

# УСПЕХИ ХИМИИ

т. XLIII

1974 г.

Вып. 9

УДК 547.1'13+546.722

## ФЕРРОЦЕНОФАНЫ

Г. Б. Шульпан и М. И. Рыбинская

Обзор посвящен своеобразным циклофанам ряда ферроцена, известным под названием ферроценофанов. Описаны методы синтеза ферроценофановых систем и рассмотрена зависимость свойств и структур таких соединений от типа и длины моста. Специальное внимание удалено использованию ферроценофановых моделей для решения ряда теоретических проблем химии ферроцена. Обсуждается стереохимия и практическое применение ферроценофапов. Описываются и другие металлоорганические аналоги циклофанов, известные пока на ограниченном числе примеров. Литература охвачена до 1973 г. включительно.

Библиография — 231 наименование.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |      |
|--|------|
| I. Введение . . . . .                                | 1524 |
| II. Методы синтеза ферроценофановых систем . . . . . | 1525 |
| III. Химические свойства . . . . .                   | 1539 |
| IV. Исследования физическими методами . . . . .      | 1541 |
| V. Стереохимия ферроценофапов . . . . .              | 1546 |
| VI. Применение . . . . .                             | 1549 |

### I. ВВЕДЕНИЕ

К ферроценофанам относятся ферроцены, в которых оба циклопентадиенильных кольца связаны мостом из нескольких атомов углерода или других элементов. Однако ферроценофапами также иногда называют соединения, в которых мостом связаны углеродные атомы одного и того же циклопентадиенильного кольца. Такие соединения по свойствам мало отличаются от дизамещенных гомоаннулярных ферроценов и настоящим обзором не охватываются.

Попытки получить ферроценофаповую систему стали предприниматься вскоре после открытия ферроцена, поскольку было очевидно, что мост между двумя кольцами должен внести определенные интересные изменения в свойства молекулы. Первый ферроценофап был синтезирован в 1957 г. и с тех пор исследования в этой области неизменно привлекают внимание химиков, так как ферроценофапы оказались полезными моделями при изучении структурных, стереохимических и некоторых теоретических проблем. Синтез одномостиковых ферроценофапов развит достаточно широко, так что простейшие из них, оказавшиеся вполне доступными веществами, были опробованы в практических целях. В то же время синтез многомостиковых ферроценофапов представляет значительные трудности.

Изучение свойств ферроценофапов показало, что особенно интересными среди них являются соединения с малыми мостами. Такие ферроценофапы не просто сочетают в себе особенности ферроценов и циклофанов, но и определенным образом трансформируют их свойства. В отличие от ферроценофапов, аналогичные соединения с другими переходными металлами (Ti, Co, Ni, Cr) пока представлены единичными примерами. Они также рассматриваются в настоящем обзоре.

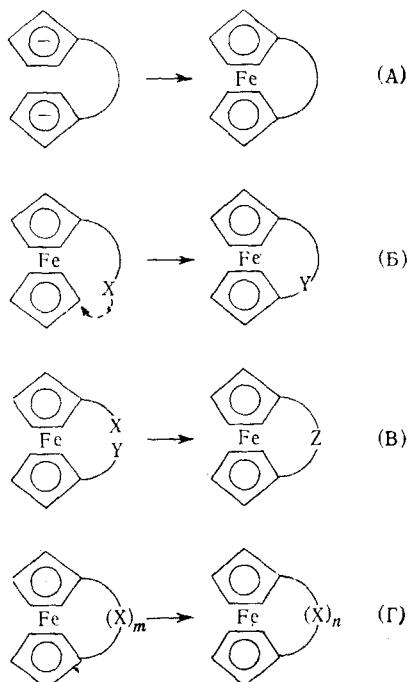
Единственный обзор по ферроценофанам<sup>1</sup> рассматривает литературу до 1966 г., однако с тех пор было синтезировано большое число новых ферроценофанов и значительно расширился круг интересов химиков в этой области, поэтому несомненна потребность в новом обзоре. Отметим, что разрозненные сведения о ферроценофанах за период 1964—1972 гг. можно найти в ежегодных обзорах литературы по ферроцену<sup>2-10</sup>.

В соответствии с предложенной номенклатурой<sup>1, 11</sup>, все ферроценофаны можно разделить на две группы. К первой относятся такие соединения, в которых в пределах одного ферроценового ядра кольца связаны одним или несколькими мостами. Ко второй можно отнести производные, в которых два или больше ферроценовых ядер связаны цепочками атомов так, что каждый ферроценовый фрагмент является как бы мостом по отношению к другому. Для соединений первого типа длина моста отражается числом в квадратных скобках и несколькими числами в разных квадратных скобках, если мостов несколько. Расположение мостов дается числами в круглых скобках. Нумерация начинается с самого длинного моста, проходит по этому мосту, затем полностью вокруг кольца и по следующему мосту (в порядке убывания длины мостов). Гетероатомы отмечаются числом положения в мосту. Для соединений второго типа в пределах одних квадратных скобок дается набор чисел, отражающих длины всех цепочек, соединяющих ферроценовые ядра. Недавно была предложена новая номенклатура, общая для всех фанов (циклофанов и металлоценофанов)<sup>12</sup>.

## II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ФЕРРОЦЕНОФАНОВЫХ СИСТЕМ \*

Существуют несколько принципиальных подходов к синтезу ферроценофанов. Первый позволяет получать ферроценофан одновременно с синтезом ферроценового ядра и может быть назван прямым методом (см.

Схема 1



\* В написании этой главы принимал участие студент-дипломник МГУ А. А. Погребняк.

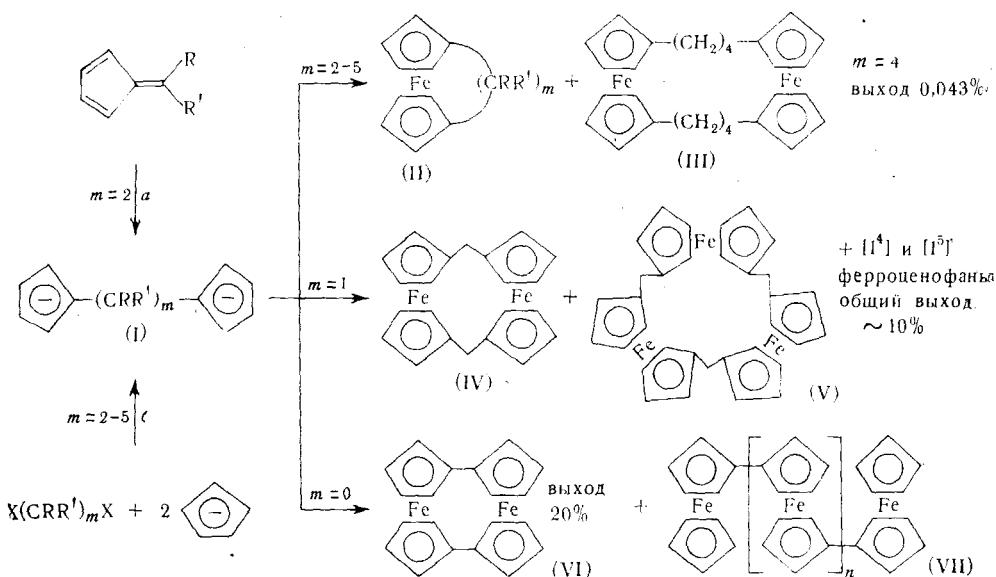
схему 1, А). Другой способ заключается во внутримолекулярном замещении во втором циклопентадиенильном (ЦПД) кольце; при этом в замещении участвует какая-либо группировка, входящая в состав заместиеля первого кольца (Б). По третьему пути мост может образоваться при замыкании двух гетероаннулярных заместителей (В). Наконец, возможен переход от  $[m]$  к  $[n]$  ферроценофганам ( $m < n$  или  $m > n$ ) путем расширения или сужения моста (Г). Кроме того известны и другие частные методы, применяемые в специфических случаях.

Разумеется, каждый из описанных принципиальных подходов имеет много различных вариантов. В настоящем обзоре все методы классифицированы согласно этим четырем основным направлениям.

### А. Прямой синтез

Под прямым синтезом мы понимаем построение ферроценофгановой системы из дициклопентадиенильных дианионов типа I (схема 2), в которых оба ЦПД-кольца заранее связаны мостом. В этом случае ферроце-

Схема 2



нофганы получаются по тем же методикам, что и обычные ферроцены (чаще всего это реакция с безводным  $FeCl_2$ ).

Дианионы типа (I) обычно получают взаимодействием ЦПД-аниона с соответствующими дигалоидными соединениями (схема 2, способ б). Так, реакция ЦПД-аниона с 1,  $\omega$ -дигалоидалкилами ( $m=2-5$ ) дает углеводороды, в которых два ЦПД-ядра связаны цепочкой из метиленовых звеньев, и которые после обработки натрием приводят к дианионам (I). Реакция I с  $FeCl_2$  позволяет синтезировать мостиковые ферроцены, однако выходы в этом процессе очень низки (за исключением случая  $m=2$ ), и поэтому препаративное значение имеет только синтез [2] ферроценофгана. Естественно, что выходы  $[m]$  ферроценофганов резко падают по мере увеличения длины моста (табл. 1), а количество полимерных продуктов при этом возрастает.

