

УДК 547.402

НОВЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ В КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

И. И. Крицкая

В обзоре систематизированы данные для комплексов переходных металлов с необычными органическими лигандами: триметиленметаном, тетраметиленэтаном, пентадиенилом и бензилом. Обсуждены основные структурные и химические особенности этих соединений.

Библиография — 169 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2160
II. π -Комплексы с триметиленметаном и тетраметиленэтаном	2161
III. Комплексы пентадиенила	2168
IV. Бензильный лиганд в комплексах переходных металлов	2184

I. ВВЕДЕНИЕ

Развитие химии органических производных переходных металлов, своей стремительностью поражающее воображение, не ослабевает на протяжении вот уже 20 лет. За время, прошедшее с открытия ферроцена, выяснилось, что любые органические молекулы могут быть в той или иной форме связаны с переходным металлом. Установлено, что алкильные, арильные и смешанные радикалы, а также остаток ацетилена, могут связываться с металлом простой σ -связью. Моно-, ди- и полиолефины — открытые и циклические, сопряженные, несопряженные и кумулированные, ароматические и неароматические углеводороды и гетероатомные соединения образуют самые разнообразные π -комплексы, часто неожиданного строения. Наряду с такими, ставшими уже привычными, формами комплексообразования, в последние годы открылись новые возможности в этой, казалось бы, исчерпавшей себя области. Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что образование комплекса существенно стабилизирует неустойчивые органические частицы. Это позволило фиксировать и исследовать такие молекулы, как циклобутadiен; такие бирадикалы, как триметиленметан и тетраметиленэтан; ионы типа бензолониевых, которые в свободном состоянии изучать чрезвычайно трудно или вообще невозможно.

Получены комплексы различных карбенов. Кроме того, открыты новые возможности для координации стабильных молекул. Например, показано, что ароматическая молекула, кроме «нормального» типа связывания (как в π -ареновых комплексах) может соединяться с металлом отдельным своим звеном. Тем самым поставлен вопрос об устойчивости ароматических систем в присутствии переходных металлов.

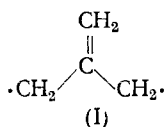
В предлагаемом обзоре обсуждаются комплексы с относительно новыми органическими лигандами: триметиленметаном, тетраметиленэтаном, π -бензилом и пентадиенилом. Рассмотрены условия их образования, физические и химические особенности. Одновременно с комплексами π -бензила мы попытались рассмотреть также имеющийся в настоя-

щее время фактический материал по фрагментарной координации ароматических молекул с металлами. Обсуждены работы, опубликованные по декабрь 1971 г.

II. π -КОМПЛЕКСЫ С ТРИМЕТИЛЕНМЕТАНОМ И ТЕТРАМЕТИЛЕНЭТАНОМ

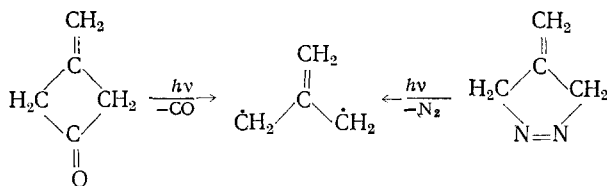
1. Триметиленметан: структурные характеристики свободного бирадикала и триметиленметанового лиганда

Реакционноспособная неустойчивая частица триметиленметан (I) теоретически должна иметь триплетное основное состояние (т. е. быть бирадикалом) с сильно делокализованной системой четырех π -электронов¹ (энергия делокализации 1,46 β). Триметиленметан важен для теоретической химии потому, что его центральный углеродный атом образует связь максимального порядка ($N=1,732$) и имеет минимум свободной валентности ($F=0$).



Эти величины являются крайними из возможных для ненасыщенного углерода². Молекула (I) рассматривалась как модель в различных теоретических расчетах³⁻⁷ и предполагалась как промежуточная частица при термическом разложении 4-метилен- Δ' -пиразолина⁸, эфиров 2-метиленпропандиолов-1,3⁹, термической изомеризации метиленициклопропанов¹⁰, в реакции 2-галогидметил-3-галогидпропен со щелочными металлами^{11, 12} и в других реакциях^{13, 14}. Химические процессы с участием триметиленметана, его ближайших гомологов и гетероаналогов рассмотрены в обзоре¹⁵.

Предсказанные расчетом длины связей $\text{CC} \sim 1,42 \text{ \AA}$ ^{6, 16} и первый потенциал ионизации 8,62 эв¹⁶ подтверждены экспериментально соответствующими исследованиями комплексов триметиленметана с железотрикарбонильной группой¹⁶⁻²³. Относительно синглетной формы триметиленметана, которая, по-видимому, генерируется в термических процессах²¹ (см. также¹⁶⁻²²). Триплетный характер триметиленметана и равноценность всех шести атомов водорода были подтверждены экспериментально. Дауд наблюдал эту частицу с помощью спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в продуктах низкотемпературного фотолиза 4-метилен- Δ' -пиразолина и 3-метиленциклобутанона (около -200°)²³⁻²⁵:



При этой температуре спектр триметиленметана сохраняется в течение месяца, но уже при -150° мгновенно и необратимо изменяется.

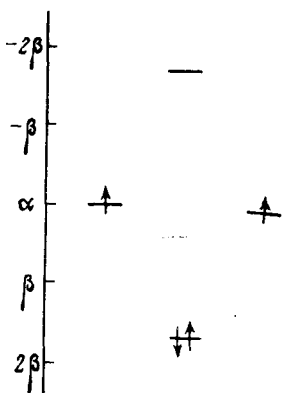
Диаграмма энергетических уровней π -системы триметиленметана приведена на рис. 1.

Как и в других случаях, этот бирадикал стабилизируется, связываясь в комплекс с переходным металлом. Логично предположить, что связы-

вание осуществляется за счет взаимодействия низшей заполненной молекулярной орбитали с sd_{z^2} гибридной орбиталью металла и дважды вырожденной молекулярной орбитали симметрии E с d_{xy} и d_{yz} -орбиталями металла. Высшая молекулярная орбиталь $A_2(2)$, сильно разрыхляющая, по-видимому, существенно не используется, хотя расчетов интегралов перекрытия не производилось.

Из имеющегося сейчас экспериментального материала следует, что триметиленметан особенно охотно связывается с группой $Fe(CO)_3$ и комплексы его в смысле выбора металла и других партнеров сравнимы с комплексами циклобутадиена. С другой стороны, как будет показано ниже, имеется возможность прямых переходов от аллильных комплексов к триметиленметановым и обратно. Таким образом, химия соединений этого нового лиганда тесно примыкает также к химии π -аллильных производных.

Рис. 1. Диаграмма энергетических уровней π -системы триметиленметана по методу МОХ



Рентгеноструктурные^{17, 18, 26, 27} и электронографическое^{19, 20} исследования комплексов триметиленметана свидетельствуют о выравнивании связей в лиганде и о равномерном связывании с атомом железа, расположенным точно над центральным углеродным атомом системы

(рис. 2). Расстояние $Fe-C_4$ равно 1,93 Å. Как для кристалла, так и для вещества в газообразном состоянии, это расстояние одинаково и несколько меньше, чем расстояние от железа до плоскости лиганда у циклобутадиенжелезотрикарбонила (2,06 Å). Расстояние же от железа до терминальных углеродных атомов (2,09—2,16 Å) несколько больше. Длины связей $C-C$ у координированного триметиленметана $\sim 1,40$ Å. По данным обоих методов $C_4H_6Fe(CO)_3$ имеет молекулярную симметрию C_{3v} со скрещенным взаимным расположением лигандов (тригональная антипризма). Центральный углерод триметиленметановой системы выходит из плоскости остальных трех углеродов и отклоняется от нее на $0,31^{18}-0,22$ Å²⁶ в сторону, противоположную металлу. У фенилзамещенного комплекса обнаружена¹⁸ некопланарность заместителя и соседнего углеродного атома (угол отклонения 59°), что должно уменьшать степень $p_\pi-p_\pi$ -взаимодействия между фрагментами. Возможно, что по этой причине введение фенильного заместителя в триметиленметановую систему не сказывается на положении полос поглощения карбонильных групп²⁸.

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C триметиленметанжелезотрикарбонила показывают, что все шесть протонов магнитно эквивалентны и имеют химический сдвиг ~ 2 м. д.²⁹, т. е. в области поглощения терминальных протонов π -аллильных и π -бутадиеновых производных железа. Константа спин-спинового взаимодействия $J_{^{13}C, H}$ равна 162 гц, что также типично для олефиновых π -комплексов.

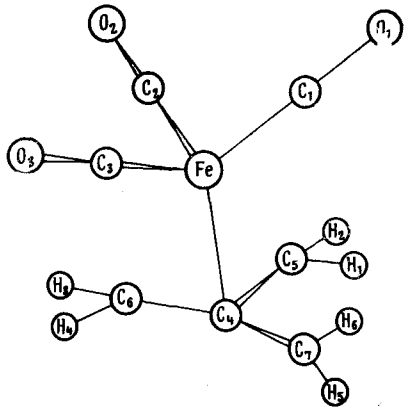
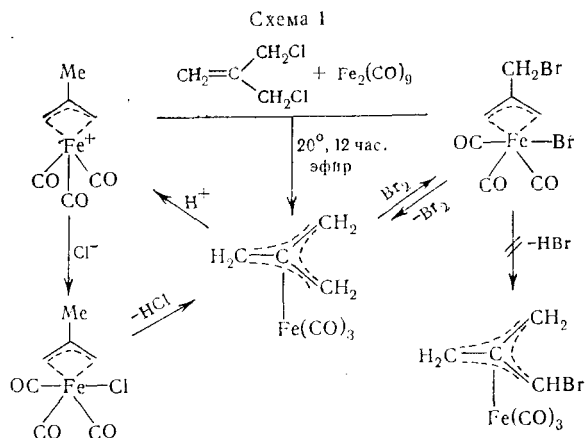


Рис. 2. Структура триметиленметанжелезотрикарбонила²⁰

В ИК-спектре описанные в настоящее время комплексы имеют две или три полосы поглощения валентных колебаний CO-групп в соответствии с локальной симметрией металлкарбонильной группы $M(CO)_n$ ²⁸⁻³⁰.

2. Условия образования и химические превращения комплексов триметиленметана

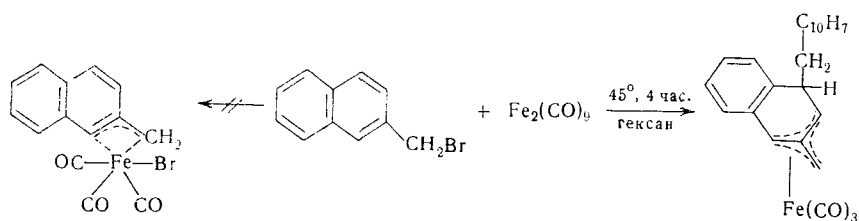
Впервые комплекс триметиленметана получили Эмерсен и сотр.²⁹ при взаимодействии 3-хлор-2-хлорметилпропена с нонакарбонилем железа:



Тогда же было установлено, что новый комплекс легко присоединяет HCl, превращаясь в известное аллильное производное железа. Впоследствии авторы развили это наблюдение и нашли условия для обратного перехода от замещенных аллильных комплексов к производным триметиленметана³¹. Эта реакция осуществляется простой фракционной перегонкой смеси, образующейся при взаимодействии галоидаллила с $Fe_2(CO)_9$. На первой стадии здесь получается аллильный комплекс, выделять который нет необходимости. Выходы триметиленметановых производных по этому методу достигают 30%. В качестве побочных продуктов получают пропены и, иногда, диеновые комплексы железа. Как видно из приведенной схемы, триметиленметанжелезотрикарбонил способен также обратимо присоединять бром. Возможны два направления деструкции образующегося при этом 2-(бромметил)-аллилжелезотрикарбонилбромида: отщепление HBr с образованием комплекса, содержащего бромзамещенный триметиленметановый лиганд и отщепление Br_2 с возвращением к исходному комплексу. Реализуется последнее из этих направлений.

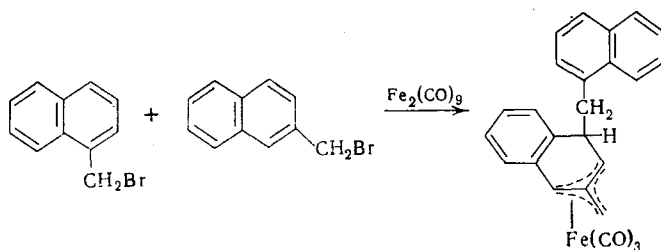
В описанной выше реакции вместо нонакарбонила железа можно применять соль $NaFe(CO)_4$ ³⁰, выход комплекса при этом несколько возрастает.

Своеобразные условия получения системы триметиленметана найдены Несмеяновым и сотр.^{26, 27, 32, 33}. Эта система образуется на основе β -(бромметил)нафталина, который в приведенных на схеме условиях реакции присоединяет нафтометиленовый радикал к одной из двойных связей замещенного кольца:



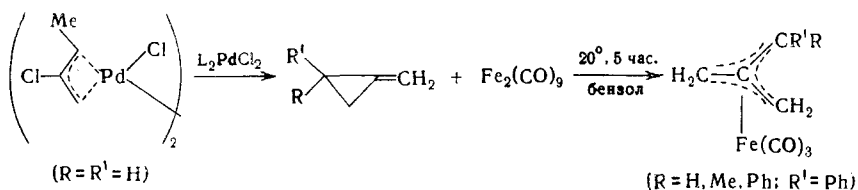
Чрезвычайно мягкие условия этого превращения и то обстоятельство, что оно сопровождается нарушением ароматического строения нафталиновой молекулы, указывают на хорошее соответствие характера триметилен-метанового лиганда электронным и пространственным требованиям железа и на предпочтительность его перед аллильным.

α -Нафтометильный радикал может принимать участие в этой реакции только в качестве присоединяющейся группы. Образование системы триметиленметана на основе α -метилнафталина повлекло бы за собой нару-



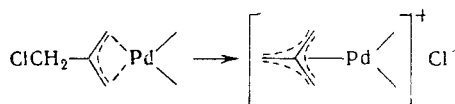
шение ароматической структуры и второго кольца, а это, очевидно, не может быть компенсировано даже образованием связи с металлом. В описанных условиях получено несколько весьма устойчивых соединений, в том числе первый комплекс триметиленметана с галоидом в лиганде (см. табл. 1). Рентгеноструктурное исследование одного из этих соединений^{26, 27} позволило правильно понять строение полученных комплексов и показало, что основные молекулярные параметры как для сложных, так и для наиболее простых комплексов триметиленметана являются общими.

Замещенные в кольцо метиленциклопропаны в присутствии карбонила железа раскрываются и затем координируются с железом в форме триметиленметана²⁸:



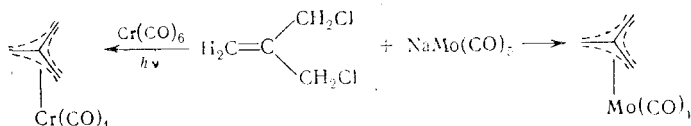
Выходы комплексов достигают 40—60%, но в отсутствие заместителей в трехчленном цикле получается только бутадиенжелезотрикарбонил.

Следует отметить, что раскрытие цикла метиленциклопропана под действием солей палладия приводит к существенно иному результату, а именно к образованию комплексов с π -аллильным лигандом³⁴. С другой стороны, данные ЯМР подтверждают образование достаточно стабильной промежуточной частицы, по-видимому, триметиленметанового типа в процессе сольволиза 2-хлорметилаллильных комплексов палладия³⁵:



Таким образом, разница в поведении метиленикклопропана в присутствии железа и палладия очевидна и может быть вызвана различным состоянием триметиленметана, возникающего при раскрытии цикла.

