

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 металлосодержащих групп (металлотропия). При обсуждении наиболее характерных структурных ситуаций, встречающихся в π -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 π -связей M—L	1486
2. Вращение вокруг кратных π -связей	1493
III. Внутримолекулярные перемещения металлосодержащих групп (металлотропия)	1495
1. σ - σ -Переходы	1495
2. σ - π -Переходы	1498
3. π - π -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 производных¹⁻⁶). Другие типы превращений внутримолекулярны и являются как бы проявлением «стереохимической нежесткости» соединений (термин предложен Муттертисом⁷). При этом в ряде металлоорганических соединений переходы осуществляются между неравновесными состояниями системы (невыврожденные 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 (σ - или координационной) связи, но и вокруг делокализованных, π -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 σ -связями соединения⁸. В последние годы были также найдены примеры различных перемещений металлсодержащих групп на π -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 π -связи). Они включают такие перестройки скелета координационных соединений, при которых в каче-

стве промежуточного состояния (псевдовращение, термин предложен в⁹⁾ или интермедиата (аллогонические перегруппировки, термин предложен в¹⁰⁾ образуется многогранник, отличный от исходного.

Сtereoхимическая 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^{7–27} 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.²⁸, а Фризе и соавторов — в 1969 г.⁵). 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 Абрагама²⁹ сравниваемые ядра называются изохронными, если они имеют одинаковое экранирование, и анизохронными, если их экранирование различается. Изохронность ядер может быть закономерной и случайной. Изохронные ядра равноценны лишь при условии, что их равноценность 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 ($1 < n < \infty$)³⁰. Группы, определяемые как химически эквивалентные и потому изохронные «с точки зрения» ЯМР-спектроскопии, с позиции химических представлений действительно равноценны, то-есть не могут различным образом участвовать ни в какой химической реакции³¹ 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, $1 \leq n < \infty$)³². 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 неэквивалентными³². 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 удастся 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 Муттертиса⁷, 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 временами 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 входят 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 кристалле⁷. Раздел спектроскопии ЯМР, занимающийся исследованием меж- и внутримолекулярной динамики молекул, называют динамическим ЯМР (ДЯМР). Начиная с классических работ Гутовского и сотр.³³⁻³⁵, этот раздел получил серьезное теоретическое развитие и множество приложений (см. обзоры^{36, 37}).

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.) удастся 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.

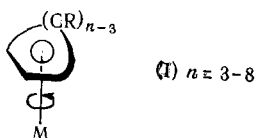
II. ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Вращение вокруг σ -связей сравнительно хорошо изучено на различных органических моделях (см., например, обзор³⁸). Применительно к координационным и σ -связям $M-L$ этого рода динамика в последние годы также стала предметом ЯМР-исследований³⁹⁻⁴⁶, хотя каких-либо принципиальных особенностей она, по-видимому, не имеет.

Особенно интересную структурную информацию дают работы, посвященные изучению двух «новых» типов вращения: вращения вокруг π -связей $M-L$, а также вращения в самих лигандах, координированных с атомом переходного металла по π -типу. Исследование динамики этого типа позволяет с новых позиций обсуждать проблему электронной структуры π -связей⁴⁷.

1. Вращение вокруг π -связей $M-L$

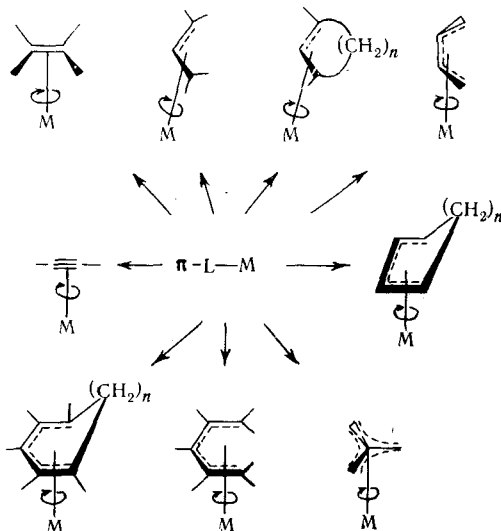
В комплексах, в которых реализуется связь $\pi-C_nR_n-M$ (C_nR_n — это циклический лиганд, все кратные связи которого равноценны и все участвуют в комплексообразовании, $n=3-8$, $R=H$ или $R\neq H$, структура I), внутреннее вращение вокруг оси n -ного порядка имеет столь низкие барьеры, что его скорость,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



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 π -связей металл — лиганд



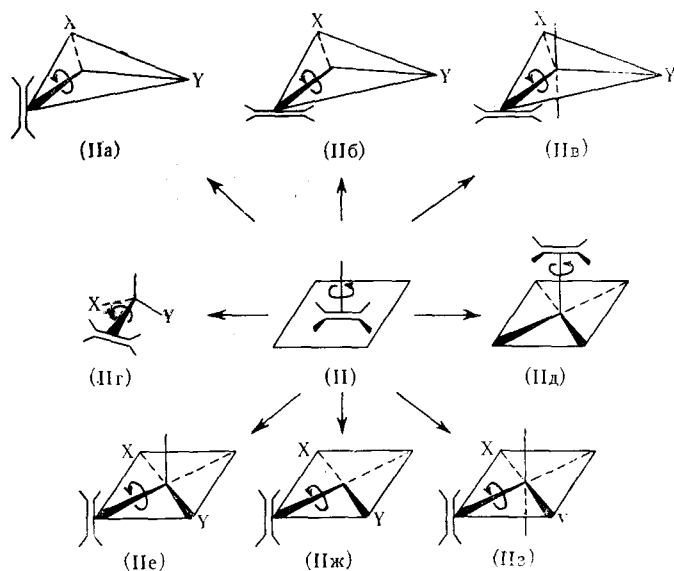
полнена Крамером¹⁵. Среди основных типов структур (схема 1), которые могут быть рассмотрены в связи с проблемой внутреннего вращения вокруг π -связи М—L, в наибольшей степени изучены π -олефиновые и π -аллильные производные.

а. Внутреннее вращение в π -олефиновых комплексах

В ряду π -олефиновых производных при рассмотрении внутреннего вращения вокруг связи π -олефин—М (структура 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 π -олефиновых комплексов, на примере которых удобно рассмотреть проблему внутреннего вращения, объединены в схеме 2.

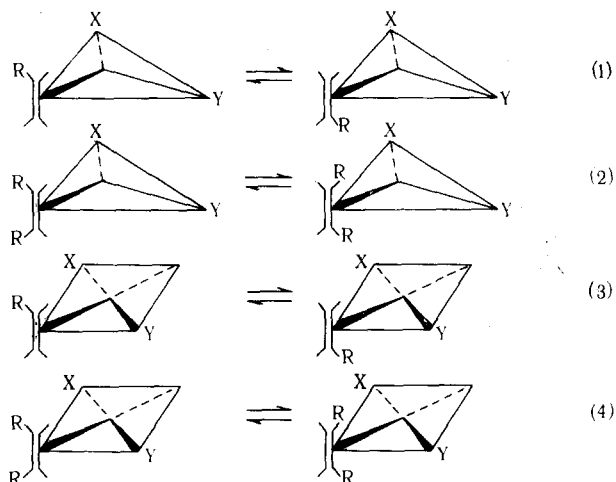
Схема 2

Некоторые типы структур, в которых возможна реализация внутреннего вращения вокруг связи π -олефин—М



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 IIа, ж, з). В производных этого типа об изменениях скорости вырожденного внутреннего вращения удобно судить по температурным изменениям спектров ЯМР¹H и ¹⁹F олефинового лиганда. При достаточно низких температурах и «медленном» вращении индикаторные группы олефинового лиганда (ядра ¹H и ¹⁹F) по своему окружению и, соответственно, экранированию распадаются на два типа диастереотопных ядер. Таким образом, в низкотемпературном граничном 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.).