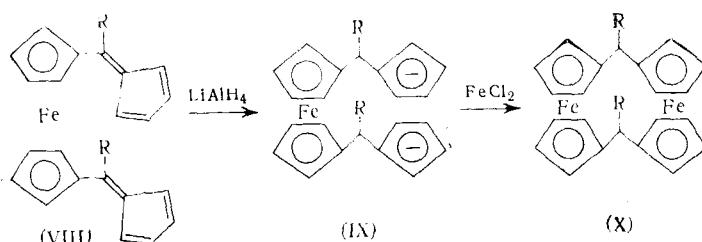
Удобным способом получения дианионов с  $m=2$  служит взаимодействие фульвенов с натрием (схема 2, способ а). Этим методом был синтези-

ТАБЛИЦА I  
Ферроценофаны типа (II)

| №<br>п. п. | <i>m</i> | R               | R'  | Метод<br>синтеза | Выход,<br>% | Т. пл. (т. кип.),<br>°C | Ссылка на<br>литературу |
|------------|----------|-----------------|---|------------------|-------------|-------------------------|-------------------------|
| 1          | 2        | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>   | <i>a</i>         | низкий      | 168—169                 | 13, 14, 16              |
| 2          | 2        | CH <sub>3</sub> | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | <i>a</i>         |             | (150—160/1, 2)          | 14                      |
| 3          | 2        | CH <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                 | <i>a</i>         |             | (170—180/2—4)           | 14                      |
| 4          | 2        | CH <sub>3</sub> | CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | <i>a</i>         |             | (113—123/5)             | 14                      |
| 5          | 2        | CH <sub>3</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | <i>a</i>         |             | (138—165/3—5)           | 14                      |
| 6          | 2        | H               | H   | <i>b</i>         | 50          | 104—107                 | 15, 16                  |
| 7          | 3        | H               | H   | <i>b</i>         | 2, 5        | 106—107                 | 17                      |
| 8          | 4        | H               | H   | <i>b</i>         | 0, 053      | 58—59                   | 17                      |
| 9          | 5        | H               | H   | <i>b</i>         | 0, 025      | 61—62                   | 17                      |

рован целый ряд [2]ферроценофанов, содержащих различные заместители в мосту (табл. I), и, в частности, широко исследованный 1,1,2,2-тетраметил [2]ферроценофан.

При *m*=1 (дианион I) получают из дигалоидметана и ЦПД-аниона) реакция приводит не к [1] ферроценофану, поскольку в молекуле такого соединения должны сказываться слишком сильное напряжение и взаимный наклон колец, а к смеси [1<sup>n</sup>]ферроценофанов, низшие члены которых (IV) и (V) (схема 2)<sup>18—20</sup>. Молекулярные веса всех этих соединений были определены масс-спектральным методом. В качестве промежуточного продукта в этой реакции образуется дианион (IX), который также может быть получен из дифульвена (VIII) при обработке LiAlH<sub>4</sub>. Взаимодействие IX с FeCl<sub>2</sub> дает [1,1] ферроценофан (X)<sup>21</sup>.

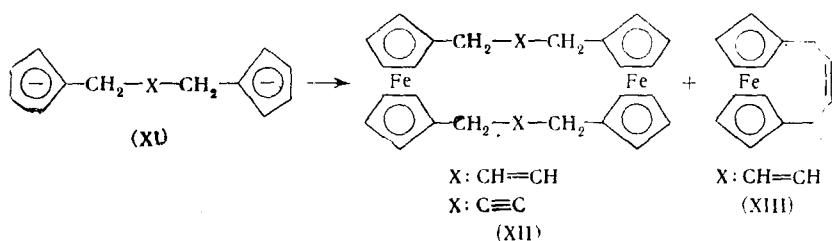


При *m*=0 реакция дицикlopентаденид-дианиона (I) с FeCl<sub>2</sub> в ТГФ наряду с полимерным полиферроцинилом (VII) дает и [0,0] ферроценофан (VI)<sup>22</sup>.

Недавно были получены [4,4]ферроценофаны, содержащие в мостах двойные и тройные связи (соединения XII)<sup>19</sup>. Если в качестве исходного вещества использовать транс-1,4-дихлорбутен-2, то помимо XII образуется мономерное производное (XIII). Интересно, что спектры ПМР свидетельствуют о цис-расположении метиленовых групп моста относительно двойной связи (константа спин-спинового взаимодействия олефиновых протонов 10,4 Гц).

Из соответствующих дианионов, например, из [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>2-</sup> получены ферроценофаны, содержащие в мосту атомы кремния<sup>23, 24</sup>.

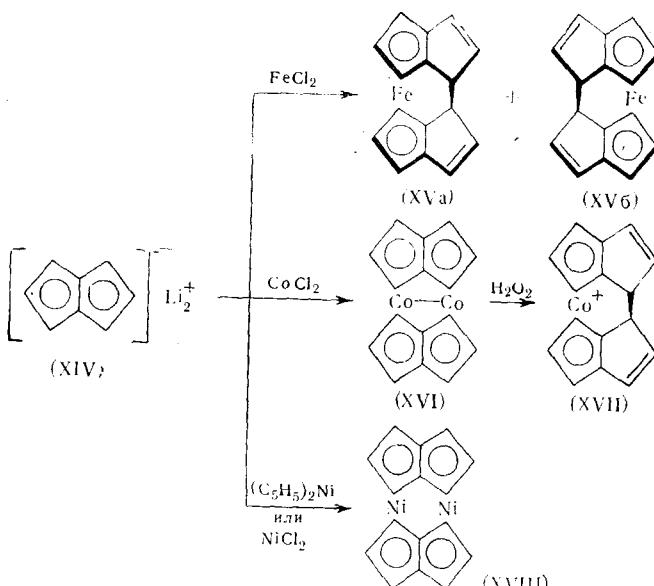
Прямой метод был также использован и для получения титаноценофана. Реакцией дианиона (I) (*m*=1, R=R'=H) с TiCl<sub>4</sub> получен с 30%-ным выходом 1,1'-метилентитаноцендихлорид<sup>19</sup>. ЦПД-кольца в этом соединении наклонены друг относительно друга, однако такую же структу-



туру имеет немостиковый исходный титаноцендихлорид, и поэтому введение однометиленового моста не вызывает искажения геометрии молекулы в отличие от [1]ферроценофана (до сих пор не полученного). Аналогичным образом недавно синтезированы мостиковые производные титаноцена с атомом Si или Ge в мосту<sup>25</sup>.

Несколько различных мостиковых производных металлоценов получили Катц с сотр.<sup>26, 27</sup>, используя дианион (XIV) (схема 3). Структура

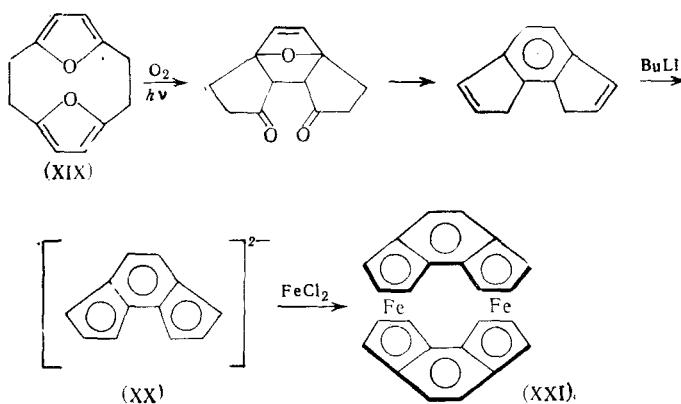
Схема 3



соединений (XV)<sup>28</sup> и (XVII) сходна со строением «бис(π-азулен)железа»<sup>29, 30</sup> (см. ниже).

Два ЦПД-аниона, из которых получаются [*m*, *n*] ферроценофаны, могут быть связаны не одной, а двумя цепочками<sup>31</sup>, конденсированными фенильным (дианион XX)<sup>32</sup> или нафтилиновым<sup>33</sup> кольцами. Дианион (XX), полученный фотохимическим окислением фураноциклофана (XIX), дает при обработке  $\text{FeCl}_2$  интересный ферроценофан (XXI)<sup>32</sup>. Аналогичным путем получено соответствующее соединение никеля<sup>34</sup>. Недавно синтезировано никобалтовое производное, аналогичное ферроценофану (VI)<sup>35</sup>.

Известен единственный пример синтеза бисаренметаллических π-комплексов, в которых два бензольных кольца связаны мостом. При реакции *транс*-стильбена с  $\text{CrCl}_3$  в присутствии триэтилалюминия образуется β,γ-дифенил-1,1'-тетраметиленбисбензолхром, выделенный в виде соли с  $\text{I}^-$ . Пиролиз этого соединения дает 1,2,3,4-тетрафенилбутан, что подтверждает предложенное строение<sup>36</sup>.



