с кислотами

Количественные данные о влиянии заместителей на реакционную способность различных положений в цикlopentadiенильных кольцах монозамещенных ферроценов весьма скудны и, как уже отмечалось, исчерпываются данными, характеризующими влияние алкильных, фенильной и ацетильной групп¹⁹⁻²¹. Из этих данных следует, что реакционная способность различных положений в цикlopentadiенильных кольцах (2,3,1'-положения) отличается для алкил- и арилзамещенных ферроценов сравнительно мало. Приводим для примера цифровые данные, характеризующие относительную реакционную способность 2, 3 и 1'-положений в этил- и фенилферроцене в реакциях ацетилирования^{19, 20}.

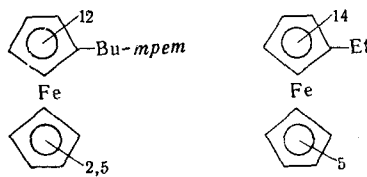


Следует заметить, что определение реакционной способности различных положений замещенных ферроцена в реакциях электрофильного замещения связано с большими экспериментальными трудностями, а в ряде случаев оказывается вообще невозможным. Так например, не удалось оценить влияние метокси- и метилтиогрупп на реакционную способность ферроценовой системы в реакции ацетилирования по Фриделю и Крафту, так как метокси- и метилтиоферроцены в этих условиях оказались неустойчивыми²⁷.

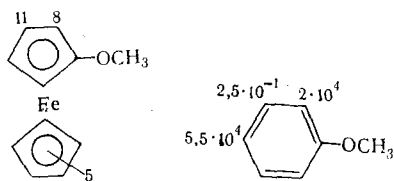
Весьма перспективным методом изучения реакционной способности различных положений в циклопентадиенильных кольцах замещенных ферроценов является, по-видимому, метод изотопного обмена водорода в сочетании с методом протонного магнитного резонанса (ПМР) высокого разрешения.

Данные спектров протонного магнитного резонанса большого числа монозамещенных ферроценов²⁸ показывают, что различия в химических сдвигах сигналов протонов 2, 3 и 1'-положений достаточно велики и, следовательно, содержание дейтерия в этих положениях можно определить по изменению интегральной интенсивности соответствующих сигналов ПМР в процессе изотопного обмена водорода. Даже в случае алкильных заместителей, для которых различия в химических сдвигах соответствующих протонов относительно малы, на спектрометре с рабочей частотой 60 Мгц удается различить протоны замещенного и незамещенного колец и таким образом оценить их реакционную способность²⁹.

Определенные этим методом значения факторов парциальных скоростей изотопного обмена водорода незамещенных и замещенных колец трет.-бутил- и этилферроценов с дейтерированной трифторуксусной кислотой приведены в работе³⁰.



Аналогичным образом были определены факторы парциальных скоростей электрофильного водородного обмена с дейтерированной трифторуксусной кислотой для положений 2, 3 и 1' в метоксиферроцене³¹. Эти значения оказались равными 8, 11 и 5 для положений 2, 3 и 1' соответственно. Интересно, что факторы парциальных скоростей изотопного обмена водорода для *o*-, *m*- и *p*-положений метоксибензола в аналогичных условиях составляют $2 \cdot 10^4$, $2,5 \cdot 10^{-1}$ и $5,5 \cdot 10^4$ соответственно^{2f}.

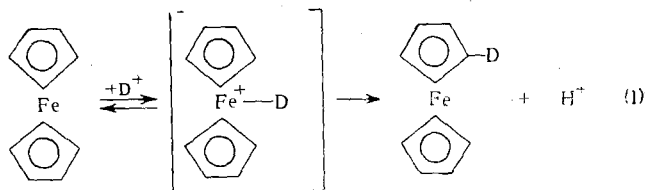


4. О механизме электрофильного изотопного обмена водорода в ряду ферроцена

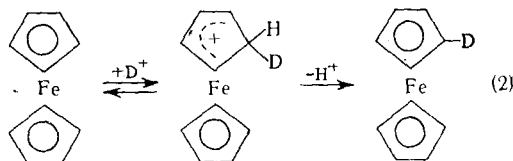
Образование содержащего связь железо — водород продукта присоединения протона к ферроцену экспериментально доказали Розенблюм, Ричардс и сотр. методом ЯМР¹², а также Павлик и Шубрт методом ИК спектроскопии^{13**}. Приняв эту стадию за начальную следует пола-

** Способность атома железа взаимодействовать с электрофильными реагентами согласуется и с другими экспериментальными данными. К ним относятся, например, данные об образовании внутримолекулярных водородных связей в ферроценилкарбинолах между водородом гидроксильной группы и атомом железа³³, между водородом протонированной карбонильной группы и атомом железа в алкилферроценилкетонах³⁴, данные о стабилизации карбониевого центра в α -ферроценилкарбониевых ионах и превращения их в радикалы за счет внутренних одноэлектронных переходов от атома железа (см. продолжение сноски на стр. 1736).

гать, что последующими стадиями являются перемещение атакующего реагента в циклопентадиенильное кольцо и отщепление протона. В результате образуются конечные продукты электрофильной реакции замещения. В случае реакции изотопного обмена водорода на дейтерий при действии на ферроцен дейтероокислот таким конечным продуктом является дейтероферроцен (схема 1).



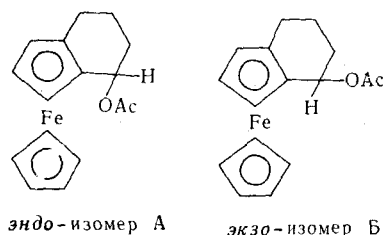
Альтернативным механизмом мог бы быть механизм, включающий непосредственное присоединение дейтерона к циклопентадиенильному кольцу (схема 2) с образованием σ -комплекса, подобно тому, как это установлено для ароматических соединений бензольного ряда:



Недавно к изучению механизма этой реакции и, в частности, ее лимитирующей стадии были привлечены кинетические изотопные эффекты (КИЭ). Для этого была исследована кинетика изотопного обмена на против ферроценов, обогащенных дейтерием и тритием³⁸. При этом руководствовались следующими соображениями: если реакция протекает по механизму, представленному на схеме 1, и ее медленной стадией является присоединение протона к железу, а последующие стадии, приводящие к конечному продукту, являются быстрыми, то первичный изотопный эффект в этой реакции не должен наблюдаться, а отношение констант скоростей обмена обоих изотопов должно приближаться к единице ($k_D/k_T \approx 1$).