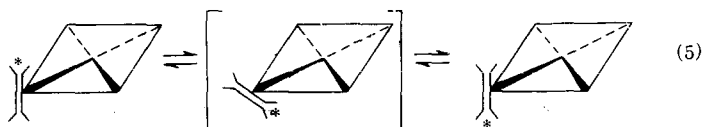


Наибольшее число работ относится к исследованию внутреннего вращения в комплексах типов (IIa) ^{15, 52–58} и (IIж) ^{59–61}. Данных о внутримолекулярной динамике в других π -олефиновых производных, приведенных на схеме 2, — тетраэдрических (IIг), октаэдрических (IIз), тригональных бипирамидальных (IIв)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

При ЯМР-исследовании производных родия и иридия типа (IIa) с высокосимметричными π -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 иридиевом 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) ($X=Cl$, 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 гексафторацетилацетонатный 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 ^{70, 71}, ось олефина располагается перпендикулярно плоскости комплекса.

Выбор переходного состояния при обсуждении внутреннего вращения вокруг связи π -олефин—М 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 (IIa⁷⁰ и IIж⁷¹ 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 ненаблюдаемо, так как его вклад в спектральные параметры в силу малости времени жизни ничтожен. В таком случае применительно к комплексам (IIж) рассматриваемая динамика может выглядеть в виде (5)⁵⁹. В⁵⁹ 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 π -комплексе может быть не только перпендикулярной плоскости комплекса, но и находиться в ней (IIб)⁷², 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 π -комплексах в принципе может быть осложнено вкладом межмолекулярной динамики, связанной с лабильностью некоторых связей π -олефин—М^{73–83}. 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.^{53, 76}. Убедительным свидетельством внутримолекулярности процесса является наблюдение во фрагменте π -олефин—М во всем интервале скоростей спин-спиновой взаимодействия между ядрами рассматриваемого олефинового лиганда (¹H, ¹⁹F, ¹³C и т. п.) и ядрами металла (¹⁰³Rh, ¹⁹⁵Pt и т. п.) или других лигандов (³¹P и т. д.)^{15, 54, 59}.

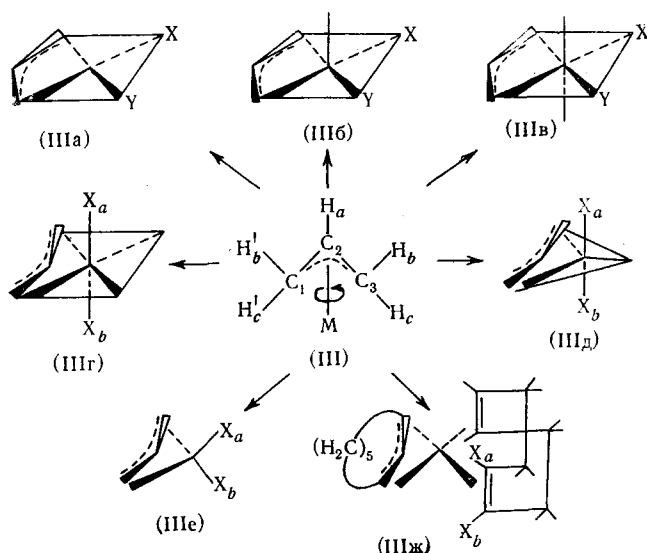
б. Внутреннее вращение в π -аллильных комплексах

Внутреннее вращение вокруг оси π -аллил—М (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 π -аллильных комплексов с невырожденным спектром лиганда типа AGKPX [плоских квадратичных (IIIa)^{84, 85}, октаэдрических (IIIв)^{86–93} и т. п.; терминологию см. в^{91, 94}] источником асимметрии служит неравенство заместителей X и Y. О медленности внутреннего вращения в комплексах этого типа свидетельствует анизотропность концевых CH₂-групп (структура III): ядер C₁ и C₃ в спектре ЯМР ¹³C, цис-протонов H_b и H_{b'}, а также транс-протонов H_c и H_{c'} — в спектре ЯМР ¹H. Для симметричных комплексов (IIIг—ж), обладающих

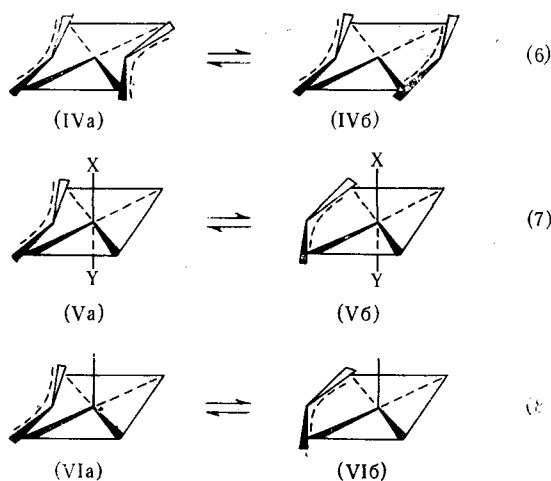
Схема 3

Некоторые типы структур, в которых возможно внутреннее вращение вокруг связи π -аллил—М



вырожденным спектром AK_2X_2 , свидетельством медленности внутреннего вращения служит анизотропность 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)^{96, 97} и т. д. (источником неравноценности групп X_a и X_b является несовпадение двух плоскостей связи π -аллил—М— $C_1\text{—}C_2\text{—}C_3$ и $C_1\text{—}M\text{—}C_3$).

О медленности вращения вокруг связи π -аллил—М 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 ^1H , в частности, наблюдались изомерные пары IV—VI [процессы (6)—(8)]:



Исследование температурной зависимости спектра ЯМР ^1H для ряда π -аллильных соединений переходных металлов обнаружило, что внутрен-

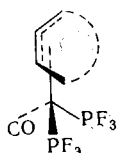
нее вращение вокруг связи π -аллил—М может протекать со скоростями, удобными для их регистрации методами ЯМР. Наиболее подробно эффект рассмотрен при изучении молекул двух типов — асимметричных π -аллильных соединений (IIIв), а также симметричных соединений, образующих изомерные пары (IV—VI).

В спектре асимметричных комплексов (IIIв) при увеличении температуры наблюдается возникновение (динамической) симметричности ($AGKPX \rightarrow AK_2X_2$): вместо анизохронности двух концевых CH_2 -групп наблюдается их изохронность и, следовательно, динамическая эквивалентность. Для $[(\pi-C_3H_5)_2RhCl]_2$ этот эффект наблюдается в интервале от -20 до 90° ⁹¹, для $(\pi-C_3H_5)_2Fe(CO)_2$ — от -67 до 20° ^{88, 89}, для $(\pi-C_3H_5)_2Ru(CO)_2$ — от 60 до 120° ⁹³ 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 AK_2X_2 сливаются в одну (и поворотные изомеры становятся, таким образом, неразличимыми с позиции спектроскопии ЯМР) или происходит изменение соотношения изомеров^{98–102}.

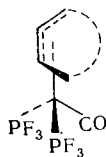
Для обоих типов соединений наблюдаемые спектральные изменения удовлетворительно объясняются в предположении, что аллильная группа с соответствующей частотой поворачивается вокруг оси металл—лиганд (процесс III). При этом π -аллильный лиганд последовательно занимает по одну, то другую ориентацию относительно остальной части молекулы, в результате чего концевые CH_2 -группы обмениваются своими окружениями ($C_1 \rightleftharpoons C_3$, $H_b \rightleftharpoons H_b'$, $H_c \rightleftharpoons H_c'$). Аналогичным образом объясняется температурная зависимость спектра $(\pi-C_3H_5)_3Rh$, имеющего, по-видимому, структуру тригональной призмы^{21, 22, 90}. На примере именно этого соединения Бекконсал и О'Брайен впервые описали внутримолекулярное вращение типа (III)²². 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) механизмов¹⁰³. 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 $\pi-C_4H_6$ —М исследовано на примере π -бутадиеновых, π -циклогексадиеновых и π -триметиленметановых комплексов типа $\pi-L-Fe(CO)_n(PF_3)_{3-n}$ ^{104–108}.