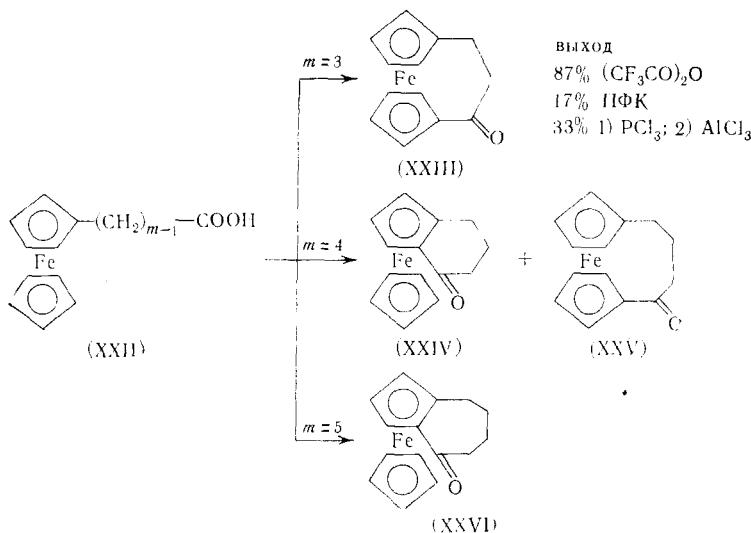
### Б. Внутримолекулярное замещение в ЦПД-кольце

Это направление включает много различных вариантов и приводит к ферроценофанам, содержащим как чисто углеродный мост, так и к  $[m, n]$  ферроценофанам. Наиболее подробно разработана внутримолекулярная циклизация ферроценпропионовых кислот, позволяющая получать [3] ферроценофаны<sup>37-72</sup>.

#### 1. Внутримолекулярное ацилирование

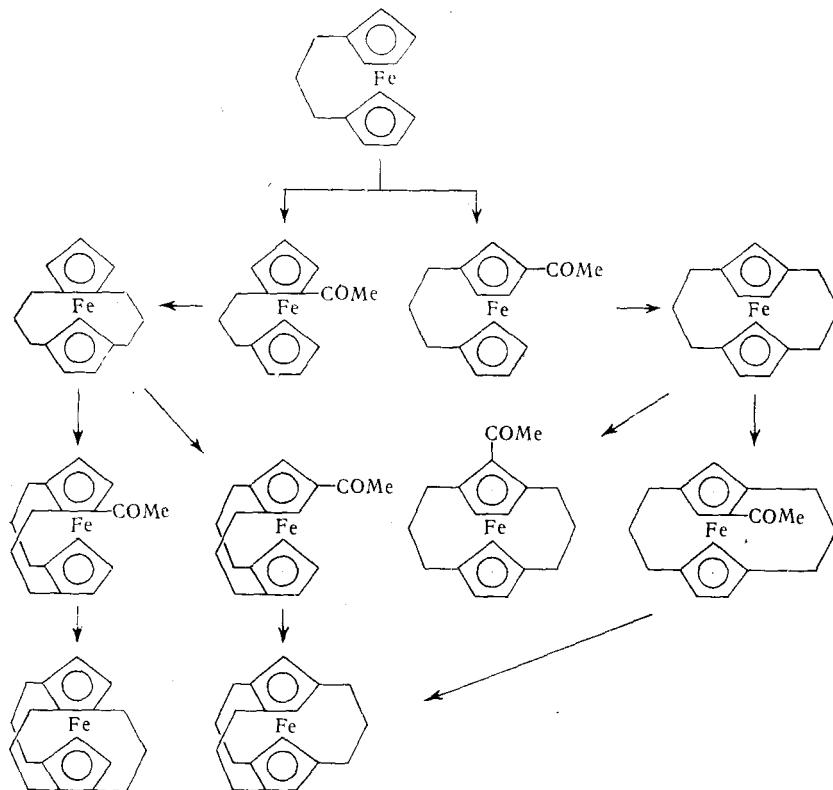
Циклизацией  $\beta$ -ферроценилпропионовой кислоты (XXII) в присутствии полифосфорной кислоты (ПФК) Райнхарт и Курби получили первый ферроценофан (XXIII)<sup>37</sup>. Однако оказалось, что этот метод имеет очень узкое применение и пригоден только для синтеза [3]ферроценофанов<sup>39, 40</sup>. Так, если при циклизации  $\gamma$ -ферроценилмасляной кислоты еще получается с небольшим выходом соответствующий [4]ферроценофан-1-он<sup>41</sup>, то кислоты с более длинной метиленовой цепью приводят исключительно к продуктам гомоаннулярной циклизации или к полимерам (схема 4)<sup>42-46</sup>.

Схема 4



Не во всех случаях реакция идет гетероаннулярно даже при  $m=3$ . Так, если присутствует достаточно объемистый заместитель в ЦПД-кольце или в цепи пропионовой кислоты, то образуется значительное количество продукта гомоацилирования<sup>47-51</sup>. И все же [3]ферроценофраны до последнего времени получались в основном этим способом. Исходную  $\beta$ -ферроцилпропионовую кислоту (XXII,  $m=3$ ) удобно синтезировать из ацетилферроцена<sup>39</sup> или ферроценальдегида<sup>47, 52-54</sup> соответственно по схемам:  $\text{FcCOCH}_3 \rightarrow \text{FcCOCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{FcCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  или  $\text{FcCHO} \rightarrow \text{FcCH=CHCOOH} \rightarrow \text{FcCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ . Полученный в результате циклизации  $\beta$ -ферроцилпропионовой кислоты [3]ферроценофлан-1-он легко восстанавливается в [3]ферроценофран при действии смеси  $\text{LiAlH}_4$  и

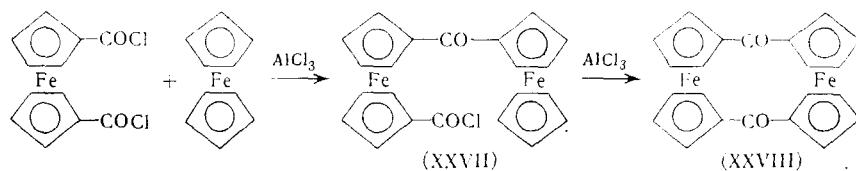
Схема 5



$\text{AlCl}_3$ <sup>55</sup>. Применяя последовательно описанные стадии и восстановление, Райнхарт с сотр.<sup>47</sup> получил двух- и трехмостиковый ферроценофраны. Один из возможных путей подхода изображен на схеме 5. Аналогичным образом многомостиковые [3]ферроценофраны были получены Шлеглем с сотр.<sup>53, 56-58</sup>. Двухмостиковые ферроценофраны, содержащие трех-, четырех- и пятичленные мости в разных сочетаниях описаны в работах<sup>59-61</sup>. Следует отметить, что синтез многомостиковых ферроценофранов является многостадийным и весьма трудоемким процессом. Подробное исследование реакции циклизации замещенных  $\beta$ -ферроцилпропионовых кислот выполнено французскими химиками<sup>45, 46, 48-51, 62-72</sup>.

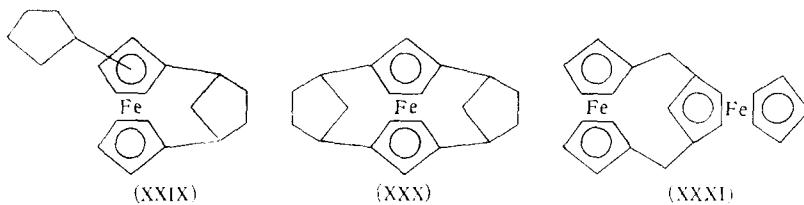
Близко к реакции циклизации  $\omega$ -ферроцилалифатических кислот, рассмотренной выше, примыкает получение [1,1]ферроценофранов (XXVIII) по Фриделю — Крафтсу<sup>73, 74</sup>. Эта реакция протекает через об-

разование промежуточного соединения (XXVII)<sup>75</sup>. Геометрия соединения (XXVII) способствует электрофильтральной атаке по второму кольцу. Соединение (XXVIII) было также получено из хлорангидрида ферроценкарбоновой кислоты<sup>76</sup>. Циклизация *o*-карбоксибензолферроцена не приводит к ферроценофанам<sup>43, 44</sup>.

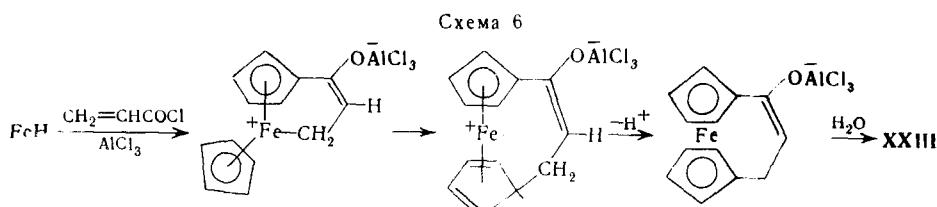


## 2. Другие примеры замещения в ЦПД-кольце

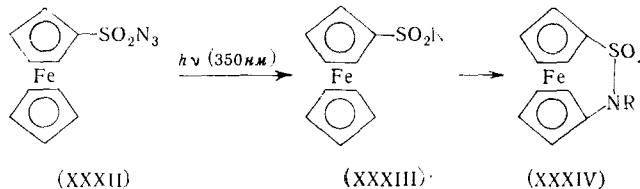
Образование мостиковых ферроценов может происходить не только при внутримолекулярном ацилировании, но и при гетероаннулярном алкилировании ферроцена олефинами. Известно, что при действии HF<sup>77</sup> или H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><sup>78</sup> молекула ферроцена расщепляется с выделением циклопентадиена, который далее алкилирует другие молекулы ферроцена. При внутримолекулярном алкилировании сразу двух колец образуется ферроценофан, который также может быть получен при взаимодействии ферроцена с безводным AlCl<sub>3</sub> в бензole<sup>79</sup> или в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>80</sup>, или при обработке ферроцена ZnCl<sub>2</sub><sup>81, 82</sup>. Помимо одномостикового ферроценофана образуется<sup>83</sup> также производное (XXIX) и двухмостиковый ферроцен (XXX). Строение этих соединений доказано химическими методами и спектрами ПМР<sup>83</sup>. При алкилировании ферроцена CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Нойзе с сотр. наряду с полимерными продуктами получил ферроценофан (XXXI)<sup>80</sup>. Реакция ферроцена с формальдегидом в присутствии кислот помимо других продуктов дает ферроценофан (IV)<sup>84</sup>.