Напротив, если реакция идет по механизму, представленному на схеме 2, то кинетический изотопный эффект наблюдаться должен. Действительно, при реакции изотопного обмена водорода бензольных аро-

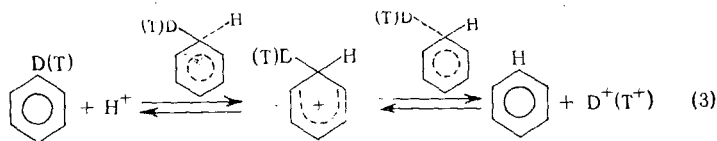
за к α -карбониевому центру³⁵, данные о скоростях сольволиза *эндо*- и *экзо*-изомеров эфиров α -ферроценилкарбинолов А и Б³⁶:



Установлено, что скорость сольволиза изомера Б, в котором пространственное расположение ацетатной группы не обеспечивает ее взаимодействия с атомом железа (трансoidное расположение ОАс-группы), почти на 3 порядка превышает скорость сольволиза изомера А, причем оба изомера образуют лишь *экзо*-спирт³⁷.

матических соединений на большом числе примеров³⁹⁻⁴² экспериментально установлено, что отношение $k_D/k_T \approx 2$.

Значительный КИЭ при электрофильном изотопном обмене водорода в ароматических соединениях бензольного ряда является следствием различной скорости разрыва связей C—H, C—D и C—T в промежуточном σ -комплексе, в котором атомы водорода и дейтерия (трития) занимают эквивалентные положения (схема 3).



Однако исследование кинетики изотопного обмена ферроценов, содержащих тритий и дейтерий, на прогий при действии на них кислот, показало, что отношение k_D/k_T в этом случае имеет значительно меньшую величину и равно 1,2*³⁸. Этот результат указывает на то, что изотопный обмен водорода в ферроцене не идет по механизму 2. Напротив, приведенный выше результат согласуется с механизмом 1.

Однако, как указал Хэммонд⁴³, малая величина КИЭ может быть обусловлена также и тем, что свободные энергии переходного состояния и промежуточного соединения близки по величине.

В настоящее время наши сведения о природе и строении активированного комплекса и промежуточных веществ в рассматриваемой реакции недостаточны и не позволяют решить этот вопрос теоретически. Однако в дополнение к описанным результатам можно привести ряд экспериментальных данных, также подтверждающих механизм 1.

Возможность того, что цикlopентадиенильное ядро оказывает специфическое влияние на КИЭ, опровергается данными, полученными при изучении КИЭ азулена⁴⁴. Было установлено, что КИЭ азулена в реакции электрофильного изотопного обмена водорода имеет нормальную величину.

Кроме того, было установлено, что при протофильном замещении водорода в цикlopентадиенильных кольцах ферроцена в жидком аммиаке с амидом калия, при котором нуклеофильный реагент непосредственно атакует атомы водорода цикlopентадиенильных колец, и, следовательно, механизм 1 не может иметь места, действительно наблюдается значительный КИЭ $k_D/k_T = 2,3$ (см.³⁸).

Наличие линейной зависимости между логарифмами констант скорости изотопного обмена водорода ферроцена и функцией кислотности среды также согласуется с тем, что в стадии, определяющей скорость процесса водородного обмена, участвует протонированная форма ферроцена.

В пользу механизма 1 свидетельствует также и то, что характер влияния, оказываемого заместителями на окислительно-восстановительные потенциалы системы ферроцен—феррициний и на кинетику изотопного обмена водорода в цикlopентадиенильных кольцах, одинаков. Это проявляется в том, что как логарифмы констант скорости водородного об-

* В недавно опубликованной статье⁵⁶, в которой высказана новая точка зрения о механизме электрофильного замещения в металлоценах, приведено значение величины $k_H/k_D = 1,8$ для водородного обмена ферроцена в кислой среде. Если воспользоваться соотношением $k_H/k_D = (k_D/k_T)^{2,26}$, выведенным Суэйном⁵⁷, то $k_D/k_T = 1,3$, и, следовательно, величины КИЭ, приведенные в работах^{38, 57}, окажутся близкими.

мена, так и логарифмы отношения констант равновесия реакции окисления-восстановления соответствующих замещенных ферроценов линейно коррелируются с одними и теми же константами заместителя σ_p^0 .

Это показывает, что обе реакции имеют один и тот же реакционный центр, которым с большой вероятностью следует считать атом железа. Далее, поскольку скорость реакции определяет стадия присоединения протона (дейтерона) к атому железа, то наличие неравноценных положений в цикlopентадиенильных кольцах не будет отражаться на кинетике реакции.

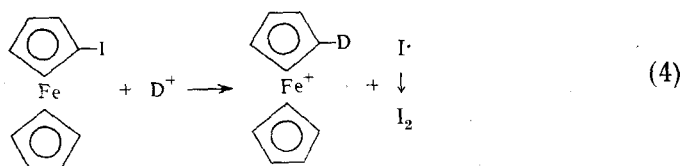
Вместе с тем следует заметить, что такое толкование механизма электрофильного изотопного обмена водорода в системе ферроцена встречает и некоторые трудности. Так, например, по данным рентгеноструктурного анализа, в соединениях ферроцена атом железа экранирован цикlopентадиенильными кольцами (расстояние между кольцами 3,32 Å) ⁴⁵, что должно затруднять подход к нему атакующего реагента.

Данные квантово-химических расчетов показывают, что избыточная электронная плотность в молекуле ферроцена сосредоточена на цикlopентадиенильных кольцах, а атом железа имеет избыточный положительный заряд и, следовательно, можно ожидать предпочтительной атаки электрофильных реагентов на цикlopентадиенильные кольца ^{46, 47}.

Возможно, это несоответствие объясняется тем, что рентгеноструктурный анализ и квантово-химические расчеты рассматривают невозбужденную молекулу ферроцена, находящуюся в основном состоянии, и не учитывают изменений, происходящих с молекулой в реакционном процессе.