Получено несколько комплексов триметиленметана с металлами шестой группы³⁰. Условия их образования понятны из схемы. Выходы продуктов, однако, весьма низкие



Не слишком большой пока список соединений, содержащих триметиленметановый лиганд, приведен в табл. 1. Из этой же таблицы видно, что все они представляют собой достаточно стабильные вещества, плавящиеся (часто с разложением) при довольно высоких температурах. Введение фенильных заместителей сильно повышает термическую устойчивость комплексов. Нафталиновые производные плавятся без разложения при 140—170° и являются наиболее устойчивыми.

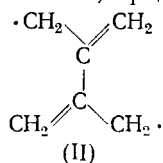
Устойчивость комплексов триметиленметана характеризуется также их поведением в масс-спектрометре. Все изученные соединения дают молекулярные ионы^{29, 33}.

Устойчивость этих соединений в растворах значительно меньше, чем в твердом состоянии.

Так же, как для большинства других типов π -комплексов структурные исследования и в данном случае преобладают над химическими. Это, очевидно, обусловлено относительно малой доступностью этих веществ и сравнительно малой устойчивостью их в растворах. Кроме упоминавшегося выше присоединения брома и HCl изучено окисление $\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe(CO)}_3$ солью четырехвалентного церия³⁰, в результате которого, очевидно, выделяется триметиленметан. Во всяком случае в присутствии тетрацианэтилена получается аддукт последнего с триметиленметаном. Таким образом, комплексы триметиленметана могут давать свободный триметиленметан. Фотохимическая деструкция $\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe(CO)}_3$ ³⁶ приводит к сложной смеси, в которой найдены димер триметиленметана, *p*-ксилол, *p*-циклофан и ряд других продуктов. В присутствии циклопентена образуется 2-метиленпентален — продукт присоединения бирадикала к изолированной двойной связи. До сих пор такой тип присоединения считался невозможным.

3. Тетраметиленэтан и его комплексы

Тетраметиленэтан (II), также, как и триметиленметан имеет триплетное основное состояние, предсказанное теоретически¹ и подтвержденное экспериментально³⁷. Диаграмма уровней энергии для π -системы, согласно расчету по методу Хьюккеля³⁸, представлена на рис. 3.



Энергия делокализации относительно системы с двумя двойными связями и двумя локализованными электронами составляет $\sim 2\beta$, а относительно двух аллильных радикалов $0,35\beta$. В свободном состоянии эта частица сравнительно неустойчива, время ее жизни при -196° около 20 мин.³⁷ Образование тетраметиленэтана предполагалось при изучении вырожденной термической перегруппировки 1,2-диметиленциклобутана^{39, 40}. Тетраметиленэтан является центральным фрагментом устойчивого бирадикала бис-гальвиноксила⁴¹. Получены спектры ЭПР для анион-радикала⁴² и катион-радикала⁴¹ тетраметиленэтана.

Предположение о том, что в ди- и тримеризации аллена тетраметиленэтан участвует как промежуточная частица, было подтверждено выделением биядерных комплексов (III)⁴³⁻⁴⁶ и (IV)⁴⁷ при взаимодействии аллена с карбонилами железа (см. схему 2)

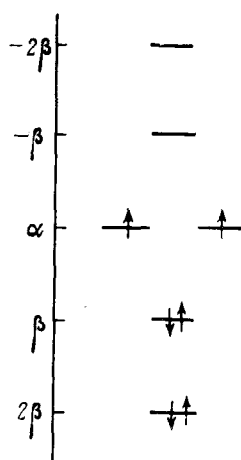
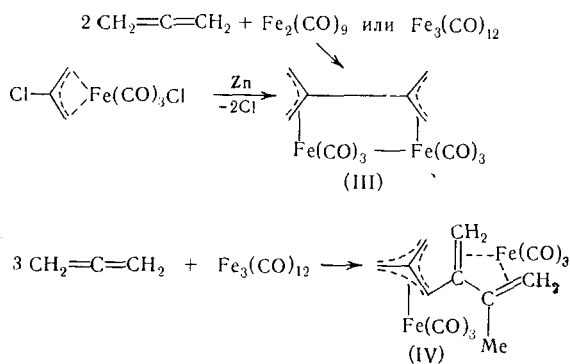


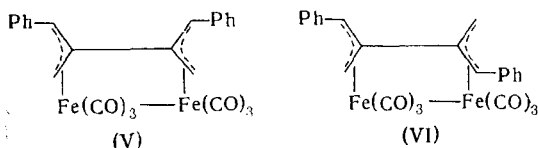
Рис. 3. Диаграмма энергетических уровней π -системы тетраметиленэтана по методу МОХ

Схема 2

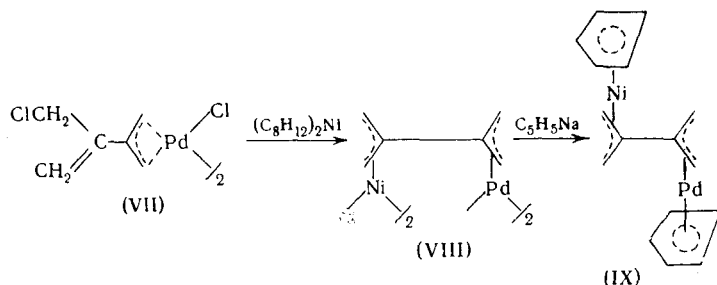


Последний из них содержит лиганд, представляющий собой своеобразную комбинацию триметиленметана и производного тетраметиленэтана. Комплекс (III) может быть получен независимым путем из 2-хлораллилжелезотрикарбонилхлорида при отщеплении двух атомов галоида.

Аналогичные комплексы (V) и (VI) получаются из фенилзамещенного аллена и карбонила железа⁴⁸. Для них предполагается изомерное строение с различной относительной ориентацией заместителей в аллильных группах:



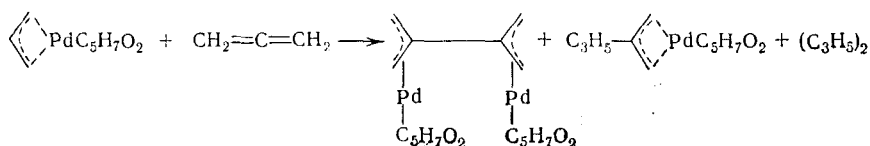
При взаимодействии аллена с солями палладия⁴⁹⁻⁵³ наряду с другими продуктами получается комплекс (VII). Если реакцию проводят в полярной среде и в условиях избытка аллена, то VII оказывается преобладающим продуктом:



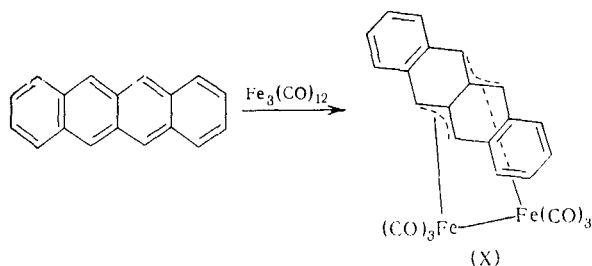
Заместитель в аллильном лиганде **VII** сам представляет собой потенциальный лиганд. Действительно, он связывается с дополнительным атомом металла, в результате чего получается комплекс тетраметиленэтана (**VIII**)⁵⁴. Этот последний способен к обычным превращениям, например, к расщеплению моста под действием $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$. Образующийся при этом комплекс (**IX**) со временем диспропорционируется, давая производное одного и того же металла, а именно Ni.

Трансоидная конфигурация у **IX** была подтверждена предварительными рентгеноструктурными данными⁵⁴.

Аналог **VIII** может быть получен в результате внедрения аллена в готовый комплекс палладия π -аллильного типа с ацетилацетонатной ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$) группой⁵⁵:



Наконец, еще один удивительный переход к производному тетраметиленэтана обнаружили Фишер и сотр.⁵⁶ При нагревании тетрацена с $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ образуется чрезвычайно устойчивое соединение с двумя железотрикарбонильными группами, ИК- и ЯМР-спектры которого позволяют предположить для него строение (**X**):

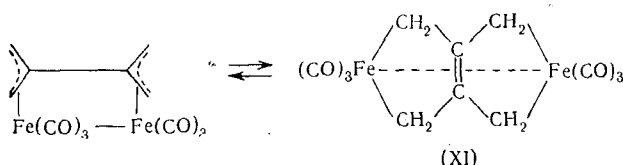


Большинство комплексов тетраметиленэтана представляют собой твердые вещества, поразительно устойчивые термически. В масс-спектрах этих соединений наблюдаются пики молекулярных ионов⁴⁸.

К сожалению, до сих пор нет ни одного законченного рентгеноструктурного исследования комплексов тетраметиленэтана. Все описанные представители — биядерные соединения. Иначе, чем с несколькими атомами металла, этот лиганд, вероятно, координироваться не может без сильного нарушения копланарности и делокализации. Поэтому интересно было бы выяснить, в какой мере автономны его фрагменты, свя-

занные с разными атомами металла и сохраняет ли система планарность. Имеющиеся в настоящее время спектроскопические данные указывают, как будто, на автономию двух аллильных систем в том случае, когда молекула содержит два различных металла. В ЯМР-спектре IX имеется два набора сигналов для каждой половины молекулы, как если бы каждая была самостоятельной. *Син*- и *анти*-протоны каждой из двух аллильных групп и протоны циклопентадиенильных колец поглощают при разных значениях напряженности магнитного поля и для никельсодержащей половины все сигналы смещены в более высокую область, чем для половины, содержащей палладий.

Следует отметить, что комплекс (III) обладает свойствами нежестких систем. Это выражается в изменении его спектра с температурой и объясняется ⁴⁵ валентно-таутомерным равновесием следующего вида:



Введение фенильных заместителей повышает барьер динамического процесса и для спектров V и VI температурной зависимости не наблюдается ⁴⁷. Наряду с комплексами (V) и (VI) при их получении был выделен третий продукт, спектральные данные которого совместимы со структурой (XI) и который термически перегруппировывается в VI. Таким образом, возможность валентной таутомерии, похоже, подтверждается выделением второй равновесной формы. Однако молекулы достаточно сложны и для подтверждения этих выводов крайне необходимо рентгеноструктурное исследование.

Комплекс (X) также было бы интересно исследовать рентгеноструктурным методом. Следует отметить, что центральная часть этой молекулы вполне аналогична III, а изменения спектра ЯМР тетрацена после координации не противоречат такой форме связывания. Дальнейшее подтверждение структуры можно найти в ИК-спектрах. ИК-спектры карбонилсодержащих комплексов железа в области валентных колебаний CO вполне аналогичны друг другу ^{48, 56}. Для каждой из двух Fe(CO)₃-групп III, V и VI авторы приводят по три полосы (например, в случае VI: 2062, 2030, 1996, 1983, 1970, 1940 см⁻¹), три низко лежащих полосы, однако, существенно менее интенсивны и плохо разрешены. В спектре комплекса (X) наблюдается пять полос, близких по своему положению к первым пяти из перечисленных выше.

Химические исследования комплексов тетраметилэтана весьма скудны. Показано, что эти комплексы разлагаются бромом с образованием 2,3-ди-(бромметил)-1,4-дибромбутена-2 ^{44, 45}.

III. КОМПЛЕКСЫ ПЕНТАДИЕНИЛА

К настоящему времени синтезировано значительное число комплексов, у которых переходный металл связан с открытой цепочкой из пяти ненасыщенных атомов углерода — комплексов, которые можно объединить под названием пентадиенильных, хотя, вероятно, среди них могут быть структурные разновидности. История их продолжается около десяти лет, но только в последнее время началось систематическое исследование этих соединений как определенного класса.

ТАБЛИЦА 1

Сводка комплексов с триметиленметаном и тетраметиленэтаном*

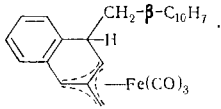
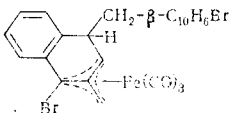
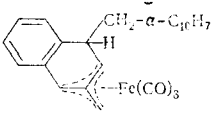
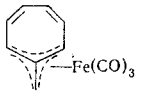
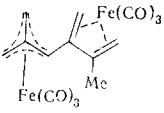
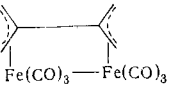
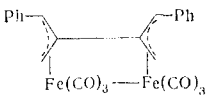
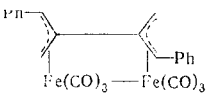
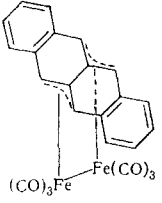
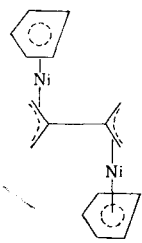
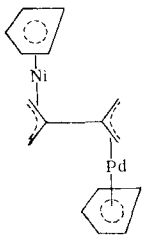
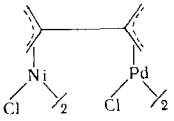
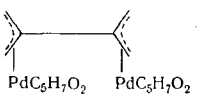
Металл	Соединение	Цвет	Т. пл., °С	Ссылки на литературу
Cr Mo Fe	$(\text{CH}_2)_3\text{CCr}(\text{CO})_4$	Желтый	83	30
	$(\text{CH}_2)_3\text{CMo}(\text{CO})_4$	То же	50	30
	$(\text{CH}_2)_3\text{CFe}(\text{CO})_3$	Светло-желтый	33	19, 28—31
	$\text{PhCH}(\text{CH}_2)_2\text{CFe}(\text{CO})_3$	—	64	18, 28, 31
	$\text{MePhC}(\text{CH}_2)_2\text{CFe}(\text{CO})_3$	—	Жидк.	28
	$\text{Ph}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CFe}(\text{CO})_3$	—	158	28
		Светло-желтый	142	33
		То же	175	33
		То же	100	26, 27, 33
		—	41	37
		Лимонно-желтый	118	47
		Красный	89	43, 45
		Темно-красный	131	48
		Оранжево-красный	190	48

ТАБЛИЦА 1 (окончание)

Металл	Соединение	Цвет	Т. пл., °C	Ссылки на литературу
	 $(CO)_3Fe-Fe(CO)_3$	Оранжевый	214	56
Ni		Темно-красный	Крист.	54
Ni, Pd		Красный	160 (с разл.)	54
		Коричневый	Крист.	54
Pd	 $PdC_5H_7O_2$ $PdC_5H_7O_2$	Белый	То же	55

* В этой и последующих таблицах прочерки в графах означают, что данная характеристика вещества в оригинальной статье не приведена.

1. Структурные характеристики катиона и аниона пентадиенила и пентадиенильного лиганда

Простейшие ациклические пентадиенильные частицы (анион, катион и радикал) имеют, по-видимому, форму углеродного скелета (XII). В том случае, однако, когда эта система является частью цикла среднего размера, более вероятной формой скелета будет (XIII).

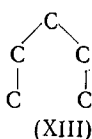
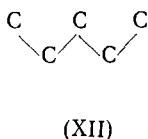
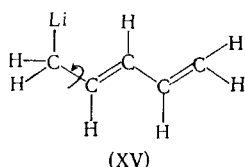
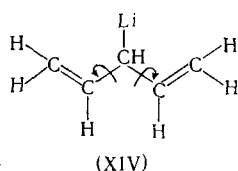


Диаграмма уровней энергии π -системы пентадиенила приведена на рис. 4. Энергия делокализации для всех трех частиц равна $1,464\beta^2$.

Ациклические диенильные катионы достаточно стабильны в сильно кислых средах и их можно непосредственно наблюдать методом ЯМР⁵⁸. Изученные молекулы при комнатной температуре не обнаруживают свойств нежестких систем.