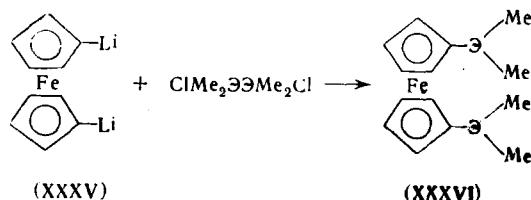
Интересную и важную синтетическую реакцию описали недавно Турббитт и Уаттс<sup>85</sup>. При взаимодействии ферроцена с хлорангидридом акриловой кислоты образуются [3]ферроценофан-1-он (XXIII) и пропионилферроцен, причем соотношение продуктов зависит от температуры реакции. Если взаимодействие проводится при -78°, то соединение (XXIII) получается с выходом 40—60%. Предложенная авторами последовательность стадий, приводящая к XXIII, изображена на схеме 6.



Нитреновая частица (XXIII), образующаяся при облучении соединения (XXXII) в бензole, атакует второе кольцо, давая ферроценофан (XXXIV) с двумя гетероатомами в мосту<sup>86</sup>.

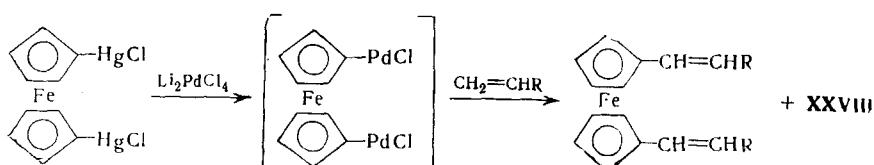


Для получения ферроценофанов были использованы металлоорганические и галоидные производные ферроцена. Так, несколько мостиковых соединений, содержащих в мосту атомы кремния или германия (например, XXXVI,  $\text{Э}=\text{Si}$  или  $\text{Ge}$ ) были получены при взаимодействии<sup>23, 87</sup> 1,1-дилитийферроцена (XXXV) с соответствующими дихлоридами. Некоторые из таких ферроценофанов были получены также прямым путем



(A). Интересный 1,2,3-тритиа [3]ферроценофан образуется при взаимодействии **XXXV** с серой<sup>88</sup>. Обработка ферrocенилдibenзилацетонитрила бутиллитием приводит к замещению одного из атомов водорода свободного ЦПД-кольца на литий, и после внутримолекулярной атаки по CN-группе образуется 1-аза-3,3-дibenзил[3]ферроценофанен-1<sup>89</sup>. [0,0]Ферроценофан (**VI**) получен взаимодействием **XXXV** с хлористым кобальтом или 1,1'-дииодферроцена с медью<sup>90</sup>, а также нагреванием ртутного производного ферроцена с серебром<sup>91</sup>. Для синтеза [2,2]ферроценофан-1,13-диина использовали медное производное 1-этинил-1'-бромферроцена<sup>92</sup>. Касахара с сотр. при исследовании реакции присоединения ферроцена к олефинам в присутствии палладиевых солей обнаружил образование [0,0]ферроценофана (**VI**)<sup>93</sup>. Если эту реакцию проводить в присутствии окиси углерода, то получается [1,1]ферроценофан-1,12-дион (**XXVIII**)<sup>94</sup> (схема 7).

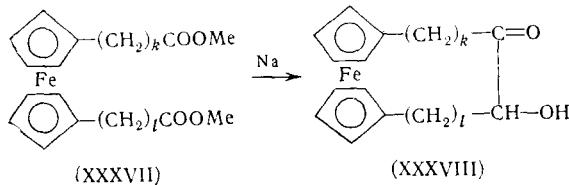
Схема 7



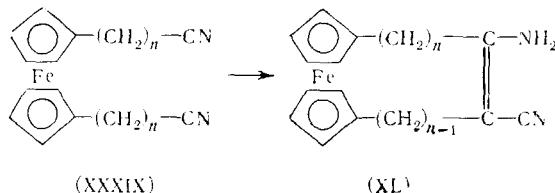
## В. Циклизация с участием двух гетероаннулярных заместителей в ферроценовом ядре

### 1. Циклизация 1,1'-дизамещенных алкилферроценов с $\omega$ -функциональными группами

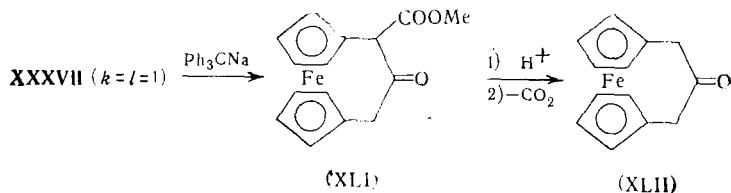
Универсальным способом, позволяющим получать ферроценофаны с мостом любой длины, является ацилоновая циклизация, разработанная Шлеглем и Зайлером<sup>95, 96</sup>. По этому способу 1,1'-ди( $\omega$ -карбометоксиалкил)ферроцен (XXXVII) конденсируют в присутствии мелко раздробленного натрия в кипящем ксиоле. Были получены ацилоновые [ $m$ ] ферроценофаны с  $m=4, 6, 8, 9, 10$ . Этот способ менее пригоден для получения ферроценофанов с нечетным числом углеродных атомов в мосту, так как в этом случае в качестве исходных соединений требуются малодоступные несимметричные диэфиры (XXXVII,  $k \neq l$ ). Для синтеза ферроценофанов с нечетным  $m$  предложено использовать циклизацию соответствующих симметричных динитрилов (XXXIX,  $n=1, 2, 5, 7$ )<sup>97, 98</sup>, которые могут быть



получены различными методами<sup>98–101</sup>. В качестве катализаторов циклизации применялись натровое производное N-метиланилина или (для  $n=1$ ) метилмагниййодид. Этот способ позволил получить макроциклические [11] и [15]ферроценофаны<sup>98</sup>.



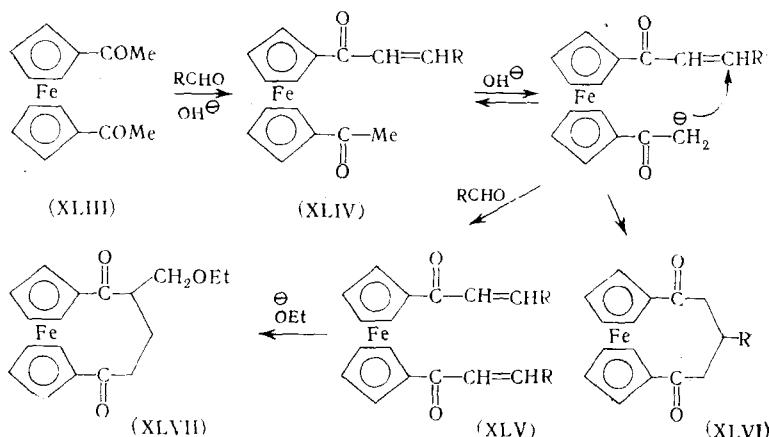
Пока на одном примере показана возможность циклизации по Дикману для получения ферроценофанов<sup>102</sup>. Диэфир (XXXVII,  $k=l=1$ ) под действием трифенилметилнатрия переходит в мостиковый ферроцен (XL), который после гидролиза декарбоксилируется в кетон (XLII):



## 2. Циклизация с промежуточным образованием карбаниона и его атакой по двойной связи

В 1960 г. Хаузер с сотр. из реакции 1,1'-диацетилферроцена (XLIII) с бензальдегидом в присутствии щелочи выделил два продукта — красный 1,1'-дициннамоилферроцен (XLV, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) и желтый, которому была приписана структура мостикового дикетона (XLVI, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (схема 8)<sup>103</sup>. Соотношение образующихся продуктов зависит от количества вводимого в реакцию бензальдегида. Так, если используют 1 моль бензальдегида на 1 моль XLIII, выход XLV составляет 6—13% и выход ферроценофана (XLVI) довольно высок — 66—68%. При увели-

Схема 8



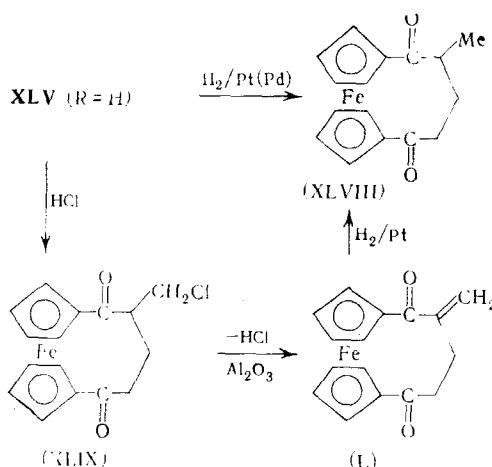
чении количества альдегида до 6 мол выход XLVI уменьшается до 5%, а количество XLV возрастает до 75%. Вскоре Фурдик с сотр. показал, что в этой реакции могут быть использованы не только бензальдегид, но и другие ароматические<sup>104—106</sup>, а также алифатические альдегиды<sup>107</sup>. Причем, было найдено, что в случае алифатических альдегидов и *m*-нитробензальдегида выходы ферроценофанов существенно ниже (~10%), а с *o*- и *p*-нитробензальдегидом образуются только дициннамильные производные (XLV). Конденсация происходит также под действием кислых катализаторов<sup>108</sup>.

