

УДК 535.34.083.2;543.42;541.63;547.1.13

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР  
ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СТЕРЕОХИМИЧЕСКОЙ НЕЖЕСТКОСТИ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**  
(внутреннее вращение и металлотропия)

**Л. А. Федоров**

Дана классификация типов стереохимической нежесткости органических производных переходных металлов, широко изучаемой в последние годы методом ЯМР. Более подробно рассмотрены два типа превращений — внутреннее вращение в комплексах переходных металлов и внутримолекулярные перемещения металлсодержащих групп (металлотропия). При обсуждении наиболее характерных структурных ситуаций, встречающихся в  $\pi$ -комплексах переходных металлов, помимо динамических превращений, уже обнаруженных с использованием метода ЯМР, отмечены примеры соединений, для которых такие процессы еще не наблюдались, но в принципе могут быть найдены.

Библиография — 256 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I.	Введение . . . . .	1481
1.	Типы внутримолекулярных переходов . . . . .	1482
2.	Эквивалентность ядер в статической молекуле . . . . .	1483
3.	Динамическая эквивалентность ядер. Методика «динамического ЯМР» (ДЯМР) . . . . .	1484
II.	Внутреннее вращение в комплексах переходных металлов . . . . .	1486
1.	Вращение вокруг $\pi$ -связей M—L . . . . .	1486
2.	Вращение вокруг кратных $\pi$ -связей . . . . .	1493
III.	Внутримолекулярные перемещения металлсодержащих групп (металлотропия) . . . . .	1495
1.	$\sigma$ - $\sigma$ -Переходы . . . . .	1495
2.	$\sigma$ - $\pi$ -Переходы . . . . .	1498
3.	$\pi$ - $\pi$ -Переходы . . . . .	1500

**I. ВВЕДЕНИЕ**

При рассмотрении многих металлоорганических соединений возникает необходимость учета двух аспектов — статического и динамического. Под динамическим аспектом при этом подразумевается учет возможности активации таких перестроек молекулы, которые нельзя классифицировать как колебания. Если для органической химии эта задача была поставлена и решалась в течение нескольких последних десятилетий, то для металлоорганической и неорганической химии она стала актуальной лишь в последние годы.

Известно множество типов динамических процессов, которые могут быть исследованы методом ЯМР. Одни из них имеют межмолекулярный характер, и метод ЯМР широко используется для их изучения (см., например, обзоры, касающиеся межмолекулярной динамики\* в металло-

\* Под словом «динамика» в кругу обсуждаемых работ понимают любые процессы, либо ведущие к изменению относительного равновесного расположения атомов рассматриваемой молекулы, либо сопровождающиеся таким изменением.

органических производных<sup>1-6</sup>). Другие типы превращений внутримолекулярны и являются как бы проявлением «стереохимической нежесткости» соединений (термин предложен Муттертисом<sup>7</sup>). При этом в ряде металлоорганических соединений переходы осуществляются между неравноценными состояниями системы (невырожденные превращения). В других соединениях внутримолекулярные превращения вырождены, так что конечное состояние системы не отличимо от исходного. Приложения спектроскопии ЯМР к подобным системам особенно плодотворны, поскольку сам факт превращения, а также его механизм не всегда могут быть обнаружены и изучены другими методами.

### 1. Типы внутримолекулярных переходов

В органических производных переходных металлов метод ЯМР использован при изучении внутримолекулярных превращений многих типов. Можно, однако, выделить некоторые особенно характерные и достаточно часто встречающиеся процессы — внутреннее вращение, таутомерные переходы, аллогонические перегруппировки (псевдовращение), перестройки металлоорганических циклов и т. д. Следует, однако, подчеркнуть, что в реальных условиях ЯМР-эксперимента из-за влияния растворителя и т. п. факторов «чисто» внутримолекулярные превращения практически невозможны. В связи с этим необходимо определить, какие процессы могут быть отнесены к внутримолекулярным. Условимся называть внутримолекулярными такие превращения, которые не сопровождаются распадом исследуемого соединения на две или более кинетически независимых частицы или вхождением этого соединения в другие кинетически независимые частицы (устойчивые сольваты, комплексы).

При внутреннем вращении взаимное изменение ориентации одного фрагмента соединения относительно другого реализуется посредством поворота вокруг оси, совпадающей с направлением одной из химических связей. В отличие от традиционных органических соединений в комплексах переходных металлов внутреннее вращение может реализовываться не только вокруг локализованной ( $\sigma$ -или координационной) связи, но и вокруг делокализованных,  $\pi$ -связей, в том числе вокруг связей с кратностью больше единицы.

Из таутомерных превращений металлоорганических соединений переходных металлов принципиально новыми и потому особенно интересными представляются такие, в процессе которых происходят внутримолекулярные перемещения металлсодержащих групп (металлотропные переходы). Металлотропные переходы реализуются при всяком изменении взаимного расположения двух фрагментов рассматриваемого соединения — металла (или металлсодержащей группы) и остальной части молекулы, — сопровождающемся перераспределением системы ее связей. Впервые металлотропия была изучена Несмеяновым и Кравцовым на примере внутримолекулярной миграции непереходного металла между  $\sigma$ -связями соединения<sup>8</sup>. В последние годы были также найдены примеры различных перемещений металлсодержащих групп на  $\pi$ -комплексах переходных металлов. Богатство и разнообразие структурных возможностей, характерное для комплексов переходных металлов, имеет своим следствием многообразие типов металлотропных переходов.

Аллогонические перегруппировки (псевдовращение) охватывают совокупность процессов, протекающих в координационных многогранниках (в том числе плоских квадратных комплексах и комплексах, содержащих, помимо прочего, различного рода  $\pi$ -связи). Они включают такие перестройки скелета координационных соединений, при которых в каче-

стве промежуточного состояния (псевдовращение, термин предложен в<sup>9</sup>) или интермедиата (аллогонические перегруппировки, термин предложен в<sup>10</sup>) образуется многогранник, отличный от исходного.

Стереохимическая нежесткость металлоорганических циклов, содержащих металл в основном скелете цикла, может включать как аспекты динамики, которые исследуются на примере обычных органических циклов, так и ряд специфических для металлоорганических соединений вопросов, таких как возможность промежуточного размыкания цикла и т. п.

История рассматриваемой проблемы сравнительно коротка. В течение «подготовительного» десятилетия 1956—1966 гг. усилиями различных авторов<sup>7-27</sup> обнаружено и исследовано несколько типов внутримолекулярных превращений в металлоорганических соединениях, а также в ряде иных соединений, которые могут быть рассмотрены как модельные для металлоорганических структур. Таким образом, выявлены основные контуры проблемы и сформулированы некоторые гипотезы о механизмах перестроек молекул. С 1967 г. начался период «штурма и натиска», характеризующийся лавинообразным поступлением новой информации. К настоящему времени пока не видно тенденции к выходу этого процесса на плато.

Таким образом, несмотря на достаточную молодость проблемы, литература о стереохимической нежесткости металлоорганических соединений столь велика, что ее уже довольно трудно рассмотреть в рамках небольшого обзора (обзор Коттона опубликован в 1968 г.<sup>28</sup>, а Фризе и соавторов — в 1969 г.<sup>5</sup>). Настоящий обзор ограничен поэтому обсуждением лишь первых двух типов внутримолекулярной динамики — внутреннего вращения и таутомерии. Нельзя, однако, не учитывать, сколь формальна может быть всякая, в том числе предлагаемая, классификация типов рассматриваемых процессов и сколь трудно поэтому в ряде случаев решить, какой именно тип превращения протекает в рассматриваемой молекулярной системе.

## 2. Эквивалентность ядер в статической молекуле

По предложению Абрагама<sup>29</sup> сравниваемые ядра называются изохронными, если они имеют одинаковое экранирование, и анизохронными, если их экранирование различается. Изохронность ядер может быть закономерной и случайной. Изохронные ядра равнозначны лишь при условии, что их равнозначность определяется соображениями симметрии (в статике или в динамике). В противном случае они неэквивалентны даже если спектроскопический эксперимент свидетельствует о совпадении их экранирования (случайная изохронность).

В зависимости от взаимного расположения в молекуле любые сравниваемые группы, под которыми мы в дальнейшем будем понимать сравниваемые ядра или группы ядер в каком-то фрагменте, могут быть химически эквивалентными, энантиотопными или диастереотопными. Химически эквивалентны такие группы, которые связаны простой осью вращения  $C_n$  ( $1 < n < \infty$ )<sup>30</sup>. Группы, определяемые как химически эквивалентные и потому изохронные «с точки зрения» ЯМР-спектроскопии, с позиций химических представлений действительно равнозначны, то есть не могут различным образом участвовать ни в какой химической реакции<sup>31</sup> и не могут стать спектроскопически различимыми в хиральной среде. К энантиотопным относятся группы, обладающие энантиомерным окружением и, следовательно, связанные зеркально-поворотной осью  $S_n$  (поворот вокруг оси  $C_n$  с последующим отражением в плоскости симмет-

рии,  $1 \leq n < \infty$ )<sup>32</sup>. Энантиотопные группы в ахиральных (оптически не активных) растворителях изохронны, а в хиральных средах они могут стать анизохронными. Наконец, диастереотопные группы не могут быть взаимозаменены ни при какой операции симметрии и, таким образом, являются геометрически неэквивалентными<sup>32</sup>. Вследствие этого диастереотопные группы в принципе должны быть анизохронными в любом растворителе. Хотя диастереотопия (геометрическая неэквивалентность) групп в принципе является необходимым условием спектроскопической неэквивалентности их ядер, это условие не является достаточным. Различия в экранировании диастереотопных ядер зависят от структуры молекул, применяемого растворителя и ряда других факторов. В отдельных случаях эти различия могут стать столь малыми, что их не удается наблюдать, и тогда группы можно рассматривать как случайно изохронные (но не эквивалентные).

### 3. Динамическая эквивалентность ядер. Методика «динамического ЯМР» (ДЯМР)

Указанные определения относятся к статике молекул, предполагающей рассмотрение их в каких-то фиксированных структурных ситуациях при неизменном взаимном расположении их атомов и связей. В действительности, как правило, исследователь имеет дело не со статической, а с динамической стереохимией. В силу разнообразных внутримолекулярных движений в соединениях происходит усреднение экранирования и других спектральных параметров рассматриваемых групп. При этом симметрия молекулы как бы повышается, а спектр, соответственно, вырождается. В результате вырождения диастереотопные группы могут стать «динамически химически эквивалентными» или «динамически энантиотопными». Действующим, усредняющим началом, которое вносит в рассматриваемую молекулярную систему динамическую эквивалентность (с точки зрения ЯМР) в принципе может быть несколько факторов — температура, характер растворителя, концентрация соединения и т. д., однако для внутримолекулярных процессов важна главным образом температура.

Следует подчеркнуть относительность «динамического» поведения молекулярных систем: для одних методов рассматриваемые группы могут быть диастереотопными, тогда как для других — химически эквивалентными или энантиотопными (динамически). Таким образом, при обсуждении результатов спектроскопического исследования какого-либо соединения, как правило, речь идет не об абсолютной, а об эффективной (в среднем) симметрии этого соединения и, соответственно, об эффективной эквивалентности его групп — эквивалентности «с точки зрения» используемого метода исследования.

Относительность границы между статическим и динамическим поведением молекулярной системы определяется и особенностями рассматриваемого соединения (или процесса) и возможностями используемого физического метода, его временной шкалой. Соединение может «казаться» статическим, неподвижным для одних методов и динамическим — для других, а исследуемый процесс, соответственно, быть «медленным» для одних методов и «быстрым» — для других.

Известно, что временная шкала спектроскопических методов (время, необходимое для наблюдения дискретных спектров) непосредственно связана с энергиями наблюдаемых переходов: чем меньше энергии переходов между состояниями исследуемой системы, тем медленнее могут быть процессы, «видимые» этим методом. Сопоставление, сделанное в

работе Муттертиса<sup>7</sup>, показывает, что радиоспектроскопия, в частности метод ЯМР высокого разрешения, является существенно более «медленным» методом по сравнению с дифракционными методами анализа, электронной и колебательной спектроскопией. Для таких быстрых процессов, когда в каждом состоянии система пребывает  $10^{-13}$ — $10^{-15}$  сек., методами колебательной спектроскопии, например, можно наблюдать спектр каждого состояния, тогда как спектроскопия ЯМР позволяет наблюдать лишь спектры, усредненные по нескольким состояниям молекулярной системы. С другой стороны, спектроскопия ЯМР, позволяющая исследовать процессы с временем жизни  $10^{-1}$ — $10^{-9}$  сек., является достаточно быстрым методом по сравнению с совокупностью методов, связанных с непосредственным выделением молекулярных систем в виде каких-то дискретных состояний (если эти состояния не вырождены, и такое разделение вообще возможно).

Таким образом, спектроскопия ЯМР является удачным для химии методом исследования, поскольку она способна охватить такую область процессов и такой круг задач, которые зачастую малодоступны для других методов. Сюда входит исследование различных состояний металлоорганических соединений и их превращений, которые протекают с энергией активации 5—25 ккал/моль. Это тем более важно потому, что в жидкой фазе строение молекул ряда металлоорганических соединений может не совпадать с их строением в кристалле<sup>7</sup>. Раздел спектроскопии ЯМР, занимающийся исследованием меж- и внутримолекулярной динамики молекул, называют динамическим ЯМР (ДЯМР). Начиная с классических работ Готовского и сотр.<sup>33—35</sup>, этот раздел получил серьезное теоретическое развитие и множество приложений (см. обзоры<sup>36, 37</sup>).

В принципе сведения о динамике молекулы могут быть получены при исследовании и «замороженного» спектра («медленная динамика», индикаторные группы динамически химически неэквивалентны или энантиотопны). Однако особенно плодотворно и информативно исследование соединения в критической области, когда с помощью малого возмущения (изменения температуры, введения несколько иного заместителя и т. д.) удается наблюдать всю последовательность изменений спектра — от «замороженного», через серию промежуточных, к вырожденному.

В ДЯМР-методе выработано несколько подходов при исследовании динамических явлений, в том числе стереохимической нежесткости соединений. Простейший подход сводится к изучению явления слияния рассматриваемых сигналов. При этом для получения кинетических и термодинамических параметров экспериментально находится температура слияния  $T_c$ . Однако этот подход дает приемлемые результаты лишь в случае простейших систем, в частности, в случае двухцентрового обмена без спин-спинового взаимодействия между ядрами диастереотопных групп.

Более корректное рассмотрение требует, однако, полного, как правило, с использованием ЭВМ, анализа изменений формы линии спектра, возникающих при эффективном усреднении окружений диастереотопных групп. При этом важны как «граничные» спектры (дискретный, «статический», а также усредненный, «динамический» спектр), так и все промежуточные спектры, возникающие при постепенном усилении действия усредняющего начала. Для внутримолекулярных процессов таким усредняющим началом, как уже говорилось, могут служить лишь изменения температуры раствора.

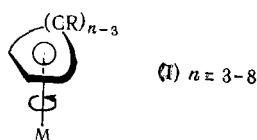
## II. ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Вращение вокруг  $\sigma$ -связей сравнительно хорошо изучено на различных органических моделях (см., например, обзор <sup>38</sup>). Применительно к координационным и  $\sigma$ -связям  $M-L$  этого рода динамика в последние годы также стала предметом ЯМР-исследований <sup>39-46</sup>, хотя каких-либо принципиальных особенностей она, по-видимому, не имеет.

Особенно интересную структурную информацию дают работы, посвященные изучению двух «новых» типов вращения: вращения вокруг  $\pi$ -связей  $M-L$ , а также вращения в самих лигандах, координированных с атомом переходного металла по  $\pi$ -типу. Исследование динамики этого типа позволяет с новых позиций обсуждать проблему электронной структуры  $\pi$ -связей <sup>47</sup>.