Изменение спектра ЯМР пентадиенильного аниона (в форме литиевого производного) с температурой свидетельствует о том, что выше 30° концевые протоны усредняются⁵⁹. Это объясняли равновесием между ионной и ковалентной формами литиевого производного, причем для последней возможны две структуры (XIV) и (XV).



Поворот вокруг простой связи приводит к обмену положениями терминальных протонов. Данные спектров показывают, что поворот вокруг внутренних CC связей происходит легче, чем вокруг внешних.

Химические сдвиги для различных протонов в системе пентадиенила говорят о том, что заряд распределен по цепи неравномерно. У аниона наибольшая электронная плотность сосредоточена на нечетных атомах углерода, как и предсказывает теория^{2, 60}.

Анионы пентадиенила способны к 1,6-сигматропным перегруппировкам, которые идут в соответствии с правилами Вудварда — Гофмана. Присутствие в системе алкильных заместителей замедляет эти превращения⁶¹.

Подавляющее большинство известных сейчас комплексов пентадиенила содержит лиганд в форме (XIII). Вероятно, для координации с одним атомом металла эта форма геометрически более благоприятна. Единственный пример, когда на переходном металле фиксируется форма (XII) пентадиенила — это никелевый комплекс бис- π -аллильного типа, содержащий два атома металла (см. ниже).

Ионы бензолония стабилизируются в виде пентадиенильных комплексов переходных металлов. Следует отметить, что почти все известные комплексы с этим лигандом в той или иной его форме (их выделено в индивидуальном состоянии до полутора сотен) являются достаточно устойчивыми веществами. Следующие экспериментальные данные позволяют проследить относительную стабильность катиона пентадиенила и его комплексов сравнительно с другими катионами и комплексами других лигандов.

Циклогептатриеновое производное железа (XVI) имеет одну свободную двойную связь и метиленовую группу в α -положении к координированной системе (схема 3).

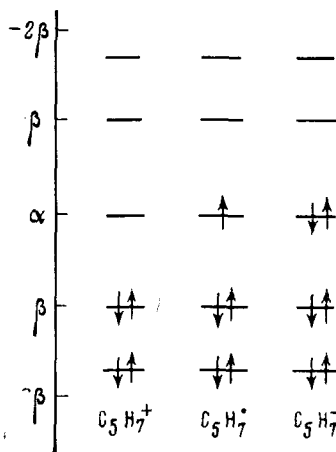
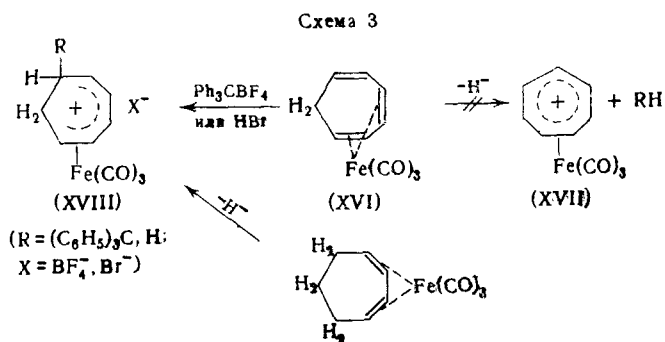
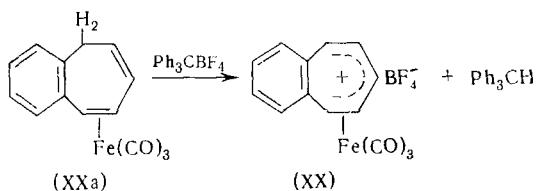


Рис. 4. Диаграмма энергетических уровней π -системы пентадиенила по методу МОХ



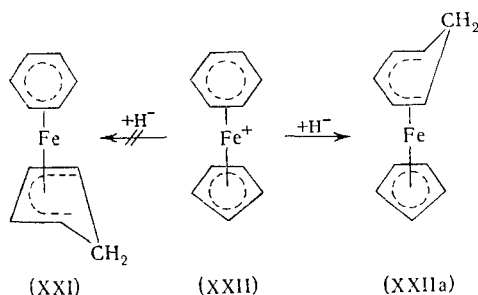
Однако оно не проявляет склонности превращаться в комплекс тропилия (XVII) в условиях, когда обычно легко происходит отщепление гидридного иона от α -метиленового звена⁶²⁻⁶⁴.

Как видно из схемы, XVI проявляет акцепторные свойства по отношению к электрофилам: он присоединяет протон или катион трифенилметила, давая комплекс (XVIII) с пентадиенильным лигандом^{62, 65}. С другой стороны, тот же катион и его аналог (XX)⁶⁶ могут быть получены обычным путем — отщеплением гидрид-иона от XIX и XXa соответственно:



Спектр ЯМР XX показывает, что положительный заряд в основном локализован в системе пентадиенила и в бензольное кольцо не передается, т. е. правильна, по-видимому, форма координации XX, а не альтернативная — бензотропилиевая форма. Образование комплексов пентадиенила в результате отщепления гидридного или гидроксильного⁶⁷ ионов под действием солей трифенилметила говорит о том, что образующиеся комплексные катионы более устойчивы (менее электрофильны), чем катион трифенилметила, тогда как для свободных частиц наблюдается обратный порядок изменения устойчивости. Таким образом, понижение электрофильности при переходе от C_6H_7^+ к $\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3^+$ является, очевидно, результатом подачи электронной плотности от металлтрикарбонильной группировки. Катион пентадиенила предпочтительнее для железа по сравнению с катионом тропилия, во-первых, потому, что он является четырех-электронным донором. Обширный экспериментальный материал подтверждает особое сродство железа к органическим лигандам, вносящим четыре электрона в общую электронную оболочку. Кроме того, у катиона пентадиенила имеется пустая несвязывающая π -орбиталь, способная участвовать в дативном связывании в большей степени, чем разрыхляющая орбиталь катиона тропилия^{2, 38}.

Изучив восстановление большого числа солей аренжелезоциклопентадиенила (XXII) гидридными восстановителями⁶⁸⁻⁷⁰, а также присоединение к ним других нуклеофильных реагентов⁷¹, Посон и сотр. убедительно показали, что изменение претерпевает только шестичленный лиганд и из двух возможных продуктов (XXI) и (XXIIa) получается



только последний. То же происходит, по-видимому, и в процессе электрохимического восстановления этих солей⁷².

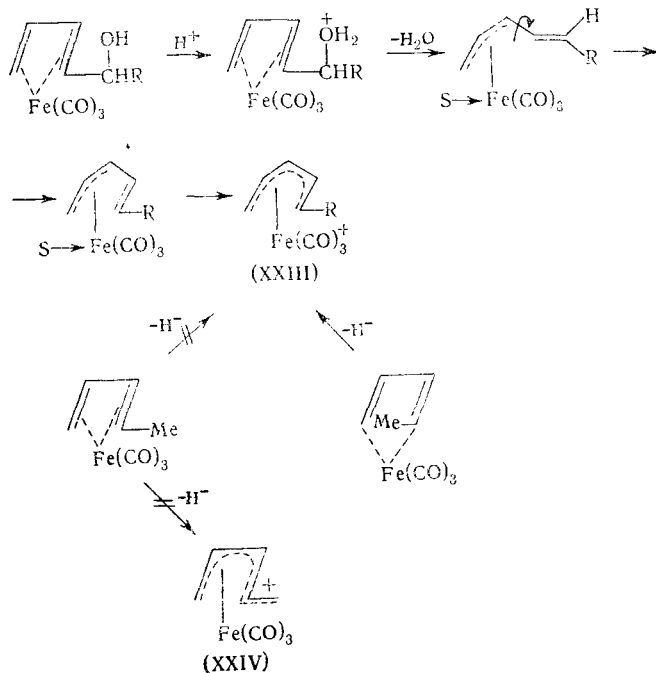
Аналогично, шести- и семичленные лиганды (но не четырехчленные) присоединяют гидридный ион при восстановлении $C_7H_8CoC_4R_4^+$ и $C_6H_6CoC_4R_4^+$ ^{73, 74}. Иначе говоря, пентадиенильный лиганд оказывается предпочтительнее бутадиенового и аллильного соответственно.

В связи с комплексами пентадиенила изучаются следующие структурные проблемы.

а. Цис- и транс-формы лиганда

В том случае, когда этот лиганд не является частью цикла, можно ожидать (имея в виду геометрию исходных диеновых комплексов) образования *цис*-(XXIII) и *транс*-(XXIV)-форм. Обычно производные пентадиенила этого сорта получают из замещенных диеновых комплексов в результате отщепления какого-либо анниона, стоящего в боковой цепи⁷⁵⁻⁷⁷ (схема 4).

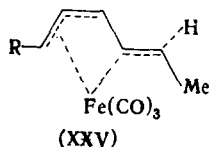
Схема 4



Обширный экспериментальный материал показывает, что независимо от исходной конфигурации либо получается *цис*-форма комплекса, либо

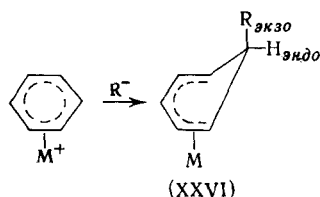
реакция вообще не идет (см. схему). Механизм инверсии⁷⁶ понятен из приведенной схемы, он включает на промежуточных стадиях комплексы аллильного типа.

В самое последнее время получены спектральные⁷⁸⁻⁸⁰ и химические^{81, 82} данные, указывающие на возможность получения комплекса с лигандом в *транс*-конфигурации. Из температурной зависимости спектра ЯМР кислых растворов $1\text{-Me-4}(\text{Me}_2)\text{C}(\text{OH})\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_3$ и аналогичных соединений⁷⁹ следует, что *транс*-изомер существует в растворе при температурах ниже -50° . Энергия активации перехода в *цис*-форму ~ 13 ккал/моль. Сохранение *транс*-конфигурации катиона при низких температурах связывали⁸⁰ с участием железа в вертикальной стабилизации ионного центра (XXV):



б. Пространственная конфигурация лиганда

Следующая проблема, решение которой потребовало значительных усилий, связана со стереохимией присоединения нуклеофилов (и, значит, с пространственным строением комплексов) при превращении арен-содержащих комплексных катионов в нейтральные комплексы циклогексадиенила:



Спектральные⁶⁸⁻⁷¹ и рентгеноструктурные⁸³ данные говорят о том, что присоединение нуклеофильных частиц (H^- , Rh-Me^-) происходит с внешней стороны лиганда и что вступающий заместитель занимает *экзо*-положение. Копланарность кольца при этом нарушается и циклогексадиенильные лиганды приобретают форму (XXVI). Ниже будет показано, что аналогично изгибаются и семичленные циклы.

ИК-спектры комплексов циклогексадиенила имеют одну весьма интересную особенность: они содержат необычно низкую полосу C-H валентных колебаний ($2730\text{--}2830\text{ см}^{-1}$)⁷¹, которая как будто не зависит от характера металла. Последние структурные исследования показывают, что эта полоса, без сомнения, относится к *экзо*-протону метиленовой группы. Указанное понижение частоты, несомненно, вызвано комплексообразованием, так как свободные углеводороды не имеют в спектрах аномальных полос. В связи с геометрией циклогексадиенильных комплексов, схематически представленной выше и подробно обсуждаемой далее, вряд ли можно предположить взаимодействие *экзо*-протона метиленовой группы через тетраэдрический углерод с электронной системой металла⁸⁴. Как предполагают, вследствие перекрывания σ -связывающей орбитали $\text{C-H}_{\text{экзо}}$ - и соседних π -орбиталей лиганда, прямо участвующих в связывании с металлом, в молекуле комплекса возможно сверхсопряжение⁷¹. Смещение электронов от связи C-H в результате

взаимодействия такого рода и приводит к понижению частоты валентного колебания. Экспериментальный материал и данные расчета⁷¹ показывают, что это явление имеет общий характер для лигандов, образующихся на основе 5-, 7-членных циклов. Исключением из общей закономерности является катион $C_6H_7Fe(CO)_3^+$: его спектр не содержит аномальной полосы^{84, 85}.

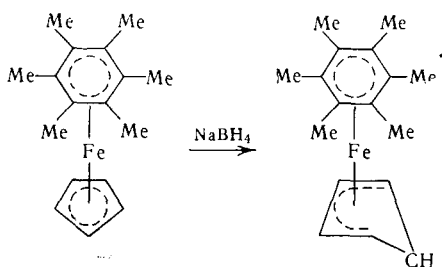
По данным ЯМР⁷¹, атомы и группы, занимающие *экзо*-положение по отношению к металлу (H, Me, Ph), экранированы более сильно, чем соответствующие *эндо*-заместители, т. е. *эндо*- и *экзо*-заместители различимы и в спектре ЯМР. Для протонов и заместителей, находящихся в координированной части, также наблюдается неэквивалентность и порядок изменения экранирования обратен тому, который характерен для бензолониевых ионов⁶⁸. Далее мы вернемся к этому факту.

Стереоспецифичность присоединения к комплексному катиону может быть связана с пространственными требованиями, либо обусловлена тем, что электронная плотность в исходной молекуле несимметрично распределена относительно плоскости лиганда и сосредоточена с *эндо*-его стороны, т. е. ближе к металлу. Следовательно, подход аниона с *экзо*-стороны будет более предпочтительным.

Направление атаки нуклеофила на замещенные ареновые комплексы определяется в известной мере характером заместителей. Гидрид-ион, как правило, направляется к незамещенному углероду бензольного кольца; когда число таких мест мало ($n < 3$) наблюдается присоединение также и к замещенному углероду. При $R = CH_3$ ($n = 1-3$) реакция затрагивает почти исключительно незамещенные положения со статистическим распределением вероятности⁶⁸. Если заместителем является CH_3O -группа, то восстановление направляется преимущественно в мета-положение к заместителю. Например, при восстановлении $MeOC_6H_5FeC_5H_5$ найден следующий порядок изменения реакционной способности положений *o* : *m* : *p* = 1 : 5 : 3⁶⁹. Возможно, это обусловлено понижением локального положительного заряда в орто- и пара-положениях из-за $p\pi$ - $p\pi$ -перекрывания π -системы кольца и свободной пары на кислороде.

В том случае, когда заместителем в ядре является галоид, восстановление направляется в основном в орто-положение по отношению к галоиду, что обусловлено, по-видимому, электроноакцепторным индуктивным эффектом галоида.

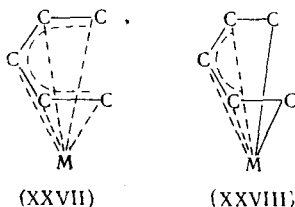
В общем те же закономерности управляют присоединением анионов Ph^- , Me^- ^{71, 86} и т. п. Например, показано, что при взаимодействии $MeC_6H_5FeC_5H_5^+$ с метиллитием реакция затрагивает незамещенные С-атомы и что орто-, мета- и пара-положения одинаково реакционноспособны⁷¹. Только в случае замещения всех водородов шестичленного кольца поведение катиона при восстановлении существенно изменяется: гексаметилбензолжелезоциклопентадиенил восстанавливается, присоединяя гидрид-ион к пятичленному кольцу⁷¹.



Аналогично, из двух возможных продуктов восстановления катиона $C_6H_5MnC_6(Me_6)_6^+$ получается только $C_6H_7MnC_6(Me_6)^{87}$.

в. Возможные формы связывания с металлом

Большой интерес представляет собой вопрос о распределении электронной плотности в пентадиенильном лиганде. Важно уяснить, имеет ли место равноценное связывание всех пяти углеродных атомов системы с металлом как в XXVII, или же терминальные углеродные атомы связаны с металлом σ -связями, а центральная часть — как π -аллил (структура XXVIII):



Основанием для последнего предположения служит упоминавшийся выше факт некопланарности циклов, что может быть обусловлено регбридизацией у терминальных атомов координированной части.