В более поздних работах было изучено образование ферроценофанов из различных 1,1-диацилферроценов<sup>109—111</sup>. Ферроценофан (XLVI, R=H) был также получен из 1-акрилоил-1'-ацетилферроцена (XLIV, R=H)<sup>112</sup>,<sup>113</sup> или 1-β-хлорпропионил-1'-ацетилферроцена<sup>114</sup>, что подтверждает предложенную схему образования ферроценофана. Также найдено<sup>115</sup>, что 1,1'-дициннамоилферроцен (XLV, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) претерпевает при действии основания ретроальдольную конденсацию с образованием соединения (XLIV, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), которое затем конденсируется в (XLVI, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) с выходом 92%. Барр и Уаттс показали<sup>113</sup>, что при реакции 1,1'-диацетилферроцена с формальдегидом в водно-этанольном растворе NaOH в качестве главного продукта получается ферроценофан (XLVII), образующийся при конденсации 1,1'-диакрилоилферроцена (XLV, R=H).

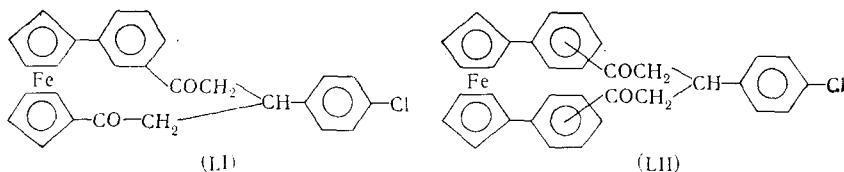
Интересно, что при катализитическом гидрировании 1,1-диакрилоилферроцена (XLV, R=H) над платиной или палладием происходит образование новой C—C-связи, и получается ферроценофан (XLVIII).

Этот же продукт был синтезирован циклизацией (XLV, R=H) под действием HCl с последующим дегидрохлорированием продукта (XLIX) в (L) и катализитическим гидрированием последнего (схема 9)<sup>116</sup>.

Схема 9



Известен пример образования 4-метил-[4]ферроценофан-1-она при внутримолекулярной атаке карбаниона по двойной связи 1-ацетил-1'-изопропенилферроцена<sup>117, 118</sup>. Действие амида натрия на дифульвен (VIII, R=CH<sub>3</sub>) приводит к образованию трехчленного ферроценофана<sup>74, 119</sup>. Недавно Тома и Салишова использовали метод присоединения по активированной двойной связи для синтеза ферроценофанов с различной длиной моста<sup>120, 121</sup>. Так были получены 3-фенацил[3]ферроценофан-1-он, 1-циано-2-(*p*-хлорфенил)[4]ферроценофан-1-он и 3-(*p*-хлорфенил)[7]ферроценофан-1,5-диона<sup>120</sup>. Этот метод оказался удобным для синтеза соединений (LI) и (LII)<sup>121</sup>.



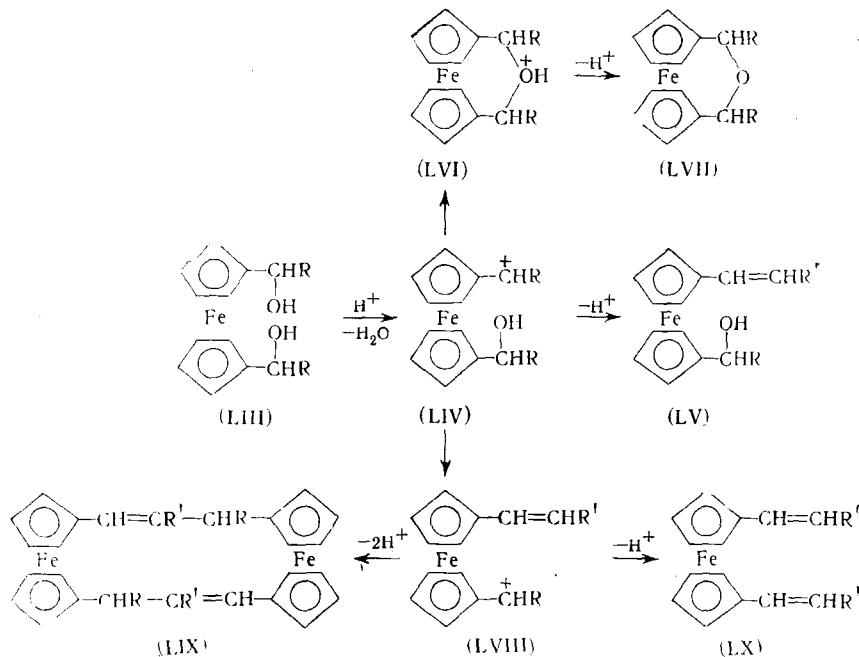
Наконец, следует отметить, что при полимеризации 1,1'-дивинилферроцена<sup>122</sup> и 1,1'-диизопропенилферроцена<sup>123</sup> образуются высокомолекулярные продукты, содержащие ферроценофановые звенья.

### 3. Циклизация с промежуточным образованием карбкатиона

Для синтеза [3]ферроценофанов с гетероатомом в мосту широко применяется циклизация с промежуточным образованием карбкатиона в  $\alpha$ -положении к ферроценильному ядру. Легкость образования этих карбкатионов хорошо известна. Такие карбкатионы, как LIV (схема 10) образуются при отщеплении гидроксильной группы от  $\alpha$ -ферроценилкарбинолов (LIII) под действием кислот. Дальше реакция может идти по нескольким направлениям. Если R не является сильным акцептором

(R=алкил, арил, водород), то следующая стадия — атака гидроксилом  $\alpha$ -карбкатионного центра с последующим отщеплением от **LVI** протона, в результате чего образуется 2-окса[3]ферроценофан (**LVII**, R=алкил, арил или H)<sup>13, 124–135</sup>. Если в  $\beta$ -положении к ферrocенильному ядру находится R'—сильный акцепторный заместитель, например, CN или COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (тогда R=CH<sub>2</sub>CN или CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), то карбкатион (**LIV**) особенно легко выбрасывает протон из  $\beta$ -положения и переходит в олефин (**LV**), который далее образует по той же схеме диолефин (**LX**)<sup>98, 101</sup>. Частицы типа (**LVIII**) могут сдваиваться при межмолекулярной атаке карбкатиона по двойной связи с образованием ферроценофана (**LIX**, R=CH<sub>3</sub>, R'=H)<sup>133</sup>. Отметим, что возможна и внутримолекулярная атака по двойной связи, приводящая к [3]ферроценофану.

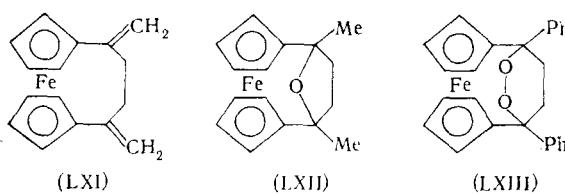
Схема 10



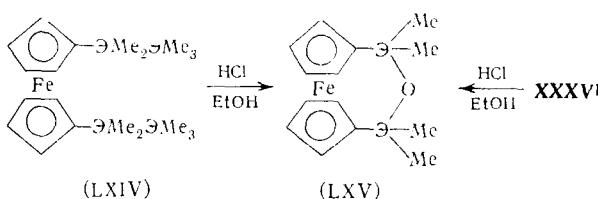
$\alpha$ -Карбкатион может образовываться также при гидролизе четвертичных солей N<sup>+</sup>Me<sub>2</sub>I<sup>-</sup>, которые и были использованы для синтеза 2-окса[3]ферроценофанов<sup>129, 133, 135</sup>.

Как недавно нашли Хисатоме и Ямакава<sup>136</sup>, 1,1'-ди( $\alpha$ -оксиизопропил)ферроцен при обработке HCl в бензole претерпевает необычную конденсацию, приводящую, помимо незамкнутых ферроценов, к [4]ферроценофанам (**LXI**) и (**LXII**). Аналогичная реакция 1,1'-ди( $\alpha$ -окси- $\alpha$ -фенилэтил)ферроцена дала<sup>137</sup> целый ряд [4]ферроценофанов, в том числе пероксид (**LXIII**), строение которого подтверждено масс-спектром. При катализируемой кислотами димеризации 2-ферrocенилпропена образуется [3]ферроценофан, содержащий в положении 1 ферrocенильный заместитель<sup>138</sup>.

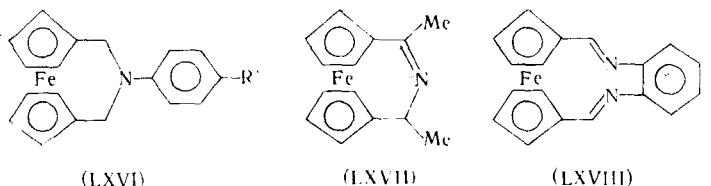
Гидролиз или алкоголизация различных 1,1'-дизамещенных ферроценов, заместители в которых состоят из атомов кремния или германия, был использован для синтеза соответствующих ферроценофанов с атомом кислорода в мосту<sup>24, 139–142</sup>. Так, Кумада с сотр.<sup>141</sup> получил мостиковые



эфиры (LXV) как из незамкнутого ферроцена (LXIV), так и из ферроценофана (XXXVI, Э = Si или Ge).