### 1. Вращение вокруг $\pi$ -связей $M-L$

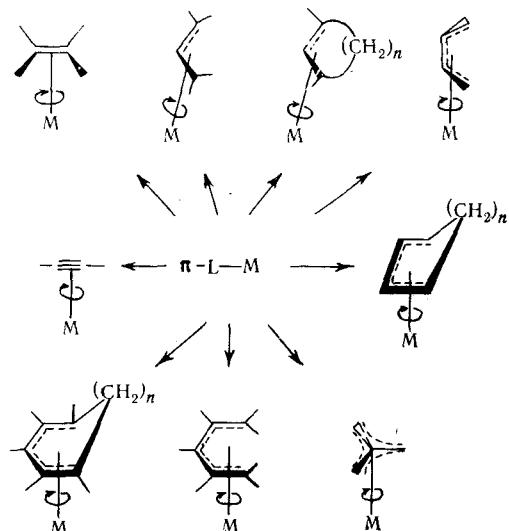
В комплексах, в которых реализуется связь  $\pi-C_nR_n-M$  ( $C_nR_n$  — это циклический лиганд, все кратные связи которого равнозначны и все участвуют в комплексообразовании,  $n=3-8$ ,  $R=H$  или  $R \neq H$ , структура I), внутреннее вращение вокруг оси  $n$ -ного порядка имеет столь низкие барьеры, что его скорость, по-видимому, не может быть измерена методом ЯМР высокого разрешения в растворе (см., например, для  $n=5$  и 6 <sup>48-51</sup>):



Для комплексов, у которых система кратных связей, координированная с атомом переходного металла, не является непрерывной или является непрерывной, но неравномерной, напротив, исследование внутреннего вращения во многих случаях «допускается» временной шкалой метода ЯМР высокого разрешения. Первая работа подобного рода вы-

Схема 1

Некоторые возможные типы внутреннего вращения вокруг  $\pi$ -связей металл — лиганд



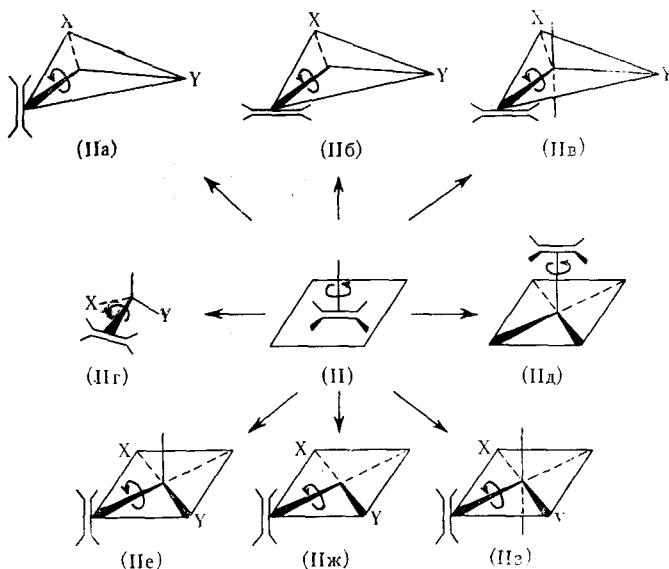
полнена Крамером<sup>15</sup>. Среди основных типов структур (схема 1), которые могут быть рассмотрены в связи с проблемой внутреннего вращения вокруг  $\pi$ -связи  $M-L$ , в наибольшей степени изучены  $\pi$ -олефиновые и  $\pi$ -аллильные производные.

### a. Внутреннее вращение в $\pi$ -олефиновых комплексах

В ряду  $\pi$ -олефиновых производных при рассмотрении внутреннего вращения вокруг связи  $\pi$ -олефин— $M$  (структуря II) могут быть использованы различные признаки, выбор которых зависит от симметрии всего комплекса (то есть от того, равноценны или неравноценны его поворотные изомеры). Некоторые типы  $\pi$ -олефиновых комплексов, на примере которых удобно рассмотреть проблему внутреннего вращения, объединены в схеме 2.

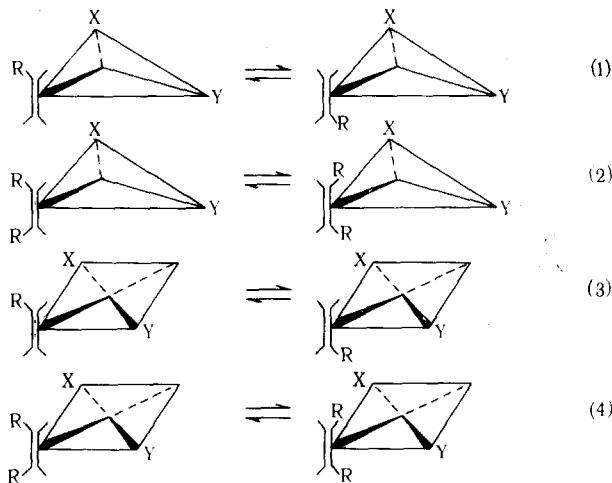
Схема 2

Некоторые типы структур, в которых возможна реализация внутреннего вращения вокруг связи  $\pi$ -олефин —  $M$



Равноценными поворотными изомерами, например, обладают комплексы с высокосимметричными олефиновыми лигандами ( $C_2H_4$ ,  $C_2F_4$ ,  $C_2(CH_3)_4$  и т. п.) и неодинаковыми группировками  $X$  и  $Y$  (структуры II $a$ , ж, з). В производных этого типа об изменениях скорости вырожденного внутреннего вращения удобно судить по температурным изменениям спектров ЯМР $^1H$  и  $^{19}F$  олефинового лиганда. При достаточно низких температурах и «медленном» вращении индикаторные группы олефинового лиганда (ядра  $^1H$  и  $^{19}F$ ) по своему окружению и, соответственно, экранированию распадаются на два типа диастереотопных ядер. Таким образом, в низкотемпературном спектре олефинового лиганда наблюдается не одиночный сигнал (как в спектре незакомплексованного непредельного соединения; спиновая система  $A_4$  для  $C_2H_4$  и  $C_2F_4$  и  $A_{12}$  для  $C_2(CH_3)_4$ ), а набор сигналов системы  $AA'BB'$  или  $AA'KK'$  для  $C_2H_4$  и  $C_2F_4$ , а также дублет  $A_6+K_6$  — для  $C_2(CH_3)_4$ . Повышение температуры и ускорение вращения сопровождаются ускорением обмена окружений диастереотопных ядер и вырождением спектра ЯМР олефинового лиганда ( $AA'KK' \rightarrow A_4$ ,  $A_6+K_6 \rightarrow A_{12}$  и т. п.).

Поворотные изомеры соединений с низкосимметричным лигандом (монозамещенный или *цис*-дизамещенный олефин) и  $X=Y$  неравноценны, и каждому из них с соответствующим весом отвечает свой низкотемпературный граничный спектр ЯМР. При исследовании температурной зависимости спектров подобных комплексов возможно наблюдение процесса взаимопревращения поворотных изомеров во всем интервале возможных скоростей — от «медленной» динамики до «быстрой» (процессы (1)–(4) и т. п.).

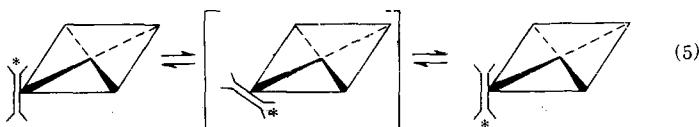


Наибольшее число работ относится к исследованию внутреннего вращения в комплексах типов (IIa)<sup>15, 52–58</sup> и (IIж)<sup>59–61</sup>. Данных о внутримолекулярной динамике в других  $\pi$ -олефиновых производных, приведенных на схеме 2,— тетраэдрических (IIг), октаэдрических (IIз), тригональных бипирамидальных (IIв) и т. д.,— получено пока очень мало<sup>62–67</sup>. Для этой цели использовался также ЯМР низкого разрешения<sup>68, 69</sup>.

При ЯМР-исследовании производных родия и иридия типа (IIa) с высокосимметричными  $\pi$ -олефиновыми лигандами ( $X=C_5H_5, C_6H_6$  и т. п.;  $Y=C_2H_4, C_2F_4, SO_2$  и т. п.) найдено, что скорость вырожденного вращения олефина существенно зависит от характера металла и от структуры остальной части комплекса. При  $M=Rh$  и  $Y=SO_2$  или  $C_2F_4$  вращение происходит заметно быстрее, чем при  $Y=C_2H_4$ . В иридевом комплексе при  $Y=C_2H_4$  этиленовый лиганд вращается медленнее, чем в родиевом. Группа  $C_2F_4$  вращается много медленнее, чем  $C_2H_4$ .

При изучении вырожденного вращения в платиновых комплексах (олефин)Pt(хелат) ( $X=Cl, Br$ ), относящихся к производным типа (IIж), обнаружена слабая зависимость скорости вращения этилена от структуры остальной части соединения. В производных этого типа наблюдается также невырожденное вращение на примере взаимопревращения изомеров, полученных на основе монозамещенных [реакция (3)] и *цис*-дизамещенных этилена [реакция (4)]. Характерно, что в этих комплексах ни замена *цис*-заместителя X (Cl на Br), ни замена ацетилацетонатного лиганда на гексафторацетилакетонатный не приводит к явным изменениям скорости вращения олефина. Следует заметить, что сам факт наблюдения геометрических изомеров (IIa) и (IIж) является однозначным ЯМР-доказательством того, что в растворе, как и в кристалле<sup>70, 71</sup>, ось олефина располагается перпендикулярно плоскости комплекса.

Выбор переходного состояния при обсуждении внутреннего вращения вокруг связи  $\pi$ -олефин—M непосредственно связан со структурными особенностями рассматриваемых комплексов. Из дифракционных данных известно, что в ряде соединений олефиновый лиганд располагается перпендикулярно плоскости молекулы, если таковую можно выделить (II $a$ <sup>70</sup> и II $j$ <sup>71</sup> и т. д.). Очевидно, в этих комплексах состояние, в котором лиганд находится в плоскости комплекса, энергетически более выгодно, и именно оно наблюдается в спектре ЯМР при медленной динамике, тогда как менее выгодное переходное состояние практически ненаблюдаemo, так как его вклад в спектральные параметры в силу малости времени жизни ничтожен. В таком случае применительно к комплексам (II $j$ ) рассматриваемая динамика может выглядеть в виде (5)<sup>59</sup>. В<sup>59</sup> сделана попытка оценить влияние электронных и структурных факторов на скорость этого процесса и устойчивость его переходного состояния.



Учитывая, однако, то обстоятельство, что ось олефинового лиганда в  $\pi$ -комплексе может быть не только перпендикулярной плоскости комплекса, но и находиться в ней (II $b$ )<sup>72</sup>, нельзя исключить возможности того, что в процессе (5) и т. д. переходное состояние в действительности является промежуточным комплексом с заметным временем жизни и, соответственно, с заметным вкладом в спектральные параметры.

ДЯМР-наблюдение внутримолекулярного вращения в олефиновых  $\pi$ -комплексах в принципе может быть осложнено вкладом межмолекулярной динамики, связанной с лабильностью некоторых связей  $\pi$ -олефин—M<sup>73–83</sup>. В ряде случаев, однако, удается выделить экспериментальные условия, при которых межмолекулярная составляющая процесса практически исключена. Признаками этого служит, например, независимость параметров спектра ЯМР от концентрации исследованного соединения, добавок свободного лиганда и т. п.<sup>53, 76</sup>. Убедительным свидетельством внутримолекулярности процесса является наблюдение во фрагменте  $\pi$ -олефин—M во всем интервале скоростей спин-спинового взаимодействия между ядрами рассматриваемого олефинового лиганда (<sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F, <sup>13</sup>C и т. п.) и ядрами металла (<sup>103</sup>Rh, <sup>195</sup>Pt и т. п.) или других лигандов (<sup>31</sup>P и т. д.)<sup>15, 54, 59</sup>.

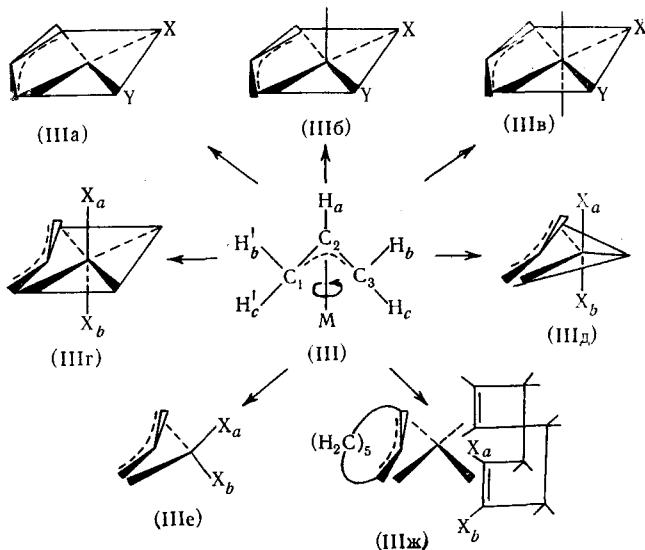
#### б. Внутреннее вращение в $\pi$ -аллильных комплексах

Внутреннее вращение вокруг оси  $\pi$ -аллил—M (структура III) в принципе может происходить достаточно медленно (в шкале времени ЯМР) в широком круге соединений, в которых металл связан с трехэлектронным лигандом. Некоторые из них собраны на схеме 3.

В случае асимметричных  $\pi$ -аллильных комплексов с невырожденным спектром лиганда типа AGKPX [плоских квадратичных (III $a$ )<sup>84, 85</sup>, октаэдрических (III $b$ )<sup>86–93</sup> и т. п.; терминологию см. в<sup>91, 94</sup>] источником асимметрии служит неравенство заместителей X и Y. О медленности внутреннего вращения в комплексах этого типа свидетельствует анизотропность концевых CH<sub>2</sub>-групп (структура III): ядер C<sub>1</sub> и C<sub>3</sub> в спектре ЯМР <sup>13</sup>C, цис-протонов H<sub>b</sub> и H<sub>b'</sub>, а также транс-протонов H<sub>c</sub> и H<sub>c'</sub> — в спектре ЯМР <sup>1</sup>H. Для симметричных комплексов (III $g$ –j), обладающих

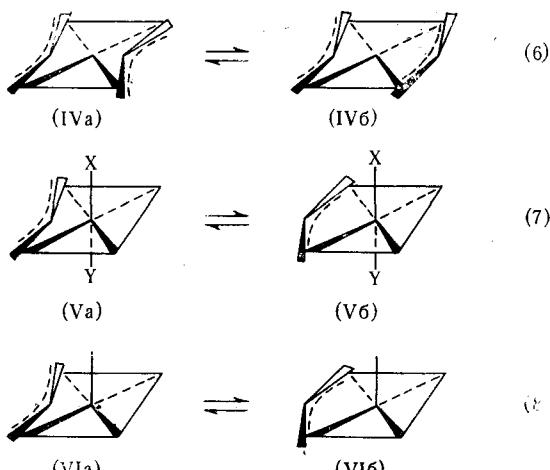
Схема 3

Некоторые типы структур, в которых возможно внутреннее вращение вокруг связи  $\pi$ -аллил—M



вырожденным спектром  $\text{AK}_2\text{X}_2$ , свидетельством медленности внутреннего вращения служит анизохронность структурно одинаковых индикаторных заместителей  $X_a$  и  $X_b$ , например, в ниобиевом комплексе (IIIе) ( $X_a = X_b = \pi\text{-C}_5\text{H}_5^{95}$ ), в кобальтовом и родиевом комплексах (IIIж)<sup>96, 97</sup> и т. д. (источником неравноценности групп  $X_a$  и  $X_b$  является несовпадение двух плоскостей связи  $\pi$ -аллил—M— $C_1—C_2—C_3$  и  $C_1—M—C_3$ ).