Проведено несколько структурных исследований комплексов пентадиенила. Все они, однако, относятся к таким производным, где этот лиганд является частью цикла. Это более или менее полные исследования $C_6H_7Mn(CO)_3$ ⁸⁴, азулен $Mn_2(CO)_6$ ^{89, 90}, $Me_6C_6HRe(CO)_3$ ⁸³, двух азуленовых комплексов карбонила молибдена^{91–93} и μ -[π, π -1,6-дигидрогептален-бис-(трикарбонилмолибдена)]⁹⁴. На рис. 5 и 6 приведены данные Черчилла и сотр. для $C_6H_7Mn(CO)_3$ и гвайазулен- $Mo_2(CO)_6$ ^{84, 93} производных циклогексадиенила и циклогептадиенила соответственно. Легко видеть основные особенности этих структур. Как и отмечалось, у комплексов циклогексадиенила тетраэдрический углеродный атом существенно (на 42°) отклоняется от плоскости, образованной остальными пятью углеродными атомами, которые располагаются практически в одной плоскости и имеют форму незамкнутого пятиугольника. У $Me_6C_6HRe(CO)_3$ отклонение метиленового звена достигает 50° ⁸³. В структурах, аналогичных изображенной на рис. 6, отклонение значительно меньше и соответствует 10 — 18° , что может быть вызвано наличием прямой связи металл—металл или второй металлкарбонильной группировки⁹⁰.

Для этих структур, также, как и для других изученных примеров, наблюдается некоторая асимметрия расположения металла по отношению к пентадиенильному фрагменту, хотя CC -связи при этом остаются одинаковыми ($\sim 1,40$ Å). Как и в случае π -аллильных комплексов металл располагается ближе всего к центральному углеродному атому системы; расстояния до конечных и средних C -атомов на $0,2$ — $0,07$ Å больше. Расстояния до остальных углеродных атомов, прямо с металлом не связанных, увеличиваются еще больше (разница до $0,5$ Å). Расстояния CC внутри пентадиенильного лиганда несколько короче, чем в цикlopентадиенильном лиганде, а средние расстояния $M—C$ длиннее. Это указывает на более прочное связывание металла с цикlopентадиенильным лигандом, чем с пентадиенильным или, иначе, на упорочение связывания

внутри пентадиенильного фрагмента сравнительно с цикlopентадиенильным.

Связи C_4-C_3 и C_4-C_3' (рис. 5), C_4-C_{10} и C_8-C_9 (рис. 6) удлинены и приближаются к значениям, соответствующим $C_{sp^2}-C_{sp^3}$ -связям. Углы в цикlopентадиенильном кольце несколько меньше идеальных для sp^2 - и sp^3 -гибридизованного углерода. Для всех изученных азуленовых комплексов наблюдается укорочение расстояний C_9-C_{10} и удлинение расстояний C_4-C_{10} и C_8-C_9 по сравнению с некоординированным углеводородом, что указывает на большую автономию двух систем π -электронов в координированном углеводороде.

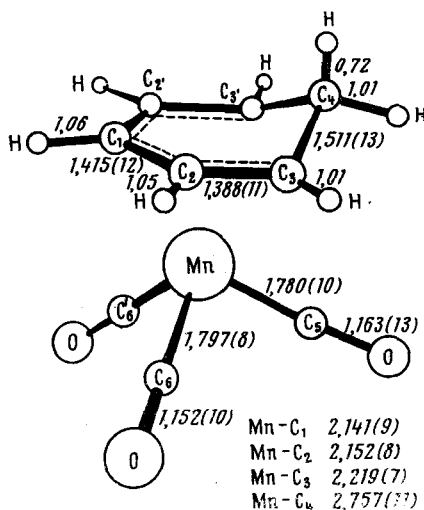


Рис. 5. Структура циклогексадиенилмарганецтрикарбонила⁸⁴

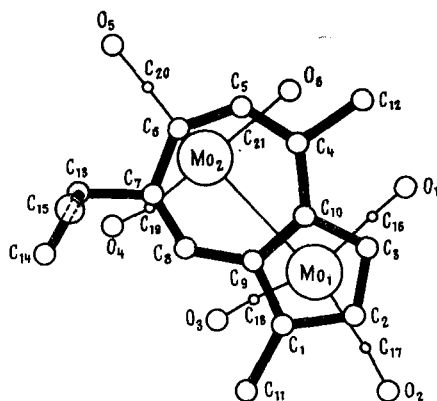


Рис. 6. Структура гвайазулен — $Mo_2(CO)_6$ ⁹³

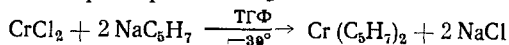
Таким образом, величины расстояний $M-C$ показывают, что между концевыми атомами пентадиенильной системы и металлом существует несколько менее прочное связывание, чем с центральной частью этого лиганда. Существенного альтернирования в длинах связей CC , однако, не наблюдается, поэтому в настоящее время нет оснований обсуждать предельную структуру (XXVIII). С другой стороны, данные ЯМР-спектров также свидетельствуют в пользу асимметричного распределения электронной плотности по этому фрагменту. Действительно, сигналы протонов, связанных с концевыми углеродами, обнаруживаются в существенно более высоких полях, чем сигналы протонов, стоящих у центральных углеродных атомов системы. Например, для $C_6H_7Mn(C_6Me_6)$: Н-экзо 1,05 м. д., Н-эндо и $H_{3,3'}$ 1,4 м. д., $H_{2,2'}$ 3,5 м. д., H_1 5,0 м. д.⁸⁷. Та же закономерность наблюдается для комплексов циклогептадиенила⁸⁸. Кроме того, величина химических сдвигов зависит от природы растворителя⁹⁵, что может быть связано с различной электронной плотностью в разных положениях лиганда. Окончательный вывод о степени асимметрии связывания, очевидно, станет возможным после дополнительных структурных исследований как спектральными, так и рентгеноструктурными методами.

Получены первые указания на нежесткий характер некоторых π -циклогексадиенильных систем⁸⁶. Однако природа динамических процессов, лежащих в основе такого поведения, остается неясной.

2. Методы синтеза комплексов пентадиенила

Помимо рассмотренных выше, укажем еще некоторые общие методы синтеза комплексов пентадиенила.

1. Прямое взаимодействие пентадиенильных производных щелочных металлов с солями переходных металлов. Такая реакция осуществлена пока на единственном примере с CrCl_2 ⁹⁶.



Продукт этой реакции очень интересен. Он существует в виде мономера, содержащего два пентадиенильных остатка и один атом хрома, термически устойчив (т. пл. 122°), имеет два неспаренных электрона. По своим химическим свойствам похож на *трис*-аллил-хром; весьма чув-

ствителен к воздуху, легко окисляется при соответствующей обработке, под действием CO превращается в $[(\text{C}_5\text{H}_7)_2\text{Cr}(\text{CO})_2]$. Структурных данных для него нет, поэтому ничего определенного о характере связи сказать пока нельзя.

В настоящее время известен еще один комплекс ациклического пентадиенила — $(\text{C}_5\text{H}_7)_2\text{Ni}_2$, который содержит два пентадиенильных лиганда и два атома металла. Комплекс получен из NiCl_2 и пентадиена-1,4 в присутствии триэтилалюминия ⁹⁷. По рентгеновским данным ⁹⁸ комплекс имеет структуру *бис*- π -аллильного типа (рис. 7). При этом никель приобретает характерную для него 16-электронную оболочку, а лиганд

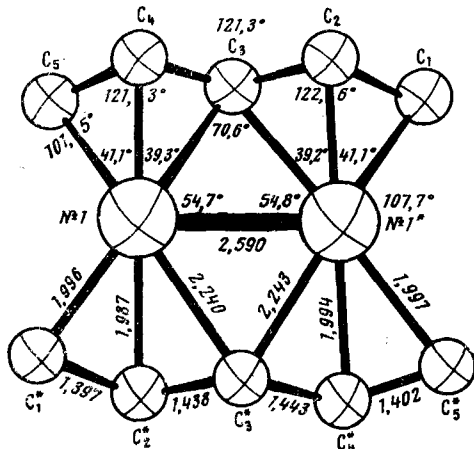
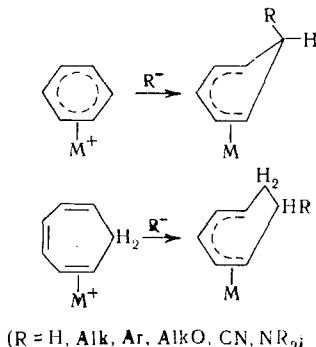


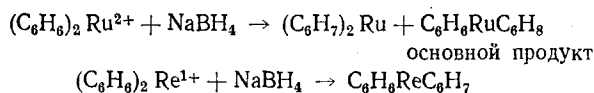
Рис. 7. Структура *бис*-пентадиенил-диникеля ⁹⁸

фиксируется в наиболее обычной для него форме.

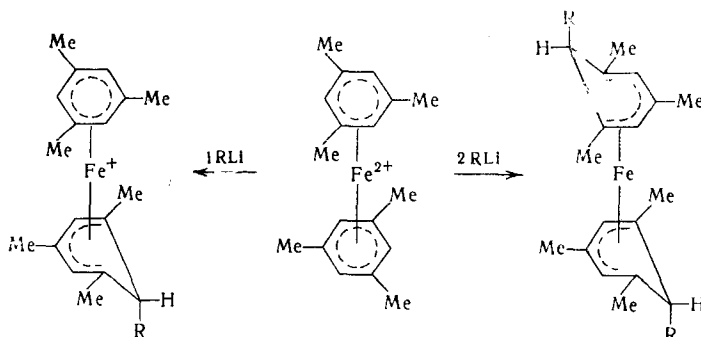
2. Реакция восстановления комплексных катионов с 6- и 7-членными циклическими лигандами в молекуле. Этот метод используется значительно чаще (см., например ^{68-70, 73, 87, 95, 99-103}). Поскольку поведение гидрид-аниона и других нуклеофильных агентов подобно ^{71, 86, 88, 99, 104-107} указанный метод может иметь и более широкое применение. Метод пригоден для синтеза нейтральных циклогексадиенильных и циклогептадиенильных производных всех тех металлов, для которых получены исходные ареновые и циклогептатриеновые комплексы:



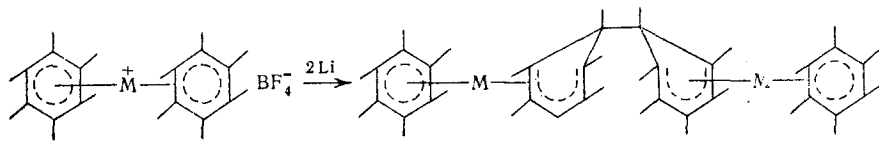
В качестве восстановителей чаще всего применяют NaBH_4 , LiAlH_4 , либо Na в жидком аммиаке¹⁰². Некоторые аспекты этих реакций рассмотрены выше. К сказанному следует прибавить, что электронные требования центрального атома также оказывают влияние на ход этих реакций. Например, восстановление катионов дибензолрутения и технеция приводит к образованию бензолциклогексадиенильных комплексов, в то время как двухзарядный катион дибензолрутения восстанавливается преимущественно в бензолрутенийциклогексадиен⁹⁹:



Аналогичный катион с железом присоединяет 1 или 2 моля RLi ⁸⁶:

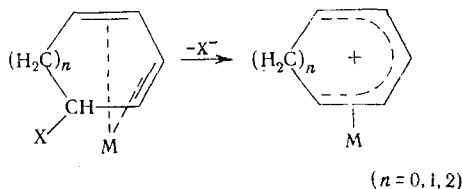


В отдельных случаях восстановление происходит под действием только щелочного металла, например, при сплавлении с металлическим литием^{102, 103}:

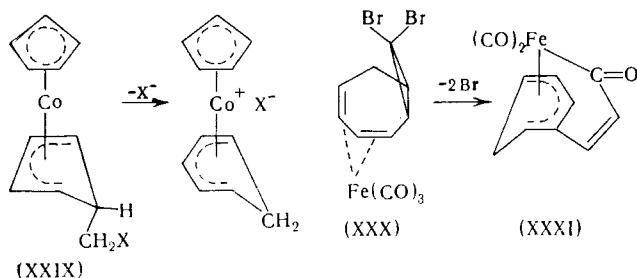


Методом восстановления получены все известные типы циклогексадиенильных комплексов: $\text{C}_6\text{H}_7\text{M}(\text{CO})_n$, $\text{C}_6\text{H}_7\text{MC}_5\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_7\text{MC}_6\text{H}_6$, $(\text{C}_6\text{H}_7)_2\text{M}$, $\text{C}_6\text{H}_7\text{MC}_4\text{H}_4$, где интересующий нас лиганд присутствует наряду с карбонильным, цикlopentadiенильным, ареновым и циклобутadiеновым лигандами.

3. Отщепление аниона от α -метиленового звена диенового комплекса. Этот метод пригоден для получения циклогексадиенильных, циклогептадиенильных и ациклических пентадиенильных производных в форме катионов^{62, 64, 66, 67, 75-77, 81, 108}. Уходящими частицами могут быть H^- , MeO^- , OH^- или ионы галоида. В отличие от предыдущих реакций здесь образуются комплексные соли:

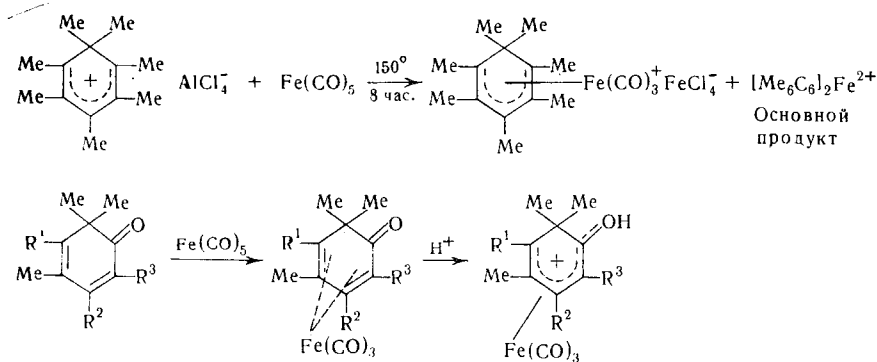


Этим методом получают преимущественно пентадиенилкарбонильные комплексы общей формулы $C_5H_5(CH_2)_nM(CO)_m^+$. Акцепторами уходящих анионов могут быть протон или катион трифенилметила. Следует отметить, что иногда эти реакции сопровождаются расширением^{67, 109–111} или сужением^{112–114} циклов. Например, сольволиз **XXIX** приводит к образованию катиона циклогексадиенилциклопентадиенил-кобальта — аналога кобальтициния, а из **XXX** при обработке метиллитием получается **XXXI**:

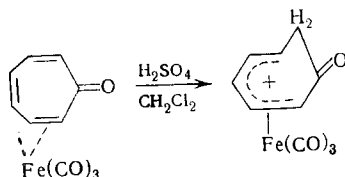


4. Присоединение катионов к свободному олефиновому звену полиолефиновых комплексов. Соли комплексных катионов получают в результате протонирования незаряженных производных диенового типа, имеющих в лиганде хотя бы одно свободное непредельное звено^{65, 115–121}, либо присоединяя к нему карб-катион^{62, 122}, о чем также коротко упоминалось выше. Например, комплексы ионов бензолиния могут быть получены прямым взаимодействием с карбонилем железа¹²² или протонированием комплекса циклогексадиенона¹²⁰ (схема 5)

Схема 5

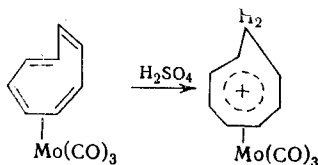


Производное тропона (**XXXII**) протонируется по углерод-углеродной двойной связи¹²¹:

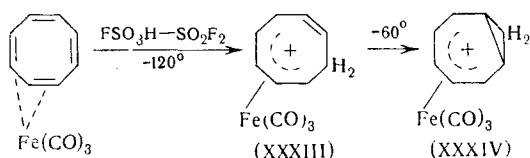


Протонирование комплексов циклооктатриена¹¹⁹ и циклооктатетраена^{115, 117} является наглядным примером того, как электронные требования металла определяют форму координации органического катиона.