Новые данные, свидетельствующие о значительной роли атома железа в процессе замещения, были получены ⁴⁸ при изучении взаимодействия дейтеротрифторуксусной кислоты с иодферроценом.

Оказалось, что в этих условиях происходит замещение иода дейтеронм кислоты с одновременным окислением ферроцена до феррициния и отщеплением иода в виде атомарного иода (схема 4):



Синхронность процессов замещения иода дейтеронм и окисления ферроцена в феррициний показывает, что в промежуточном соединении (или переходном состоянии) атом железа играет активную роль, причем в системе легко происходит перераспределение электронов.

5. Изотопный обмен водорода металлоценов

а. Данные об относительной нуклеофильности некоторых металлоценов

В настоящее время известно свыше шестидесяти элементов, способных образовать π -циклопентадиенильные соединения ⁴⁹. Многие металлоцены оказались способными к реакциям электрофильного замещения (соединения Fe, Mn, Re, Os, Ru, V, Cr и др.).

Особенно широко эти реакции исследованы для ферроцена, в то время как другие металлоцены в этом отношении значительно менее иссле-

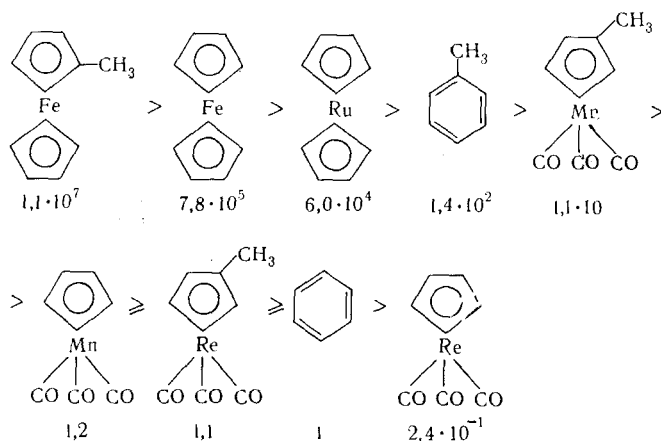
дованы, а для многих из них вообще не известно реакций замещения в циклопентадиенильных лигандах.

Неудачи при попытках провести реакцию замещения в таких металлоценах не всегда обусловлены тем, что изучаемые вещества к ним неспособны, но часто объясняются неустойчивостью металлоценов в условиях реакции.

Поэтому возникает весьма существенная потребность в достаточно общем методе, позволяющем охарактеризовать реакционную способность лигандов как в качественном, так и в количественном отношении. Ранее уже было указано, что весьма пригодным для этой цели является метод изотопного обмена водорода.

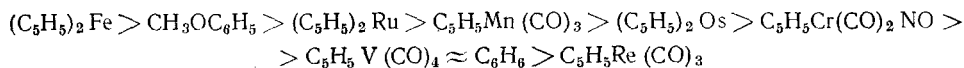
Возможность в широких пределах изменять кислотность среды, от которой в значительной степени зависят скорости водородного обмена, позволяет сопоставлять системы, весьма сильно отличающиеся по реакционной способности.

Изучение кинетики изотопного обмена водорода некоторых металлоценов и их метильных производных и сопоставление этих данных с данными по изотопному обмену бензольных соединений привело к следующему ряду, в котором скорость водородного обмена бензола принята за единицу, а число, характеризующее относительную скорость водородного обмена данного соединения, написано под его формулой:



Можно было ожидать, что и в других реакциях электрофильного замещения эти системы будут проявлять приблизительно аналогичную относительную реакционную способность.

Совсем недавно Фишер с сотр.⁵⁰ исследовал реакцию конкурирующего ацелирования по Фриделю и Крафтсу π -циклопентадиенильных соединений переходных металлов, применяя метод ПМР для определения состава продуктов ацилирования. На основании полученных ими данных исследованные соединения располагаются в следующий ряд по их убывающей способности ацелироваться:



Существенно отметить, что ряд Фишера, составленный на основании качественных данных по конкурирующим реакциям ацелирования, полностью совпадает с рядом, построенным на основании кинетических данных по скоростям водородного обмена в кислых средах.

К настоящему моменту мы еще не располагаем необходимым фактическим материалом, чтобы достаточно широко проследить зависимость реакционной способности лигандов от положения образующего комплекс металла в периодической системе.

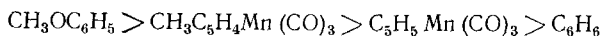
Однако результаты изучения кинетики водородного обмена — π -циклопентадиенильных соединений переходных металлов показывают, что при переходе от элемента 4-го периода (Mn) к элементу 6-го периода (Re) VII группы периодической системы реакционная способность π -циклопентадиенильных лигандов в кислых средах понижается. Аналогичная картина наблюдается и для π -циклопентадиенильных соединений металлов VIII группы. Циклопентадиенильные производные железа (4-й период) более реакционноспособны, чем соответствующие производные рутения (5-й период). Более подробные данные об изотопном обмене водорода некоторых металлоценов приведены ниже.

6. Изотопный обмен водорода металлоценов переходных металлов VII группы

В настоящее время известны π -циклопентадиенильные соединения всех переходных металлов VII группы — марганца, рения, технеция⁵¹. Наибольшее число работ относится к соединениям марганца и, в частности, к циклопентадиенилмарганецтрикарбонилу (ЦМТ) и его производным.

Для циклопентадиенильного кольца, π -связанного с $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -группой, характерными оказались реакции электрофильного замещения — алкилирование⁵², ацилирование⁵³, сульфирование⁵⁴, фосфорилирование⁵⁵, меркурирование⁵⁶ и др.

Реакционная способность ЦМТ в реакциях электрофильного замещения была сопоставлена с реакционной способностью бензола и анизола в реакции конкурирующего ацилирования⁵⁷. При этом оказалось, что исследованные соединения располагаются в следующий ряд по их убывающей реакционной способности:



Данные, характеризующие относительную реакционную способность ЦМТ с количественной стороны, были получены при изучении кинетики изотопного обмена водорода ЦМТ и бензола со смесью дейтерированных трифторуксусной и серной кислот в растворе хлористого метилена⁵⁸.

Было найдено, что константа скорости водородного обмена ЦМТ в 1,3—2 раза выше, чем у бензола в одинаковых условиях.