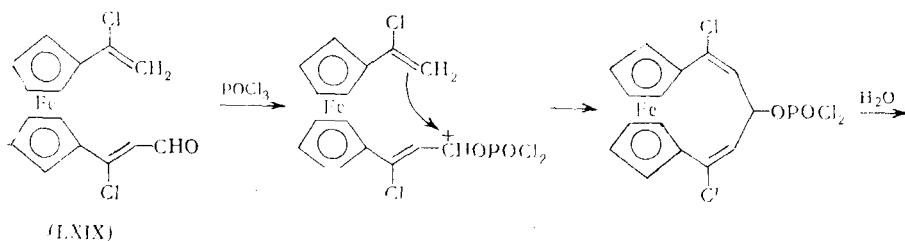


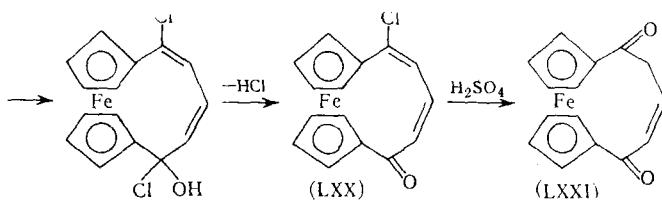
Дикарбинол (LIII, R=H) был использован<sup>143, 144</sup> для получения 2-арил-2-аза[3]ферроценофанов (LXVI), образующихся при действии на LIII арилизоцианатов (R'=H, OCH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>). Следует отметить, что другой трехчленный ферроценофан с азотом в мосту (LXVII) синтезирован при восстановлении монооксима 1,1'-дияцетилферроцена<sup>145</sup>. Конденсация ферроцен-1,1'-диальдегида с о-фенилендиамином<sup>146</sup> привела к продукту, для которого авторы предложили структуру (LXVIII). При конденсации дихлорангидрида 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты с гидразином образуется полимер, в котором обнаружены [3]ферроцено-фановые звенья<sup>147</sup>.



Реакция  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного альдегида (LXIX) с  $\text{POCl}_3$  в диметилформамиде приводит<sup>148</sup> к мостиковому диенону (LXX), который может быть превращен в соединение (LXXI) обработкой серной кислотой<sup>113</sup>. Предложена схема образования ферроценофана (LXX) (схема 11)<sup>116</sup>.

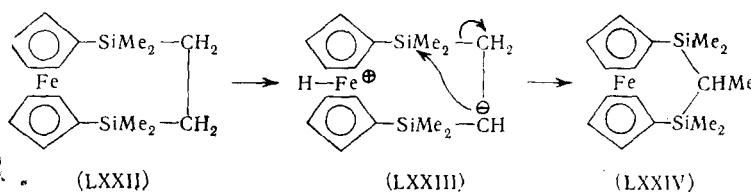
Схема 11





### Г. Расширение и сужение моста

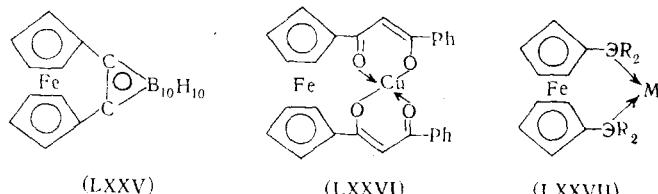
Ферроценофаны могут быть получены из других ферроценофанов с более длинными или более короткими мостами. Так, при взаимодействии [3]ферроценофан-1-она (XXIII) с диазометаном происходит<sup>54</sup> расширение моста и образуются два [4]ферроценофана, содержащие карбонильные группы в положениях 1 и 2. Оба кетона могут быть восстановлены в [4]ферроценофан смесью  $LiAlH_4/AlCl_3$ , или по Кижнеру. Бекманновской перегруппировкой из [3]ферроценофан-1-она получен 1-аза[4]ферроценофан<sup>149</sup>. Известен пример сужения моста и перехода от [4] к [3]ферроценофанам. При длительном нагревании до  $380^\circ$  соединение (LXXXII) переходит в LXXXIV<sup>150</sup>. Авторы предполагают, что сначала происходит переход протона от одной из метиленовых групп моста к атому железа с образованием карбаниона (LXXXIII), который затем перегруппированывается в LXXXIV.



### Д. Другие методы синтеза

Необычную перегруппировку с образованием интересного [2]ферроценофана (LXXXV), содержащего в мосту карборановый цикл, описал Захаркин с сотр.<sup>151</sup>

Некоторые 1,1'-дизамещенные ферроцены оказались удобными бидентатными лигандами для получения комплексов с различными металлами, например, LXXXVI<sup>152</sup>, LXXXVII,  $\mathcal{E}=P$  или As, R=CH<sub>3</sub> или C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, M=Cr(CO)<sub>6</sub>, Mo(CO)<sub>6</sub>, W(CO)<sub>6</sub>, Ni(CO)<sub>2</sub>, Ni(CO)I<sub>2</sub>, PtГал<sub>2</sub>, PdГал<sub>2</sub><sup>75</sup>,  
<sup>153, 154</sup>.



Полагают, что диацетилферроцен образует комплекс с AlCl<sub>3</sub><sup>155</sup> и SnCl<sub>4</sub><sup>156</sup>, в котором атом металла координируется одновременно с обеими карбонильными группами. Было высказано предположение, что синее соединение, образующееся при растворении в CCl<sub>4</sub> ферроцена и

$\text{AlCl}_3$  представляет собой своеобразный ферроценофан, в котором два ферроценовых ядра связаны двумя атомами алюминия<sup>157</sup>. Взаимодействие 1,1'-ди(ацетоацетил)ферроцена с солью  $\text{Ni}^{II}$  привело к получению многоядерного ферроценофана<sup>158</sup>. Наконец, ангидрид ферроцен-1,1'-ди-карбоновой кислоты, видимо, представляет собой мостиковый димер<sup>159</sup>.

### III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Мост любой длины в ферроценофанах оказывает определенное пространственное препятствие для подхода атакующего реагента к ЦПД-кольцам, а малые мости ( $m=2$ ) к тому же настолько искажают ферроценовую структуру, приводя к наклону колец, что поведение таких ферроценофанов качественно отличается от поведения немостиковых 1,1'-дизамещенных ферроценов. Иллюстрацией этого могут служить следующие примеры.

Если при восстановительном расщеплении ферроцена и его алкильных производных литием в пропиламине образуются соответствующие ЦПД (выход от 45 до 77%), то [3]ферроценофан в этих условиях разлагается только частично, а [3][3] (1,3) ферроценофан совершенно устойчив к действию лития<sup>160</sup>.

В реакциях с электрофильными реагентами ферроценофаны (при  $m \geq 3$ ) ведут себя подобно 1,1'-диалкилферроценам. В работах Райнхарта<sup>47</sup>, Розенблума<sup>54</sup> и Уаттса<sup>161–163</sup> с сотр., детально исследовавших ацетилирование [ $m$ ]ферроценофанов, найдено, что соотношение изомеров ацетил [ $m$ ]ферроценофанов  $\beta/\alpha > 1$  и возрастает с удлинением моста<sup>161</sup>, то есть наблюдается картина, аналогичная той, что имеется для 1,1'-диалкилферроценов (табл. 2). Однако в соответствии с данными

ТАБЛИЦА 2

#### Соотношение $\beta/\alpha$ в продуктах ацетилирования<sup>161</sup>

|                                   |      |
|-----------------------------------|------|
| [3] Ферроценофан . . . . .        | 1,57 |
| [4] Ферроценофан . . . . .        | 1,65 |
| [5] Ферроценофан . . . . .        | 2,19 |
| 3-Фенил [5]ферроценофан . . . . . | 2,62 |
| 1,1'-Диметилферроцен . . . . .    | 1,95 |
| 1,1'-Диэтилферроцен . . . . .     | 2,88 |

МО расчета<sup>162</sup> следует ожидать преобладания  $\alpha$ -изомера. Поэтому преимущественное образование  $\beta$ -изомера при ацетилировании [ $m$ ]ферроценофанов и 1,1'-диалкилферроценов объясняют преобладанием стericеских факторов. В случае  $m=4$  и особенно  $m=5$  метиленовые группы моста сильно экранируют  $\alpha$ -положения ЦПД-кольца.