Например, в результате протонирования $C_8H_8Mo(CO)_3$ получается гомотропилиевый комплекс, где все 6 π -электронов лиганда участвуют в связях с металлом ¹²³:



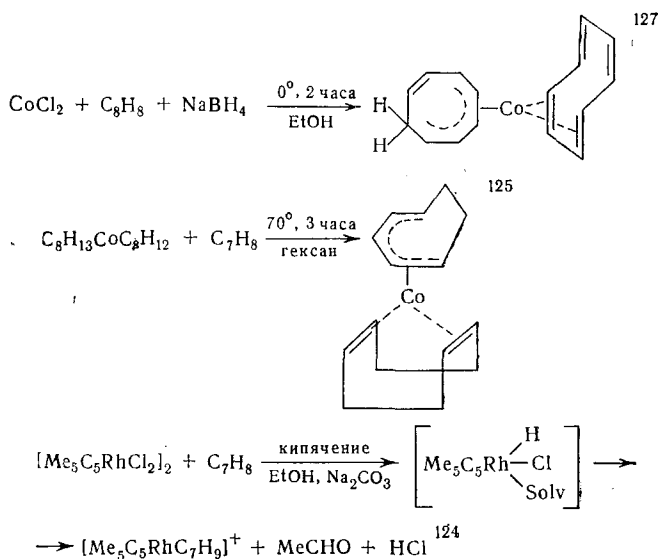
Протонирование $C_8H_8Fe(CO)_3$ ^{115, 117} дает в конечном счете бицикло-[5,1,0]-октадиенилжелезотрикарбонил (XXXIV), где только 4 π -электрона пентадиенильной системы использованы в связи с железом:

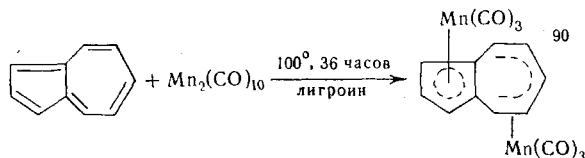


В работе ¹¹⁷ показано, что образование XXXIV происходит в результате электроциклического замыкания цикла в координированном органическом лиганде XXXIII. Форма связи у XXXIII аналогична таковой для тропиий- $Fe(CO)_3$ ¹¹⁶.

5. Другие реакции образования производных пентадиенила. В ряде случаев при взаимодействии незамещенных олефинов с различными производными металлов ^{90, 124-128} наблюдается образование комплексов пентадиенила. Ниже приведено несколько примеров таких реакций. Для превращения олефина в пентадиенильный лиганд нужны гидриды металлов, которые могут быть введены в реакцию непосредственно ¹²⁷, либо, как в ¹²⁴, могут образоваться на промежуточной фазе процесса. Источником водорода может служить растворитель или один из компонентов ¹²⁵ (схема 6)

Схема 6

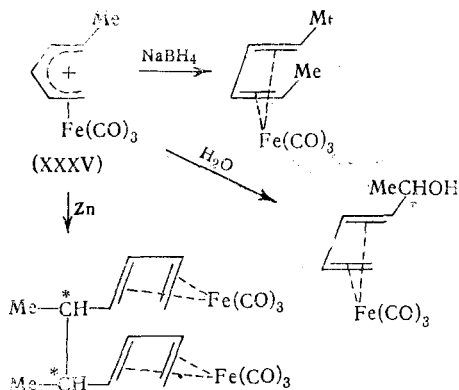




3. Химические свойства комплексов пентадиенила

Изложенный выше экспериментальный материал показывает, что реакции образования комплексов с пентадиенилом в большинстве случаев обратимы. Это не значит, что имеет место равновесие между исходным соединением и продуктом реакции. Однако в подходящих условиях оказывается возможным осуществить обратный переход и от комплексов пентадиенила вернуться к комплексам диена. Например, XXXV, полученный отщеплением H^- от соответствующего диенового комплекса, может быть восстановлен боргидридом натрия ⁷⁷, а также вступает в другие реакции, приводящие к комплексам диена ¹²⁹ (схема 7).

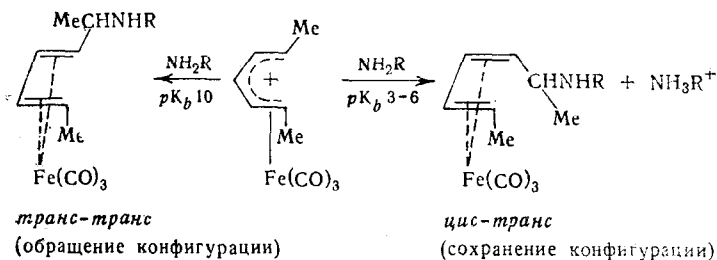
Схема 7



Помимо общих закономерностей, в механизме реакций комплексных катионов с нуклеофильными агентами имеются и специфические различия. Например, показано, что взаимодействие $\text{C}_6\text{H}_7\text{Ru}(\text{CO})_3^+$ с метоксильным анионом начинается с атаки последнего на карбонильную группу ¹³⁰. Был выделен промежуточный продукт, комплекс с эфирной группировкой $\text{C}_6\text{H}_7\text{Ru}(\text{CO})_2\text{COOCH}_3$, который дает замещенный диеновый комплекс $\text{MeOC}_6\text{H}_7\text{Ru}(\text{CO})_3$ в результате перегруппировки.

Однако во всех других изученных случаях, уже упомянутых и описанных в работах ¹³¹⁻¹³⁴, когда атакующими частицами были нуклеофилы от гидридного иона до аминов, алкоксидов, β -дикетонных, не удалось найти указаний на то, что реакция идет аналогичным образом или что атакуется сначала атом металла.

Если пентадиенильный лиганд не входит в состав цикла, то взаимодействие с нуклеофилом может протекать либо с обращением, либо с частичным сохранением геометрической конфигурации лиганда ^{76, 77, 133, 134}. Показано ^{133, 134}, что геометрическая форма продуктов реакции с аминами зависит от основности амина:

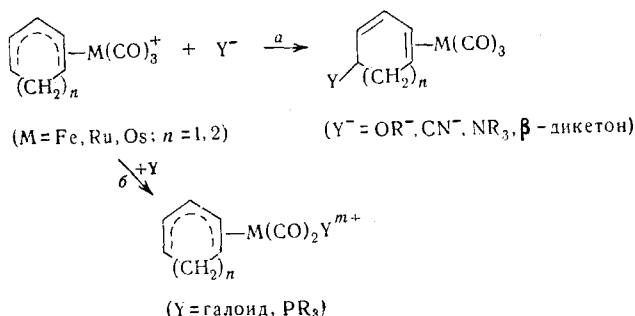


Введение в молекулу исходного комплекса лигандов, обладающих меньшими акцепторными свойствами, чем карбонильная группа, сильно замедляет реакцию присоединения. В том же направлении действует увеличение размеров цикла: семичленные лиганды реагируют медленнее, чем шестичленные.

По отношению к ацетилацетону найден следующий порядок изменения реакционной способности¹³²: $\text{C}_6\text{H}_7\text{Os}(\text{CO})_3^+ \simeq \text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3^+ > > \text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3^+ > \text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3^+ > \text{MeOC}_6\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3^+ > > > \text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I} > \text{C}_7\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}$, $\text{MeOC}_6\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$. С последними членами ряда ни β -дикетоны, ни амины не реагируют. Все это говорит о том, что происходит, по-видимому, прямая атака на пентадиенильный лиганд.

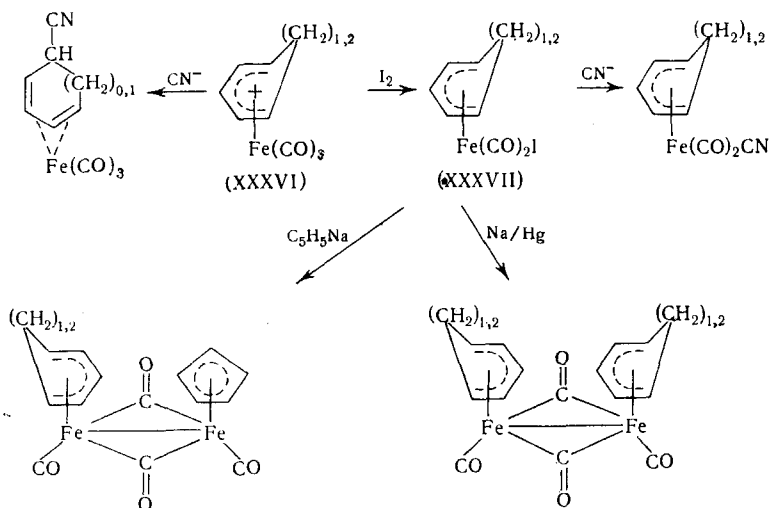
В результате этих реакций получают нейтральные комплексы замещенных диенов (направление *a* на схеме 8). Однако имеются примеры и совсем иного течения реакции с нуклеофилами, а именно сохранение пентадиенильного лиганда и замещение других групп, имеющих в молекуле (направление *b*, схема 8).

Схема 8



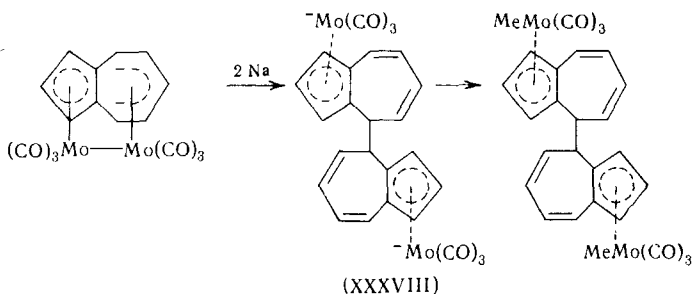
Посон и сотр.¹⁵⁵ исследовали химические превращения пентадиенильных производных железа и сравнили их с ароматическими циклопентадиенильными комплексами. Показано, что катионы (XXXVI) ($n = 1, 2$) реагируют с иодом, замещая одну из карбонильных групп и превращаясь в нейтральные соединения (XXXVII), очень похоже по свойствам на $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$. Действительно, эти иодиды могут обменивать ковалентно-связанный галогид, а при восстановлении амальгамой натрия или при обработке $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ димеризуются. Иногда при этом происходит замещение пентадиенильного лиганда (схема 9).

Схема 9



Однако более характерными для комплексов пентадиенила являются обсуждавшиеся выше реакции присоединения с переходом в диеновую систему, совсем нехарактерные для ароматических комплексов. В этом состоит их основное химическое отличие.

При обсуждении рентгеноструктурных исследований мы отмечали более слабое связывание металла с пентадиенильным лигандом, чем с цикlopentadiенильным. Об этом же говорит факт образования XXXVIII при взаимодействии азуленового комплекса карбонила молибдена с металлическим натрием^{93, 136}



Разрыв связи Mo — Mo сопровождается также нарушением связи с семичленным кольцом, т. е. с пентадиенилом, тогда как связь с пятичленным кольцом сохраняется.

Характеристики комплексов пентадиенила с различными металлами см. в табл. 2.

IV. БЕНЗИЛЬНЫЙ ЛИГАНД В КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Сравнительно недавно экспериментально найдена новая форма координации ароматических молекул с переходными металлами — связывание по типу π -аллила при участии одной из двойных связей бензольного кольца. Комплексы, образуемые таким путем, получили название π -бензильных.

Сводка комплексов с пентадиенилом

Me- талл	Соединение	Цвет	Т. пл, °С	Ссылки на литературу
Ti	$C_7H_9TiC_7H_7$	Зеленый	Крист.	128
V	$C_6H_7V(CO)_4$	Красно-коричневый	66 (с разл.)	101
	1,2 ^a)- $Me_2C_6H_5V(CO)_4$	То же	68 (с разл.)	101
	1,4 ^a)- $Me_2C_6H_5V(CO)_4$	» »	—	101
	1,2,3 ^a)- $Me_3C_6H_4V(CO)_4$	» »	73 (с разл.)	101
	1,2,4 ^a)- $Me_3C_6H_4V(CO)_4$	» »	—	101
	1,3,5 ^a)- $Me_3C_6H_4V(CO)_4$	» »	94 (с разл.)	101
	1,2,3,4 ^a)- $Me_3C_6H_3V(CO)_4$	» »	75	101
	1,2,4,5 ^a)- $Me_4C_6H_3V(CO)_4$	» »	74	101
	$Me_6C_6HV(CO)_4$	» »	—	101
Cr	$(C_6H_7)_2Cr$	Зеленый	122	96
	$[(C_6H_7)_2CrCO]_2$	—	—	96
Mo	Азулен— $Mo_2(CO)_6$	—	—	91, 92, 136, 137
	Гвайазулен— $Mo_2(CO)_6$	—	—	91, 92
	1,6-Дигидрогептален— $Mo_2(CO)_6$	Красный	Крист.	94
Mn	$C_6H_7MnC_6Me_6$	То же	120 (с разл.)	84
	$C_6H_7Mn(CO)_3$	Желтый	78 (с разл.)	84, 95, 138
	$X-MeC_6H_6Mn(CO)_3$ (А)	То же	Жидк.	95
	$X-MeC_6H_6Mn(CO)_3$ (Б)	Желто-оранжевый	То же	95
	экзо-4 ^в)- $MeC_6H_6Mn(CO)_3$	Оранжевый	90	104
	экзо-4 ^в)- $CNC_6H_6Mn(CO)_3$	—	—	105
	$PhC_6H_6Mn(CO)_3$	Желтый	112 (с разл.)	85, 99
	1,3,5 ^a)- $Me_3C_6H_4Mn(CO)_3$	Оранжевый	Жидк.	95
	4 ^б)- $CN-1,3,5-Me_3C_6H_3Mn(CO)_3$	Белый	109 (с разл.)	105
	экзо-4 ^в)- $CN-Me_4C_6H_2Mn(CO)_3$	—	—	105
	$C_7H_9Mn(CO)_3$	Желтый	66	88, 106
	4 ^б)- $MeC_7H_8Mn(CO)_3$	Светло-желтый	39	88, 106
	4 ^б)- $PhC_7H_8Mn(CO)_3$	—	75	106
	4 ^б)- $CNC_7H_8Mn(CO)_3$	—	58	106
	4 ^б)- $MeOC_7H_8Mn(CO)_3$	Желтый	61	88, 106
	4 ^б)- $EtOC_7H_8Mn(CO)_3$	—	40	106
	4 ^б)-трет- $BuOC_7H_8Mn(CO)_3$	—	142	106
	4', 4 ^б)- $C_7H_8Mn(CO)_3-OC_7H_8Mn(CO)_3$	Светло-желтый	158	106
	4 ^б)- $Me_2NC_7H_8Mn(CO)_3$	—	38	106
	4 ^б)- $Me_3INC_7H_8Mn(CO)_3$	—	154 (с разл.)	106
	Азулен— $Mn_2(CO)_6$	Светло-желтый	Крист.	89, 90
	$C_{10}H_9Mn(CO)_3$	Оранжевый	10	95
	$C_7H_9Mn(CO)_2PPh_3$	Желтый	110	106