О медленности вращения вокруг связи  $\pi$ -аллил—M может свидетельствовать также спектральное наблюдение в соответствующем интервале температур (и принципиальная возможность физического выделения) поворотных изомеров в тех типах соединений, для которых ротамеры по соображениям симметрии неравноценны. Методом ЯМР  $^1\text{H}$ , в частности, наблюдались изомерные пары IV—VI [процессы (6)—(8)]:



Исследование температурной зависимости спектра ЯМР  $^1\text{H}$  для ряда  $\pi$ -аллильных соединений переходных металлов обнаружило, что внутрен-

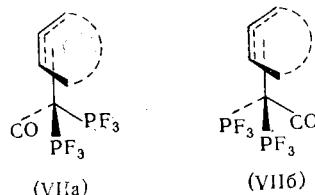
нее вращение вокруг связи  $\pi$ -аллил—М может протекать со скоростями, удобными для их регистрации методами ЯМР. Наиболее подробно эффект рассмотрен при изучении молекул двух типов — асимметричных  $\pi$ -аллильных соединений (III $b$ ), а также симметричных соединений, образующих изомерные пары (IV—VI).

В спектре асимметричных комплексов (III<sub>b</sub>) при увеличении температуры наблюдается возникновение (динамической) симметричности ( $\text{AGKPX} \rightarrow \text{AK}_2\text{X}_2$ ): вместо анизохронности двух концевых  $\text{CH}_2$ -групп наблюдается их изохронность и, следовательно, динамическая эквивалентность. Для  $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{RhCl}]_2$  этот эффект наблюдается в интервале от  $-20$  до  $90^\circ$ <sup>91</sup>, для  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2$  — от  $-67$  до  $20^\circ$ <sup>88, 89</sup>, для  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ru}(\text{CO})_2$  — от  $60$  до  $120^\circ$ <sup>93</sup> и т. д. В спектре соединений, образующих изомерные пары (IV—VI), с ростом температуры поворотные изомеры а и б начинают более быстро переходить друг в друга. В результате две спиновые системы  $\text{AK}_2\text{X}_2$  сливаются в одну (и поворотные изомеры становятся, таким образом, неразличимыми с позиций спектроскопии ЯМР) или происходит изменение соотношения изомеров<sup>98–102</sup>.

Для обоих типов соединений наблюдаемые спектральные изменения удовлетворительно объясняются в предположении, что аллильная группа с соответствующей частотой поворачивается вокруг оси металла—лиганд (процесс III). При этом  $\pi$ -аллильный лиганд последовательно занимает то одну, то другую ориентацию относительно остальной части молекулы, в результате чего концевые  $\text{CH}_2$ -группы обмениваются своими окружениями ( $\text{C}_1 \rightleftharpoons \text{C}_3, \text{H}_b \rightleftharpoons \text{H}_{b'}, \text{H}_c \rightleftharpoons \text{H}_{c'}$ ). Аналогичным образом объясняется температурная зависимость спектра ( $\pi\text{-C}_3\text{H}_5$ )<sub>3</sub>Rh, имеющего, по-видимому, структуру тригональной призмы<sup>21, 22, 90</sup>. На примере именно этого соединения Бекконсал и О'Брайен впервые описали внутримолекулярное вращение типа (III)<sup>22</sup>. Следует, однако, подчеркнуть, что наблюдаемые спектральные изменения в принципе могут быть объяснены не взаимопереходами вращательных изомеров, а с помощью каких-либо иных межмолекулярных (например, обмен) или внутримолекулярных (псевдовращение) механизмов<sup>103</sup>. Таким образом, для выявления истинного механизма стереохимической нежесткости в рассматриваемых соединениях требуется привлечение наиболее информативных спектроскопических методик.

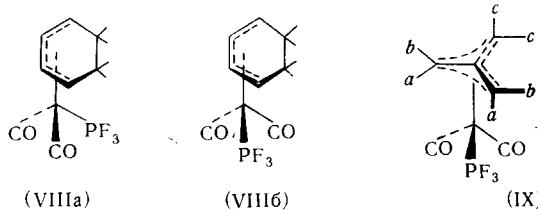
в. Внутреннее вращение в производных с четырех- и пятиэлектронными лигандами

В соединениях с четырехэлектронными лигандами внутреннее вращение вокруг связи  $\pi\text{-C}_4\text{H}_6$ —М исследовано на примере  $\pi$ -бутадиеновых,  $\pi$ -циклогексадиеновых и  $\pi$ -триметиленметановых комплексов типа  $\pi\text{-L-Fe(CO)}_n(\text{PF}_3)_{3-n}$ <sup>104–108</sup>.



$\pi$ -Бутадиеновое и  $\pi$ -циклогексадиеновое производные  $\pi\text{-C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO}) \cdot (\text{PF}_3)_2$  и  $\pi\text{-C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO}) \cdot (\text{PF}_3)_2$  в силу их низкой симметрии удобнее всего исследовать методом ЯМР  $^{19}\text{F}$ . Найдено, что при достаточно низ-

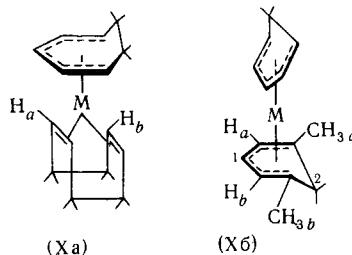
ких температурах обе  $\text{PF}_3$ -группы диастереотопны, тогда как с ростом температуры они становятся динамически эквивалентными. Эти результаты согласуются с предположением, что из двух неравноценных поворотных изомеров (VIIa) и (VIIb) при низких температурах фиксируется энергетически более выгодный изомер (VIIa)<sup>104, 107</sup>. Исследование аналогичного комплекса  $\pi\text{-C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)$  показало, однако, что при низких температурах с близкими вероятностями могут существовать оба поворотных изомера — (VIIa) и (VIIb)<sup>107</sup>.



Высокая симметрия  $\pi$ -триметиленметанового лиганда позволяет исследовать взаимопревращение поворотных изомеров методом ЯМР  $^1\text{H}$ . Оказалось, что при температурах ниже  $-73^\circ$  в спектре соединения  $\pi\text{-C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)$  наблюдаются три группы сигналов в соотношении  $1:1:1$ , отвечающие трем типам протонов лиганда —  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_b$  и  $\text{H}_c$  — в каждом из трех равноценных поворотных изомеров (IX). В то же время при достаточно высоких температурах спектр представляет собой дублет, указывающий на возникновение динамической эквивалентности этих протонов и внутримолекулярный характер динамики (спин-спиновое взаимодействие  $^{31}\text{P}-^1\text{H}$  наблюдается во всем интервале температур). Предположено<sup>108</sup>, что эти спектральные изменения связаны с ускорением вращения вокруг связи  $\pi\text{-C}_4\text{H}_6$ —Fe, в результате чего поворотные изомеры быстрее переходят друг в друга, а протоны  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_b$  и  $\text{H}_c$  обмениваются своими окружениями.

Известно несколько сообщений о внутримолекулярном вращении в комплексах, содержащих пятиэлектронные лиганды.

В кобальтовом комплексе, имеющем по данным ЯМР<sup>106</sup> «поперечное» строение (Xa), диеновые протоны  $\text{H}_a$  и  $\text{H}_b$   $\pi$ -циклоакта-1,5-диенового лиганда диастереотопны вследствие низкой симметрии  $\pi$ -циклогептадиенильного лиганда. Исследование температурной зависимости спектра ЯМР показало, что при  $-25^\circ$  протоны  $\text{H}_a$  и  $\text{H}_b$  анизохронны, тогда как при  $70^\circ$  они становятся изохронными, очевидно, вследствие динамической эквивалентности. Авторы<sup>106</sup> объяснили эти изменения спектра ускорением внутреннего вращения вокруг связи Со- $\pi$ -1,5-диен. Это предположение не является, однако, единственным: аналогичные спектральные изменения должны наблюдаться и в случае более быстрого вращения вокруг Со- $\pi$ -циклогептадиенильной связи:



В пользу этого последнего вывода свидетельствует наблюдение температурной зависимости спектра бис-циклогексадиенильного производ-

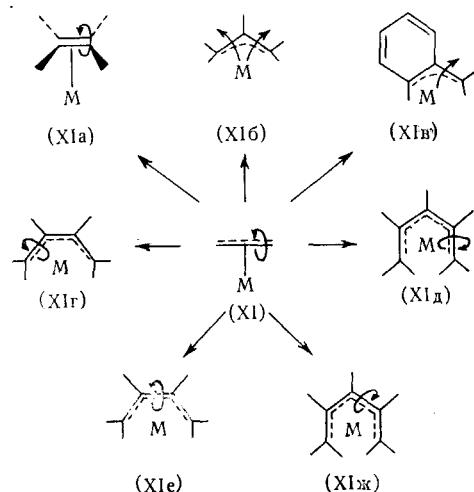
ного железа<sup>105</sup>. Низкотемпературный спектр этого соединения согласуется с поперечной структурой (Хб): группы, лежащие вне плоскости, проходящей через 1,2 и Fe(H<sub>a</sub> и H<sub>b</sub>, CH<sub>3a</sub> и CH<sub>3b</sub>), диастереотопны и анизохронны в спектре ЯМР (авторы<sup>105</sup> интерпретировали свои результаты несколько иначе). При повышении температуры экранирование групп *a* и *b* усредняется, и этот эффект является очевидным проявлением внутреннего вращения вокруг металл-пентадиенильной π-связи.

## 2. Вращение вокруг кратных π-связей

В большинстве органических соединений вращение вокруг двойных C=C-связей происходит со значительными барьерами, так что динамика этого типа обычно не исследуется методом ЯМР (см., например, обзор<sup>38</sup>). Известно, однако, немало примеров соединений, в которых с помощью определенных структурных изменений удалось снизить эти барьеры и наблюдать внутреннее вращение методом ЯМР<sup>109–118</sup>. В органических производных переходных металлов также принципиально не является невозможной динамика, связанная с вращением вокруг π-связей с барьерами, доступными для исследования методом ЯМР. Однако наблюдаемость или ненаблюдаемость подобной динамики, очевидно, может быть обусловлена не только структурными особенностями органического лиганда, но и в значительной степени «электронными требованиями» переходного металла. Схема 4 объединяет примеры некоторых структур,

Схема 4

Некоторые возможные типы внутреннего вращения вокруг кратных связей в π-комплексах переходных металлов



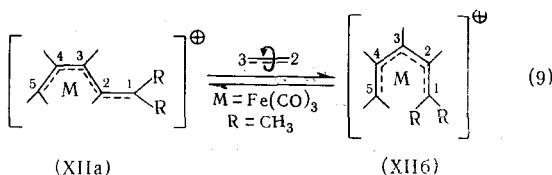
в которых наблюдение динамики типа (XI) принципиально возможно.

Вращение типа (XIa–д), затрагивающее концевой фрагмент системы кратных связей, обсуждалось пока в связи с данными ЯМР, касающимися некоторых π-аллильных (XIб) и π-бензильных (XIв) производных. Так, при исследовании спектра тетрааллилциркония обнаружено, что диастереотопные (и анизохронные) *цис*- и *транс*-протоны H<sub>b</sub> и H<sub>c</sub>, присоединенные к каждому из концевых атомов углерода (структура III), с повышением температуры становятся изохронными: если при —74°

спектр имеет вид  $\text{AK}_2\text{X}_2$ , то при повышении температуры до  $-10^\circ$  он вырождается в  $\text{AX}_4$ <sup>20, 98, 99, 119</sup>. Аналогичная спектральная картина наблюдалась при исследовании тетрааллилтория ( $\text{AK}_2\text{X}_2$  при  $10^\circ$  и  $\text{AX}_4$  при  $80^\circ$ )<sup>119</sup>. Обратимое изменение аллильной части спектра найдено также при изучении  $\pi$ -бензильных производных молибдена, вольфрама и палладия<sup>19, 120, 121</sup>.

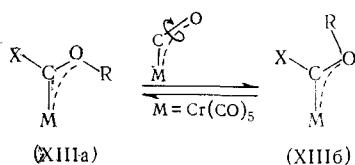
Следует, однако, заметить, что даже в ряду  $\pi$ -аллильных производных динамическая эквивалентность *цис*- и *транс*-протонов наблюдалась пока на ограниченном числе примеров. Попытки обнаружить ее в ряде других  $\pi$ -аллильных комплексов оказались безуспешными<sup>91, 122, 123</sup>. Не известны также сообщения о динамике (XIa, г, д) в  $\pi$ -комплексах других типов.

Кинг и Фронзалья<sup>19</sup>, первыми наблюдавшие процесс (XI) на примере  $\pi$ -бензильного соединения молибдена, предположили, что возникновение изохронности метиленовых протонов при повышении температуры связано с ускорением вращения вокруг полуторной С—С-связи лиганда. Аналогичным образом была объяснена температурная зависимость спектра тетрааллилциркония<sup>98</sup>. Имеющийся материал, однако, не позволяет исключить из рассмотрения альтернативные механизмы наблюдаемого процесса, в том числе механизм с промежуточным образованием соединения  $\sigma$ -типа<sup>120</sup>:



Процесс (XIe, ж), затрагивающий центральный фрагмент системы кратных связей лиганда, наблюдался только на примере производных (XIж). Ионные  $\pi$ -пентадиенильные комплексы железа существуют в виде двух изомеров (XII), один из которых — *цис*-изомер (XIIб) — обладает большей стабильностью<sup>124—127</sup>. В <sup>125</sup> методом ЯМР наблюдались *цис*-*транс*-взаимопереходы (9) этих изомеров во всем интервале скоростей, и это позволило констатировать возможность ускорения вращения вокруг полуторной связи  $\text{C}_2-\text{C}_3$ . Характерно, что скорость вращения вокруг связи  $\text{C}_1-\text{C}_2$  много меньше.

Внутреннее вращение в карбеновых производных исследовано на примере соединений типа (XIII). При достаточно низких температурах они существуют в виде двух поворотных изомеров (*транс*-изомера XIIIa и *цис*-изомера XIIIб), каждому из которых отвечает свой спектр ЯМР, в том числе спектр индикаторных групп — OR (R =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) и X (X =  $\text{CH}_3$ , арил). Соотношение интенсивностей сигналов OR (или X) показывает, что содержание *цис*- и *транс*-изомеров в смеси не одинаково и зависит от структуры соединения и сольватирующей способности растворителя. С повышением температуры наблюдается постепенное уширение и затем слияние сигналов обеих индикаторных групп, причем температура слияния зависит от характера и R и X. Очевидное объяснение наблюданной температурной зависимости заключается в том, что *цис*- и *транс*-изомеры могут превращаться друг в друга посредством внутреннего вращения вокруг полуторной связи C—O<sup>128—131</sup>:



### III. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ГРУПП (МЕТАЛЛОТРОПИЯ)

Металлотропия объединяет процессы нескольких типов:  $\sigma$ — $\sigma$ -переходы,  $\pi$ — $\pi$ -переходы и  $\sigma$ — $\pi$ -переходы. Перемещения  $\sigma$ — $\sigma$ -типа (сигматропные переходы) предполагают, что до и после перегруппировки металл образует локализованную координационную или  $\sigma$ -связи с топологически различными атомами лиганда, а в процессе самой перегруппировки происходит перестройка системы его кратных связей. Металлотропные системы этого типа формально повторяют соответствующие прототропные системы, а переходы могут осуществляться и между эквивалентными и между неэквивалентными положениями. Переходы  $\pi$ — $\pi$ -типа заключаются в перемещении металла от системы кратных связей, с которой была первоначально образована  $\pi$ -связь, к другой — эквивалентной или неэквивалентной. Переходы  $\sigma$ — $\pi$ -типа предполагают, что в исходном и конечном состояниях молекулы металлсодержащая группировка образует с лигандом связи принципиально различного типа. Прототропного аналога  $\pi$ — $\pi$ - и  $\sigma$ — $\pi$ -переходы не имеют.

Металлотропные переходы могут сопровождаться и сохранением и изменением «связности»\* металла и лиганда во фрагменте  $M-L$  рассматриваемой молекулы. При  $\sigma-\sigma$ -переходах «связность» фрагмента  $M-L$  сохраняется, а при  $\sigma-\pi$ -переходах изменяется.  $\pi-\pi$ -Превращения более разнообразны: они могут протекать и с сохранением, и с изменением «связности» рассматриваемого фрагмента.