Описаны опыты⁵⁸ по конкурирующему водородному обмену смеси ЦМТ и бензола; они привели к выводу о малом различии относительной реакционной способности этих веществ.

Реакция изотопного обмена водорода с кислотами была использована для изучения влияния алкильных за-

местителей на реакционную способность ЦМТ-системы, и эти данные сопоставлены с аналогичными данными для бензольного ряда (табл. 2 и 3)⁵⁹.

ТАБЛИЦА 2

Изотопный обмен водорода производных ЦМТ	
Вещество	Относительная скорость изотопного обмена водорода
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$	1
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{Mn}(\text{CO})_3$	9
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{Mn}(\text{CO})_3$	5
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_5\text{H}_2\text{Mn}(\text{CO})_3$	57
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{C}_5\text{H}_2\text{Mn}(\text{CO})_3$	126
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{C}_5\text{HMn}(\text{CO})_3$	512
$(\text{C}_2\text{H}_5)_5\text{C}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$	0

Оказалось, что влияние электронодонорных алкильных групп в ЦМТ проявляется значительно слабее чем в бензоле. Введение одной метильной группы в ЦМТ увеличивает скорость изотопного обмена водорода в 9 раз, в то время как одна метильная группа в бензольном кольце увеличивает скорость водородного обмена в 155 раз. Три этильные группы в циклопентадиенильном кольце ЦМТ активируют дейтерообмен меньше, чем одна метильная группа в бензольном кольце. Константа скорости водородного обмена триэтилциклопентадиенилмарганецтрикарбонила возрастает в 126 раз, а водородного обмена 1,3,5-триметилбензола более чем на 7 порядков. Интересно отметить, что в ферроценовом ряду алкильные группы активируют циклопентадиенильное кольцо приблизительно так же, как и в случае ЦМТ. По-видимому, меньшее влияние алкильных групп в циклопентадиенильных кольцах металлоценов, чем у соединений бензольного ряда, имеет общий характер и мало зависит от природы металла, связанного с циклопентадиенильным кольцом.

Недавно было показано⁶¹, что циклопентадиенилренийтрикарбонил (ЦРТ) способен к реакциям электрофильного водородного обмена в тех же условиях, в которых вступает в эту реакцию ЦМТ.

Было сопоставлено влияние природы металлов одной и той же группы Re и Mn на реакционную способность π -связанных с ними циклопентадиенильных колец в реакциях электрофильного изотопного обмена. Константы скорости водородного обмена в одинаковых условиях оказались равными $0,7 \cdot 10^{-6}$ сек.⁻¹ для ЦРТ и $3,9 \cdot 10^{-6}$ сек.⁻¹ для ЦМТ. Из этих данных следует, что в рассматриваемой реакции нуклеофильная реакционная способность марганцевого соединения больше, чем соединения рения, и поэтому можно ожидать, что соединения рения будут проявлять меньшую реакционную способность и в других реакциях электрофильного замещения.

При введении метильной группы в циклопентадиенильное кольцо ЦРТ скорость электрофильного водородного обмена возрастает приблизительно в 5 раз и, следовательно, активирующее влияние метильной группы в этой системе приблизительно такое же, как и в других металлоценах.

Интересной особенностью циклопентадиенильных производных марганца и рения оказалась их способность вступать в реакцию изотопного обмена водорода в основных средах (протофильный обмен) в сравнительно мягких условиях, с этиловым спиртом в присутствии этилата натрия⁶². В этих условиях ни бензол, ни ферроцен в изотопный обмен не вступают.

Исследование кинетики этой реакции показало, что рениевое производное быстрее обменивает водород, чем соединение марганца. Константы скорости водородного обмена равны для ЦМТ $3 \cdot 10^{-6}$ сек.⁻¹, для ЦРТ $80 \cdot 10^{-6}$ сек.⁻¹. Оказалось, что обмен в щелочных средах, в отличие от электрофильного водородного обмена, замедляется при введении метильных групп в циклопентадиенильные кольца ЦМТ и ЦРТ.

Таким образом, исследование реакций изотопного обмена водорода циклопентадиенильных производных элементов VII группы показало, что при переходе от Mn (элемент 4-го периода) к Re (элемент 6-го пе-

ТАБЛИЦА 3

Изотопный обмен водорода
алкилбензолов⁶⁰

Вещество	Относительная скорость изотопного обмена водорода
Бензол	1
Толуол	155
o-Ксилол	850
Мезитилен	$135 \cdot 10^5$

риода) реакционная способность π -циклопентадиенильных лигандов при электрофильном водородном обмене понижается, а при протофильном — увеличивается. Значения относительных констант скорости изотопного обмена приведены на следующей схеме:

кислотная среда			
51,0	5,6	5,1	1,0
$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$	$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Re}(\text{CO})_3$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$
1,0	1,9	21	50
основная среда			

Влияние заместителей электронодонорного и электроноакцепторного характера при протофильном изотопном обмене было исследовано на примере монозамещенных производных циклопентадиенилмарганецтрикарбонила. Значение суммарных констант скорости водородного обмена

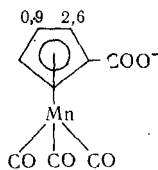
циклопентадиенильных лигандов, характеризующих их относительную реакционную способность, представлено в табл. 4⁶³.

Из данных табл. 4 следует, что влияние заместителей как донорного, так и акцепторного характера проявляются в циклопентадиенилмарганецтрикарбонильной системе весьма слабо.

Причина этой удивительной особенности циклопентадиенильной системы, π -

связанной с $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -группой, остается до настоящего времени неясной и нуждается в дальнейших исследованиях.

Очень мало известно об ориентирующем действии заместителей в циклопентадиенильном ядре ЦМТ. Единственная работа в этой области посвящена изучению ориентирующего действия карбоксилатной группы в системе ЦМТ в реакции протофильного изотопного обмена⁶⁴. Совместное использование методов изотопного обмена водорода и протонного магнитного резонанса позволило обнаружить различие реакционной способности α - и β -положений карбоксипроизводного ЦМТ. По изменению интегральной интенсивности сигналов α - и β -протонов в процессе изотопного обмена были определены факторы парциальной скорости обмена для этих положений, которые оказались равными 2,6 и 0,9 для α - и β -мест соответственно. Отношение факторов $f_\alpha/f_\beta = 2,9$ характеризует разницу реакционной способности этих мест:



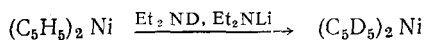
По-видимому, при протофильном замещении влияние электроноакцепторной карбоксильной группы в циклопентадиенильном кольце, π -связанном с $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -группой, обусловлено, в основном, индуктивным эффектом.