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Me- тавл	Соединение	Цвет	Т. пл, °С	Ссылки на литературу
Re	$C_6H_7ReC_6H_5$	Оранжево-красный	195	85, 99
	$Me_6C_6HReC_6Me_6$	Оранжево-желтый	212 (с разл.)	102
	$Me_6C_6Re(C_6Me_6)_2ReC_6Me_6$	Желтый	225 (с разл.)	102
	$Me_6C_6HRe(CO)_3$	Золотистый	118 (с разл.)	83, 100
Tc	$C_6H_7TcC_6H_5$	Желтый	178 (с разл.)	103
	$Me_6C_6HTcC_6Me_6$	То же	235 (с разл.)	103
	$Me_6C_6Tc[C_6Me_6]_2TcC_6Me_6$	Красный	230 (с разл.)	103
Fe	$[PhC_6H_3Me_3]_2Fe$	Оранжевый	105	86
	$[тper-BuC_6H_3Me_3]_2Fe$	То же	204	86
	$[CH_2=CHC_6H_3Me_3]_2Fe$	То же	132	86
	$C_6H_7FeC_5H_5$	Оранжево-красный	135	68, 72, 85, 99, 139
	$экзо-4^{(6)}-MeC_6H_6FeC_5H_5$	—	65/0, 005 мм рт. ст.	71
	$MeC_6H_6FeC_5H_5^{(B)}$	—	37, 70/0, 005 мм рт. ст.	68
	$экзо-4^{(6)}-PhC_6H_6FeC_5H_5$	Красный	157	85, 99
	$MeOC_6H_6FeC_5H_5^{(B)}$	—	55/0, 005 мм рт. ст.	69
	$2^{(6)}-ClC_6H_6FeC_5H_5$	—	72	70
	$3^{(6)}-ClC_6H_6FeC_5H_5$	—	91	70
	$3^{(6)}-BrC_6H_6FeC_5H_5$	—	98	70
	$1, 2^a) Me_3PhFeC_5H_5^{(B)}$	—	65/0, 005 мм рт. ст.	63, 68
	$1, 3^a) Me_2C_6H_5FeC_5H_5^{(B)}$	—	50/0, 005 мм рт. ст.	68
	$1, 4^a) Me_2C_6H_5FeC_5H_5$	—	45/0, 005 мм рт. ст.	68
	$1-Me-2^a) MeC_6H_5FeC_5H_5^{(B)}$	—	45/0, 005 мм рт. ст.	69
	$1-Me-3^a) MeOC_6H_5FeC_5H_5^{(B)}$	—	65/0, 005 мм рт. ст.	69
	$2^{(6)}-Me-5MeOC_6H_5FeC_5H_5$	—	50—51	69
	$2, 5^{(6)}-(MeO_2)C_6H_6FeC_5H_5$	—	47/0, 005 мм рт. ст.	69
	$3-Cl-5^{(6)}-MeC_6H_5FeC_5H_5$	—	Вязкая жидк.	70
	$3-Cl-1^{(6)}-MeC_6H_5FeC_5H_5$	—	То же	70, 71
	$3-Cl-2^{(6)}-MeC_6H_5FeC_5H_5$	—	80	70
	$5-Cl-2^{(6)}-MeC_6H_5FeC_5H_5$	—	73/0, 005 мм рт. ст.	70
	$2-Cl-5^{(6)}-MeC_6H_5FeC_5H_5$	—	Вязкая жидк.	70
	$1-Cl-3^a) MeOC_6H_5FeC_5H_5^{(B)}$	—	58/0, 005 мм рт. ст.	69
	$3-Br-2^{(6)}-MeC_6H_5FeC_5H_5$	—	Вязкая жидк.	70
	$5-Br-3^{(6)}-MeC_6H_5FeC_5H_5$	—	То же	70
	$5-Br-2^{(6)}-MeC_6H_5FeC_5H_5$	Оранжевый	61/0, 005 мм рт. ст.	70

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

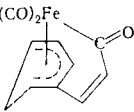
Ме- Талл	Соединение	Цвет	Т. пл, °С	Ссылки на литературу
	2,3 ⁶⁾ -Cl ₂ C ₆ H ₅ FeC ₅ H ₅	—	58	70
	1,2 ⁶⁾ -Cl ₂ C ₆ H ₅ FeC ₅ H ₅	—	Вязкая жидк.	70
	3,5 ⁶⁾ -Cl ₂ C ₆ H ₅ FeC ₅ H ₅	—	84	70
	1,3 ⁶⁾ -Cl ₂ C ₆ H ₅ FeC ₅ H ₅	—	Вязкая жидк.	70
	2,6 ⁶⁾ -Cl ₂ C ₆ H ₅ FeC ₅ H ₅	—	То же	70
	3,6 ⁶⁾ -Cl ₂ C ₆ H ₅ FeC ₅ H ₅	—	39	70
	2-Br-5 ⁶⁾ -MeC ₆ H ₅ FeC ₅ H ₅	Оранжевый	Вязкая жидк.	70
	экзо-4 ⁶⁾ -Me-2,5-(Me ₂) ₂ C ₆ H ₄ FeC ₅ H ₅	—	45/0,005 мм рт. ст.	71
	1,2,3 ^{a)} -Me ₃ C ₆ H ₄ FeC ₅ H ₅ ^{B)}	—	32	68
	1,2,4 ^{a)} -Me ₃ C ₆ H ₄ FeC ₅ H ₅ ^{B)}	—	—	68
	1,3,5 ^{a)} -Me ₃ C ₆ H ₄ FeC ₅ H ₅	Темно-красный	75/0,005 мм рт. ст.	68, 139
	экзо-4 ⁶⁾ -Ph-2,5-(Me ₂)C ₆ H ₄ FeC ₅ H ₅	—	68	71
	2,6 ^{a)} -Me ₂ -1-MeOC ₆ H ₄ FeC ₅ H ₅ ^{B)}	—	80/0,005 мм рт. ст.	69
	1,2,4,5 ^{a)} -Me ₄ C ₆ H ₃ FeC ₅ H ₅ ^{B)}	—	55/0,005 мм рт. ст.	68
	экзо-4 ⁶⁾ -Me-1,3,5-Me ₃ C ₆ H ₃ FeC ₅ H ₅	—	39	71
	экзо-4 ⁶⁾ -Ph-1,2,3-Me ₃ C ₆ H ₃ FeC ₅ H ₅	—	99	71
	1,2,3,4,5 ^{a)} -Me ₅ C ₆ H ₂ FeC ₅ H ₅ ^{B)}	—	Вязкая жидк.	68
	экзо-4 ⁶⁾ -Me-2,3,5,6-Me ₄ C ₆ H ₂ FeC ₅ H ₅	—	60	71
	экзо-4 ⁶⁾ -Ph-2,3,5,6-Me ₄ C ₆ H ₂ FeC ₅ H ₅	—	90	71
	экзо-4 ⁶⁾ -Me-1,2,3,5,6-Me ₅ C ₆ HFeC ₅ H ₅	—	69	71
	C ₆ H ₇ Fe(CO) ₂ CN	Желтый	91 (с разл.)	135
	C ₆ H ₇ Fe(CO) ₂ I	Красно-коричневый	96	135
	[C ₆ H ₇ Fe(CO) ₂] ₂	Красный	Черн. 160	135
	C ₆ H ₇ Fe(CO) ₂ Fe(CO) ₂ C ₅ H ₅	—	—	135
		Желто-оранжевый	102	112—114
	C ₇ H ₉ Fe(CO) ₂ I	Коричневый	99	132, 135
	C ₇ H ₉ Fe(CO) ₂ CN	Оранжевый	76 (с разл.)	132, 135
	[C ₇ H ₉ Fe(CO) ₂] ₂	Красный	198	135
	C ₇ H ₉ Fe(CO) ₂ Fe(CO) ₂ C ₅ H ₅	Красно-коричневый	170	135
	PhC ₆ H ₃ Me ₃ FeC ₆ H ₃ Me ₃ ⁺ PF ₆ ⁻	Коричневый	217 (с разл.)	86
	трет-Бу-C ₆ H ₃ Me ₃ FeC ₆ H ₃ Me ₃ ⁺ PF ₆ ⁻	Желто-коричневый	238 (с разл.)	86
	CH ₂ =CHC ₆ H ₃ Me ₃ FeC ₆ H ₃ Me ₃ ⁺ PF ₆ ⁻	То же	195 (с разл.)	86
	C ₅ H ₇ Fe(CO) ₃ ⁺ ClO ₄ ⁻	Желтый	Крист.	76
	C ₅ H ₇ Fe(CO) ₃ ⁺ BF ₄ ⁻	То же	То же	76, 133
	син-1-Me-C ₅ H ₆ Fe(CO) ₃ ⁺ ClO ₄ ⁻	» »	» »	75, 77
	син-1-Me-C ₅ H ₆ Fe(CO) ₃ ⁺ BF ₄ ⁻	» »	195 (с разл.)	77
	син, син-1,5-Me ₂ C ₅ H ₅ Fe(CO) ₃ ⁺ BF ₄ ⁻	» »	220 (с разл.)	76, 133, 134

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

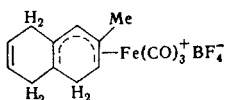
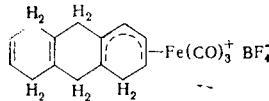
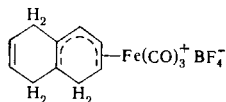
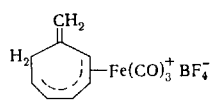
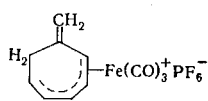
Ме- талл	Соединение	Цвет	Т. пл, °С	Ссылки на литературу
	$C_6H_7Fe(CO)_3^+BF_4^-$	Светло-желтый	193 (с разл.)	63, 85, 132, 135
	$C_6H_7Fe(CO)_3^+PF_6^-$	—	—	108, 118
	$1^{(6)}-MeC_6H_6Fe(CO)_3^+PF_6^-$	—	—	118
	$2^{(6)}-MeC_6H_6Fe(CO)_3^+PF_6^-$	Желтый	Крист.	64, 118
	$2^{(6)}-MeC_6H_6Fe(CO)_3^+BF_4^-$	То же	То же	64
	$2^{(6)}-MeOC_6H_6Fe(CO)_3^+BF_4^-$	» »	202 (с разл.)	64, 132
	$3^{(6)}-MeOC_6H_6Fe(CO)_3^+PF_6^-$	» »	—	64
	$2-Me-5^{(6)}-MePhOFe(CO)_3^+BF_4^-$	—	—	64
	$2-Me-5^{(a)}-MePhOFe(CO)_3^+BF_4^-$	Желтый	124	64
		То же	Крист.	64
		—	То же	64
	$3-HO-1,4^{(6)}-Me_2C_6H_4Fe(CO)_3^+Al_2Cl_7^-$	—	—	120
	$3-HO-2,4^{(6)}-Me_2C_6H_4Fe(CO)_3^+Al_2Cl_7^-$	—	—	120
		—	Крист.	64
	$3-HO-1,2,4-Me_3-1^{(B)}-CD_3C_6H_2Fe(CO)_3^+Al_2Cl_7^-$	—	—	120
	$3-HO-2,4,6-Me_3-1^{(6)}-CD_3C_6H_2Fe(CO)_3^+Al_2Cl_7^-$	—	—	120
	$Me_7C_6Fe(CO)_3^+FeCl_4^-$	Желтый	Крист.	122
	$C_7H_9Fe(CO)_3^+Br^-$	Светло-желтый	Крист.	65
	$C_7H_9Fe(CO)_3^+FeCl_4^-$	Желтый	То же	65
	$C_7H_9Fe(CO)_3^+BF_4^-$	Оранжево-красный	>200 (с разл.)	62, 132, 135
	$C_7H_9Fe(CO)_3^+BPh_4^-$	Светло-желтый	>240 (с разл.)	135
	$C_7H_9Fe(CO)_3^+ClO_4^-$	Светло-оранжевый	Взрывает. 160	135
	$Ph_3CC_7H_8Fe(CO)_3^+BF_4^-$	Светло-желтый	>100 (с разл.)	62
		—	Крист.	129
		—	То же	129

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

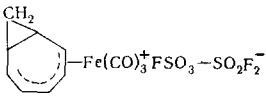
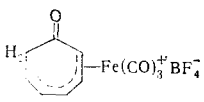
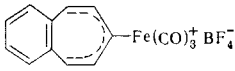
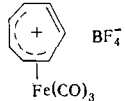
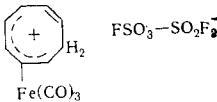
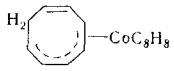
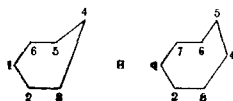
Ме- талл	Соединение	Цвет	Т. пл, °С	Ссылки на литературу
		—	—	112, 117
		—	140 (с разл.)	121
	$4^{(6)}\text{-MeOC}_7\text{H}_8\text{Fe(CO)}_3^+\text{PF}_6^-$	—	Крист.	129
	$3^{(6)}\text{-MeOCOC}_7\text{H}_8\text{Fe(CO)}_3^+\text{BF}_4^-$	—	—	67
	$3^{(6)}\text{-MeCOOCH}_2\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe(CO)}_3^+\text{BF}_4^-$	—	—	67
		Желтый	230 (с разл.)	66
		То же	112 (с разл.)	116
		—	—	117
	$\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe(CO)}_2\text{PPh}_3^+\text{BF}_4^-$	—	—	132
Ru	$(\text{C}_6\text{H}_7)_2\text{Ru}$	Желтый	Крист.	85
	$\text{Ph}(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}$	То же	158	85
	$\text{C}_6\text{H}_7\text{Ru(CO)}_3^+\text{BF}_4^-$	—	—	130
Co	$\text{C}_6\text{H}_7\text{CoC}_4\text{Ph}_4$	Красный	135	73, 74
	$\text{C}_7\text{H}_9\text{CoC}_4\text{Ph}_4$	Темно-красный	188	73, 74
	$4^{(6)}\text{-BuC}_6\text{H}_6\text{CoC}_4\text{Ph}_4$	Оранжево-красный	140	74
	$4^{(6)}\text{-BuC}_6\text{H}_6\text{CoC}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_4$	—	131	74
	$\text{C}_7\text{H}_9\text{CoC}_4\text{Ph}_4$	Темно-красный	188	73, 74
	$4^{(6)}\text{-HOC}_7\text{H}_8\text{CoC}_4\text{Ph}_4$	—	137 (с разл.)	74
	$4^{(6)}\text{-MeOC}_7\text{H}_8\text{CoC}_4\text{Ph}_4$	Оранжево-красный	195 (с разл.)	74
	$4^{(6)}\text{-MeOC}_7\text{H}_8\text{CoC}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_4$	—	178 (с разл.)	74
	$\text{C}_7\text{H}_9\text{CoC}_8\text{H}_{12}$	Красно-коричневый	65 (с разл.)	125, 126
	$\text{C}_7\text{H}_9\text{Co(CO)}_2$	Темно-красный	0—5	125
		Черный	95 (с разл.)	127

ТАБЛИЦА 2 (окончание)

Ме-талл	Соединение	Цвет	Т. пл, °С	Ссылки на литературу
	$C_6H_7CoC_5H_5^+I^-$	Красный	110 (с разл.)	109, 111, 131
	$C_6H_7CoC_5H_5^+PF_6^-$	То же	180 (с разл.)	109, 111, 131
	<i>эндо-4⁶</i> - $MeC_6H_6CoC_5H_5^+PF_6^-$	—	160 (с разл.)	110
	<i>эндо-4⁶</i> - $PhC_6H_5CoC_5H_5^+PF_6^-$	—	125 (с разл.)	110
	<i>4,4⁶</i> - $Me_2C_6H_5CoC_5H_5^+PF_6^-$	—	167 (с разл.)	110
	<i>4,4⁶</i> - $Ph_2C_6H_5CoC_5H_5^+PF_6^-$	Оранжевый	264 (с разл.)	110
Rh	$C_7H_9RhC_5Me_5^+Cl^-$	Желтый	189 (с разл.)	124
	$C_7H_9RhC_5Me_5^+PF_6^-$	То же	>260 (с разл.)	124
	$C_8H_{11}RhC_5H_5^+PF_6^-$	» »	—	119
Ir	$C_7H_9IrC_5Me_5^+PF_6^-$	—	—	124

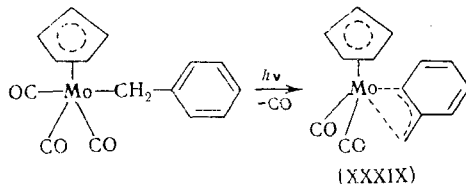
а) Положения заместителей в исходном углеводороде.