нием «связности» рассматриваемого фрагмента.

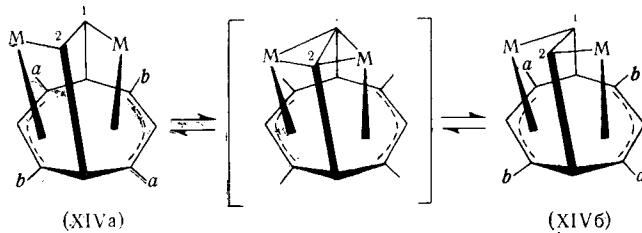
Ниже на ряде примеров будут обсуждены металлотропные переходы всех указанных типов. Следует, однако, подчеркнуть, что имеется множество металлоорганических, в частности, кластерных структур, в которых динамика имеет столь сложную природу, что зачастую ее трудно отнести к одному из простых типов<sup>133-145</sup>. Отметим также, что термин «металлотропия» указывает лишь на конечный результат процесса — пространственный перенос металлсодержащей частицы,— а не на его причину или механизм. В качестве последних могут выступать и гибкость лиганда, и легкость образования переходного состояния, и пространственная близость двух энергетических минимумов, между которыми происходит перемещение металлсодержащей группы, и т. д.

## 1. $\sigma$ — $\sigma$ -Переходы

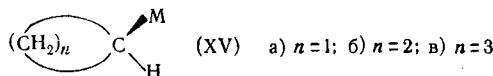
Внутримолекулярные переходы  $\sigma$ — $\sigma$ -типа, сопровождаемые разрывом  $\sigma$ -связи  $M-E$  ( $E=N, O, S$  и т. д.) и образованием аналогичной или какой-либо иной  $\sigma$ -связи, в химии переходных металлов изучены пока в малой степени. Известны лишь эпизодические примеры<sup>146, 147</sup>. Принципиальный интерес, очевидно, представляют внутримолекулярные равновесные  $\sigma$ — $\sigma$ -переходы металлов, содержащих группу с участием металла.

\* Термин «связность» представляет собой русский эквивалент предложенного Коттом<sup>132</sup> *hapto* — числа  $h^n$ , описывающего количество соседних атомов ( $n$ ) рассматриваемого лиганда, участвующих в образовании связи с металлом. По смыслу и области приложения этот термин отличается от «дентатности» и его применение к  $\pi$ -комплексам представляется оправданным.

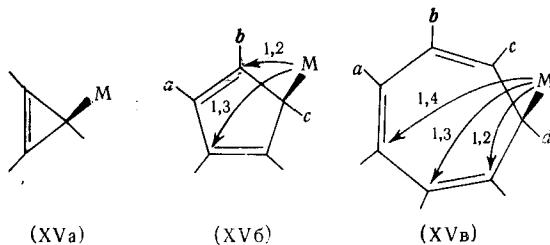
углеродных связей М—С:



Примером подобной динамики служат, например, превращения, обнаруженные при исследовании спектров ЯМР производного (XIV) ( $M=Fe(CO)_3$ ). В этом соединении каждый атом металла участвует в образовании связей двух типов —  $\pi$ -аллильной и  $\sigma$ -связи. При  $0^\circ$  спектр комплекса отвечает низкотемпературной граничной структуре с диастереотопными (и анизохронными) протонами  $H_a$  и  $H_b$  обоих индикаторных  $\pi$ -аллильных фрагментов. При повышении температуры наблюдаются постепенные изменения, приводящие при  $45^\circ$  к динамической эквивалентности  $H_a$  и  $H_b$ . Причина этих спектральных изменений — в ускорении синхронных вырожденных переходов атомов металла между двумя возможными положениями, в результате которых каждый атом попеременно образует  $\sigma$ -связь то с атомом  $C_1$ , то с атомом  $C_2$ <sup>148</sup>.



В циклических соединениях реализация  $\sigma$ - $\sigma$ -переходов представляется наиболее вероятной в производных типа (XV)<sup>28</sup>. В этих системах металло содержащая группировка находится по отношению к системе двойных связей в положении, благоприятном (хотя и в разной степени) для осуществления и динамического и статического  $\sigma$ , $\pi$ -сопряжения. В принципе это обстоятельство может способствовать существенному активированию  $\sigma$ -связи M—C и, соответственно, облегчать ее динамику. Среди конкретных примеров для  $n=1-3$   $\sigma$ -цикlopентенильные соединения (XVa) пока совершенно не изучены, а наибольшее число публикаций касается  $\sigma$ -цикlopентадиенильных соединений (XVb):

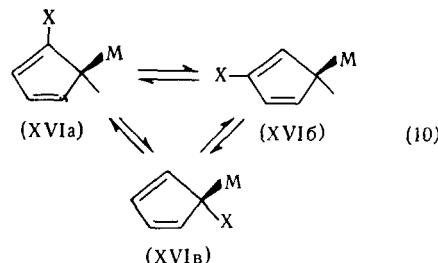


При исследовании σ-цикlopентадиенильных производных некоторых переходных металлов подгрупп железа и хрома методами ДЯМР найдено, что при достаточно низких температурах в спектре цикlopентадиенильного лиганда обнаруживается мультиплет пятиспиновой системы протонов  $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}^{10, 149-154}$  (или ABCDX — для соединений с более низкой симметрией<sup>155</sup>, соответствующий набор сигналов наблюдается в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}^{156}$ ). Подобные спектры соответствуют наличию в рассматриваемых соединениях локализованной связи  $\text{C}_5\text{H}_5-\text{M}$ , и в ряде примеров это получило независимое подтверждение при структурных

исследованиях дифракционными методами<sup>10, 157, 158</sup>. При постепенном повышении температуры в спектре наблюдается ряд картин промежуточного типа, а при еще более высоких температурах — одиночный сигнал, отвечающий ситуации, при которой все пять протонов цикла изохронны вследствие временного усреднения их экранирования (или какой-либо иной причины).

Предложено два основных механизма внутримолекулярной миграции металлокомплекса, приводящих к этому усреднению. Пайпер и Уилкинсон, впервые столкнувшись с этим явлением, указали на возможность  $\sigma-\sigma$ -переходов металлокомплекса группы по периметру циклопентадиенильного лиганда<sup>11</sup>; впоследствии был предложен также механизм, предполагающий изменение типа связи  $C_5H_5-M$  ( $\sigma-\pi$ -переходы)<sup>159</sup>. Каждый из этих механизмов объясняет основные особенности спектров ЯМР  $^1H$  рассматриваемых соединений. Изучение более тонких спектральных изменений показало, что в зависимости от структуры соединений и ряда других факторов возможна реализация как первого<sup>10, 152, 153</sup>, так и второго<sup>160-163</sup> (см. раздел III, 2) механизмов.

Некоторые особенности механизмов  $\sigma-\sigma$ -переходов в ряду  $\sigma$ -цикlopентадиенильных соединений ( $\sigma-\pi$ -переходы будут рассмотрены в разделе III, 2) изучены на примере производных двух типов. В соединениях, обладающих фрагментами  $C_5H_5M$  (и вообще  $C_5X_5M$ ), миграция металлокомплекса сводится к вырожденным превращениям (10) ( $X=H$ ). В производных с замещенным лигандом ( $C_5H_4\bar{X}M$  и т. п.) вырождение снимается, и процесс сводится к взаимопревращению изомеров (XVI) ( $X \neq H$ ). В обоих случаях, однако,  $\sigma-\sigma$ -переход в принципе может включать 1,2- или/и 1,3-миграцию металлокомплекса группы в пределах циклического фрагмента (структура XVb)<sup>10</sup>:



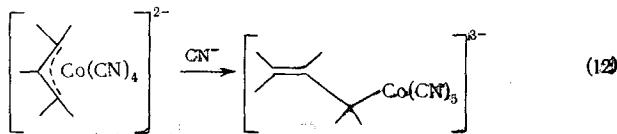
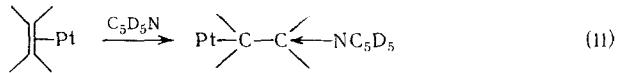
При исследовании производных, содержащих фрагмент  $C_5H_5M$ , оказалось, что с ростом температуры форма сигналов  $H_a$  и  $H_b$  (при их отношении использован анализ мультиплетности основных сигналов, их спутников  $^{13}C$ , спектры  $^{13}C$ , а также протонные спектры соответствующих дейтерированных производных<sup>10, 152, 153</sup>) изменяется с разной скоростью. Рассмотрены также особенности взаимопревращения изомеров (XVI) на примере  $\sigma-C_5H_4CH_3$  — производного рутения<sup>153</sup>. Наилучшим образом эти спектральные особенности согласуются с 1,2-сдвигом. Таким образом, удалось сделать выбор в пользу одной из форм сигматропной перегруппировки — той, которая предполагает перемещение металла по кратчайшему пути к соседнему атому углерода (и представляет собой форму реализации  $\sigma,\pi$ -сопряжения: «встречная» динамика электронов и металлокомплексной частицы). На рассмотрение механизма сигматропной миграции в производных (XVb) распространены также правила Будварда — Хоффмана<sup>164</sup>.

Следует подчеркнуть, что помимо рассмотренных соединений  $\sigma$ -связь  $C_5H_5-M$  и, соответственно,  $\sigma-\sigma$ -механизм миграции предполагаются для многих других производных ( $C_5H_5AuP(C_6H_5)_3$ <sup>165</sup>,  $C_5H_5(CH_3)_2AuP$ ).

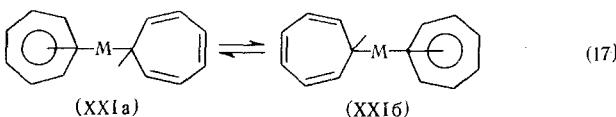
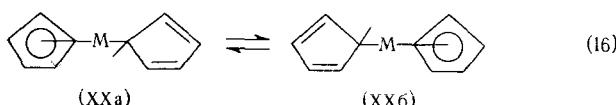
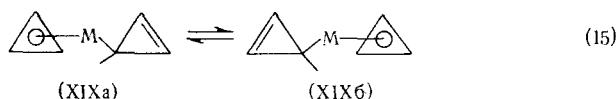
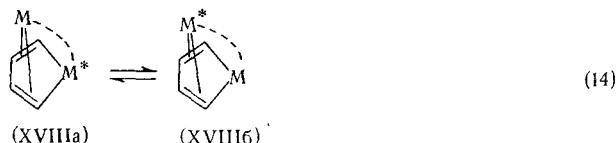
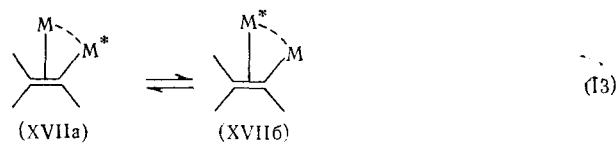
$\cdot(C_6H_5)_3^{166}$ ,  $C_5H_5Pt(C_6H_5)[P(C_2H_5)_3]_2^{167}$  и т. д.). Во всех случаях исходной посылкой служит то, что переходный или постпереходный металл по своим «электронным требованиям» в принципе может образовывать  $\sigma$ -связь  $M-C$ . Однако такие предположения не являются достаточно убедительными сами по себе в отсутствие других недвусмысленных подтверждений. В число таких подтверждений входит обнаружение в низкотемпературном спектре ЯМР  $^1H$  спиновой системы AA'BB'X, обнаружение локализованной связи при исследовании соединений дифракционными методами и т. д. Кроме того, в каждом конкретном случае необходимы дополнительные исследования, которые позволяли бы выявить какие-либо неучтенные факторы: межмолекулярную динамику с участием связи  $C_5H_5-M^{168, 169}$ , изменение характера этой связи под влиянием растворителей с высокой сольватирующей способностью<sup>169-172</sup>, участие циклопентадиенильного лиганда в образовании мостиковой связи<sup>173</sup>, сохранение какой-то формы динамики в кристалле<sup>174</sup> и т. д.

## 2. $\sigma-\pi$ -Переходы

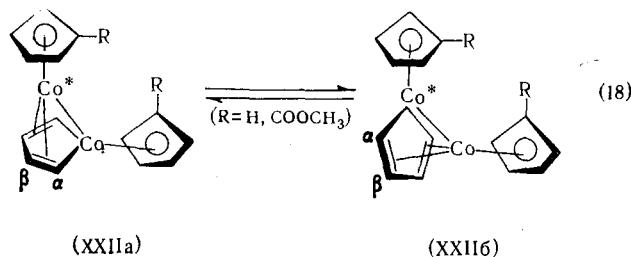
$\sigma-\pi$ -Переходы часто встречаются в металлоорганической химии и исследуются различными физико-химическими методами, в том числе методом ЯМР (обзор имеющейся информации на эту тему собран в<sup>175</sup>). Как правило,  $\sigma-\pi$ -реакции являются межмолекулярными. Так, сообщается о ЯМР-наблюдении необратимых (11) и обратимых  $\sigma-\pi$ -превращениях в этиленовых комплексах платины<sup>176, 177</sup>. Известны сообщения о необратимом и обратимом  $\sigma-\pi$ -переходах в  $\pi$ -аллильных комплексах<sup>178-181</sup>, в частности, об обратимой реакции (12), исследованной методом ЯМР<sup>182, 183</sup> (по вопросу о  $\sigma-\pi$ -переходах в  $\pi$ -аллильных комплексах, вызвавшему оживленную дискуссию, см. обзоры<sup>5, 94</sup> и последующие сообщения<sup>184, 185</sup>).



Имеется, однако, очень мало примеров  $\sigma-\pi$ -переходов, которые действительно внутримолекулярны. В соединениях, обладающих стереохимической нежесткостью этого типа, изменение валентного состояния металла в направлении рассматриваемого лиганда (изменение «связности» фрагмента  $M-L$ ), естественно, должно компенсироваться за счет «внутренних ресурсов» молекулы. Способом реализации этого условия (по крайней мере для вырожденных  $\sigma-\pi$ -переходов) может быть, например, совмещение в одной молекуле двух формально одинаковых фрагментов  $M-L$ : или двух металлов, связанных с одним лигандром различными связями (структуры XVII и XVIII), или двух лигандов, различным образом присоединенных к одному металлу (структуры XIX, XX и XXI). При этом пары металлов или лигандов могут быть структурно разделены или иметь какую-либо дополнительную связь, образуя своего рода «гроздь». Можно ожидать, что при соответствующих температурных условиях фрагменты  $M-L$  будут обмениваться своими функциями, и что скорости некоторых из этих вырожденных превращений будут находиться в диапазоне, пригодном для ЯМР-наблюдения.