в. *Изотопный обмен водорода металлоценов переходных металлов VIII группы*

Как уже отмечалось, для соединений ферроценового ряда оказалась характерной реакция электрофильного водородного обмена наряду с другими реакциями электрофильного замещения. Однако для других металлоценов VIII группы — никелецена и кобальтицена не было известно ни одной реакции замещения.

В отличие от ферроцена, кобальтицен и никелецен неустойчивы в кислых средах. Скорость реакции окисления и распада этих систем, по видимому, превышает скорость реакции замещения, в результате чего электрофильный водородный обмен не удается осуществить ни в кобальтицене, ни в никелецене.

Однако недавно было найдено, что в условиях реакций протофильного замещения, в присутствии оснований, никелецен способен вступать в реакцию изотопного обмена водорода. Так, оказалось, что при обработке никелецена диэтиламино, содержащим дейтерий у атома азота, в присутствии диэтиламида лития, происходит изотопный обмен водорода в цикlopентадиенильных кольцах никелецена⁶⁵:



Скорость изотопного обмена водорода никелецена зависит от концентрации диэтиламида лития и, например, при концентрации диэтиламида лития 0,09 *N* в растворе диэтиламина (Et_2ND) при 25° константа скорости изотопного обмена равна $\sim 6 \cdot 10^{-5}$ сек.⁻¹. Интересно отметить, что в этих условиях ни ферроцен, ни кобальтицен в реакцию водородного обмена не вступают.

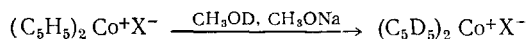
Протофильный изотопный обмен водорода в ферроцене удается осуществить лишь в значительно более жестких условиях — в жидком аммиаке в присутствии амида калия³⁸.

Константа скорости замещения дейтерия в дейтероферроцене на протий в 0,02 *N* растворе амида калия в жидком аммиаке при 13° составляет $9 \cdot 10^{-4}$ сек.⁻¹. В тех же условиях константа скорости обмена дейтерия в бензоле равна $3 \cdot 10^{-5}$ сек.⁻¹. Из этих данных следует, что в ферроцене и бензоле атомы водорода обладают значительно меньшей кислотностью, чем в никелецене.

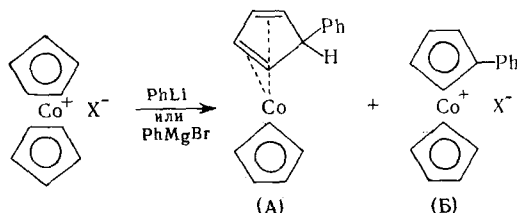
Хотя реакция изотопного обмена водорода никелецена в присутствии оснований является до настоящего времени единственным примером реакции замещения в этой системе, можно ожидать, что никелецен окажется способным вступать и в другие реакции замещения при катализе основаниями, причем эти реакции должны проходить легче, чем в ферроцене и бензоле.

Реакцию замещения водорода в присутствии оснований удалось провести и с изоэлектронным аналогом ферроцена — кобальтицинием. Было найдено, что при взаимодействии гидроокиси кобальтициния с дейтерометанолом в присутствии метилата натрия хлорплатинат кобальтициния, выделенный в результате последующей обработки продуктов реакции платинохлористоводородной кислотой, содержит дейтерий в цикlopентадиенильных кольцах⁶⁶.

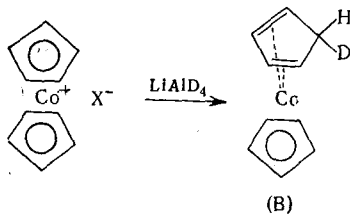
Была изучена кинетика изотопного обмена водорода метилата кобальтициния с 10%-ным раствором метилата натрия в дейтерометаноле (CH_3OD) при 50° и установлено, что константа скорости этой реакции равна $6,4 \cdot 10^{-5}$ сек.⁻¹:



Указание на возможность реакции замещения в цикlopентадиенильных кольцах кобальтициния имелось и ранее⁶⁷, так как было замечено, что с фениллитием или с фенилмагнибромидом соли кобальтициния образуют, наряду с продуктами присоединения (А), некоторое количество фенилсодержащего продукта замещения (В):



Однако в других работах указывается, что соединения кобальтициния с нуклеофильными реагентами образуют только продукты присоединения, аналогичные соединению А, и, например, литийалюминийдейтерид образует с кобальтицинием цикlopентадиенилмонодейтероциклопентадиенид кобальта (соединение В) и не образует продуктов замещения⁶⁸:



Очевидно, что имеющихся данных недостаточно для суждения о реакционной способности цикlopентадиенильных лигандов в металлоценах никеля и кобальта, однако вышеупомянутые примеры реакций замещения водорода в этих системах дают основание предполагать, что они способны вступать и в другие реакции замещения при катализе основаниями.

6. Изотопный обмен водорода в ароматических кольцах аренхромтрикарбониллов

Простейший представитель аренхромтрикарбониллов — бензолхромтрикарбонил был получен Фишером и Эфелем в 1957 г.⁶⁹ К настоящему времени насчитывается значительное число представителей этого типа соединений, однако реакции их, и особенно реакции замещения в ароматическом кольце, изучены еще очень мало.

Установлено, что электрофильное замещение в аренхромтрикарбонильных комплексах, и в частности ацилирование по Фриделю—Крафтсу, проходит значительно труднее, чем в соответствующих ароматических соединениях⁷⁰. Однако реакции нуклеофильного замещения проходят в этих системах легче, чем в аренах. Так например, в хлорбензолхромтрикарбониле хлор гладко замещается на метоксильную группу при действии метилата натрия в метаноле⁷¹. Квантовохимические расчеты Брауна⁷² предсказывают большую легкость нуклеофильного замещения в аренхромтрикарбонилах, чем в аренах, что согласуется с экспериментальными данными.