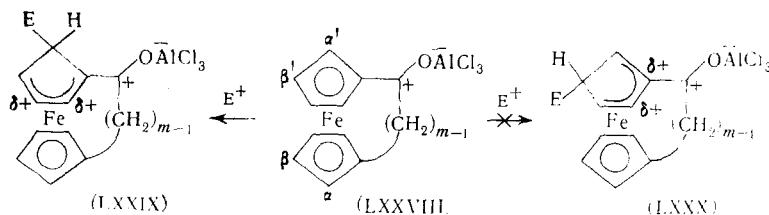
При ацетилировании ацетилферроцена наряду с основным продуктом 1,1'-диацетилферроценом образуется небольшое количество 1,2-дикацетильного производного (и не найдено 1,3-изомера). Аналогично, среди продуктов ацетилирования [ $m$ ]ферроценофан-1-ионов<sup>163</sup> не найдены производные, содержащие ацетильную группу в кольце, связанном с карбонилом, в положении  $\beta'$  (табл. 3). В то же время количество  $\alpha'$ -замещенного продукта (особенно при  $m=3, 4$ ) довольно ощутимо. Этот факт был объяснен следующим образом. Хлористый алюминий, используемый в реакции ацетилирования, образует комплекс с карбонильной группой [ $m$ ]ферроцено-

ТАБЛИЦА 3

#### Соотношение продуктов ацетилирования [ $m$ ]ферроценофан-1-ионов<sup>163</sup> (обозначения см. структуру LXXVIII)

| $m$ | $\beta/\alpha$ | $\alpha'/\alpha$ | $(\alpha+\beta)/\alpha'$ |
|-----|----------------|------------------|--------------------------|
| 3   | 4,2            | 0,6              | 9,5                      |
| 4   | 1,2            | 0,5              | 4,5                      |
| 5   | 0,8            | 0,01             | 170                      |

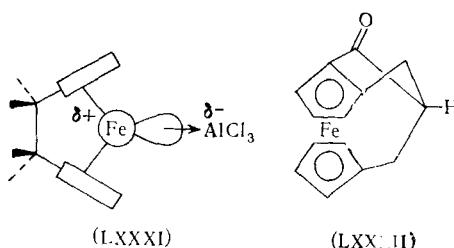
фанона, в результате чего возникает сильно поляризованная структура (LXXVIII). Если стадией, определяющей скорость реакции, является образование  $\sigma$ -комплекса (LXXIX) или (LXXX), присоединение иона ацетилия в  $\alpha'$ -положение должно преобладать, несмотря на стерические препятствия, поскольку в этом случае (структура LXXIX) места пониженной электронной плотности более удалены от карбкатионного центра, образовавшегося за счет карбонильной группы, чем при  $\beta'$ -присоединении (структура LXXX).



Таким образом, полученный результат согласуется с данными расчета MO и можно предположить, что в этом случае электронные факторы преобладают над стерическими. Резкое повышение соотношения  $\beta/\alpha$  в случае  $m=3$  (ср. табл. 2 и 3) было объяснено<sup>163</sup> на основе *транс*-влияния, понятия примененного для объяснения электронных эффектов в металлоценах впервые. Диацетилирование [3]ферроценофана описано в работе<sup>61</sup>.

Весьма примечательно, что [2]ферроценофан не удается ацетилировать<sup>14, 16, 161</sup>, тогда как протонируется по атому железа он существенно легче всех остальных производных ферроцина<sup>15, 16</sup>. Последнее обнаруживается по исчезновению полосы при 472 нм ( $\epsilon$  450) в спектре [2]ферроценофана после прибавления в спиртовый раствор 0,1% серной кислоты<sup>15, 16</sup>. По-видимому, сильный взаимный наклон колец в этом соединении вызывает электронную перестройку в молекуле и вытягивание электронной плотности (трех заполненных несвязывающих орбиталей) со стороны противоположной мосту. Это приводит к резкому повышению основности соединения. Координация одной из электронных пар с  $\text{AlCl}_3$  вызывает отток электронной плотности к атому железа от колец, и в результате соединение теряет способность к электрофильному замещению (структура LXXXI)<sup>161</sup>.

Для 1-ацетокси[3]ферроценофана по сравнению с соответствующими немостиковыми производными ферроцина обнаружена несколько меньшая скорость сольволиза, что связывают с некоторой дестабилизацией  $\alpha$ -карбкатионного центра в ферроценофановой молекуле, поскольку в этом случае катионный центр и ЦПД-кольцо некопланарны<sup>165</sup>.



Известно несколько работ, посвященных исследованию реакций в мосту, например<sup>113, 116, 166, 167</sup>. Некоторые из таких реакций были упомя-

нуты при описании методов синтеза ферроценофанов. [3]Ферроценофаны с карбонильной группой в положениях 1<sup>168</sup> или 2<sup>169</sup> были переведены в тозилгидразоны, из которых генерированы соответствующие карбены. Показано, что эти карбены существуют в триплетном состоянии<sup>169</sup>. При нагревании обоих тозилгидразонов с гидридом натрия получен [3]ферроценофанен-1. Интересно, что восстановление ферроценофана (LXXXII) дает лишь соответствующий карбинол, а углеводород получить не удалось<sup>9,170</sup>.

#### IV. ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

##### A. Структурные исследования

Теоретически структуры и конформации в мостиковых ферроценах обсуждались еще в ранних работах<sup>171, 172</sup>.

Определение кристаллической и молекулярной структуры 1,1,2,2-тетраметил [2]ферроценофана<sup>173</sup> показало, что два ЦПД-кольца в этом соединении наклонены друг относительно друга на 23° и скосены, в отличие от ферроцена, только на 9°. Напряженность системы проявляется в

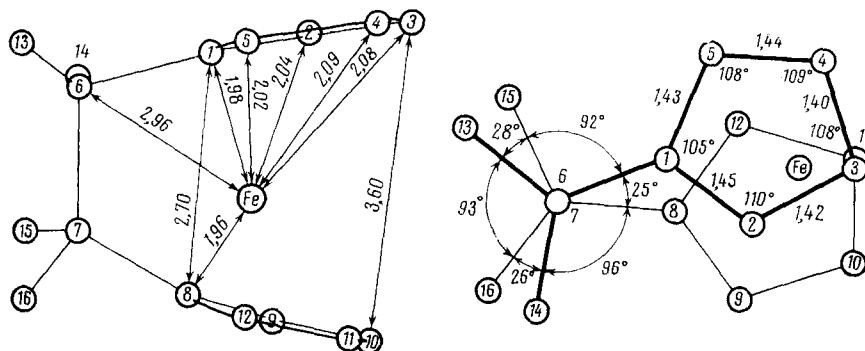


Рис. 1

том, что диэдрический угол в мосту составляет лишь 26°. Длины связей слегка превышают нормальные. Структура этого соединения приведена на рис. 1. Отметим, что, как показывает расчет<sup>174</sup>, искажения в структуре, сопровождающиеся наклоном колец вплоть до 45°, не должны отражаться на энергии связи металл — кольцо.

Взаимный наклон ЦПД-кольц в [3]ферроценофан-1-оне, естественно, меньше, чем в более напряженном [2]ферроценофане, и составляет 8,8°<sup>175</sup>. Некоторые измеренные углы и длины связей (Å) приведены на рис. 2. В [3] [3] (1,3) ферроценофане введение второго моста не вызывает сильного увеличения взаимного наклона колец (угол 9°)<sup>176</sup>. Два ЦПД-кольца в этой молекуле находятся в заслоненной призматической конформации. Практически заслоненная конформация найдена также в молекуле 1,2,3-тритиа[3]ферроценофана (угол наклона колец 2,85°)<sup>177</sup>. Определены также кристаллическая и молекулярная

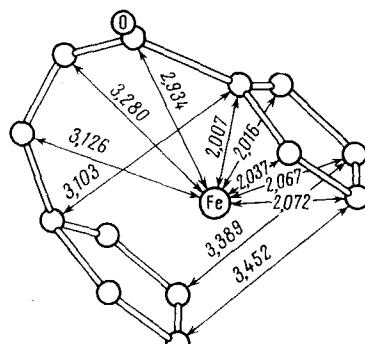


Рис. 2

структурой [1,1,1]ферроценофана<sup>178</sup>, молекулярная структура [1,1]ферроценофана<sup>179, 180</sup>, описаны константы кристаллической решетки соединений (XLVI, R=тиенил)<sup>181</sup> и (LXXVII, Э=As, R=CH<sub>3</sub>, M=Ni<sub>2</sub>CO)<sup>182</sup>.

Рентгеноструктурный анализ «бис(π-азулен)железа» показал, что молекула этого соединения представляет собой ферроценофан, в котором два семичленных кольца не плоские и связаны орто- и пара-положениями с образованием двухчленного моста<sup>29, 30</sup>. Недавно аналогичная структура определена для бис(пенталенил)железа<sup>28</sup>. Это соединение существует в виде двух энантиомеров (XVa и XVb).

## Б. Изучение конформационной подвижности

В молекуле ферроцина ЦПД-кольца параллельны, и барьер взаимного вращения вокруг оси, проходящей через атом железа и центры колец, очень мал (0,9 ккал/моль по сравнению с 3,0 ккал/моль для вращения вокруг связи С—С в этане)<sup>183</sup>. Введение моста в молекулу ферроцина делает такое вращение невозможным, однако сохраняются взаимные вращательные колебания колец, причем амплитуда этих колебаний должна уменьшаться с уменьшением длины моста. Методом рентгеноструктурного анализа (см. выше) установлено, что в молекулах [m]ферроциенофанов при достаточно коротких мостах ( $m=2,3$ ) наблюдается взаимный наклон ЦПД-кольца. В случае более длинных мостов, как показывают модели, кольца параллельны. Уменьшение конформационной подвижности при введении моста и особенно взаимный наклон колец отражаются на спектральных характеристиках

ТАБЛИЦА 4

Данные электронной спектроскопии<sup>15, 185</sup>,  
 $\lambda_{\text{макс}} (\text{ε})$

| Соединения                           | нм  | ε   |
|--------------------------------------|-----|-----|
| Ферроцен                             | 440 | 90  |
| 1,1'-Диметилферроцен                 | 437 | 100 |
| 1,1'-Ди( <i>трем-бутил</i> )ферроцен | 442 | 105 |
| [2] Ферроциенофан                    | 472 | 450 |
| [3] Ферроциенофан                    | 442 | 185 |
| [4] Ферроциенофан                    | 433 | 100 |
| [5] Ферроциенофан                    | 448 | 110 |
| 1,1'-Ди(метоксиметил)ферроцен        | 434 | 110 |
| 2-Окса[3]ферроциенофан               | 443 | 220 |

ферроциенофанов. Так, резкая деформация молекулы [2]ферроциенофана проявляется в сильном батохромном смещении полосы «440 нм», связанной\* с  $A_{2g}(e_{2g} \rightarrow e_{2g}^*)$  переходом<sup>184</sup>, до 472 нм (табл. 4). Одновременно возрастает ее интенсивность. Напротив, выведение из сопряжения карбонильных групп в  $\alpha$ -положениях моста приводит к гипсохромному смещению рассматриваемой полосы. Такой эффект наблюдался в электронных спектрах при переходе от 1-метил-1'-ацетилферроцина к его мостиковым аналогам — [3] и [4]ферроциенофан-1-онам<sup>54</sup>. В спектре мостикового [5]ферроциенофан-1,5-диона максимум поглощения проявляется при меньшей длине волны (452 нм), чем в спектре незамкнутого и ненапряженного 1,1'-диацетилферроцина (460 нм)<sup>186</sup>. Сравнение электронных спектров [3]ферроциенофана и [3]ферроциенофанена-1 показывает, что сопряжение двойной связи с ферроцинильным фрагментом почти полностью отсутствует<sup>168</sup>.