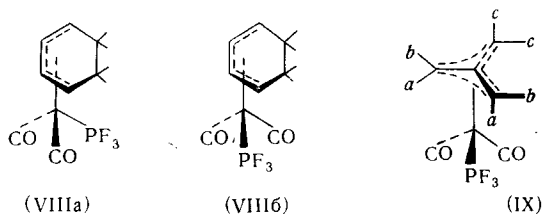
(VIIa)



(VIIb)

π -Бутадиеновое и π -циклогексадиеновое производные $\pi-C_4H_6Fe(CO) \cdot (PF_3)_2$ и $\pi-C_6H_8Fe(CO)(PF_3)_2$ в силу их низкой симметрии удобнее всего исследовать методом ЯМР ^{19}F . Найдено, что при достаточно низ-

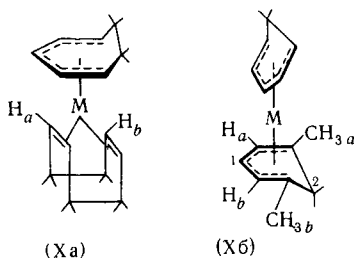
ких температурах обе PF_3 -группы диастереотопны, тогда как с ростом температуры они становятся динамически эквивалентными. Эти результаты согласуются с предположением, что из двух неравновесных поворотных изомеров (VIIa) и (VIIб) при низких температурах фиксируется энергетически более выгодный изомер (VIIa)^{104, 107}. 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 — (VIIIa) и (VIIIб)¹⁰⁷:



Высокая симметрия π -триметиленметанового лиганда позволяет исследовать взаимопревращение поворотных изомеров методом ЯМР ^1H . Оказалось, что при температурах ниже -73° 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 — H_a , H_b и 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}P — ^1H наблюдается во всем интервале температур). Предположено¹⁰⁸, что эти спектральные изменения связаны с ускорением вращения вокруг связи $\pi\text{-C}_4\text{H}_6\text{—Fe}$, в результате чего поворотные изомеры быстрее переходят друг в друга, а протоны H_a , H_b и H_c обмениваются своими окружениями.

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

В кобальтовом комплексе, имеющем по данным ЯМР¹⁰⁶ «поперечное» строение (Xa), диеновые протоны H_a и H_b π -циклоокта-1,5-диенового лиганда диастереотопны вследствие низкой симметрии π -циклогептадиенильного лиганда. Исследование температурной зависимости спектра ЯМР показало, что при -25° протоны H_a и H_b анизохронны, тогда как при 70° они становятся изохронными, очевидно, вследствие динамической эквивалентности. Авторы¹⁰⁶ объяснили эти изменения спектра ускорением внутреннего вращения вокруг связи $\text{Co-}\pi\text{-1,5-диен}$. Это предположение не является, однако, единственным: аналогичные спектральные изменения должны наблюдаться и в случае более быстрого вращения вокруг $\text{Co-}\pi\text{-циклогептадиенильной}$ связи:



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

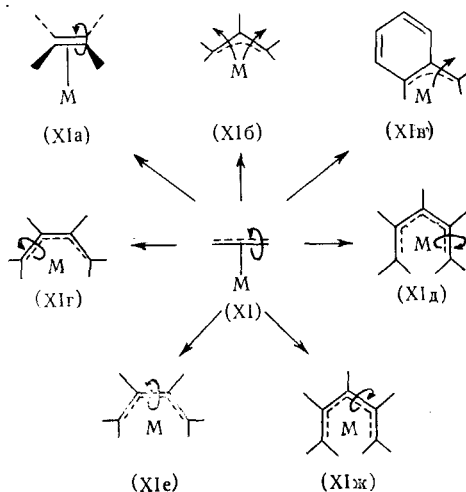
ного железа¹⁰⁵. Низкотемпературный спектр этого соединения согласуется с поперечной структурой (Xб): группы, лежащие вне плоскости, проходящей через 1,2 и Fe(H_a и H_b, CH_{3a} и CH_{3b}), диастереотопны и анизохронны в спектре ЯМР (авторы¹⁰⁵ интерпретировали свои результаты несколько иначе). При повышении 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, обзор³⁸). Известно, однако, немало примеров соединений, в которых с помощью определенных структурных изменений удалось снизить эти барьеры и наблюдать внутреннее вращение методом ЯМР^{109–118}. 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



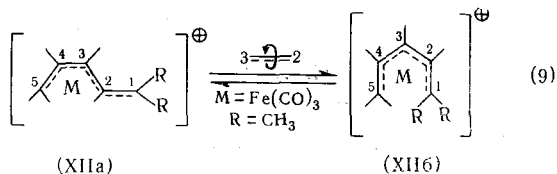
в которых наблюдение динамики типа (XI) принципиально возможно.

Вращение типа (XIа—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_b и H_c, присоединенные к каждому из концевых атомов углерода (структура III), с повышением температуры становятся изохронными: если при -74°

спектр имеет вид AK_2X_2 , то при повышении температуры до -10° он вырождается в AX_4 ^{20, 98, 99, 119}. Аналогичная спектральная картина наблюдалась при исследовании тетрааллилтория (AK_2X_2 при 10° и AX_4 при 80°)¹¹⁹. Обратимое изменение аллильной части спектра найдено также при изучении π -бензильных производных молибдена, вольфрама и палладия^{19, 120, 121}.

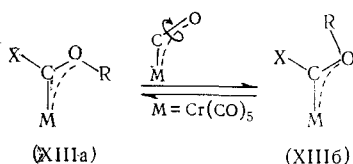
Следует, однако, заметить, что даже в ряду π -аллильных производных динамическая эквивалентность *цис*- и *транс*-протонов наблюдалась пока на ограниченном числе примеров. Попытки обнаружить ее в ряде других π -аллильных комплексов оказались безуспешными^{91, 122, 123}. Не известны также сообщения о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

Кинг и Фронзалья¹⁹, первыми наблюдавшие процесс (XI) на примере π -бензильного соединения молибдена, предположили, что возникновение изохронности метиленовых протонов при повышении температуры связано с ускорением вращения вокруг полуторной C—C-связи лиганда. Аналогичным образом была объяснена температурная зависимость спектра тетрааллилциркония⁹⁸. Имеющийся материал, однако, не позволяет исключить из рассмотрения альтернативные механизмы наблюдаемого процесса, в том числе механизм с промежуточным образованием соединения σ -типа¹²⁰:



Процесс (XIe, ж), затрагивающий центральный фрагмент системы кратных связей лиганда, наблюдался только на примере производных (XIж). Ионные π -пентадиенильные комплексы железа существуют в виде двух изомеров (XII), один из которых — *цис*-изомер (XIIб) — обладает большей стабильностью^{124–127}. В¹²⁵ методом ЯМР наблюдались *цис-транс*-взаимопереходы (9) этих изомеров во всем интервале скоростей, и это позволило констатировать возможность ускорения вращения вокруг полуторной связи C_2 — C_3 . Характерно, что скорость вращения вокруг связи C_1 — 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 ($X = \text{CH}_3, \text{арил}$). 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 R и X. Очевидное объяснение наблюдаемой температурной зависимости заключается в том, что *цис*- и *транс*-изомеры могут превращаться друг в друга посредством внутреннего вращения вокруг полуторной связи $C \cdots O$ ^{128–131}:



III. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ГРУПП (МЕТАЛЛОТРОПИЯ)

Металлотропия объединяет процессы нескольких типов: σ — σ -переходы, π — π -переходы и σ — π -переходы. Перемещения σ — σ -типа (сигматропные переходы) предполагают, что до и после перегруппировки металл образует локализованную координационную или σ -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 π — π -типа заключаются в перемещении металла от системы кратных связей, с которой была первоначально образована π -связь, к другой — эквивалентной или неэквивалентной. Переходы σ — π -типа предполагают, что в исходном и конечном состояниях молекулы металлосодержащая группировка образует с лигандом связи принципиально различного типа. Прототропного аналога π — π - и σ — π -переходы не имеют.