б) Нумерация как в



в) Смесь изомеров.

В продуктах длительного облучения УФ-светом σ -бензильного производного циклопентадиенилмолибдентрикарбонила Кинг и Фронзалья обнаружили небольшое количество вещества, имеющего на одну карбонильную группу меньше, чем исходное ¹⁴⁰:



Для него была предложена структура (XXXIX), которую впоследствии подтвердили данные рентгеноструктурного исследования. По той же схеме получено несколько замещенных в лиганде комплексов с молибденом и вольфрамом ^{141, 142}, а также π -тиенильных производных молибдена и железа ¹⁴³:

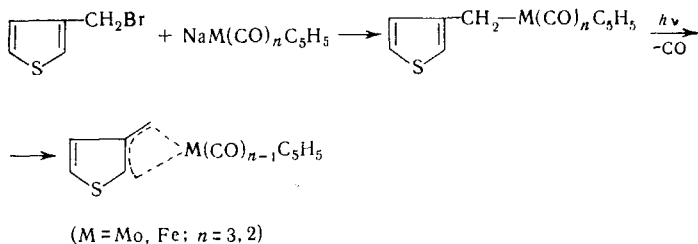
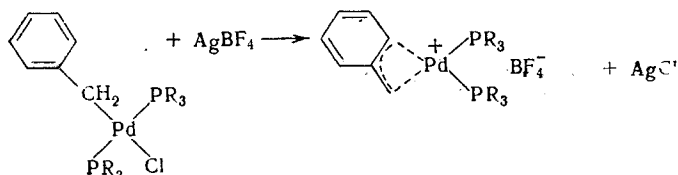


ТАБЛИЦА 3

Сводка комплексов π -бензильного типа

Металл	Соединение	Цвет	Т. пл., °C	Ссылки на литературу
Mo	$\text{PhCH}_2\text{Mo}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_5$	Темно-красный	85	140
	$4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Mo}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_5$	Красно-оранжевый	100	141, 142
	$3,5\text{-(i-C}_3\text{H}_7)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Mo}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_5$	Темно-красный	71	142
	$\beta\text{-C}_4\text{H}_9\text{SCH}_2\text{Mo}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_5$	Красно-оранжевый	127	143
	$\alpha\text{-C}_4\text{H}_9\text{SCH}_2\text{Mo}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_5$	То же	103	143
W	$4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{W}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_5$	Оранжевый	127	142
Fe	$\beta\text{-C}_4\text{H}_9\text{SCH}_2\text{Fe}(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_5$	Красный	Крист.	143
Pd	$\text{PhCH}_2\text{Pd}(\text{PET}_3)_2^+\text{BF}_4^-$	Светло-желтый	То же	144
	$2\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CHPd}(\text{PET}_3)_2^+\text{BF}_4^-$	Желто-оранжевый	» »	144

Комплексные катионы, где π -бензильный лиганд связан с палладием, получаются аналогичным путем ¹⁴⁴:



Таким образом, во всех этих превращениях олефиновое звено бензольного кольца занимает координационное место уходящего лиганда. Описанные соединения этого типа достаточно стабильны, на что указывают термические константы (см. табл. 3), а также условия их получения. В растворах эти комплексы мало стабильны.

π -Бензильные комплексы легче получаются с молибденом и вольфрамом и хуже с железом. Выходы XXXIX и его аналогов достигают 25%, а фотохимическая реакция $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_2\text{Ph}$ ¹⁴⁵ протекает с отщеплением бензильного радикала (а не CO) и димеризацией остатка. Выходы тиенильных производных молибдена составляют 30—50%, железа — около 2% и плохо воспроизводятся.

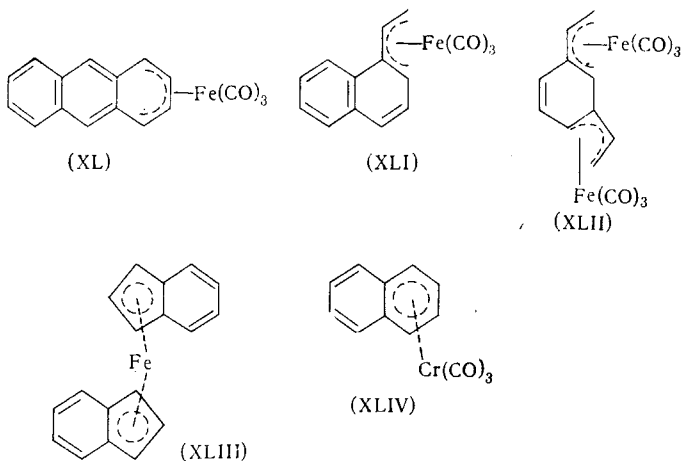
Следует отметить, однако, что в масс-спектре $\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_5$ наблюдается фрагмент, соответствующий π -бензильному производному ¹⁴⁶.

Участие бензильной группы в комплексообразовании в форме бидентатного лиганда представляет значительный интерес. При такой координации можно ожидать нарушения обычного состояния молекулы вследствие нарушения делокализации и появления неравноценности у олефиновых звеньев кольца. Поэтому вероятно, что координация отдельных участков ароматической молекулы должна определяться донорно-акцепторными свойствами таких фрагментов и металлосодержащей группировки комплекса. В настоящее время выясняется сама возможность взаимодействий этого типа и начаты первые структурные исследования.

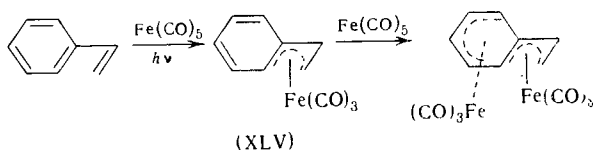
Описаны комплексы конденсированных ароматических углеводородов, у которых только часть исходной молекулы непосредственно свя-

зана с металлом. Они представлены структурами (XL)¹⁴⁷, (XLI)¹⁴⁷, (XLII)¹⁴⁸, (XLIII)¹⁴⁹, (XLIV)^{150, 151}, а также аценафтиленхромтрикарбонил, аценафтилен-бис-(железотрикарбонил)¹⁵² и другими, здесь не перечисленными (схема 10).

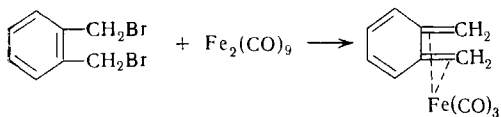
Схема 10



После выявления структуры π -бензильных производных, подтвердившего нарушение ароматического характера этого лиганда, интерес к подобным соединениям возродился. Были найдены новые примеры фрагментной координации, протекающей иногда с серьезной перестройкой всей системы. В частности, было показано, что в жестких условиях даже стирол может быть расчленен (формально) на два бутадиеновых звена, каждое из которых связывается с железотрикарбонильной группой¹⁵³⁻¹⁵⁵.



Если ароматическая молекула имеет заместители, способные взаимодействовать с металлом, то перестройка лиганда может приобрести более глубокий характер, как это было показано выше на примерах реакций β -(бромметил)нафталина или бромированного ксилола с карбонилем железа¹⁵⁶:



Таким образом, ароматическая молекула, несомненно, может давать π -комплексы не только с участием всей системы делокализованных π -электронов, но и части этой системы.

Если π -системы фрагментов при этом становятся вполне независимыми, то должна произойти существенная потеря энергии делокализации. Подсчет показывает, что, например, при образовании XXXIX и XLV такая потеря будет больше 1,4 β , при образовании XLI составит 1,23 β , а при образовании XLII — 1,91 β . Тем не менее, в отдельных случаях

комплексы получаются в сравнительно мягких условиях. Это может означать, что состояние ароматической молекулы изменяется не так сильно, либо оно изменяется значительно, но образование новых связей компенсирует эту потерю.

Спектральные и рентгеноструктурные исследования комплексов бензильного типа ^{141, 157}, а также некоторых, названных выше, производ-

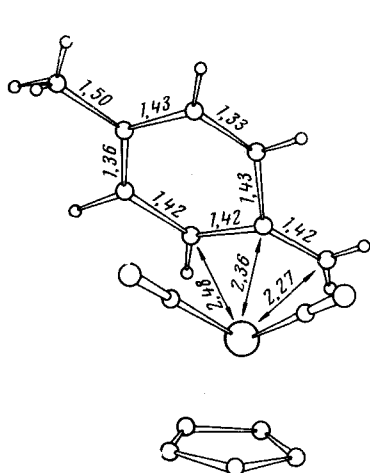


Рис. 8

Рис. 8. Структура π -(4-изопропилбензил)циклопентадиенилмолибдендикарбонила ¹⁴¹

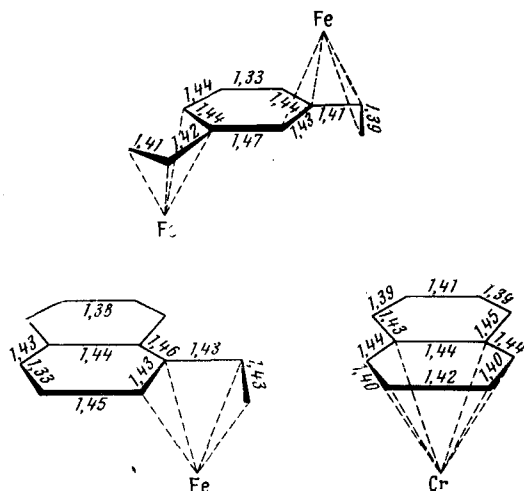


Рис. 9

Рис. 9. Некоторые параметры структур m -дивинилбензол — $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, винилнафталин — $\text{Fe}(\text{CO})_3$ и нафталин — $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ¹⁵⁸

ных ¹⁵⁸ показывают, что фрагментная координация может вызвать некоторую локализацию π -электронов в остающейся свободной части кольца. На рис. 8 и 9 приведены интересные для нас параметры. Наиболее короткие связи равны 1,33—1,36 Å, т. е. являются типично олефиновыми.

Сравнение данных для железо- и хромтрикарбонильных производных (рис. 9), показывает, что первая из этих группировок обеспечивает более существенную локализацию связей.

Исследование констант ближнего и дальнего спин-спинового взаимодействия ЯМР ¹H для рассматриваемых комплексов ^{159, 160} также свидетельствует о различной степени локализации π -электронной системы под влиянием $\text{Fe}(\text{CO})_3$ и $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -групп.

Расстояния C—C в координированных фрагментах типичны для каждого данного класса производных. Следует отметить, что атом металла в π -бензильном комплексе располагается несколько асимметрично по отношению к аллильной группе и ближе к атому, находящемуся вне цикла.

В настоящее время нельзя сказать определенно, оказывает ли влияние на химическое поведение этих систем найденное альтернирование связей. Попытка ввести бутадиеновую часть π -бензильного лиганда в реакцию Дильса — Альдера ¹⁴² не дала ясного результата. Вопрос этот, заслуживает дальнейшего изучения. Он является чрезвычайно важным как с точки зрения химии ароматических соединений, так и с точки зрения роли металла.

Спектры ЯМР π -бензильных комплексов молибдена и вольфрама зависят от температуры, что указывает на нежесткий характер молекул^{140, 142}. При низких температурах ($< -30^\circ$) спектр сопоставим с предложенной структурой. Однако при повышении температуры он упрощается в результате усреднения трех пар протонов: двух протонов метиленовой группы и o, o' - и m, m' -протонов кольца. Полагают¹⁴², что приводящий к этому эффекту внутримолекулярный динамический процесс включает образование σ -формы. В таком промежуточном соединении возможны достаточно быстрые вращения вокруг связей $\text{CH}_2\text{—Mo}$ и $\text{CH}_2\text{—C}$, что и может вызвать наблюдаемое усреднение. Процесс не зависит от характера растворителя, т. е. понижение координационного числа при переходе в σ -форму не компенсируется взаимодействием с растворителем. Однако этот переход восстанавливает резонансную стабилизацию, поэтому σ -состояние энергетически вполне вероятно.

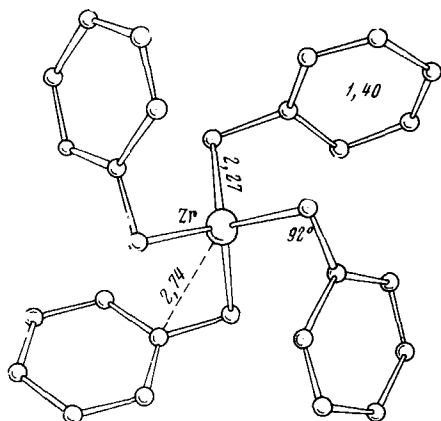


Рис. 10. Структура тетрабензилциркония¹⁶⁶

Таким образом, хорошо известная для аллильных производных металлов склонность к переходу в динамическое состояние свойственна и комплексам π -бензильного типа.

π -Тиенильные комплексы не проявляют свойств нежестких систем, но существование у них поворотных изомеров не исключается¹⁴³.

После открытия π -бензильных комплексов возникла необходимость дополнительно исследовать характер связи у ряда других бензильных производных металлов. Поводом к этому послужила значительно большая устойчивость их сравнительно с алкильными и арильными производными. Например, получены Bz_4V ¹⁶¹, Bz_4Ti ^{162–164} и Bz_4Zr ^{165, 166}. Два последних соединения стабильны, изучены рентгеноструктурным методом. Хотя π -бензильная форма в данном случае не подтвердилась, структура имеет особенности, на которые следует обратить внимание (рис. 10). В том и в другом случае молекула представляет собой искаженный тетраэдр. Все семь атомов в пределах бензильных групп копланарны и их плоскость почти перпендикулярна направлению связей M—CH_2 . Все углы $\text{M—CH}_2\text{—C}$ существенно меньше тетраэдрических, а расстояния от металла до первого углеродного атома кольца (2,74 Å) меньше ожидаемого для истинной σ -структуры.

По-видимому, возможно взаимодействие электронной системы этого атома с пустыми орбиталями металла. По данным ЯМР, это взаимодействие сохраняется и в растворе¹⁶⁴.

Большой интерес представляют также чрезвычайно устойчивые трифенилметильные производные никеля $[\text{Ph}_3\text{C}]_2\text{Ni}$ ¹⁶⁷ и Ph_3CNiCl ¹⁶⁸, структурные исследования которых не проводились.

В заключение этого раздела следует обратить внимание на удивительный комплекс лития, в состав которого входят бензильный лиганд и две молекулы амина: $\text{BzLi}_2[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]$. Как оказалось¹⁶⁹ этот комплекс построен аналогично π -комплексу молибдена, т. е. он содержит π -связанный лиганд. Известно, что для непереходных металлов π -комплексы не характерны; тем более не характерны π -комплексы с участием отдельных фрагментов ароматической системы.