Одним из кардинальных вопросов химии ареновых комплексов переходных металлов является вопрос о том, как влияет блокирование π-электронов ароматического кольца атомами переходных металлов на свой-

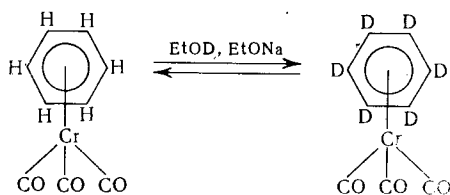
ства ароматической системы. В частности, важно установить, как изменяется реакционная способность ароматической системы, π -связанной с атомом переходного металла, и как передаются электронные эффекты заместителей в таких системах.

Очевидно, что сопоставление свойств соединений ряда бензола и π -ареновых комплексов с хромтрикарбонильной группой может дать ценную информацию в этом отношении. Такого рода исследования проводились, в частности, Фишером с сотр.⁷⁰ Было сопоставлено ацилирование по Фриделю—Крафтсу толуолхромтрикарбонила и толуола. Оказалось, что в продуктах ацилирования содержание *o*-, *m*- и *p*-изомеров весьма различно в случае толуола и его комплекса с хромтрикарбонильной группой. Если для толуола содержание *o*-, *m*- и *p*-ацетильных замещенных составляло 1,2; 2,0 и 96,8%, то для толуолхромтрикарбонила — 43; 17 и 40% соответственно.

Значительно меньшее различие реакционной способности *o*-, *m*- и *p*-положений алкилзамещенных аренхромтрикарбониллов по сравнению с соответствующими алкиларенами в реакции ацилирования было также отмечено Джексонсом с сотр.⁷³ К такому же выводу пришел Фриц⁷⁴ на основании изучения ПМР спектров дизамещенных аренхромтрикарбониллов.

Интересные возможности для количественного изучения передачи влияния заместителей в бензольном кольце, π -связанном с атомом переходного металла, представились после того, как была обнаружена способность атомов водорода в бензолхромтрикарбониле вступать в реакцию изотопного обмена с дейтероспиртами или аминами в присутствии оснований⁷⁵.

Было найдено, что при 100° в 10%-ном растворе этилата натрия в дейтерэтаноле константа скорости изотопного обмена водорода бензолхромтрикарбонила составляет $\sim 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$. Интересно, что сам бензол в таких условиях в реакцию изотопного обмена водорода не вступает.



Данные, характеризующие с количественной стороны влияние заместителей на реакционную способность *o*-, *m*- и *p*-положений монозамещенного бензольного кольца, π -связанного с $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группой, были получены при совместном использовании методов изотопного обмена водорода и протонного резонанса^{76, 77}. Оказалось, что в ароматическом кольце, π -связанном с $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группой, влияние заместителя при протонном водородном обмене проявляется весьма слабо и различия в реакционной способности *o*-, *m*- и *p*-положений кольца также очень малы. В табл. 5 приведены значения факторов парциальной скорости изотопного обмена для различных положений ароматического кольца в толуолхромтрикарбониле⁷⁶ и анизолхромтрикарбониле⁷⁷.

Для сравнения в табл. 5 приведены также значения факторов парциальной скорости неравновесных положений в толуоле и анизоле, найденные Шатенштейном с сотр.⁷⁸ при изучении реакций изотопного обмена водорода этих соединений в жидком аммиаке в присутствии амида

ТАБЛИЦА 5

**Факторы парциальной скорости изотопного обмена водорода
аренхромтрикарбониллов и аренов**

Соединение	Факторы парциальной скорости водородного обмена			Условия реакции	Ссылки на литературу
	f_o	f_m	f_p		
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$	0,3	1,1	1,1	$\text{EtOD} + 10\%$	76
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$	4,8	1,6	2,5	EtONa 100°	77
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	0,2	0,4	0,4	$\text{ND}_3 + \text{KND}_2$	78
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$	500	1	0,5	13°	78

калия. Из приведенных данных следует, что влияние метильной, и в особенности метоксильной группы, в аренхромтрикарбонилах значительно слабее, чем в соответствующем арене.

Если величина факторов парциальной скорости в анизолхромтрикарбониле отличается лишь в 3 раза, то в случае анизола это отличие гораздо больше.

Примечательными оказались результаты исследования изотопного обмена водорода аренхромтрикарбониллов, содержащих электронодонорные $[(\text{CH}_3)_2\text{N}-, \text{CH}_3-]$ и электроноакцепторные заместители $(\text{CH}_3\text{COO}-)$ (табл. 6). Оказалось, что суммарные константы скорости

ТАБЛИЦА 6

**Суммарные константы скорости
изотопного обмена водорода
аренхромтрикарбониллов^{76, 77}**

Вещество	$k_{\text{в.о.}} \cdot 10^5$ сек ⁻¹
$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$	1,1
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$	1,4
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$	0,3
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$	2,8
$\text{CH}_3\text{OCOC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$	0,8

водородного обмена аренхромтрикарбониллов, содержащих заместители с противоположными по характеру электронными эффектами, мало отличаются друг от друга⁷⁷. Следовательно, влияние различных заместителей в реакциях протофильного водородного обмена в аренхромтрикарбонильных комплексах проявляется слабо.

Интересно напомнить, что малое влияние заместителей на реакционную способность циклопентадиенильных колец, связанных с $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -группой, было отмечено также при изучении ре-