Примеры биметаллических соединений типа (XVII) известны<sup>186-190</sup>, однако сообщений о наблюдении в них вырожденных  $\sigma$ - $\pi$ -реакций (13) пока не имеется. Среди биметаллических комплексов (XVIII)<sup>191, 192</sup> известны «динамические» производные — дикобальтовые соединения (XXII) ( $R=H, COOCH_3$ )<sup>193, 194</sup>. В этих соединениях один атом металла связан с бутадиеновым фрагментом двумя  $\sigma$ -связями  $M-C$ , а другой  $\pi$ -связью  $\pi-C_4H_4-M$ . При этом оба  $\pi$ -циклопентадиенильных лиганды находятся в различном окружении и потому являются диастереотопными. ДЯМР-исследование растворов (XXII) свидетельствует, что при комнатной температуре индикаторные группы ( $\pi-C_5H_5$  при  $R=H$  и  $CH_3$  при  $R=COOCH_3$ ) анизохронны, в то время как при более высокой температуре они становятся изохронными. Однако возникновение в высокотемпературных спектрах динамической эквивалентности индикаторных групп сопровождается сохранением экранирования диастереотопных  $\alpha$ - и  $\beta$ -диеновых протонов. Этим температурным изменениям с наибольшей вероятностью отвечают внутримолекулярные превращения (18) (их скорость не зависит от концентрации), при которых каждый атом металла попеременно занимает одно из двух неравноценных положений — то, в котором он образует  $\pi$ -бутадиеновую связь, или то положение, где он связан с концами бутадиенового фрагмента двумя  $\sigma$ -связями:



В соединениях с основным фрагментом ( $\pi\text{-C}_n\text{H}_n$ ) ( $\sigma\text{-C}_n\text{H}_n$ )M возможны вырожденные межцикловые  $\sigma\text{-}\pi$ -переходы (15)–(17). Процессы (15) и (17) для  $n=3$  и  $n=7$  пока не исследованы. Для  $n=5$  процесс (16) наблюдался при ЯМР-исследовании соединений  $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{M}$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{MX}$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MXY}$  и т. п.<sup>150, 151, 154, 155, 160–163</sup> и может ожидаться в более широком круге структур. В частности, из низкотемпературных спектров ЯМР некоторых производных  $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{M}$ <sup>160–163</sup> и  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{MoNO}$ <sup>150, 151</sup> и рентгеноструктурного исследования их кристаллических образцов<sup>157, 158, 161, 195, 196</sup> известно, что внутри одной молекулы связь  $\text{C}_5\text{H}_5\text{-M}$  реализуется в двух видах — делокализованной  $\pi$ -связи (спектр A<sub>5</sub>) и локализованной  $\sigma$ -связи M—C (спектр AA'BB'X). При более высоких температурах набор сигналов, отвечающий  $\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$ -группе, вырождается в одиничный сигнал A<sub>5</sub>, так что удается наблюдать два синглета, отвечающих, соответственно, протонам  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ -группы и усредненному сигналу протонов  $\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$ -группы. При еще более высоких температурах в спектре наблюдаются дальнейшие превращения, сопровождающиеся слиянием обоих сигналов в один. Таким образом, в рассматриваемых соединениях помимо внутрицикловых  $\sigma\text{-}\sigma$ -переходов (10) протекают  $\sigma\text{-}\pi$ -превращения (16), при которых металл попеременно связывается с каждым циклопентадиенильным лигандом то  $\sigma$ -, то  $\pi$ -связью.

### 3. $\pi\text{-}\pi$ -Переходы

$\pi\text{-}\pi$ -Переходы — принципиально новый для химии тип динамических превращений. Его ДЯМР — спектральное изучение началось лишь в 1966–1967 гг., однако число известных примеров уже довольно велико, и исследования распространяются на все новые классы металлоорганических соединений.

#### а. $\pi\text{-}\pi$ -Переходы в производных с незамкнутой системой $\pi$ -электронов лиганда

На схемах 5 и 6 приведены некоторые типы комплексов, в которых принципиально возможна  $\pi\text{-}\pi$ -миграция одной металлсодержащей группировки с сохранением «связности» фрагмента  $\pi\text{-M-L}$  в основном состоянии. Главная особенность этих структур заключается в незамкнутости цепи  $\pi$ -электронов углеродного скелета лиганда. В результате этого в них исключены направленные в одну сторону перемещения металлсодержащей группы по периметру непредельной цепи, а возможны лишь «колебательные» переходы между двумя или большим количеством центров (вырожденные или невырожденные). Очевидно, подбор систем, собранных на схемах 5 и 6, в значительной степени формален, так что для каждой из них необходимо специальное рассмотрение условий, при которых переходы действительно могут быть реализованы. 1,2-Переходы, предполагающие перемещения металлсодержащей группировки к соседней C—C-связи, очевидно, возможны лишь в ограниченном числе систем. Перемещения 1,3- и 1,4-типа, а также более сложные переходы формально возможны в более широком круге систем. Следует заметить, что к настоящему времени известны далеко не все типы металлоорганических соединений, приведенных на схемах 5 и 6. Однако даже среди тех структур, которые уже синтезированы<sup>192, 197–200</sup>, металлотропные  $\pi\text{-}\pi$ -переходы исследованы пока в единичных случаях.

Первое исследование металлотропных  $\pi\text{-}\pi$ -переходов в  $\pi$ -комплексах с незамкнутой системой  $\pi$ -электронов выполнено в работе Бен-Шошана и Петтига<sup>201</sup> на примере алленового производного железа (структур-

Схема 5

Некоторые типы олефиновых  $\pi$ -комплексов в системах с незамкнутой цепью  $\pi$ -электронов лиганда, в которых принципиально возможны  $\pi - \pi$ -переходы.

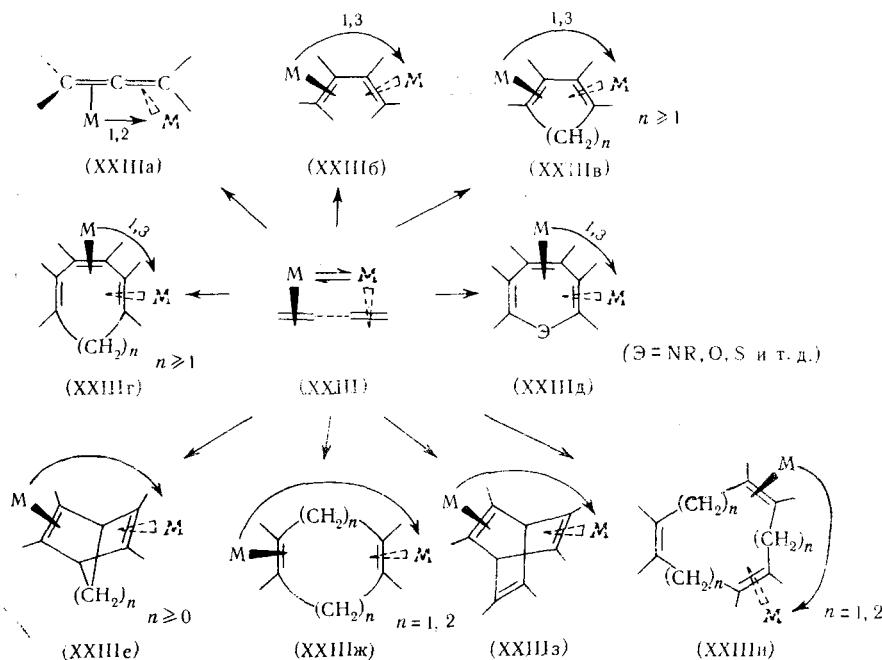
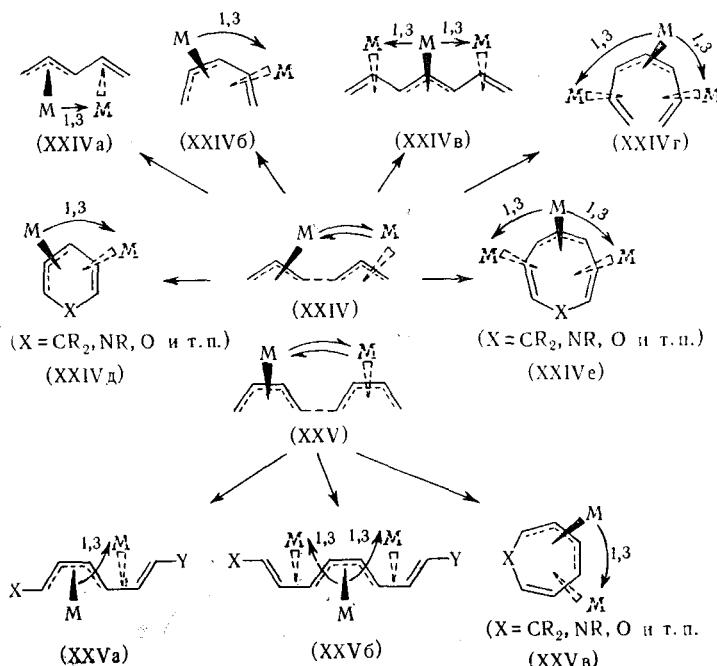


Схема 6

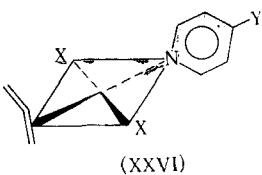
Некоторые типы  $\pi$ -аллильных и  $\pi$ -бутадиеновых комплексов в системах с незамкнутой цепью  $\pi$ -электронов, в которых принципиально возможны  $\pi - \pi$ -переходы.



тура XXIIIa); в соединениях этого типа металл координируется лишь с одной из кратных связей лиганда<sup>201–206</sup>. В дальнейшем ДЯМР-исследования были распространены и на соединения других металлов<sup>204, 205</sup>.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  тетраметилалленовых комплексов  $\pi\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{Fe}(\text{CO})_4$  и  $\pi\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{PtCl}_2$  (пиридин) при достаточно низкой температуре обнаружено три синглетных сигнала, отвечающих «замороженной» структуре соединений: двум неравноценным метильным группам некоординированной связи и двум равнозначным группам координированной связи (соотношение интенсивностей 1 : 1 : 2). При повышении температуры все сигналы сливаются в одиничный сигнал, причем эффект не зависит от добавления к раствору свободного тетраметилаллена и пиридина (при температурах не выше —40°). В спектре  $(\pi\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{PtCl}_2)_2$ , соединения с более низкой симметрией, при —70° наблюдаются четыре метильных синглета равной интенсивности, которые при нагревании раствора до комнатной температуры сливаются в один сигнал. При этом во всем интервале температур наблюдается спин-спиновое взаимодействие  $^{195}\text{Pt}$ — $^1\text{H}$ . Эффект не зависит от концентрации комплекса, добавок свободного тетраметилаллена или другого тетраметилалленового комплекса<sup>201, 204, 205</sup>.

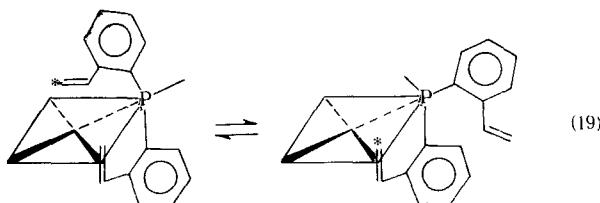
Эти экспериментальные факты объясняются внутримолекулярными 1,2- $\pi$ -переходами атома металла от одной двойной связи к другой (XXIIIa)<sup>201</sup>. Скорость миграции металла существенно зависит от структуры комплекса. Так, в соединениях (XXVI) ( $X=\text{Cl}$ ,  $M=\text{Pt}$ ) она заметно изменяется при таких слабых взаимодействиях, как изменение заместителя  $Y$ <sup>204</sup>. При более сильных структурных изменениях эффект еще более разителен: в то время как процесс наблюдается в спектре тетраметилалленовых производных железа и платины, он пока не обнаружен при изучении алленового и 1,1'-диметилалленового производных платины, а также алленового комплекса никеля и тетраметилалленового комплекса родия<sup>201–206</sup>:



Исследование динамического поведения других олефиновых  $\pi$ -комплексов, приведенных на схеме 5, а также других аналогичных систем ждет своих исследователей. Укажем на некоторые специфические типы  $\pi$ - $\pi$ -миграции, изученные в олефиновых комплексах. Так, в<sup>27</sup> исследовано динамическое поведение соединения  $\pi\text{-C}_8\text{H}_8\text{Co}-\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ , в котором циклооктатетраеновый лиганд связан с атомом кобальта по 1,5-типу. При повышении температуры обнаружены обратимые спектральные изменения, позволяющие констатировать протекание в системе какого-то  $\pi$ - $\pi$ -перехода.

Своеобразный пример  $\pi$ - $\pi$ -перехода в олефиновых системах конституирован в<sup>207</sup> при исследовании спектров ЯМР  $^1\text{H}$  *трис*-*o*-стирилфосфинового и соответствующих арсинового и стабинового комплексов платины. Эти соединения имеют, очевидно, плоскую квадратную структуру. В их спектрах ЯМР при комнатной температуре наблюдается единственный ABX-набор сигналов, отвечающий обоим типам олефиновых групп —  $\pi$  незакомплексованным, и координированным с атомом платины. Примечательны комплексообразования в рассматриваемых комплексах (смещение олефиновых сигналов в сильное поле по сравнению с исходными лиган-

дами и снижение констант протон-протонного взаимодействия  $J_{\text{чис}}$  и  $J_{\text{транс}}$  выражены в заметно меньшей степени, чем в других известных  $\pi$ -олефиновых производных платины<sup>208–211</sup>. Константа расщепления  $J_{^{105}\text{Pt}-^1\text{H}}$  с одним из протонов составляет в рассматриваемом фосфиновом комплексе величину, примерно втрое меньшую, чем в обычных  $\pi$ -олефиновых комплексах двухвалентной платины<sup>208–211</sup>. Все эти спектральные особенности согласуются с достаточно быстрыми  $\pi-\pi$ -переходами (19), в результате которых происходит усреднение всех спектральных характеристик координированных и некоординированных двойных связей. Предположено, что процесс осуществляется внутримолекулярно через пятикоординационное переходное состояние.



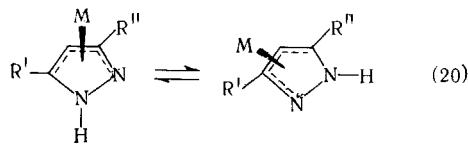
Сообщений о миграции в  $\pi$ -аллильных системах (XXIV) пока не имеется, тогда как для ряда  $\pi$ -бутадиеновых структур (XXV) соответствующие ЯМР-данные уже известны.

В частности, найдено, что в открытых системах (XXVa) и (XXVb)  $\pi-\pi$ -переходы между изомерами с несколько отличными свойствами ( $X \neq Y$ ) совершаются медленно в шкале времени ЯМР. Вследствиенеравновесности процесса регистрация таких переходов методом ЯМР сводится к аналитическому измерению соотношения изомеров. Путь миграции группы  $M=Fe(CO)_3$  в соединениях (XXVa, б) более или менее очевиден. Это могут быть лишь 1,3-переходы, не требующие перестройки системы валентных связей. Предполагается, что в переходном состоянии «связность» рассматриваемого фрагмента снижается, и образуется  $\pi$ -олефиновая структура ( $h^4 \rightarrow [h^2] \rightarrow h^4$ )<sup>212–214</sup>.

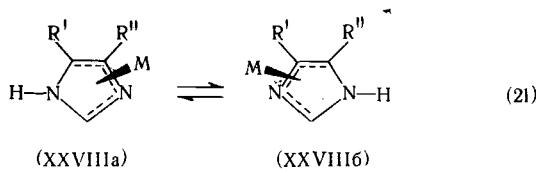
В карбо- и гетероциклических соединениях (XXVb) с нециклической системой кратных связей также возможен единственный путь внутримолекулярных превращений — 1,3- $\pi-\pi$ -переходы металлсодержащей группировки от одного диенового фрагмента к другому. Однако из изученных методом ЯМР соединений (XXVb)<sup>192, 200</sup> рассматриваемую динамику обнаружили пока лишь производные с  $X=NR$ <sup>215, 216</sup>. При 0° спектр олефиновой части производного  $^1\text{H}$ -азепина отвечает мгновенной структуре, у которой группа  $Fe(CO)_3$  координирована лишь с одним диеновым фрагментом; при комнатной температуре сигналы становятся размытыми, а при 65–85° спектр вырождается в спиновую систему, отвечающую динамической эквивалентности двух диеновых фрагментов. Эти спектральные изменения интерпретированы как свидетельство убыстрения переходов группировки  $M=Fe(CO)_3$  между двумя структурно возможными положениями (помимо этой, возможен другой тип динамики — ускорение вращения вокруг связи  $N-R$ , и ему приписаны соответствующие спектральные изменения; инверсия атома азота в этом соединении, по-видимому, достаточно быстрая).