Главная цель этого обзора — привлечь внимание химиков разных профилей, включая теоретиков, к тем новым возможностям и новым задачам, которые открываются в органической химии переходных металлов. Решение поднятых вопросов невозможно без объединения многих усилий. Автор сочтет свою задачу решенной, если интерес к затронутым проблемам возникнет и сохранится.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.*, **18**, 265 (1950).
2. Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, «Мир», М., 1965, стр. 50, 61.
3. D. P. Chong, J. W. Linnett, *Mol. Phys.*, **8**, 541 (1962).
4. H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1520 (1961).
5. A. D. McLachlan, *Mol. Phys.*, **5**, 51 (1962).
6. Y. Gondo, A. H. Maki, *J. Chem. Phys.*, **50**, 3638 (1969).
7. A. Gold, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4961 (1969).
8. R. J. Crowford, D. M. Cameron, Там же, **88**, 2589 (1966).
9. J. P. Schirmann, F. Weiss, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 5163.
10. J. K. Crandall, D. R. Paulson, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4302 (1966).
11. R. G. Doerr, P. S. Skell, Там же, **89**, 3062 (1967).
12. P. S. Skell, R. G. Doerr, Там же, **89**, 4688 (1967).
13. J. A. Berson, R. J. Bushby, J. M. McBride, M. Tremelling, Там же, **93**, 1544 (1971).
14. F. Weiss, *Angew. Chem.*, **81**, 191 (1969).
15. F. Weiss, *Quart. Rev.*, **24**, 278 (1970).
16. M. J. S. Dewar, S. D. Worley, *J. Chem. Phys.*, **51**, 1672 (1969).
17. M. R. Churchill, K. Gold, *Chem. Commun.*, **1968**, 693.
18. M. R. Churchill, K. Gold, *Inorg. Chem.*, **8**, 401 (1969).
19. A. Almenningen, A. Haaland, K. Wahl, *Chem. Commun.*, **1968**, 1027.
20. A. Almenningen, A. Haaland, K. Wahl, *Acta chem. Scand.*, **23**, 1145 (1969).
21. W. T. Borden, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 259.
22. M. J. S. Dewar, J. S. Wasson, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3081 (1971).
23. P. Dowd, Там же, **88**, 2587 (1966).
24. P. Dowd, K. Sachdev, Там же, **89**, 715 (1967).
25. P. Dowd, A. Gold, K. Sachdev, Там же, **90**, 2715 (1968).
26. A. N. Nesmeyanov, I. S. Astakhova, G. P. Zolnikova, I. I. Kritskaya, Yu. T. Struchkov, *Chem. Commun.*, **1970**, 85.
27. И. С. Астахова, Ю. Т. Стручков, Ж. структ. химии, **11**, 473 (1970).
28. R. Noyori, T. Nishimura, H. Takaya, *Chem. Commun.*, **1969**, 89.
29. G. F. Emerson, K. Erlich, W. P. Giering, P. C. Lauterbur, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3172 (1966).
30. J. S. Ward, R. Pettit, *Chem. Commun.*, **1970**, 1419.
31. K. Erlich, G. F. Emerson, Там же, **1969**, 59.
32. А. Н. Несмеянов, И. И. Крицкая, Г. П. Зольникова, Ю. А. Устынюк, Г. М. Бабахина, А. М. Вайнберг, ДАН, **182**, 1091 (1968).
33. I. I. Kritskaya, G. P. Zolnikova, I. F. Leshcheva, Yu. A. Ustinyuk, A. N. Nesmeyanov, *J. Organomet. Chem.*, **30**, 103 (1971).
34. R. Noyori, H. Takaya, *Chem. Commun.*, **1969**, 525.
35. J. Lukas, P. A. Kramer, *J. Organomet. Chem.*, **31**, 111 (1971).
36. A. C. Day, J. T. Powell, *Chem. Commun.*, **1968**, 1241.
37. P. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1066 (1970).
38. A. Streitwieser, *Supplemental Tables of Molecular Orbital Calculations*, Pergamon Press, 1965, v. 1, стр. 7.
39. J. J. Gajewski, Ch. N. Shin, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4532 (1967).
40. W. E. Doering, W. R. Dolbier, Там же, **89**, 4534 (1967).
41. E. A. Chandross, Там же, **86**, 1263 (1964).
42. N. L. Bauld, G. R. Stevenson, Там же, **91**, 3675 (1969).
43. A. Nakamura, P. J. Kim, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.*, **3**, 7 (1965).
44. A. Nakamura, N. Hagihara, Там же, **3**, 480 (1965).
45. A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 543 (1966).
46. R. Ben-Shoshan, R. Pettit, *Chem. Commun.*, **1968**, 247.
47. S. Otsuka, A. Nakamura, K. Tani, *J. Chem. Soc.*, **1971A**, 154.
48. S. Otsuka, A. Nakamura, K. Tani, Там же, **1968A**, 2248.
49. M. S. Lupin, B. L. Shaw, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 883.
50. R. G. Schultz, Там же, **1964**, 301.

51. R. G. Schultz, *Angew. Chem.*, **76**, 760 (1964).
52. R. G. Schultz, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 2809.
53. M. S. Lupin, J. Powell, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, **1966A**, 1687.
54. W. Keim, *Angew. Chem.*, **80**, 968 (1968).
55. R. P. Hughes, J. Powell, *J. Organomet. Chem.*, **20**, P17 (1969).
56. R. A. Bauer, E. O. Fischer, C. G. Kreiter, *Там же*, **24**, 737 (1970).
57. D. J. Ehntholt, R. C. Kerber, *Chem. Commun.*, **1970**, 1451.
58. N. C. Deno, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1871 (1964).
59. R. B. Bates, D. W. Gosselink, J. A. Kaczynski, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 205.
60. A. Brickstock, J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 901 (1954).
61. R. B. Bates, S. Brenner, W. H. Deines, D. A. McCombs, D. E. Potter, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6345 (1970).
62. H. J. Dauben, D. J. Bertelli, *Там же*, **83**, 497 (1961).
63. E. O. Fischer, R. D. Fischer, *Angew. Chem.*, **72**, 919 (1960).
64. A. J. Birch, P. E. Cross, J. Lewis, D. A. White, S. B. Wild, *J. Chem. Soc.*, **1968A**, 332.
65. R. Burton, L. Pratt, G. Wilkinson, *Там же*, **1961**, 594.
66. D. J. Bertelli, J. M. Viebrock, *Inorg. Chem.*, **7**, 1240 (1968).
67. J. Lewis, A. W. Parkins, *Chem. Commun.*, **1968**, 1194.
68. I. U. Khand, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc.*, **1968C**, 2257.
69. I. U. Khand, P. L. Pauson, W. E. Watts, *Там же*, **1969C**, 116.
70. I. U. Khand, P. L. Pauson, W. E. Watts, *Там же*, **1968C**, 2261.
71. I. U. Khand, P. L. Pauson, W. E. Watts, *Там же*, **1969C**, 2024.
72. А. Н. Несмеянов, Л. И. Денисович, С. П. Губин, Н. А. Волькенау, Е. Н. Сироткина, И. Н. Болесова, *J. Organomet. Chem.*, **20**, 169 (1969).
73. A. Efraty, P. M. Maitlis, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 4025.
74. A. Efraty, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3744 (1967).
75. J. E. Mahler, R. Pettit, *Там же*, **84**, 1511 (1962).
76. J. E. Mahler, R. Pettit, *Там же*, **85**, 3955 (1963).
77. J. E. Mahler, D. H. Gibson, R. Pettit, *Там же*, **85**, 3959 (1963).
78. C. P. Lillya, R. A. Sahatjian, *J. Organomet. Chem.*, **25**, C67 (1970).
79. T. S. Sorensen, C. R. Jablonski, *Там же*, **25**, C62 (1970).
80. C. P. Lillya, R. A. Sahatjian, *Там же*, **32**, 371 (1971).
81. N. A. Clinton, C. P. Lillya, *Chem. Commun.*, **1968**, 579.
82. N. A. Clinton, C. P. Lillya, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3065 (1970).
83. P. H. Bird, M. R. Churchill, *Chem. Commun.*, **1967**, 777.
84. M. R. Churchill, F. R. Scholer, *Inorg. Chem.*, **8**, 1950 (1969).
85. D. Jones, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4458.
86. J. F. Helling, D. M. Braitsch, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7207, 7209 (1970).
87. E. O. Fischer, M. W. Schmidt, *Chem. Ber.*, **100**, 3782 (1967).
88. M. I. Foreman, F. Haque, *J. Chem. Soc.*, **1971B**, 418.
89. P. H. Bird, M. R. Churchill, *Chem. Commun.*, **1968**, 145.
90. M. R. Churchill, P. H. Bird, *Inorg. Chem.*, **7**, 1793 (1968).
91. M. R. Churchill, P. H. Bird, *Chem. Commun.*, **1967**, 746.
92. J. S. McKechnie, I. C. Paul, *Там же*, **1967**, 747.
93. M. R. Churchill, P. H. Bird, *Inorg. Chem.*, **7**, 1545 (1968).
94. P. F. Lindley, O. S. Mills, *J. Chem. Soc.*, **1969A**, 1286.
95. G. Winkhaus, L. Pratt, G. Wilkinson, *Там же*, **1961**, 3807.
96. U. Giannini, E. Pellino, M. P. Lachi, *J. Organomet. Chem.*, **12**, 551 (1968).
97. R. Rienäcker, H. Yoshiura, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **8**, 677 (1969).
98. C. Kruger, *Там же*, **8**, 676 (1969).
99. D. Jones, G. Wilkinson, *Chem. a. Ind.*, **1961**, 1408.
100. G. Winkhaus, H. Singer, *Naturforsch.*, **18B**, 418 (1963).
101. F. Colderazzo, *Inorg. Chem.*, **5**, 429 (1966).
102. E. O. Fischer, M. W. Schmidt, *Chem. Ber.*, **99**, 2206 (1966).
103. E. O. Fischer, M. W. Schmidt, *Там же*, **102**, 1954 (1969).
104. D. Jones, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2479.
105. P. J. C. Walker, R. J. Mawby, *Inorg. Chem.*, **10**, 404 (1971).
106. F. Haque, J. Miller, P. L. Pauson, J. B. P. Tripathi, *J. Chem. Soc.*, **1971C**, 743.
107. Ам. пат. 3042693 (1962); C. A., **59**, 11558d, (1963).
108. A. J. Birch, M. Haas, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 3705.
109. G. E. Herberich, J. Schwarzer, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **8**, 143 (1969).
110. G. E. Herberich, G. Greiss, H. F. Heil, *J. Organomet. Chem.*, **22**, 723 (1970).
111. G. E. Herberich, J. Schwarzer, *Chem. Ber.*, **103**, 2016 (1970).
112. J. Lukas, P. W. N. M. Van Leeuwen, H. C. Volger, P. Kramer, *Chem. Commun.*, **1970**, 799.
113. P. J. Van Vuuren, R. J. Fletterick, J. Meinwald, R. E. Hughes, *Там же*, **1970**, 883.

114. P. J. Van Vuuren, R. J. Fletterick, J. Meinwald, R. E. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4394 (1971).
115. A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4821.
116. J. E. Mahler, D. A. K. Jones, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3589 (1964).
117. M. Brookhart, E. R. Davis, Там же, **92**, 7622 (1970).
118. A. J. Birch, M. A. Haas, *J. Chem. Soc.*, **1971C**, 2465.
119. J. Evans, B. F. G. Jonson, J. Lewis, *Chem. Commun.*, **1971**, 1252.
120. В. Г. Шубин, Р. Н. Березина, Б. Г. Дерендяев, В. А. Коптюг, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 2747.
121. A. Eisenstadt, S. Winstein, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 613.
122. V. A. Koptug, R. N. Berezina, V. G. Shubin, Там же, **1968**, 673.
123. S. Winstein, H. D. Kaesz, C. G. Kreiter, E. C. Friedlich, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3267 (1965).
124. K. Moseley, J. W. Kang, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc.*, **1970A**, 2875.
125. S. Otsuka, T. Taketomi, Там же, **1971A**, 579.
126. S. Otsuka, T. Taketomi, Там же, **1971A**, 583.
127. A. Greco, M. Green, F. G. A. Stone, Там же, **1971A**, 285.
128. H. O. Van Oven, H. J. De Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.*, **31**, 71 (1971).
129. B. F. G. Johnson, J. Lewis, G. L. P. Randall, *Chem. Commun.*, **1969**, 1273.
130. R. J. H. Cowles, B. R. G. Johnson, P. L. Josty, J. Lewis, Там же, **1969**, 392.
131. G. E. Herberich, R. Michelbrink, *Chem. Ber.*, **103**, 3615 (1970).
132. L. A. Kane-Maguire, *J. Chem. Soc.*, **1971A**, 1602.
133. G. Maglio, A. Musco, R. Palumbo, A. Sirigu, *Chem. Commun.*, **1971**, 100.
134. G. Maglio, A. Musco, R. Palumbo, *J. Organomet. Chem.*, **32**, 127 (1971).
135. M. A. Hashmi, J. D. Munro, P. L. Pauson, J. M. Williamson, *J. Chem. Soc.*, **1967A**, 240.
136. R. B. King, M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, **4**, 475 (1965).
137. R. Burton, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4290.
138. G. Winkhaus, *Ztschr. anorg. Chem.*, **319**, 404 (1963).
139. M. L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 989.
140. R. B. King, A. Fronzaglia, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 709 (1966).
141. F. A. Cotton, M. D. LaPrade, Там же, **90**, 5418 (1968).
142. F. A. Cotton, T. J. Marks, Там же, **91**, 1339 (1969).
143. R. B. King, R. N. Kapoor, *Inorg. Chem.*, **8**, 2535 (1969).
144. R. R. Stevens, G. D. Shier, *J. Organomet. Chem.*, **21**, 495 (1970).
145. А. Н. Несмеянов, Т. Б. Ченская, Г. М. Бабахина, И. И. Крицкая, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 1187.
146. M. I. Bruce, *J. Organomet. Chem.*, **21**, 415 (1970).
147. T. A. Manuel, *Inorg. Chem.*, **3**, 1794 (1964).
148. T. A. Manuel, S. L. Stafford, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3597 (1961).
149. R. B. King, M. B. Bisnette, *Angew. Chem.*, **75**, 642 (1963).
150. E. O. Fischer, K. Ofele, H. Essler, W. Fröhlich, J. P. Mortensen, W. Semmlinger, *Chem. Ber.*, **91**, 2763 (1958).
151. E. O. Fischer, N. Kribitzsch, R. D. Fischer, Там же, **92**, 3214 (1959).
152. R. B. King, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4557 (1960).
153. R. Victor, R. Ben-Shoshan, S. Sorel, *Chem. Commun.*, **1970**, 1680.
154. R. Victor, R. Ben-Shoshan, S. Sorel, *Tetrahedron Letters*, **1970**, 4257.
155. R. Victor, R. Ben-Shoshan, S. Sorel, *Chem. Commun.*, **1971**, 1241.
156. W. R. Roth, J. D. Meier, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 2053.
157. A. W. P. Parkins, E. O. Fischer, G. Huttner, D. Regler, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **9**, 633 (1970).
158. R. Davis, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 716 (1970).
159. H. Günther, R. Venzl, H. Klose, *Chem. Commun.*, **1970**, 605.
160. H. Günther, R. Venzl, W. Grimme, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3808 (1969).
161. S. D. Ibekwe, J. Myatt, *J. Organomet. Chem.*, **31**, C65 (1971).
162. U. Giannini, U. Zucchini, *Chem. Commun.*, **1968**, 940.
163. A. Jacot-Guillarmod, R. Tabacchi, J. Porret, *Helv. chim. acta*, **53**, 1491 (1970).
164. I. W. Bassi, G. Allegra, R. Scordamaglia, G. Chioccola, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3787 (1971).
165. U. Zucchini, U. Giannini, E. Albizzati, R. D. Angelo, *Chem. Commun.*, **1969**, 1174.
166. G. R. Davies, J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, A. J. P. Pioli, Там же, **1971**, 677.
167. G. Wilke, H. Schott, *Angew. Chem.*, **78**, 592 (1966).
168. T. Arakawa, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **70**, 1738 (1967).
169. S. P. Patterman, I. L. Karle, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1151 (1970).