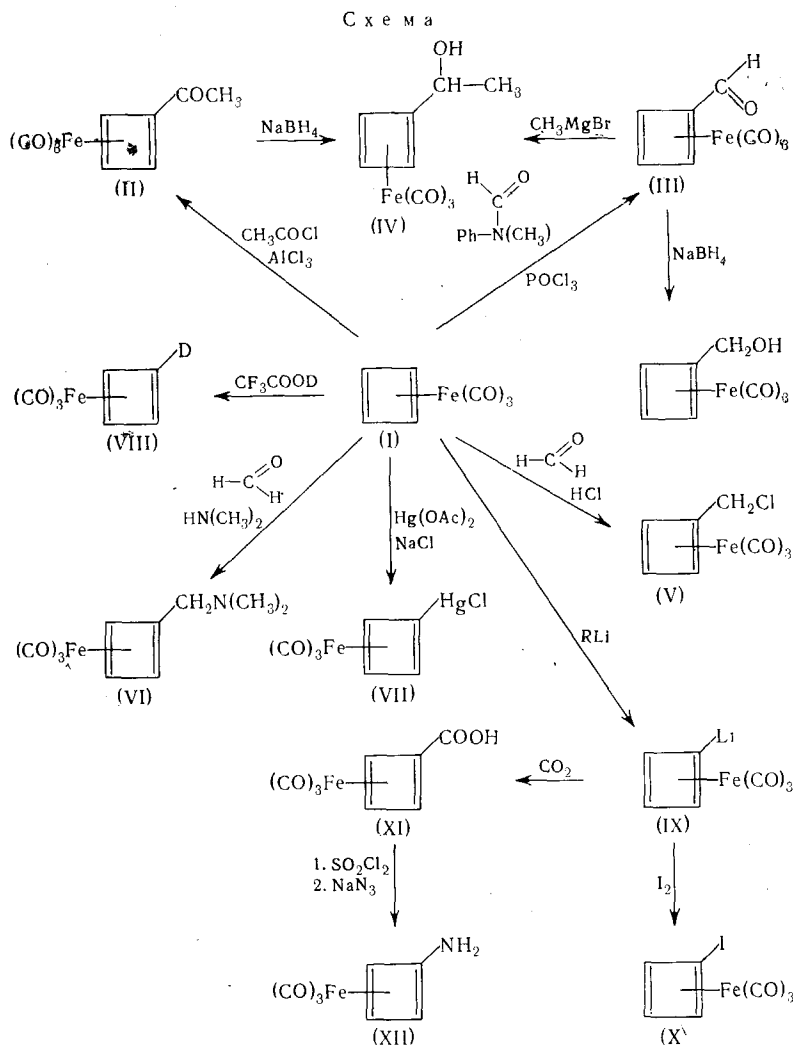
акций протофильного изотопного обмена в системе циклопентадиенил-марганецтрикарбонила. Несмотря на то, что количественных данных, характеризующих реакционную способность ареновых комплексов хрома, еще очень мало, тем не менее данные, полученные при изучении реакций изотопного обмена водорода этой системы, позволяют сделать вывод о том, что электронный эффект заместителей в бензольном кольце проявляется гораздо сильнее, чем в системе, где бензольное кольцо π -связано с $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группой.

Весьма вероятно, что нивелирование различий в силе ориентирующего действия заместителей в π -связанных ароматических лигандах окажется общим явлением.

7. Изотопный обмен водорода в циклобутadiенжелезотрикарбониле

В 1965 г. Петтит и соотр.⁷⁹ получили первый устойчивый комплекс циклобутadiена с трикарбониллом железа. Оказалось, что этот новый комплекс обладает ароматическими свойствами и легко вступает в реакции электрофильного замещения⁸⁰.

Авторам удалось осуществить большинство обычных реакций электрофильного замещения — ацетилирование, аминометилирование, хлор-метилирование, меркурирование и др. (см. схему, I—XII).



Была также изучена реакция изотопного обмена водорода с обогащенной дейтерием трифторуксусной кислотой и установлено, что уже за несколько минут наряду с монодейтеропродуктом образуются также и более глубоко дейтерированные производные циклобутadiенжелезотрикарбонила (см. схему, VIII).

На основании проведенных исследований авторы приходят к выводу, что реакционная способность циклобутadiенжелезотрикарбонила в реакциях электрофильного замещения очень близка к реакционной способности ферrocена, причем обе системы значительно реакционноспособнее бензола.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Y. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, **168**, 1039 (1951).
2. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, *Усп. химии*, **27**, 3 (1958).
3. E. O. Fischer, H. P. Frietz, *Adv. Inorg. Chem. a. Radiochem.*, **1**, 56, (1959).
4. G. Wilkinson, F. A. Cotton, *Progress in Inorg. Chem.*, **1**, 1 (1959).
5. M. D. Rausch, J. M. Birmingham, *Ann. N.-Y. Academy of Sciences*, **125**, 57 (1965).
6. H. Zeiss, *Organometallic Chemistry*, N.-Y., L., 1960.
7. А. Н. Несмеянов, *ЖВХО им. Менделеева*, **7**, 249 (1962).
8. K. Plesske, *Angew. Chem.*, **74**, 301, 347 (1962).
9. M. Rosenblum, *Chemistry of the Iron group Metallocenes, ferrocene, ruthenocene, osmocene*, N.-Y., 1965.
10. A. N. Nesmeyanov, D. N. Kursanov, V. N. Setkina, N. V. Kislyakova, N. S. Kochetkova, *Tetrahedron Letters*, **1961**, 41.
11. А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Н. В. Кислякова, Н. С. Кочеткова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1962**, 1932.
12. T. Y. Curphey, J. O. Santer, M. Rosenblum, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5249 (1960).
13. J. Pavlik, S. Subrt, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **32**, 76 (1967).
14. Е. В. Быкова, В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, *ДАН*, **178**, 352 (1968).
15. L. P. Hammett, A. J. Deury, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2721 (1932).
16. E. L. Mackor, P. G. Smit, J. H. van der Waals, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1309 (1957).
17. А. И. Шатенштейн, *Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях*, Изд. АН СССР, М., 1960.
18. M. Rosenblum, J. O. Santer, W. G. Howells, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1450 (1960).
19. R. A. Benkeser, Y. Nagai, J. Hooz, Там же, **86**, 3742 (1964).
20. M. Rosenblum, W. G. Howells, Там же, **84**, 1167 (1962).
21. M. Rosenblum, R. B. Woodward, Там же, **81**, 4530 (1959).
22. М. Н. Нефедова, В. Н. Сеткина, Э. Г. Перевалова, Д. Н. Курсанов, А. Н. Несмеянов, *Реакционная способность органических соединений*, Тарту, 1965, т. 2, стр. 69.
23. М. Н. Нефедова, Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Э. Г. Перевалова, А. Н. Несмеянов, *ДАН*, **166**, 374 (1966).
24. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, М. Н. Нефедова, А. Н. Несмеянов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1965**, 2218.
25. D. P. N. Satchell, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 3911.
26. Э. Г. Перевалова, С. П. Губин, С. А. Смирнова, А. Н. Несмеянов, *ДАН*, **155**, 857 (1964).
27. I. G. Morrison, P. L. Pauson, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 177.
28. Г. Г. Дворянцева, С. Л. Портнова, К. И. Грандберг, С. П. Губин, Ю. Н. Шейнкер, *ДАН*, **160**, 1075 (1965).
29. А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, Э. И. Федин, Е. В. Леонова, П. В. Петровский, *ДАН*, **178**, 363 (1968).
30. В. Н. Сеткина, Н. В. Кислякова, Н. С. Кочеткова, А. Н. Несмеянов, **Д. Н. Курсанов, ДАН**, **178**, 119 (1968).
31. М. Н. Нефедова, Кандид. диссерт., ИНЭОС АН СССР, М., 1967.
32. A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, *Ann. N.-Y. Academy of Sciences*, **125**, 67 (1965).
33. D. S. Trifan, R. Baeskaï, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5010 (1960).
34. H. E. Rubalcava, J. B. Thompson, *J. phys. Chem.*, **67**, 310 (1963).
35. A. Berger, W. E. McEwen, J. Kleinberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2274 (1961).
36. E. A. Hill, J. H. Richards, Там же, **83**, 3840, 4216 (1961).
37. D. S. Trifan, R. Baeskaï, *Tetrahedron Letters*, **1960**, 1.
38. Ф. С. Якушин, В. Н. Сеткина, Е. А. Яковлева, А. И. Шатенштейн, Д. Н. Курсанов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1967**, 206.
39. L. Melander, S. Olsson, *Acta chem. Scand.*, **10**, 879 (1956).
40. V. Gold, в кн.: *Friedel — Crafts and Related Reactions*, Ed., G. A. Olah, N. Y., 1965, т. 2, стр. 1279.
41. Л. Меландер, *Изотопный эффект в скоростях реакций*, «Мир», М., 1964.
42. H. Zollinger, в кн.: *Advances in Physical Organic Chemistry*, Ed. V. Gold. L. N.-Y., 1964, т. 2, стр. 63.
43. G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 334 (1955).
44. F. A. Long, J. Schulze, Там же, **86**, 331 (1964).
45. J. D. Dunitz, L. E. Orgel, A. Rich, *Acta Cryst.*, **9** 373 (1956).
46. М. Е. Дяткина, *Усп. химии*, **27**, 57 (1958).