В<sup>217</sup> сообщается о синтезе железотрикарбонильных производных пиразола и имидазола, которым с большой вероятностью может быть приписано  $\pi$ -бутадиеновое строение (структуры XXVII и XXVIII). Их исследование методом ДЯМР обнаружило существенные отличия высокотемпературных спектров: если при достаточно низких температу-

рах индикаторные группы  $R'$  и  $R''$  ( $R', R'' = \text{CH}_3$  или  $\text{H}$ ) анизохронны и, следовательно, диастереотопны, то с постепенным ростом температуры они становятся изохронными. Предположено, что наблюдаемые спектральные изменения можно объяснить ускорением  $\pi-\pi$ -переходов  $a \rightleftharpoons b$  (1,2-переходов для производных пиразола (XXVII) и 1,3-переходов — для производных имидазола (XXVIII); в обоих случаях предполагается «встречная» перестройка системы двойных связей), связанных с меж- и/или внутримолекулярной  $\sigma-\sigma$ -миграцией  $\text{NH}$ -протонов.



(XXVIIa) (XXVIIб)



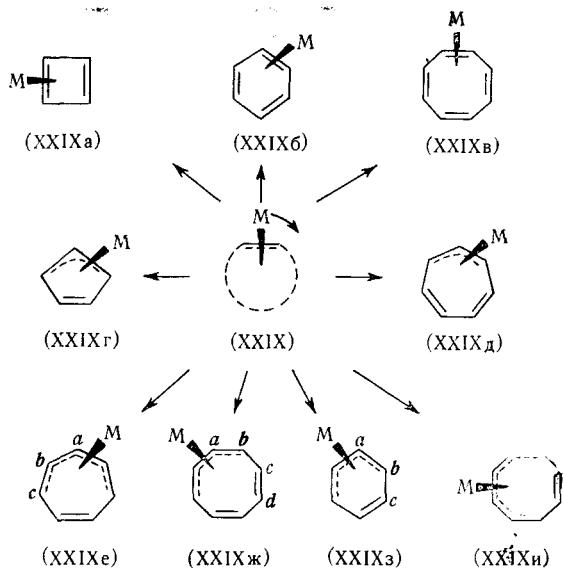
(XXVIIIa) (XXVIIIб)

#### б. $\pi-\pi$ -Переходы в системах с замкнутой цепью $\pi$ -электронов лиганда

Схема 7 объединяет некоторые типы металлоорганических  $\pi$ -комплексов с циклической системой  $\pi$ -электронов карбоциклического лиганда. В них атом переходного металла в силу своих «электронных требований»

Схема 7

Некоторые типы соединений с циклической системой  $\pi$ -электронов лиганда, в которых возможна реализация  $\pi-\pi$ -переходов.



ний» способен координироваться не со всеми  $\pi$ -электронами одновременно, а лишь с отдельным звеном карбоцикла. В отличие от производных, рассмотренных в предыдущем разделе, комплексы (XXIX) в принципе могут обладать более интенсивной и разнообразной  $\pi-\pi$ -динамикой: в них возможны не только «колебательные», но и последовательные односторонние перемещения металлоксодержащих групп;  $\pi$ -связь в переходном состоянии комплексов (XXIX) может принять энергетически не запрещенный вид (I), который формально сходен со структурой основного состояния многих  $\pi$ -комплексов. Эти особенности производных (XXIX), однако, существенно усложняют обсуждение механизмов их  $\pi-\pi$ -предращений в силу многовариантности последних.

Из моноолеиновых  $\pi$ -комплексов (XXIXa—в)  $\pi-\pi$ -переходы обнаружены пока в платиновом производном (XXIXb). Процесс внутримолекулярен, поскольку спин-спиновое взаимодействие  $^{195}\text{Pt}$  с ядрами цикла наблюдается во всем интервале температур. Спектр ЯМР соединения в «замороженном» состоянии согласуется с рентгеноструктурными данными<sup>218</sup>.

Имеются определенные данные о  $\pi$ -аллильных комплексах (XXIXг, д). В<sup>219</sup> сообщено о синтезе комплекса (XXIXг), а в<sup>220</sup> приводятся результаты изучения алюминиевого производного такого типа методом газовой электронографии. В работах<sup>19, 221–225</sup> описаны циклогептатриенильные комплексы Mo, W, Co и Fe типа (XXIXд) и их стереохимическая нежесткость исследована методом ДЯМР на нескольких примерах. К сожалению, структура (XXIXд) (предложенная на основании «электронных требований» металла с учетом его связей в остальной части комплекса) не является единственно возможной. Результаты низкотемпературных ЯМР-исследований этих комплексов указывают на возможность реализации не  $\pi$ -аллильной, а  $\sigma$ -связи  $C_7H_7-M^{94, 224}$ , однако в случае довольно специфичного пиразолилборатного производного Mo в кристалле, рассматриваемая связь действительно  $\pi$ -аллильная<sup>226</sup>. Таким образом, более корректное обсуждение механизма металлотропных переходов в комплексах (XXIXд) ( $\pi-\pi$ -,  $\sigma-\sigma$ - или более сложного), по-видимому, возможно лишь после выяснения их «мгновенной» структуры и в растворе и в кристалле.

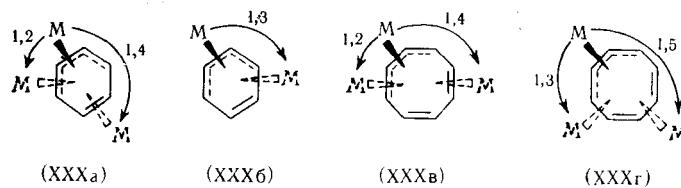
В<sup>16, 219</sup> сообщается о синтезе и ЯМР-исследовании производных  $[C_7H_7Fe(CO)_3]^{\oplus}$  и  $C_7M_7Mn(CO)_3$ . Низкотемпературный граничный спектр этих соединений отвечает «замороженной» структуре (XXIXе) с анизохронными протонами диастереотопных групп *a*—*d*. При более высоких температурах спектр вырождается в  $A_7$ , указывая на возникновение динамической эквивалентности ядер лиганда. Причина наблюдаемых спектральных изменений — в ускорении  $\pi-\pi$ -переходов металлоксодержащей группировки, однако для суждений о более детальном механизме этих переходов имеющихся данных пока недостаточно.

Наибольшее число работ касается исследования  $\pi-\pi$ -переходов в бутадиеновых  $\pi$ -комплексах (XXIXз) и (XXIXж), причем основная информация об их динамическом поведении получена лишь в самые последние годы. Найдено, что при достаточно низких температурах протоны диастереотопных индикаторных групп (*a*—*d* в XXIXж и *a*—*c* в XXIXз) анизохронны, тогда как при более высоких температурах они становятся изохронными. Наряду с экспериментальными исследованиями формы линии в зависимости от температуры были проведены расчеты теоретической формы линии для различных времен жизни молекул в «замороженном» состоянии.

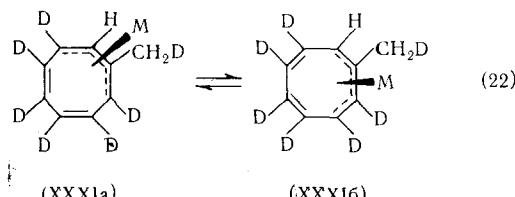
История ДЯМР-изучения циклооктатетраеновых производных (XXIXж) весьма драматична. Первоначально было известно лишь об

изохронности протонов циклооктатетраенового лиганда в растворах  $\pi\text{-C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$  и т. п. соединений: в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  наблюдался узкий синглет, независимо от выбора растворителя и температуры раствора вплоть до  $-60^\circ$ <sup>230-232</sup>. В результате было высказано предположение о плоском строении циклооктатетраенового лиганда и эквивалентности всех его восьми протонов (структура I,  $n=8$ )<sup>230, 231, 233</sup>. Эта гипотеза, однако, не получила подтверждения при структурном исследовании молекул  $\pi\text{-C}_8\text{H}_8\text{M}(\text{CO})_3$  ( $\text{M}=\text{Fe}^{13}$ ,  $\text{Ru}^{234}$ ). По крайней мере в кристалле группировка  $\text{M}(\text{CO})_3$ , как нашли Дикенс и Липскомб<sup>13</sup>, образует  $\pi$ -связь только с одним сопряженным диеновым звеном (структура XXIXж). Авторы предположили, что в растворе  $\pi\text{-C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ , в отличие от кристалла, эквивалентность протонов связи  $\pi\text{-C}_8\text{H}_8-\text{M}$  имеет для наблюдателя, пользующегося ЯМР-методом, не статическое, а динамическое происхождение и возникает в результате быстрого перемещения металла-содержащей группы между несколькими возможными 1,3-диеновыми положениями. В 1966—1967 гг. некоторым группам исследователей удалось достичь столь низких температур, при которых ЯМР-спектральная картина соединений  $\pi\text{-C}_8\text{H}_8\text{M}(\text{CO})_3$  ( $\text{M}=\text{Fe}$ ,  $\text{Ru}$ ) и ряда родственных соединений «замораживается»<sup>23, 25, 26, 235-239</sup>. Оказалось, что в растворе мгновенная структура рассматриваемых соединений действительно идентична их строению в кристалле: при понижении температуры в спектре  $\pi$ -циклооктатетраенового лиганда обнаружено четыре анизохронных индикаторных группы, которые отвечают четырем типам диастереотопных ядер лиганда. В дальнейшем сходные результаты были достигнуты при исследовании этих и аналогичных производных типа (XXIXж) ( $\text{M}=\text{Fe}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Os}$ ) методами ЯМР  $^1\text{H}$ <sup>240-244</sup> и  $^{13}\text{C}$ <sup>245</sup>. Были также получены свидетельства в пользу внутримолекулярного характера наблюдаемой динамики. Например, изучение раствора смеси циклооктатетраена и комплекса  $\pi\text{-C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$  при комнатной температуре не обнаружило взаимодействий между ними: кольцевые протоны обоих соединений оказались в спектре ЯМР анизохронными<sup>231</sup>. Наконец, в<sup>246, 247</sup> было найдено, что в рассматриваемых и родственных соединениях  $\pi$ - $\pi$ -динамика сохраняется даже в кристалле. Лишь понижение температуры кристалла привело к (кажущейся) остановке процесса, т. е. к понижению частоты переходов до величины порядка 1 кГц (граница чувствительности примененной методики).

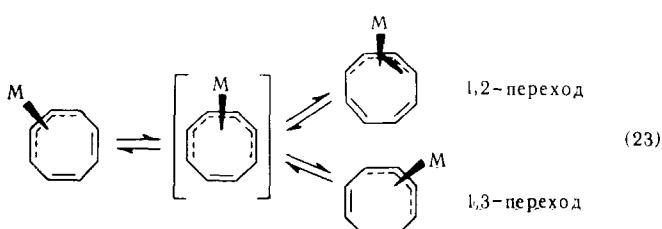
При рассмотрении детального механизма  $\pi$ - $\pi$ -превращений в  $\pi$ -циклооктатетраеновых производных (XXIXж) предполагается<sup>244</sup> выбор между несколькими возможностями: 1,2-, 1,3-, 1,4- или 1,5-переходы (структуры XXXв и XXXг) с образованием неплоского переходного состояния или  $\pi$ - $\pi$ -переход через плоское переходное состояние I ( $n=8$ ) со статистическим распределением образующихся продуктов. Аналогичные механизмы (XXXа, б) предполагаются для производных (XXIXз)<sup>248</sup>. Естественно, что в случае 1,2- и 1,4-переходов (XXXа, в) пространственному перемещению металла (если оно вообще реализуется) по необходимости должно сопутствовать перераспределение системы кратных связей лиганда (валентная таутомерия), а при 1,3- и 1,5-переходах (XXXб, г) — их сохранение:



Имеющиеся экспериментальные данные обсуждаются в рамках этих возможных механизмов. Так, при сопоставлении экспериментальной формы линии ЯМР с теоретической сделан вывод, что в производных (XXIXж) металлов подгруппы железа экспериментальная и теоретическая картины наименее всего согласуются с 1,4- и 1,5-переходами, а также со статистическим механизмом, предполагающим переходное состояние I ( $n=8$ )<sup>244</sup>. Данные о температурной зависимости спектра  $\pi\text{-C}_8\text{H}_8\text{Ru}(\text{CO})_3$  привели к выводу, что  $\pi-\pi$ -переходы в системах типа (XXIXж) осуществляются посредством последовательных 1,2-сдвигов металлодержащей группировки, и что механизм, включающий 1,3- $\pi$ -переходы, неприемлем<sup>237</sup>. Аналогичный вывод сделан также применительно к соединениям типа (XXIXз)<sup>248</sup>. Этот вывод согласуется с экспериментальными данными Анета, полученными при изучении соединения (XXXI)<sup>236</sup>. Это соединение в принципе может существовать в виде очень многих структур, однако было показано, что в высокотемпературном спектре вклад структур, иных, чем (XXXIa, б), весьма мал. В низкотемпературном граничном спектре обнаружено присутствие только двух эквивалентных структур — (XXXIa) и (XXXIб). Таким образом, внутримолекулярная динамика в этом соединении сводится к вырожденным 1,2- $\pi-\pi$ -переходам  $\text{XXXIa}\rightleftharpoons\text{XXXIб}$  (22):

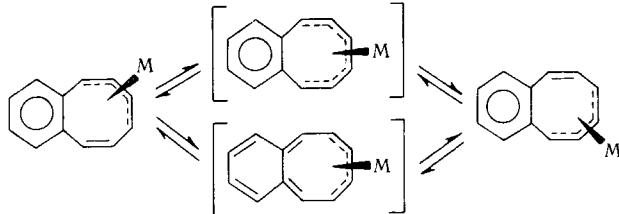


Впоследствии категоричность заключений об 1,2-миграции была, однако, несколько смягчена. Так, оказалось, что для  $\pi\text{-C}_8\text{H}_8\text{Ru}(\text{CO})_3$  экспериментальная картина миграции металла наилучшим образом согласуется с теоретической лишь в предположении, что 1,2-переходы сопровождаются определенной примесью механизма 1,3-типа<sup>244</sup>. С другой стороны, при изучении температурной зависимости спектра  $\pi\text{-C}_8\text{H}_8\text{Os}(\text{CO})_3$  выявлены некоторые дополнительные трудности, связанные со сложностью получения теоретической формы линии ЯМР подобных многоспиновых систем<sup>243</sup>:

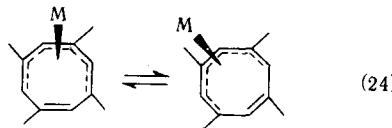


По-видимому,  $\pi-\pi$ -переходы в производных (XXIXж) и (XXIXз) могут осуществляться как по одному из механизмов из предполагаемого набора (1,2-, 1,3-, 1,4- и 1,5-переходы или статистический механизм), так и по каким-то иным. В частности, для циклооктатетраеновых производных в порядке гипотезы может быть предложен механизм  $\pi-\pi$ -перехода (23). Этот механизм предполагает, что в переходном состоянии синхронно с соответствующими колебаниями цикла происходит увеличение «связности» металла ( $h^4 \rightarrow [h^6] \rightarrow h^4$ ), и это позволяет учитывать тот объ-

ективный результат<sup>244</sup>, что каждый акт реакции сопровождается образованием смеси продуктов 1,2- и 1,3-перехода. Механизм с промежуточным увеличением «связности» металла как альтернатива механизму, сопровождающемуся промежуточным образованием хиноидной структуры<sup>249</sup>, оказывается полезным при рассмотрении  $\pi-\pi$ -переходов железотрикарбонильной группы в бензо- и нафтациклооктатетраенах:

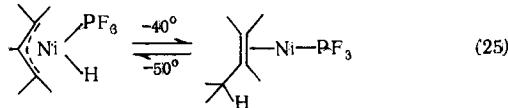


В<sup>23, 24, 222, 240, 241, 250, 251</sup> исследована стереохимическая нежесткость циклооктатетраеновых производных (XXIXи) металлов подгрупп хрома и железа. Трудности расшифровки низкотемпературного граничного спектра, однако, не позволили получить достаточно подробных данных о механизме динамики в самих циклооктатетраеновых производных<sup>23, 222</sup>. В определенной степени эти трудности преодолены при использовании в качестве лиганда 1,3,5,7-тетраметилциклооктатетраена<sup>24, 251</sup>. Оказалось, что в интервале, примыкающем к температуре, при которой наблюдается низкотемпературный граничный спектр, процесс реализуется посредством 1,2-переходов (24). Однако спектральные изменения, наблюдающиеся при дальнейшем нагревании, свидетельствуют об усложнении процесса. В этих условиях стереохимическая нежесткость, по-видимому, обусловлена также и образованием в переходном состоянии планарной структуры (I) с повышением «связности» ( $h^6 \rightarrow [h^8] \rightarrow h^6$ ).