Металлотропные переходы могут сопровождаться и сохранением и изменением «связности»^{*} металла и лиганда во фрагменте М—L рассматриваемой молекулы. При σ — σ -переходах «связность» фрагмента М—L сохраняется, а при σ — π -переходах изменяется. π — π -Превращения более разнообразны: они могут протекать и с сохранением, и с изменением «связности» рассматриваемого фрагмента.

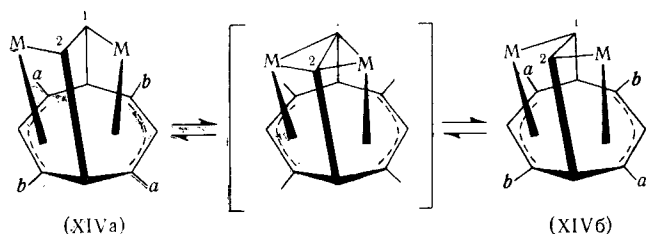
Ниже на ряде примеров будут обсуждены металлотропные переходы всех указанных типов. Следует, однако, подчеркнуть, что имеется множество металлоорганических, в частности, кластерных структур, в которых динамика имеет столь сложную природу, что зачастую ее трудно отнести к одному из простых типов^{133–145}. Отметим также, что термин «металлотропия» указывает лишь на конечный результат процесса — пространственный перенос металлосодержащей 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 металлосодержащей группы, и т. д.

1. σ — σ -Переходы

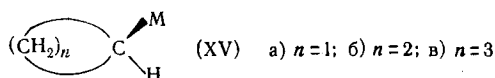
Внутримолекулярные переходы σ — σ -типа, сопровождаемые разрывом σ -связи М—Э (Э=N, O, S и т. д.) и образованием аналогичной или какой-либо иной σ -связи, в химии переходных металлов изучены пока в малой степени. Известны лишь эпизодические примеры^{146, 147}. Принципиальный интерес, очевидно, представляют внутримолекулярные равновесные σ — σ -переходы металлосодержащих групп с участием металл-

^{*} Термин «связность» представляет собой русский эквивалент предложенного Коттоном¹³² *hⁿ* — числа *hⁿ*, 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 π -комплексам представляется оправданным.

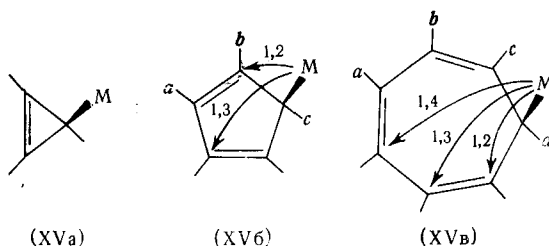
углеродных связей $M-C$:



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 — π -аллильной и σ -связи. При 0° спектр комплекса отвечает низкотемпературной граничной структуре с диастереотопными (и анизотропными) протонами H_a и H_b обоих индикаторных π -аллильных фрагментов. При повышении температуры наблюдаются постепенные изменения, приводящие при 45° 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 σ -связь то с атомом C_1 , то с атомом C_2 ¹⁴⁸:



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

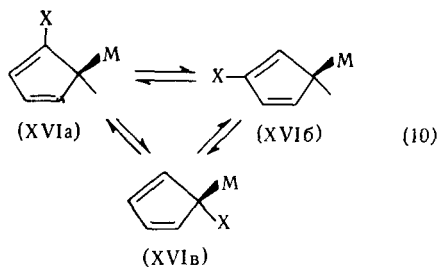


При исследовании σ -циклопентадиенильных производных некоторых переходных металлов подгрупп железа и хрома методами ДЯМР найдено, что при достаточно низких температурах в спектре циклопентадиенильного лиганда обнаруживается мультиплет пятиспиновой системы протонов $AA'BB'X$ ^{10, 149-154} (или $ABCDX$ — для соединений с более низкой симметрией ¹⁵⁵; соответствующий набор сигналов наблюдается в спектре ЯМР ^{13}C ¹⁵⁶). Подобные спектры соответствуют наличию в рассматриваемых соединениях локализованной связи C_5H_5-M , и в ряде примеров это получило независимое подтверждение при структурных

исследованиях дифракционными методами^{10, 157, 158}. 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 металлсодержащей группы, приводящих к этому усреднению. Пайпер и Уилкинсон, впервые столкнувшиеся с этим явлением, указали на возможность σ — σ -переходов металлсодержащей группы по периметру циклопентадиенильного лиганда¹¹; впоследствии был предложен также механизм, предполагающий изменение типа связи C_5H_5-M (σ — π -переходы)¹⁵⁹. 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^{10, 152, 153}, так и второго^{160–163} (см. раздел III, 2) механизмов.

Некоторые особенности механизмов σ — σ -переходов в ряду σ -циклопентадиенильных соединений (σ — π -переходы будут рассмотрены в разделе III, 2) изучены на примере производных двух типов. В соединениях, обладающих фрагментами C_5H_5M (и вообще C_5H_5M), миграция металлсодержащей группы сводится к вырожденным превращениям (10) ($X=H$). В производных с замещенным лигандом (C_5H_4XM и т. п.) вырождение снимается, и процесс сводится к взаимопревращению изомеров (XVI) ($X \neq H$). В обоих случаях, однако, σ — σ -переход в принципе может включать 1,2- или/и 1,3-миграцию металлсодержащей группы в пределах циклического фрагмента (структура XVб)¹⁰:



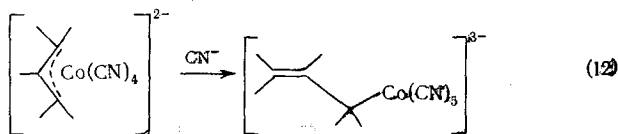
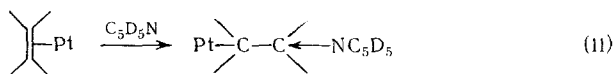
При исследовании производных, содержащих фрагмент C_5H_5M , оказалось, что с ростом температуры форма сигналов H_a и H_b (при их отнесении использован анализ мультиплетности основных сигналов, их спутников ^{13}C , спектры ^{13}C , а также протонные спектры соответствующих дейтерированных производных^{10, 152, 153}) изменяется с разной скоростью. Рассмотрены также особенности взаимопревращения изомеров (XVI) на примере σ - $C_5H_4CH_3$ — производного рутения¹⁵³. 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 σ , π -сопряжения: «встречная» динамика электронов и металлсодержащей частицы). На рассмотрение механизма сигматропной миграции в производных (XVб) распространены также правила Вудварда — Хофмана¹⁶⁴.

Следует подчеркнуть, что помимо рассмотренных соединений σ -связь C_5H_5-M и, соответственно, σ — σ -механизм миграции предполагаются для многих других производных ($C_5H_5AuP(C_6H_5)_3$ ¹⁶⁵, $C_5H_5(CH_3)_2AuP$.