47. Е. М. Шусторович, М. Е. Дяткина, ДАН, **133**, 141 (1960).
48. А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов, М. Н. Нефедова, В. Н. Сеткина, Э. Г. Перевалова, ДАН **161**, 1349 (1965).
49. M. D. Rausch, в кн.: *Reactions of Coordinated Ligands and Homogeneous Catalysts*, Ed. D. H. Busch, Washington, 1963.
50. E. O. Fischer, M. von Foerster, C. G. Kreiter, K. E. Schwarzhaus, *J. Organometal. Chem.*, **7**, 113 (1967).
51. E. O. Fischer, W. Fellmann, Там же, **1**, 191 (1963).
52. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Э. П. Валуева, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1780.
53. F. A. Cotton, J. R. Leto, *Chem. Ind.*, **1958**, 1368.
54. M. Cais, J. Kozickowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5667 (1960).
55. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Э. П. Валуева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 763.
56. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Э. П. Валуева, Там же, **1962**, 1683.
57. J. Kozickowski, R. E. Maginn, M. S. Klove, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2995 (1959).
58. А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Н. В. Кислякова, Н. С. Кочеткова, Р. Б. Материкова, ДАН, **143**, 351 (1962).
59. А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Н. В. Кислякова, Н. С. Колобова, И. Б. Злотина, К. Н. Анисимов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 30.
60. W. M. Lauer, G. Stedman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6439 (1958).
61. А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Н. В. Кислякова, Н. Е. Колобова, К. Н. Анисимов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 762.
62. А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Н. В. Кислякова, Н. Е. Колобова, К. Н. Анисимов, Там же, **1966**, 944.
63. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Н. В. Кислякова, Н. Е. Колобова, Там же (в печати).
64. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Н. В. Кислякова, Э. И. Федил, Н. Е. Колобова, Там же, **1967**, 915.
65. Е. В. Быкова, В. Н. Сеткина, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1628.
66. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Н. К. Баранецкая, Г. Г. Дворянцева, Р. Б. Материкова, ДАН, **161**, 847 (1965).
67. C. Furlani, J. Collamati, *Ber.*, **95**, 2928 (1962).
68. M. L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3753.
69. E. O. Fischer, K. Ofele, *Ber.*, **90**, 2632 (1957).
70. G. E. Herberich, E. O. Fischer, *Ber.*, **95**, 2803 (1962).
71. M. C. Whiting, B. Nicholls, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 551; D. A. Brown, J. R. Raju, Там же, **A**, 40 (1966).
72. D. A. Brown, Там же, **1963**, 4389.
73. W. R. Jackson, W. B. Jennings, *Chem. Comm.*, **1966**, 824.
74. H. P. Fritz, C. G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.*, **7**, 427 (1967).
75. В. Н. Сеткина, Н. К. Баранецкая, К. Н. Анисимов, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1873.
76. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Н. К. Баранецкая, К. Н. Анисимов, Изв. АН СССР, сер. хим. (в печати).
77. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Н. К. Баранецкая, К. Н. Анисимов, В. Уренюк, Там же (в печати).
78. A. I. Shatenshtein, *Tetrahedron*, **18**, 95 (1962).
79. G. F. Emerson, L. Waats, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 131 (1965).
80. J. D. Fitzpatrick, L. Watts, G. F. Emerson, R. Pettit, Там же, **87**, 3254 (1965).
81. J. A. Mangravite, T. G. Traylor, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 4457.
82. G. R. Knox, I. G. Morrison, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc. (C)*, **1967**, 1842.
83. S. Mc Vey, I. G. Morrison, P. L. Pauson, Там же, **1962**, 1847.
84. P. L. Pauson, M. A. Sandhu, W. E. Watts, R. C. Haley, G. R. Knox, Там же, **1967**, 1851.
85. G. R. Knox, I. G. Morrison, P. L. Pauson, M. A. Sandhu, W. E. Watts, Там же, **1967**, 1853.
86. J. A. Mangravite, T. G. Traulor, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 4461.
87. G. G. Swain, E. C. Stivers, J. F. Rouwer, L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5885 (1958).