#### *в. $\pi-\pi$ -Переходы, сопровождающиеся изменением «связности» металла во фрагменте $M-L$*

$\pi-\pi$ -Переходы этого типа изучены пока в малой степени. В качестве иллюстрации можно привести обратимую реакцию (25), исследованную методом ЯМР в работе<sup>252</sup>:

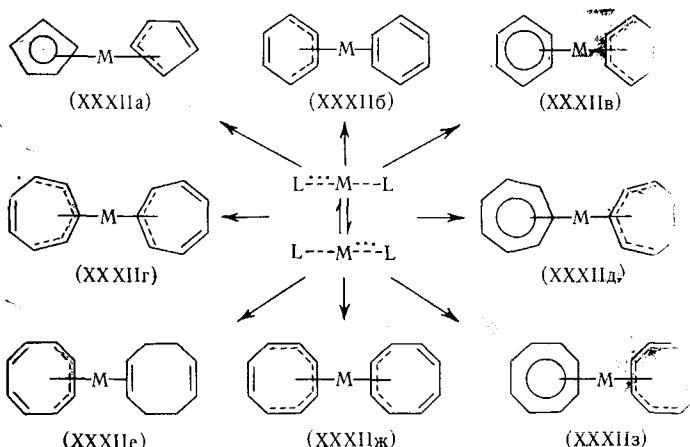


В этой реакции, однако, помимо  $\pi-\pi$ -перехода металла происходит  $\sigma-\sigma$ -переход протона, так что изменяется состав самого фрагмента  $M-L$ .

Более «чистым» случаем рассматриваемых процессов являются вырожденные внутримолекулярные переходы однородных лигандов между неэквивалентными состояниями. Схема 8 систематизирует некоторые типы комплексов с основным фрагментом  $(\pi-C_nH_n)_2M$ , в которых подобного рода динамика в принципе может реализовываться в предположении, что изменение «связности» каждого звена  $M-L$  происходит за счет «внутренних ресурсов» другого звена. Для циклов с нечетным числом атомов углерода межцикловые  $\pi-\pi$ -обмены пока неизвестны. Для каж-

Схема 8

Некоторые типы π-комплексов, содержащих фрагмент  $(\pi\text{-C}_n\text{H}_n)_2M$ , в которых принципиально возможна реализация межциклических π — π-переходов.



дого из «четных» циклов методом ЯМР исследовано лишь по одному из возможных типов этих реакций. Заметим, что в принципе рассматриваемые реакции могут протекать как в бициклических соединениях  $(\pi\text{-C}_n\text{H}_n)_2M$ , не содержащих каких-либо иных лигандов, так и в соединениях с более сложной структурой:  $(\pi\text{-C}_n\text{H}_n)_2\text{MR}$ ,  $(\pi\text{-C}_n\text{H}_n)_2\text{MCO}$ ,  $(\pi\text{-C}_n\text{H}_n)_2\text{MNO}$ ,  $(\pi\text{-C}_n\text{H}_n)_2\text{M}(\text{CO})_2$  и т. п.

В соединении  $(\pi\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{Fe}$  по структурным данным<sup>253</sup> один цикл образует диеновую π-связь, а другой — триеновую (структура XXXIIж). На основании ДЯМР-исследования<sup>240</sup> высказано предположение, что при температурах выше  $-84^\circ$  металл интенсивно мигрирует в «диеновом» цикле (все его протоны изохронны) и «заморожен» по отношению к триеновому циклу (четыре типа протонов анизохронны). При более высоких температурах происходит быстрая миграция металла внутри обоих циклооктатетраеновых лигандов — диеновом и триеновом (протоны каждого из них становятся изохронными). При температурах выше  $-35^\circ$  наблюдается слияние усредненных сигналов обоих циклов в один. Таким образом, циклооктатетраеновые лиганды, присоединенные к атому железа, неодинаковыми π-связями, достаточно быстро и вполне синхронно обмениваются типами связей.

Аналогичные выводы следуют из ДЯМР-данных, относящихся к рутениевому комплексу (XXXIIв). В кристалле он обладает двумя типами связей — π-диеновой и π-ареновой<sup>254</sup>. В то же время при изучении температурной зависимости спектра ЯМР этого комплекса обнаружены изменения, которые позволяют констатировать протекание в системе достаточно быстрых межциклических π — π-переходов<sup>255</sup>. Наконец, обнаружен еще один тип динамики в производных  $(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{M}$ , который не отражен в схеме 8<sup>256</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. Lockhart, Chem. Ber., **65**, 131 (1965).
2. L. W. Reeves, Adv. in Phys. Org. Chem., **3**, 187 (1965).
3. T. L. Brown, Acc. Chem. Res., **1**, 23 (1968).
4. N. S. Ham, T. Mole, Progress in NMR, **4**, 91 (1969).
5. K. Vrieze, H. C. Volger, P. W. N. M. Leeuwen, Inorg. Chem. Acta, **3**, 109 (1969).
6. J. P. Oliver, Adv. in Organometal. Chem., **8**, 167 (1970).

7. E. L. Muetterties, Inorg. Chem., **4**, 769 (1965).
8. A. H. Несмеянов, Д. Н. Кравцов, ДАН, **135**, 331 (1960).
9. R. S. Berry, J. Chem. Phys., **32**, 933 (1960).
10. M. J. Bennett, F. A. Cotton, A. Davison, J. W. Faller, S. J. Lippard, S. M. Morehouse, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4371 (1966).
11. T. S. Piper, G. Wilkins, J. Inorg. Nucl. Chem., **3**, 104 (1956).
12. J. C. Bailar, Там же, **8**, 165 (1958).
13. B. Dickens, W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., **83**, 489, 4862 (1961); J. Chem. Phys., **37**, 2084 (1962).
14. R. C. Fay, T. S. Piper, J. Amer. Chem. Soc., **85**, 500 (1963); Inorg. Chem., **3**, 348 (1964).
15. R. Cramer, J. Am. Chem. Soc., **86**, 217 (1964).
16. J. E. Mahler, D. A. K. Jones, R. Pettit, Там же, **86**, 3589 (1964).
17. G. F. Emerson, J. E. Mahler, R. Pettit, R. Collins, Там же, **86**, 3590 (1964).
18. C. E. Keller, G. F. Emerson, R. Pettit, Там же, **87**, 1388 (1965).
19. R. B. King, A. Fronzagli, Там же, **88**, 709 (1966).
20. J. K. Becconsall, S. O'Brien, Chem. communs, **1966**, 302.
21. J. Powell, B. L. Shaw, Там же, **1966**, 323.
22. J. K. Becconsall, S. O'Brien, Там же, **1966**, 720.
23. C. G. Kreiter, A. Maasbol, F. A. L. Anet, H. D. Kaesz, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3444 (1966).
24. F. A. Cotton, J. W. Faller, A. Musco, Там же, **88**, 4506 (1966).
25. F. A. Cotton, A. Davison, J. W. Faller, Там же, **88**, 4507 (1966).
26. C. E. Keller, B. A. Shoulders, R. Pettit, Там же, **88**, 4760 (1966).
27. S. Otsuka, A. Nakamura, Inorg. Chem., **5**, 2059 (1966).
28. F. A. Cotton, Acc. Chem. Res., **1**, 257 (1968).
29. А. Абрагам, Ядерный магнетизм, ИЛ, М., 1963.  
A. Abragam, The principles of nuclear magnetism, Oxford, 1961.
30. M. Gorkom, G. E. Hall, Quart. Rev., **22**, 14 (1968).
31. H. Hirschman, J. Biol. Chem., **235**, 2762 (1960).
32. К. Мислоу, М. Рабан, Избранные проблемы стереохимии, «Мир», М., 1970.  
K. Mislow, M. Raban, Topics in Stereochemistry, ed. N. L. Allinger, E. L. Eliel, **1**, 1 (1967).
33. H. S. Gutowsky, D. W. McCall, C. P. Slichter, J. Chem. Phys., **21**, 279 (1953).
34. H. S. Gutowsky, A. Saika, Там же, **21**, 1688 (1953).
35. H. S. Gutowsky, C. H. Holm, Там же, **25**, 1228 (1956).
36. C. S. Johnson, Adv. Magnetic Resonance, **1**, 33 (1965).
37. G. Binsch, Topic in Stereochemistry, **3**, 97 (1968).
38. H. Kessler, Angew. Chem. Int. Ed., **9**, 219 (1970).
39. M. Kilner, C. Micallef, Chem. communs, **1970**, 552.
40. N. A. Clinton, C. P. Lillya, J. Am. Chem. Soc., **92**, 3058 (1970).
41. H. R. Keable, M. Kilner, Chem. communs, **1971**, 349.
42. B. E. Mann, C. Masters, B. L. Shaw, R. E. Stainbank, Там же, **1971**, 1103.
43. M. F. Lappert, A. R. Sanger, J. Chem. Soc., (A), **1971**, 874.
44. M. I. Foreman, J. Organometal Chem., **39**, 161 (1972).
45. J. W. Faller, M. J. Mattina, Inorg. Chem., **11**, 1296 (1972).
46. J. Thomson, W. Keene, M. C. Baird, W. F. Reynolds, J. Organometal Chem., **40**, 205 (1972).
47. K. S. Wheellock, J. H. Nelson, L. C. Cusachs, H. B. Jonassen, J. Am. Chem. Soc., **92**, 5110 (1970).
48. R. Reimschneider, W. Wucherpfennig, Naturforsch., **21**, 929 (1966).
49. A. Haaland, J. E. Nilsson, Chem. communs, **1968**, 88.
50. J. T. Price, T. S. Sorensen, Canad. J. Chem., **46**, 516 (1968).
51. G. Barbieri, F. Taddei, Chem. communs, **1970**, 312.
52. R. B. King, Inorg. Chem., **2**, 528 (1963).
53. R. Cramer, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5377 (1967).
54. R. Cramer, J. B. Kline, J. D. Roberts, Там же, **91**, 2519 (1969).
55. K. Moseley, J. W. Kang, P. M. Maitlis, J. Chem. Soc., (A), **1970**, 2875.
56. A. J. Oliver, W. A. G. Graham, Inorg. Chem., **10**, 1165 (1971).
57. R. S. Schrock, J. A. Osborn, J. Am. Chem. Soc., **93**, 3089 (1971).
58. M. Green, T. A. Kue, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1972**, 833.
59. C. H. Holloway, G. Hulley, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. Chem. Soc., (A), **1969**, 53; **1970**, 1653.
60. J. Ashley-Smith, J. Douek, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1972**, 1776.
61. A. R. Brause, F. Kaplan, M. Orchin, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2661 (1967).

62. K. Kawakami, T. Kaneshima, T. Tanaka, J. Organometal Chem., **34**, c 21 (1971).
63. M. L. H. Green, R. N. Whiteley, J. Chem. Soc., (A), **1971**, 1943.
64. G. La Monica, G. Navazio, P. Sandrini, S. Cenini, J. Organometal Chem., **31**, 89 (1971).
65. M. Herberhold, H. Alt, Там же, **42**, 407 (1972).
66. R. Lazzaroni, P. Salvadori, P. Pino, Там же, **43**, 233 (1972).
67. B. F. G. Johnson, J. A. Segal, Chem. communs., **1972**, 1312.
68. L. W. Reeves, Canad. J. Chem., **38**, 736 (1960).
69. S. Maricic, C. R. Redpath, J. A. S. Smith, J. Chem. Soc., **1963**, 4905.
70. L. J. Guggenberger, R. Cramer, J. Am. Chem. Soc., **94**, 3779 (1972).
71. J. A. Wunderlich, D. P. Meller, Acta crystallogr., **8**, 57 (1955).
72. C. Panattoni, G. Bombieri, U. Beluco, W. H. Baddley, J. Am. Chem. Soc., **90**, 768 (1968).
73. R. Cramer, Inorg. Chem., **4**, 445 (1965); J. Am. Chem. Soc., **89**, 4621 (1967); **94**, 5681 (1972).
74. H. W. Quinn, J. S. McIntyre, D. J. Peterson, Canad. J. Chem., **43**, 2896 (1965).
75. J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., (A) **1966**, 1711.
76. J. T. Mague, G. Wilkinson, Там же, (A) **1966**, 1736.
77. P. D. Kaplan, P. Schmidt, M. Orchin, J. Am. Chem. Soc., **89**, 4537 (1967).
78. P. D. Kaplan, P. Schmidt, A. Brause, M. Orchin, Там же, **91**, 85 (1969).
79. A. VanderEnt, T. C. van Soest, Chem. communs., **1970**, 225.
80. W. C. Seidel, C. A. Tolman, Inorg. Chem., **9**, 2354 (1970).
81. J. Solodar, J. P. Petrovich, Там же, **10**, 395 (1971).
82. P. T. Cheng, C. D. Cook, S. C. Nyburg, K. Y. Wan, Там же, **10**, 2210 (1971).
83. C. A. Tolman, W. C. Seidel, D. H. Gerlach, J. Am. Chem. Soc., **94**, 2669 (1972).
84. G. L. Statton, K. C. Ramey, Там же, **88**, 1327, 4387 (1966).
85. K. Vrieze, P. Cossee, C. W. Hilbers, A. P. Praat, Rec. trav. chim., **86**, 769 (1967).
86. W. B. Wise, D. C. Lini, K. C. Ramey, Chem. communs., **1967**, 463.
87. B. L. Shaw, E. Singleton, J. Chem. Soc., (A), **1967**, 1683.
88. А. Н. Несмиянов, И. И. Крицкая, Ю. А. Устинюк, Э. И. Федин, ДАН, **176**, 341 (1967).
89. А. Н. Несмиянов, Yu. A. Ustynuk, I. I. Kritskaya, G. A. Shchemberlov, J. Organometal. Chem., **14**, 395 (1968).
90. J. Powell, B. L. Shaw, J. Chem. Soc., (A) **1968**, 583.
91. K. C. Ramey, D. C. Lini, W. B. Wise, J. Am. Chem. Soc., **90**, 4275 (1968).
92. J. Powell, B. L. Shaw, J. Chem. Soc. (A), **1968**, 159.
93. M. Cooke, R. J. Goodfellow, M. Green, G. Parker, Там же, (A) **1971**, 16.
94. Л. А. Федоров, Усп. химии, **39**, 1389 (1970).
95. F. W. Siegert, H. J. L. Maijer, J. Organometal. Chem., **23**, 177 (1970).
96. S. Otsuka, M. Rossi, J. Chem. Soc., (A) **1968**, 2630.
97. M. Lavecchia, M. Rossi, A. Sacco, Inorg. Chim. Acta, **4**, 29 (1970).
98. J. K. Becconsall, B. E. Job, S. O'Brien, J. Chem. Soc. (A), **1967**, 423.
99. J. K. Becconsall, S. O'Brien, J. Organometal. Chem., **9**, P27 (1967).
100. A. Davison, W. C. Rode, Inorg. Chem., **6**, 2124 (1967).
101. J. W. Faller, M. J. Incorvia, Там же, **7**, 840 (1968).
102. J. W. Faller, A. Jakubowski, J. Organometal. Chem., **31**, c 75 (1971).
103. J. W. Faller, M. J. Incorvia, Там же, **19**, P13 (1969).
104. J. D. Warren, R. J. Clark, Inorg. Chem., **9**, 373 (1970).
105. J. F. Helling, D. M. Braitsch, J. Am. Chem. Soc., **92**, 7209 (1970).
106. S. Otsuka, T. Takeuchi, J. Chem. Soc., (A), **1971**, 583.
107. J. D. Warren, M. A. Busch, R. J. Clark, Inogr. Chem., **11**, 452 (1972).
108. R. J. Clark, M. R. Abraham, M. A. Busch, J. Organometal. Chem., **35**, c33 (1972).
109. A. S. Kende, P. T. Izzo, W. Fulmor, Tetrahedron Letters., **1966**, 3697.
110. H. Kessler, A. Rieker, Там же, **1966**, 5257.
111. J. H. Crabtree, D. J. Bertelli, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5384 (1967).
112. G. Isaksson, J. Sandstrom, J. Wennerbeck, Tetrahedron Letters, **1967**, 2233.
113. Y. Shvo, E. C. Taylor, J. Bartulin, Там же, **1967**, 3259.
114. A. R. Downing, W. D. Ollis, J. O. Sutherland, Chem. communs., **1968**, 1053.
115. J. Sandstrom, J. Wennerbeck, Там же, **1969**, 306; **1971**, 1088.
116. Y. Shvo, H. Shanahan-Atidi, J. Amer. Chem. Soc., **91**, 6683 (1969).
117. H. Kessler, Chem. Ber., **103**, 973 (1970).