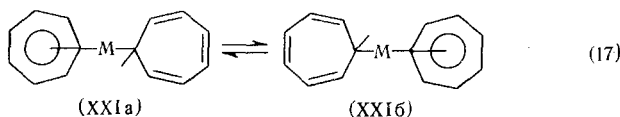
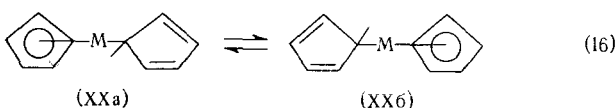
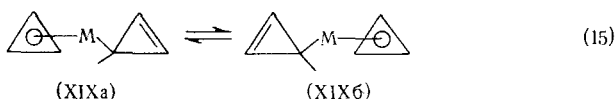
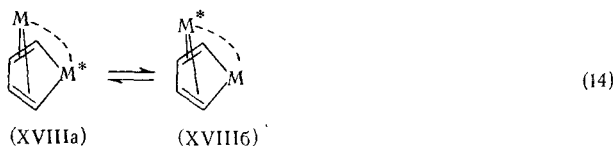
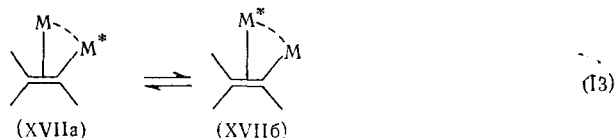
· $(C_6H_5)_3$ ¹⁶⁶, $C_5H_5Pt(C_6H_5)[P(C_2H_5)_3]_2$ ¹⁶⁷ и т. д.). Во всех случаях исходной посылкой служит то, что переходный или постпереходный металл по своим «электронным требованиям» в принципе может образовывать σ -связь $M-C$. Однако такие предположения не являются достаточно убедительными сами по себе в отсутствие других недвусмысленных подтверждений. В число таких подтверждений входит обнаружение в низкотемпературном спектре ЯМР 1H спиновой системы $AA'VV'X$, 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 способностью¹⁶⁹⁻¹⁷², участие цикlopentadiенильного лиганда в образовании мостиковой связи¹⁷³, сохранение какой-то формы динамики в кристалле¹⁷⁴ и т. д.

2. $\sigma-\pi$ -Переходы

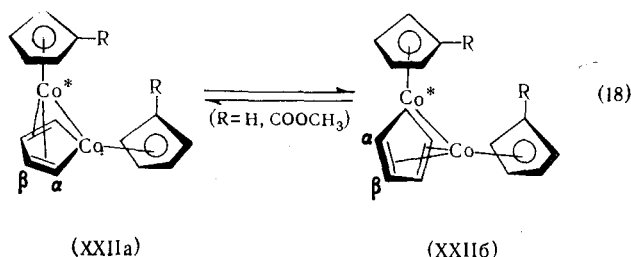
$\sigma-\pi$ -Переходы часто встречаются в металлоорганической химии и исследуются различными физико-химическими методами, в том числе методом ЯМР (обзор имеющейся информации на эту тему собран в¹⁷⁵). Как правило, $\sigma-\pi$ -реакции являются межмолекулярными. Так, сообщается о ЯМР-наблюдении необратимых (11) и обратимых $\sigma-\pi$ -превращениях в этиленовых комплексах платины^{176, 177}. Известны сообщения о необратимом и обратимом $\sigma-\pi$ -переходах в π -аллильных комплексах¹⁷⁸⁻¹⁸¹, в частности, об обратимой реакции (12), исследованной методом ЯМР^{182, 183} (по вопросу о $\sigma-\pi$ -переходах в π -аллильных комплексах, вызвавшему оживленную дискуссию, см. обзоры^{5, 94} и последующие сообщения^{184, 185}).



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 лигандом 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^{186–190}, однако сообщений о наблюдении в них вырожденных σ – π -реакций (13) пока не имеется. Среди биметаллических комплексов (XVIII)^{191, 192} известны «динамические» производные — дикобальтовые соединения (XXII) ($R=H, COOCH_3$)^{193, 194}. В этих соединениях один атом металла связан с бутадиеновым фрагментом двумя σ -связями $M-C$, а другой π -связью $\pi-C_4H_4-M$. При этом оба π -циклопентадиенильные 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 α - и β -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 π -бутадиеновую связь, или то положение, где он связан с концами бутадиенового фрагмента двумя σ -связями:



В соединениях с основным фрагментом (π - C_nH_n) (σ - C_nH_n)M возможны вырожденные межцикловые σ — π -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 $(C_5H_5)_4M$, $(C_5H_5)_3MX$, $(C_5H_5)_2MXU$ и т. п.^{150, 151, 154, 155, 160–163} и может ожидать в более широком круге структур. В частности, из низкотемпературных спектров ЯМР некоторых производных $(C_5H_5)_4M$ ^{160–163} и $(C_5H_5)_3MoNO$ ^{150, 151} и рентгеноструктурного исследования их кристаллических образцов^{157, 158, 161, 195, 196} известно, что внутри одной молекулы связь C_5H_5 —M реализуется в двух видах — делокализованной π -связи (спектр A_5) и локализованной σ -связи M—C (спектр $AA'BB'X$). При более высоких температурах набор сигналов, отвечающий σ - C_5H_5 -группе, вырождается в одиночный сигнал A_5 , так что удается наблюдать два синглета, отвечающих, соответственно, протонам π - C_5H_5 -группы и усредненному сигналу протонов σ - C_5H_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 σ — σ -переходов (10) протекают σ — π -превращения (16), при которых металл попеременно связывается с каждым циклопентадиенильным лигандом то σ -, то π -связью.

3. π — π -Переходы

π — π -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. π — π -Переходы в производных с незамкнутой системой π -электронов лиганда

На схемах 5 и 6 приведены некоторые типы комплексов, в которых принципиально возможна π — π -миграция одной металлсодержащей группировки с сохранением «связности» фрагмента π -M—L в основном состоянии. Главная особенность этих структур заключается в незамкнутости цепи π -электронов углеродного скелета лиганда. В результате этого в них исключены направленные в одну сторону перемещения металлсодержащей группы по периметру непереломной 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^{192, 197–200}, металлотропные π — π -переходы исследованы пока в единичных случаях.

Первое исследование металлотропных π — π -переходов в π -комплексах с незамкнутой системой π -электронов выполнено в работе Бен-Шошана и Петти²⁰¹ на примере алленового производного железа (струк-

Схема 5

Некоторые типы олефиновых π -комплексов в системах с незамкнутой цепью π -электронов лиганда, в которых принципиально возможны π — π -переходы.

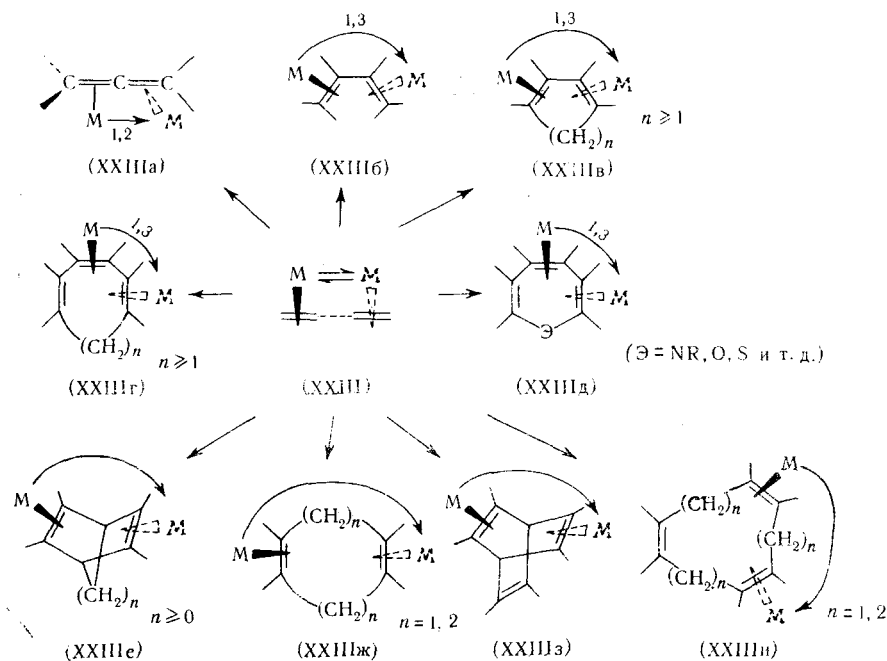
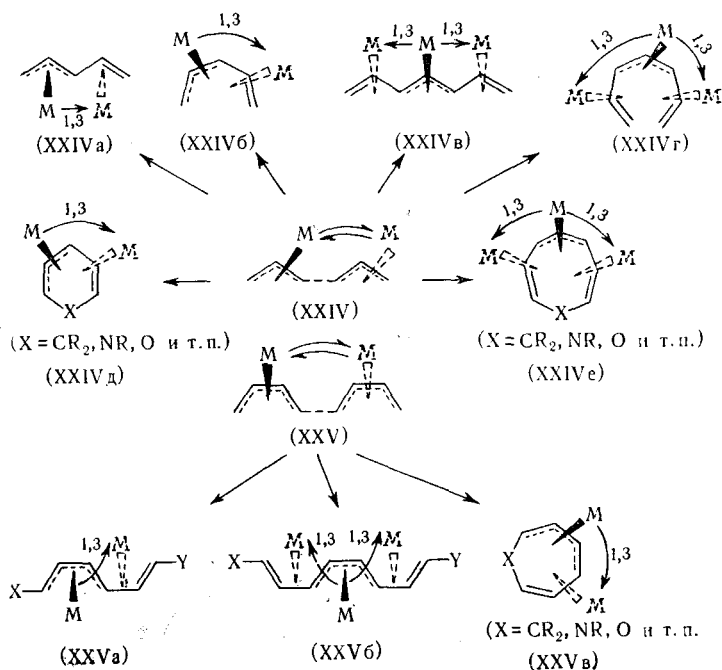


Схема 6

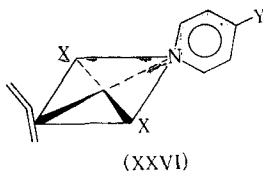
Некоторые типы π -аллильных и π -бутадиеновых комплексов в системах с незамкнутой цепью π -электронов, в которых принципиально возможны π — π -переходы.



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

В спектрах ЯМР ^1H 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 равноценным группам координированной связи (соотношение интенсивностей 1:1:2). При повышении температуры все сигналы сливаются в одиночный 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 $^{195}\text{Pt}\text{—}^1\text{H}$. Эффект не зависит от концентрации комплекса, добавок свободного тетраметилаллена или другого тетраметилалленового комплекса^{201, 204, 205}.

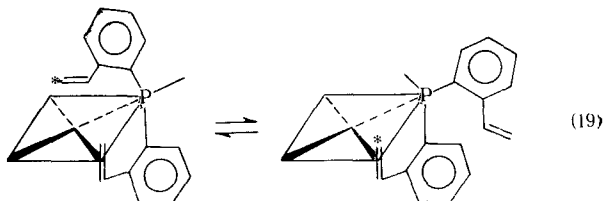
Эти экспериментальные факты объясняются внутримолекулярными 1,2- π — π -переходами атома металла от одной двойной связи к другой (XXIIIa)²⁰¹. Скорость миграции металла существенно зависит от структуры комплекса. Так, в соединениях (XXVI) ($\text{X}=\text{Cl}$, $\text{M}=\text{Pt}$) она заметно изменяется при таких слабых возмущениях, как изменение заместителя Y²⁰⁴. При более сильных структурных изменениях эффект еще более разнителен: 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^{201–206}.



Исследование динамического поведения других олефиновых π -комплексов, приведенных на схеме 5, а также других аналогичных систем ждет своих исследователей. Укажем на некоторые специфические типы π — π -миграции, изученные в олефиновых комплексах. Так, в²⁷ 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 π — π -перехода.

Своеобразный пример π — π -перехода в олефиновых системах констатируется в²⁰⁷ при исследовании спектров ЯМР ^1H *трис-о*-стирилфосфинового и соответствующих арсинового и стабинового комплексов платины. Эти соединения имеют, очевидно, плоскую квадратную структуру. В их спектрах ЯМР при комнатной температуре наблюдается единственный АВХ-набор сигналов, отвечающий обоим типам олефиновых групп — и незакомплексованным, и координированным с атомом платины. Признаки комплексообразования в рассматриваемых комплексах (смещение олефиновых сигналов в сильное поле по сравнению с исходными лиган-

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



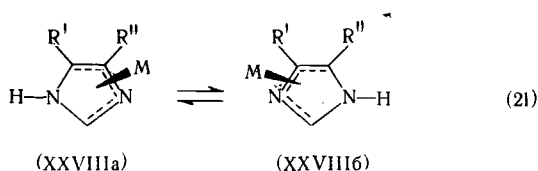
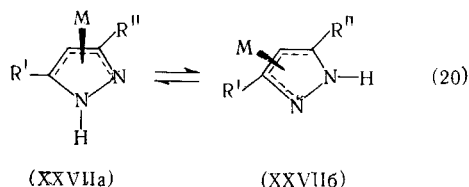
Сообщений о миграции в π -аллильных системах (XXIV) пока не имеется, тогда как для ряда π -бутадиеновых структур (XXV) соответствующие ЯМР-данные уже известны.

В частности, найдено, что в открытых системах (XXVa) и (XXVб) π — π -переходы между изомерами с несколько отличными свойствами ($X \neq Y$) совершаются медленно в шкале времени ЯМР. Вследствие неравновесности 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 π -олефиновая структура ($h^4 \rightarrow [h^2] \rightarrow h^4$)^{212–214}.

В карбо- и гетероциклических соединениях (XXVв) с нециклической системой кратных связей также возможен единственный путь внутримолекулярных превращений — 1,3- π — π -переходы металлсодержащей группировки от одного диенового фрагмента к другому. Однако из изученных методом ЯМР соединений (XXVв)^{192, 200} рассматриваемую динамику обнаружили пока лишь производные с $X=NR$ ^{215, 216}. При 0° спектр олефиновой части производного 1H -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).

В²¹⁷ сообщается о синтезе железотрикарбонильных производных пирозола и имидазола, которым с большой вероятностью может быть приписано π -бутадиеновое строение (структуры XXVII и XXVIII). Их исследование методом ДЯМР обнаружило существенные отличия высоко- и низкотемпературных спектров: если при достаточно низких температу-

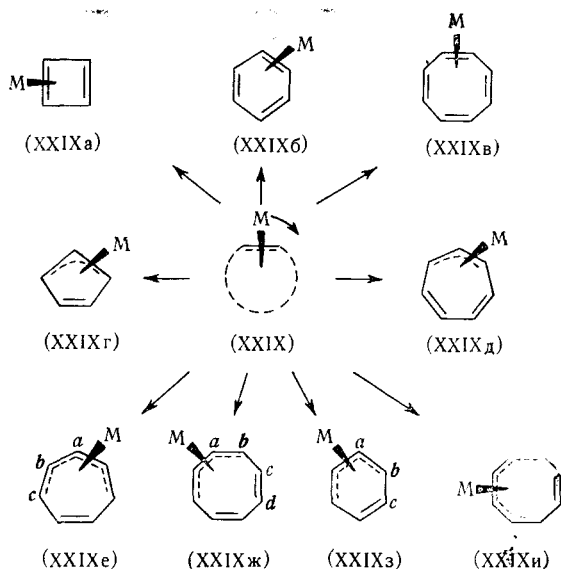
рах индикаторные группы R' и R'' ($R', R'' = \text{CH}_3$ или H) анизохронны и, следовательно, диастереотопны, то с постепенным ростом температуры они становятся изохронными. Предположено, что наблюдаемые спектральные изменения можно объяснить ускорением $\pi-\pi$ -переходов $a \rightleftharpoons b$ (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 NH -протонов.