118. I. R. Gault, W. D. Ollis, I. O. Sutherland, *Chem. communs.*, **1970**, 269.
119. G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Stainrücke, D. Walter, H. Zimmerman, *Angew. Chem.*, **78**, 157 (1966); *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **5**, 151 (1966); *Усп. химии*, **37**, 1056 (1968).
120. F. A. Cotton, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1339 (1969).
121. R. R. Stevens, G. D. Shier, *J. Organometal. Chem.*, **21**, 495 (1970).
122. F. A. Cotton, J. W. Fallar, A. Musco, *Inorg. Chem.*, **6**, 179 (1967).
123. C. A. Reilly, H. Thyret, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5144 (1967).
124. J. E. Mahler, R. Pettit, *Там же*, **85**, 3955, 3959 (1963).
125. T. S. Sorenson, C. R. Jablonski, *J. Organometal. Chem.*, **25**, c62 (1970).
126. C. P. Lillya, R. A. Sanatjian, *Там же*, **25**, c67 (1970).
127. G. Maglio, A. Musco, R. Palumbo, *Там же*, **32**, 127 (1971).
128. C. G. Kreiter, E. O. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **8**, 761 (1969).
129. G. A. Moser, E. O. Fischer, M. D. Rausch, *J. Organometal. Chem.*, **27**, 379 (1971).
130. E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. J. Kollmeier, J. J. Muller, R. D. Fischer, *Там же*, **28**, 237 (1971).
131. E. O. Fischer, E. Winkler, C. G. Kreiter, G. Huttner, B. Krieg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **10**, 922 (1971).
132. F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6230 (1968).
133. E. B. Fleischer, A. L. Stone, R. B. K. Dawar, J. D. Wright, C. E. Keller, R. Pettit, *Там же*, **88**, 3158 (1966).
134. M. J. Bennett, F. A. Cotton, P. Legzdins, *Там же*, **89**, 6797 (1967); **90**, 6335 (1968).
135. F. A. Cotton, A. Davison, A. Musco, *Там же*, **89**, 6796 (1967).
136. F. A. Cotton, W. T. Edwards, *Там же*, **90**, 5412 (1968); **91**, 843 (1969).
137. F. A. Cotton, C. R. Reich, *Там же*, **91**, 847 (1969).
138. F. A. Cotton, T. J. Marks, *J. Organometal. Chem.*, **19**, 237 (1969).
139. J. G. Bullitt, F. A. Cotton, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2155 (1970); *Inorg. Chem.*, **11**, 671 (1972).
140. R. D. Adams, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5003, (1970).
141. F. A. Cotton, B. G. De Boer, T. J. Marks, *Там же*, **93**, 5069 (1971).
142. R. Aumann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **10**, 560 (1971).
143. B. H. Robinson, J. Spencer, *J. Organometal. Chem.*, **33**, 97 (1971).
144. A. J. Deeming, R. S. Nyholm, M. Underhill, *Chem. communs.*, **1972**, 224.
145. P. A. Elder, B. H. Robinson, *J. Organometal. Chem.*, **36**, c45 (1972).
146. S. D. Robinson, M. F. Uttley, *Chem. communs.*, **1972**, 184.
147. А. И. Несмеянов, В. Н. Бабин, Н. С. Кочеткова, Е. И. Мысов, Ю. А. Белоусов, Л. А. Федоров, *ДАН*, **200**, 1112 (1971).
148. R. Aumann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **10**, 189 (1971).
149. F. A. Cotton, A. Musco, G. Iagupsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6136 (1967).
150. F. A. Cotton, P. Legzdins, *Там же*, **90**, 6232 (1968).
151. F. A. Cotton, *Disc. Faraday Soc.*, **47**, 79 (1969).
152. F. A. Cotton, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7523 (1969).
153. C. H. Campbell, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., (A)*, **1970**, 1318.
154. J. L. Calderon, F. A. Cotton, *J. Organometal. Chem.*, **30**, 377 (1971).
155. W. G. Kita, M. K. Lloyd, J. A. McCleverty, *Chem. communs.*, **1971**, 420.
156. D. J. Ciappinelli, F. A. Cotton, L. Kruczynski, *J. Organometal. Chem.*, **42**, 159 (1972).
157. J. L. Calderon, F. A. Cotton, P. Legzdins, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2528 (1969).
158. F. A. Cotton, G. A. Rusholme, *Там же*, **94**, 402 (1972).
159. Э. И. Федин, Л. А. Федоров, Р. Б. Материкова, *Ж. структ. химии*, **11**, 174 (1970).
160. F. W. Siegert, H. J. L. Meijer, *J. Organometal. Chem.*, **20**, 141 (1969).
161. J. L. Calderon, F. A. Cotton, B. G. De Boer, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3801 (1970); **93**, 3592 (1971).
162. H. J. L. Meijer, F. Jolilinek, *Inorg. Chim. Acta*, **4**, 651 (1970).
163. J. L. Calderon, F. A. Cotton, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3587 (1971).
164. C.-C. Su, *Там же*, **93**, 5653 (1971).
165. R. Hüttel, U. Raiffe, H. Reiheimer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **8**, 862 (1967).
166. S. W. Krauhs, G. C. Stocco, R. S. Tobias, *Inorg. Chem.*, **10**, 1365 (1971).
167. R. J. Cross, R. Wardle, *J. Chem. Soc., (A)*, **1971**, 2000.
168. А. И. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, Л. А. Федоров, Р. Б. Материкова, *ДАН*, **199**, 361 (1971).
169. G. M. Whitesides, J. S. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2855 (1967).
170. L. T. J. Delbaere, D. M. McBride, R. B. Ferguson, *Acta Cryst.*, **B26**, 518 (1970).

171. F. A. Cotton, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2353 (1970).  
 172. F. A. Cotton, T. J. Marks, Там же, **92**, 5114 (1970).  
 173. F. W. B. Einstein, M. M. Gilbert, D. C. Tuck, *Inorg. Chem.*, **11**, 2832 (1972).  
 174. A. G. Campbell, C. A. Fyfe, R. C. Goel, E. Maslowsky, C. V. Senoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8387 (1972).  
 175. M. Tsutsui, M. Hancock, J. Ariyoshi, M. N. Levy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **8**, 410 (1969).  
 176. P. D. Kaplan, P. Schmidt, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4175 (1968).  
 177. M. Tsutsui, M. Ori, J. Francis, Там же, **94**, 1414 (1972).  
 178. W. R. McClellan, H. H. Hoehn, H. N. Cripps, E. L. Muetterties, B. W. Hawk, Там же, **83**, 1601 (1961).  
 179. M. L. H. Green, P. L. T. Nagy, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 189.  
 180. M. Cousins, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 889.  
 181. M. L. H. Green, A. N. Stear, *J. Organometal. Chem.*, **1**, 230 (1963).  
 182. J. Kwiatek, J. K. Seyler, Там же, **3**, 421 (1965).  
 183. T. Funabiki, K. Tarama, *Chem. commun.*, **1971**, 1177.  
 184. J. W. Faller, M. E. Tomson, M. J. Mattina, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2642 (1971).  
 185. B. E. Mann, B. L. Shaw, G. Shaw, *J. Chem. Soc., (A)*, **1971**, 3536.  
 186. R. B. King, P. M. Treichel, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3600 (1961).  
 187. R. B. King, C. A. Eggars, *Inorg. Chem.*, **7**, 1214 (1968).  
 188. W. R. Cullen, D. A. Harbourne, B. V. Liengme, J. R. Sams, *Inorg. Chem.*, **8**, 95 (1969).  
 189. E. K. Gustorf, F.-W. Grevels, J. C. Hogan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **8**, 899 (1969).  
 190. W. R. Cullen, D. A. Harbourne, *Inorg. Chem.*, **9**, 1839 (1970).  
 191. M. L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 989.  
 192. Э. Фишер, Г. Вернер, π-Комплексы металлов, «Мир», М., 1968.  
 193. M. Rosenblum, W. P. Giering, B. North, D. Wells, *J. Organometal. Chem.*, **28**, с 17 (1971).  
 194. M. Rosenblum, B. North, D. Wells, W. P. Giering, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1239 (1972).  
 195. Б. И. Кулишов, Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков, *Ж. структ. химии*, **11**, 700 (1970); **13**, 1110 (1972).  
 196. V. I. Kulishov, E. M. Brainina, N. G. Bokiy, Yu. T. Struchkov, *Chem. commun.*, **1970**, 475; *J. Organometal. Chem.*, **36**, 333 (1972).  
 197. H. P. Fritz, H. J. Keller, *Chem. Ber.*, **96**, 1676 (1963).  
 198. W. Bathelt, M. Herberhold, E. O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, **21**, 395 (1970).  
 199. S. Cenini, R. Ugo, G. La Monica, *J. Chem. Soc., (A)*, **1971**, 416.  
 200. R. B. Burton, L. Pratt, G. Wilkinson, Там же, **1961**, 594.  
 201. R. Ben-Shoshan, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2231 (1967).  
 202. J. A. Osborn, *Chem. commun.*, **1968**, 1231.  
 203. S. Otsuka, A. Nakamura, K. Tani, *J. Organometal. Chem.*, **14**, p 30 (1968).  
 204. K. Vries, H. C. Volger, M. Gronert, A. P. Praat, *J. Organometal. Chem.*, **16**, p 19 (1969).  
 205. K. Vries, H. C. Volger, A. P. Praat, Там же, **21**, 467 (1970).  
 206. R. J. Pasquale, Там же, **32**, 381 (1971).  
 207. D. I. Hall, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc., (A)*, **1971**, 1491.  
 208. P. D. Kaplan, M. Orchin, *Inorg. Chem.*, **4**, 1393 (1965); **6**, 1096 (1967).  
 209. H. P. Fritz, K.-E. Schwarzhan, D. Sellman, *J. Organometal. Chem.*, **6**, 551 (1966).  
 210. H. P. Fritz, D. Sellman, *Naturforsch.*, **226**, 610 (1967).  
 211. T. Kinugasa, M. Nakamura, H. Yamada, *Inorg. Chem.*, **7**, 2649 (1968).  
 212. H. W. Whitlock, Y. N. Chuah, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3606, (1965).  
 213. H. W. Whitlock, C. Reich, W. D. Woessner, Там же, **93**, 2483 (1971).  
 214. H. W. Whitlock, R. L. Markezich, Там же, **93**, 5290, 5291 (1971).  
 215. H. Günther, R. Wenzl, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 4155.  
 216. L. A. Paquette, D. E. Kuhla, J. H. Barrett, R. J. Haluska, *J. Org. Chem.*, **34**, 2866 (1969).  
 217. Б. Н. Бабин, Кандид. диссерт., Ин-т элементоорганических соед. АН СССР, М., 1971.  
 218. J. Browning, M. Green, B. R. Penfold, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *Chem. Commun.*, **1973**, 31.  
 219. R. G. King, *Inorg. Chem.*, **7**, 90 (1968).  
 220. D. A. Drew, A. Haaland, *Chem. Commun.*, **1972**, 1300.  
 221. R. B. King, M. B. Bisnette, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1173; *Inorg. Chem.*, **3**, 785 (1964).

222. R. B. King, *J. Organometal. Chem.*, **8**, 129 (1967).
223. J. W. Faller, *Inorg. Chem.*, **8**, 767 (1969).
224. M. A. Bennett, R. Bramley, R. Watt, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3089 (1969).
225. D. Ciappinelli, M. Rosenblum, *Там же*, **91**, 3673, 6876 (1969).
226. J. E. Weidenborner, R. B. Larrabi, A. L. Bednowitz, *Там же*, **94**, 4140 (1972).
227. J. L. Calderon, F. A. Cotton, A. Shaver, *J. Organometal. Chem.*, **42**, 419 (1972).
228. F. A. Cotton, J. L. Calderon, M. Jeremic, A. Shaver, *Chem. Communns.*, **1972**, 777.
229. T. H. Whitesides, R. A. Budnik, *Chem. communs.*, **1971**, 1514.
230. T. A. Manuel, F. G. A. Stone, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 90; *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 366 (1960).
231. M. D. Rausch, G. N. Schrauzer, *Chem. Ind. (L)*, **1959**, 957.
232. A. Davison, M. McFarlane, L. Pratt, G. Wilkinson, *Там же*, **(L)**, **1961**, 553.
233. F. A. Cotton, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 400.
234. F. A. Cotton, R. Eiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6593 (1969).
235. F. A. L. Anet, H. D. KAESZ, A. Maasbol, W. Winstein, *Там же*, **89**, 2489 (1967).
236. F. A. L. Anet, *Там же*, **89**, 2491 (1967).
237. W. K. Bratton, F. A. Cotton, A. Davison, A. Musco, J. W. Faller, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, **58**, 1324 (1967).
238. M. I. Bruce, M. Cooke, M. Green, F. G. A. Stone, *Chem. communs.*, **1967**, 523.
239. R. Grubbs, R. Breslow, R. Herger, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6864 (1967).
240. A. Carbonaro, A. L. Segre, A. Greco, C. Tosi, G. Dall'Asta, *Там же*, **90**, 4453 (1968).
241. A. Carbonaro, A. Greco, *J. Organometal. Chem.*, **25**, 477 (1970).
242. A. Carbonaro, F. Cambisi, *Там же*, **44**, 171 (1972).
243. M. Cooke, R. J. Goodfellow, M. Green, J. P. Maher, J. R. Yandle, *Chem. communs.*, **1970**, 565.
244. F. A. Cotton, A. Davison, T. J. Marks, A. Musco, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6598 (1969).
245. G. Rigatti, G. Boccalon, A. Ceccon, G. Giacometti, *Chem. Communs.*, **1972**, 1165.
246. A. J. Campbell, C. A. Fyfe, E. Maslowsky, *Там же*, **1971**, 1032; *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2690 (1972).
247. C. E. Cottrell, C. A. Fyfe, C. V. Senoff, *J. Organometal. Chem.*, **43**, 203 (1972).
248. J. W. Kang, R. F. Childs, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 720 (1970).
249. H. W. Whitlock, H. Stucki, *Там же*, **94**, 8594 (1972).
250. S. Winstein, H. D. KAESZ, C. G. Kreiter, E. C. Friedrich, *87*, 3267 (1965).
251. F. A. Cotton, J. W. Faller, A. Musco, *Там же*, **90**, 1438 (1968).
252. H. Bönnemann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **9**, 736 (1970).
253. G. Allegra, A. Colombo, A. Immirzi, J. W. Bassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 4455 (1968).
254. G. Huttner, S. Lange, E. O. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **10**, 556 (1971).
255. E. O. Fischer, C. Elschenbroich, *Chem. Ber.*, **103**, 162 (1970).
256. J. Schwartz, J. E. Sadler, *Chem. Communs.*, **1973**, 172.

Ин-т элементоорганических  
соединений АН СССР; Москва