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

Схема 7 объединяет некоторые типы металлоорганических π -комплексов с циклической системой π -электронов карбоциклического лиганда. В них атом переходного металла в силу своих «электронных требова-

Схема 7
Некоторые типы соединений с циклической системой π -электронов лиганда, в которых возможна реализация $\pi-\pi$ -переходов.



ний» способен координироваться не со всеми π -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 π — π -динамикой: в них возможны не только «колебательные», но и последовательные односторонние перемещения металлсодержащих групп; π -связь в переходном состоянии комплексов (XXIX) может принять энергетически не запрещенный вид (I), который формально сходен со структурой основного состояния многих π -комплексов. Эти особенности производных (XXIX), однако, существенно усложняют обсуждение механизмов их π — π -превращений в силу многовариантности последних.

Из моноолефиновых π -комплексов (XXIXа—в) π — π -переходы обнаружены пока в платиновом производном (XXIXб). Процесс внутримолекулярен, поскольку спин-спиновое взаимодействие ^{195}Pt с ядрами цикла наблюдается во всем интервале температур. Спектр ЯМР соединения в «замороженном» состоянии согласуется с рентгеноструктурными данными ²¹⁸.

Имеются определенные данные о π -аллильных комплексах (XXIXг, д). В ²¹⁹ сообщено о синтезе комплекса (XXIXг), а в ²²⁰ приводятся результаты изучения алюминиевого производного такого типа методом газовой электронографии. В работах ¹⁹, ^{221–225} 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 π -аллильной, а σ -связи C_7H_7 —M ⁹⁴, ²²⁴, однако в случае довольно специфичного пиразолилборатного производного Mo в кристалле, рассматриваемая связь действительно π -аллильная ²²⁶. Таким образом, более корректное обсуждение механизма металлотропных переходов в комплексах (XXIXд) (π — π -, σ — σ - или более сложного), по-видимому, возможно лишь после выяснения их «мгновенной» структуры и в растворе и в кристалле.

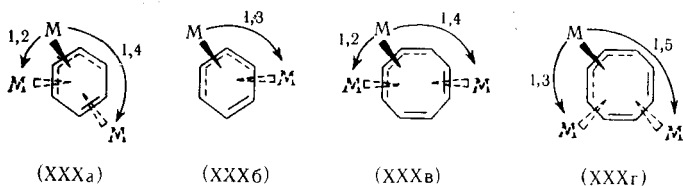
В ¹⁶, ²¹⁹ сообщается о синтезе и ЯМР-исследовании производных $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ и $\text{C}_7\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$. Низкотемпературный граничный спектр этих соединений отвечает «замороженной» структуре (XXIXе) с анизохронными протонами диастереотопных групп a — d . При более высоких температурах спектр вырождается в A_7 , указывая на возникновение динамической эквивалентности ядер лиганда. Причина наблюдаемых спектральных изменений — в ускорении π — π -переходов металлсодержащей группировки, однако для суждений о более детальном механизме этих переходов имеющихся данных пока недостаточно.

Наибольшее число работ касается исследования π — π -переходов в бутадиеновых π -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.

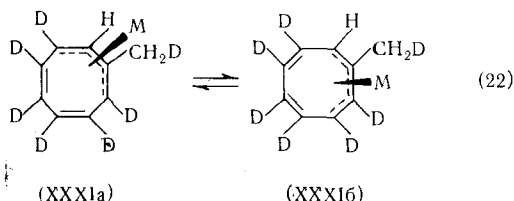
История ДЯМР-изучения циклооктатетраеновых производных (XXIXж) весьма драматична. Первоначально было известно лишь об

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 ^1H наблюдался узкий синглет, независимо от выбора растворителя и температуры раствора вплоть до -60° ^{230–232}. В результате было высказано предположение о плоском строении циклооктатетраенового лиганда и эквивалентности всех его восьми протонов (структура I, $n=8$)^{230, 231, 233}. 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 Линскомб¹³, образует π -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 металл-содержащей группы между несколькими возможными 1,3-диеновыми положениями. В 1966–1967 гг. несколькими 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»^{23, 25, 26, 235–239}. Оказалось, что в растворе мгновенная структура рассматриваемых соединений действительно идентична их строению в кристалле: при понижении температуры в спектре π -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 ^1H ^{240–244} и ^{13}C ²⁴⁵. 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 анизохронными²³¹. Наконец, в^{246, 247} было найдено, что в рассматриваемых и родственных соединениях $\pi\text{—}\pi$ -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).

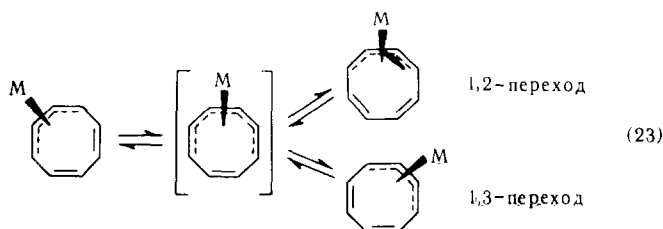
При рассмотрении детального механизма $\pi\text{—}\pi$ -превращений в π -циклооктатетраеновых производных (XXIXж) предполагается²⁴⁴ выбор между несколькими возможностями: 1,2-, 1,3-, 1,4- или 1,5-переходы (структуры XXXв и XXXг) с образованием неплоского переходного состояния или $\pi\text{—}\pi$ -переход через плоское переходное состояние I ($n=8$) со статистическим распределением образующихся продуктов. Аналогичные механизмы (XXXа, б) предполагаются для производных (XXIXз)²⁴⁸. 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 ($n=8$)²⁴⁴. Данные о температурной зависимости спектра $\pi\text{-C}_8\text{H}_8\text{Ru}(\text{CO})_3$ привели к выводу, что $\pi\text{--}\pi$ -переходы в системах типа (XXIXж) осуществляются посредством последовательных 1,2-сдвигов металлосодержащей группировки, и что механизм, включающий 1,3- $\pi\text{--}\pi$ -переходы, неприемлем²³⁷. Аналогичный вывод сделан также применительно к соединениям типа (XXIXз)²⁴⁸. Этот вывод согласуется с экспериментальными данными Анета, полученными при изучении соединения (XXXI)²³⁶. 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- $\pi\text{--}\pi$ -переходам $\text{XXXIa} \rightleftharpoons \text{XXXIб}$ (22):

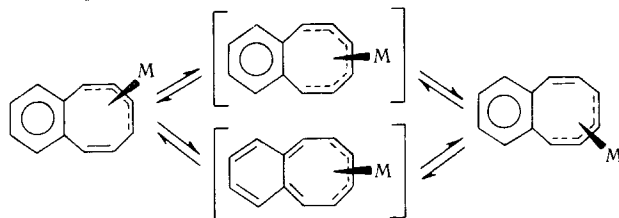


Впоследствии категоричность заключений об 1,2-миграции была, однако, несколько смягчена. Так, оказалось, что для $\pi\text{-C}_8\text{H}_8\text{Ru}(\text{CO})_3$ экспериментальная картина миграции металла наилучшим образом согласуется с теоретической лишь в предположении, что 1,2-переходы сопровождаются определенной примесью механизма 1,3-типа²⁴⁴. 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 систем²⁴³:

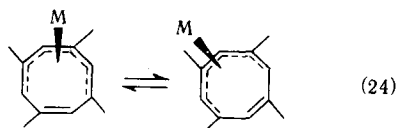


По-видимому, $\pi\text{--}\pi$ -переходы в производных (XXIXж) и (XXIXз) могут осуществляться как по одному из механизмов из предполагаемого набора (1,2-, 1,3-, 1,4- и 1,5-переходы или статистический механизм), так и по каким-то иным. В частности, для циклооктатетраеновых производных в порядке гипотезы может быть предложен механизм $\pi\text{--}\pi$ -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 результат²⁴⁴, 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 структуры²⁴⁹, оказывается полезным при рассмотрении π — π -переходов железотрикарбонильной группы в бензо- и нафтациклооктатетраенах:

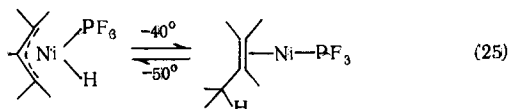


В^{23, 24, 222, 240, 241, 250, 251} исследована стереохимическая нежесткость циклооктатетраеновых производных (XXIXи) металлов подгрупп хрома и железа. Трудности расшифровки низкотемпературного граничного спектра, однако, не позволили получить достаточно подробных данных о механизме динамики в самих циклооктатетраеновых производных^{23, 222}. В определенной степени эти трудности преодолены при использовании в качестве лиганда 1,3,5,7-тетраметилциклооктатетраена^{24, 251}. 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. π — π -Переходы, сопровождающиеся изменением «связности» металла во фрагменте M—L

π — π -Переходы этого типа изучены пока в малой степени. В качестве иллюстрации можно привести обратимую реакцию (25), исследованную методом ЯМР в работе²⁵²:

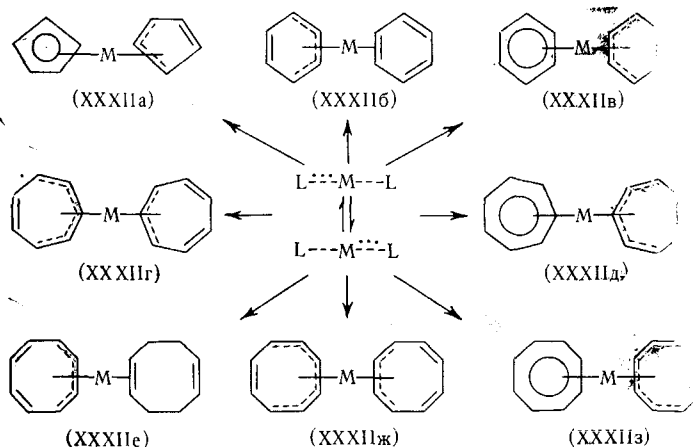


В этой реакции, однако, помимо π — π -перехода металла происходит σ — σ -переход протона, так что изменяется состав самого фрагмента M—L.

Более «чистым» случаем рассматриваемых процессов являются выродившиеся внутримолекулярные переходы однородных лигандов между неэквивалентными состояниями. Схема 8 систематизирует некоторые типы комплексов с основным фрагментом $(\pi\text{-C}_n\text{H}_n)_2\text{M}$, 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 π — π -обмены пока неизвестны. Для каж-

Схема 8

Некоторые типы π -комплексов, содержащих фрагмент $(\pi-C_nH_n)_2M$, в которых принципиально возможна реализация межцикловых $\pi-\pi$ -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 $(\pi-C_nH_n)_2M$, не содержащих каких-либо иных лигандов, так и в соединениях с более сложной структурой: $(\pi-C_nH_n)_2MR$, $(\pi-C_nH_n)_2MCO$, $(\pi-C_nH_n)_2MNO$, $(\pi-C_nH_n)_2M(CO)_2$ и т. п.

В соединении $(\pi-C_8H_8)_2Fe$ по структурным данным²⁵³ один цикл образует диеновую π -связь, а другой — триеновую (структура XXXIIж). На основании ДЯМР-исследования²⁴⁰ высказано предположение, что при температурах выше -84° 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° 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 -ареновой²⁵⁴. В то же время при изучении температурной зависимости спектра ЯМР этого комплекса обнаружены изменения, которые позволяют констатировать протекание в системе достаточно быстрых межцикловых $\pi-\pi$ -переходов²⁵⁵. Наконец, обнаружен еще один тип динамики в производных $(C_8H_8)_2M$, который не отражен в схеме 8²⁵⁶.

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. А. Н. 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. Wilkinson, *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. Fronzaglia, Там же, **88**, 709 (1966).
20. J. K. Becconsall, S. O'Brien, *Chem. commun.*, **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**, 3144 (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. Midcalf, *Chem. commun.*, **1970**, 552.
40. N. A. Clinton, C. P. Lillya, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3058 (1970).
41. H. R. Keable, M. Kilner, *Chem. commun.*, **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**, 296 (1972).
46. J. Thomson, W. Keeney, M. C. Baird, W. F. Reynolds, *J. Organometal Chem.*, **40**, 205 (1972).
47. K. S. Wheelock, 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. commun.*, **1968**, 88.
50. J. T. Price, T. S. Sorensen, *Canad. J. Chem.*, **46**, 516 (1968).
51. G. Barbieri, F. Taddei, *Chem. commun.*, **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. Shrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3089 (1971).
58. M. Green, T. A. Kuc, *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**, c21 (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. commun.*, **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**, 2836 (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. Vander Ent, T. C. van Soest, *Chem. commun.*, **1970**, 225.
80. W. C. Siedel, 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. commun.*, **1967**, 463.
87. B. L. Shaw, E. Singleton, *J. Chem. Soc., (A)*, **1967**, 1683.
88. A. H. Несмеянов, И. И. Крицкая, Ю. А. Устынюк, Э. И. Федин, ДАН, **176**, 341 (1967).
89. A. N. Nesmeyanov, Yu. A. Ustynyuk, I. I. Kritskaya, G. A. Shchembelov, *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**, c75 (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. Taketomi, *J. Chem. Soc., (A)*, **1971**, 583.
107. J. D. Warren, M. A. Busch, R. J. Clark, *Inorg. 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. commun.*, **1968**, 1053.
115. J. Sandstrom, J. Wennerbeck, Там же, **1969**, 306; **1971**, 1088.
116. Y. Shvo, H. Shanan-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. commun.*, **1970**, 269.
119. G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Stainrück, D. Walter, H. Zimmermann, *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. Faller, 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. Sorensen, 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. commun.*, **1972**, 224.
145. P. A. Elder, B. H. Robinson, *J. Organometal. Chem.*, **36**, c45 (1972).
146. S. D. Robinson, M. F. Uttley, *Chem. commun.*, **1972**, 184.
147. А. Н. 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. commun.*, **1971**, 420.
156. D. J. Ciappenelli, 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. Siebert, 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. Jollinek, *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. Raffey, H. Reiheimer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **8**, 862 (1967).
166. S. W. Kraus, 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. Н. 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. Muettterties, B. W. Howk, Там же, **83**, 1601 (1961).
179. M. L. H. Green, P. L. T. Nagy, J. Chem. Soc., **1963**, 189.
180. M. Causins, 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. Kwiatak, J. K. Seyler, Там же, **3**, 421 (1965).
183. T. Funabiki, K. Tarama, Chem. commun., **1971**, 1177.
184. J. W. Faller, M. E. Tomsen, 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. Eggers, 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**, c17 (1971).
194. M. Rosenblum, B. North, D. Wells, W. P. Giering, J. Am. Chem. Soc., **94**, 1239 (1972).
195. В. 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. Boki, 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**, p30 (1968).
204. K. Vriese, H. C. Volger, M. Gronert, A. P. Praat, J. Organometal. Chem., **16**, p19 (1969).
205. K. Vriese, 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. Schwarzhans, 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. В. 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. Ciappenelli, 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. Commun.*, **1972**, 777.
229. T. H. Whitesides, R. A. Budnik, *Chem. commun.*, **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. commun.*, **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. commun.*, **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. Commun.*, **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. Bönemann, *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. Commun.*, **1973**, 172.

Ин-т элементоорганических
соединений АН СССР; Москва