Как видно из табл. 5, увеличение напряжения в молекуле и выведение карбонильной группы из сопряжения с ЦПД-кольцом по мере уменьшения длины моста находит отражение в ИК-спектрах (смещение  $\nu_{C=O}$  в область более высоких частот).

\* Известны также другие отнесения (см. <sup>185</sup> и ссылки там).

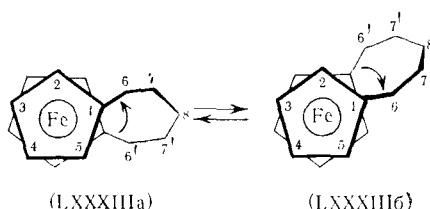
В спектрах ПМР *[m]*ферроценофанов<sup>54, 183, 186</sup> протоны ЦПД-кольц проявляются в виде мультиплетов, характерных для системы АА'ВВ', похожих на соответствующие сигналы в спектрах 1,1'-дизамещенных ферроценов с донорными заместителями<sup>101</sup>. Если в спектре *[4]*ферроценофана, ЦПД-кольца которого параллельны, сигнал рассматриваемых протонов представляет собой довольно узкий синглет (в C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 40 МГц), то в случае [3] и особенно [2]ферроценофанов, ЦПД-кольца в молекулах которых наклонены, этот сигнал расщепляется на два триплета, соответствующие  $\alpha$ - и  $\beta$ -протонам. В спектре последнего соединения расстояние между этими триплетами достигает 0,54 м. д. Аномальные спектры [2] и [3]ферроценофанов были объяснены<sup>183</sup> тем, что вследствие взаимного наклона колец происходит регибридизация орбиталей неподеленных пар металла. Возникающее в результате несимметричное распределение электронной плотности в пространстве между ЦПД-кольцами приводит к различному экранированию  $\alpha$ - и  $\beta$ -протонов (структура LXXXI).

**ТАБЛИЦА**  
**Частоты валентных колебаний**  
**карбонильной группы<sup>64,113</sup>**

| Соединение                | $\nu, \text{cm}^{-1}$ |
|---------------------------|-----------------------|
| [5] Ферроценофан-1-он     | 1642                  |
| [5] Ферроценофан-1,5-дион | 1658                  |
| [4] Ферроценофан-1-он     | 1647                  |
| [4] Ферроценофан-2-он     | 1706                  |
| [3] Ферроценофан-1-он     | 1681                  |

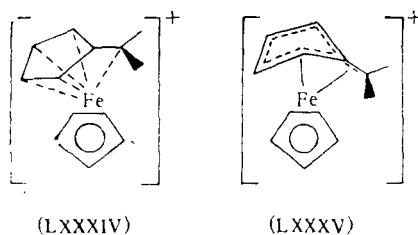
Детальных исследований температурной зависимости спектров ПМР-ферроценофанов с целью изучения конформационной подвижности молекул не проводилось. Известно только, что метиленовый синглет в спектре [3]ферроценофана слегка расширяется при  $-55^\circ$ <sup>183</sup>, а мультиплет ЦПД-протонов [5]ферроценофана теряет тонкую структуру при  $-110^\circ$  и одновременно смещается в сильное поле<sup>186</sup>. Изменения в спектре 1,2,3-тритиа[3]ферроценофана при повышении температуры свидетельствуют о подвижности этой молекулы<sup>88</sup>.

Недавно был исследован спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  [5]ферроценофана<sup>186</sup>. Углеродные атомы ЦПД-колов проявляются в виде трех сигналов при  $\delta$  68,4 и 66,9 ( $\text{C}_{2,5}$  и  $\text{C}_{3,4}$ ), 89,2 ( $\text{C}_1$ ) м. д. от ТМС (в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $+15^\circ$ ). Метиленовые группы моста дают три сигнала в области  $\delta$  22—26 м. д. Если один из этих сигналов, принадлежащий, по-видимому, к  $\text{C}_{6,6}'$ , не меняет своего положения при изменении температуры (в интервале  $-70$ — $+70^\circ$ ), то два другие сигнала заметно смещаются в слабое поле при повышении температуры. Такое изменение в спектре может быть вызвано реализацией конформационных переходов LXXXIIIa  $\rightleftharpoons$  LXXXIIIb, обусловленных взаимным поворотом ЦПД-колоц и инверсией моста. Изменение вкладов конформационных популяций с изменением температуры приводит к соответственному изменению среднего анизотропного экранирования ядер  $\text{C}_7$  и  $\text{C}_8$  в неоднородном магнитном поле<sup>187</sup>, создаваемом ядром ферроцена. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  [5]ферроцено-фен-1,5-диона может свидетельствовать о меньшей конформационной подвижности молекулы<sup>186</sup>.



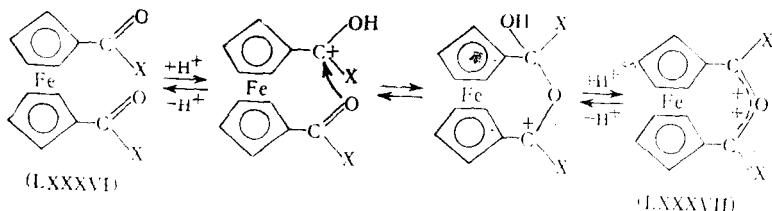
### В. Приложение к изучению $\alpha$ -ферроценилкарбатионов и феррициний-катионов

С помощью ферроценофанов решался вопрос о структуре  $\alpha$ -ферроценилкарбатионов. Для объяснения необычной устойчивости  $\alpha$ -ферроценилкарбатионов предлагались две основные альтернативные структуры (LXXXIV) и (LXXXV). В первой ЦПД-кольцо, несущее  $\alpha$ -карбатионный центр, принимает фульвенOIDную конфигурацию и смещается относительно атома железа, во второй происходит деформация ЦПД-кольца, и карбатионный центр приближается к атому железа.



При реализации структуры (LXXXIV) введение моста в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положения к карбатионному центру должно препятствовать смещению ЦПД-лиганда, в то время, как такой мост не может помешать деформации кольца. Были получены<sup>188-192</sup> [3] и [4]ферроценофаны, содержащие катионный центр  $-\overset{+}{\text{CH}_2}$ ,  $-\overset{+}{\text{CH}}\text{CH}_3$  или  $-\overset{+}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$  в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положениях относительно моста. Оказалось, что эти соединения не менее устойчивы, чем катионы, не содержащие моста, а спектры ПМР ферроценофанов с карбатионным центром похожи на спектры соответствующих 1,1'-диалкилферроценов с катионным центром в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положении к алкильному заместителю. На этом основании было отдано предпочтение структуре (LXXXV). Японские авторы исследовали спектры ПМР [3] и [4]ферроценофанкарбатионов<sup>191</sup>, в которых положительный заряд возникает на  $\alpha$ - или  $\beta$ -углеродном атоме моста. Авторы считают, что в спектрах отражаются молекулярные деформации, возникающие вследствие взаимодействия положительного заряда как с  $\pi$ -электронами ЦПД-колец, так и с атомом железа.

При изучении спектров ПМР было постулировано образование мостиковых дикарбатионов (LXXXVII) в растворах 1,1'-диацилферроценов (LXXXVI) в сильных кислотах<sup>193</sup>. При растворении [5]ферроценофан-1,5-диона в конц. серной кислоте образуется карбатион, что отражается<sup>194</sup> на спектре ЯМР<sup>13</sup>C. Сравнение спектров углеродного магнитного резонанса моно- и 1,1'-диацилферроценов в протонных кислотах<sup>194</sup> также свидетельствует о возможности образования мостикового иона (LXXXVII).



Биттервольф и Линг<sup>195</sup> показали, что в сильнокислой среде ( $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) диферроцинил, диферроценилметан и 1,2-диферроцинилэтан легко протонируются по обоим атомам железа, что находит отражение

в спектрах ПМР. Однако, в отличие от ферроцена, при этом происходит окисление растворенного вещества, причем скорость окисления возрастает с уменьшением цепочки, соединяющей два ферроценовых фрагмента. В случае [1,1]ферроценофана окисление происходит очень быстро и сопровождается выделением 1 моля водорода. По-видимому, в дипротонированном [1,1]ферроценофане в определенной конформации (рис. 3) атомы водорода сближаются и между ними образуется химическая

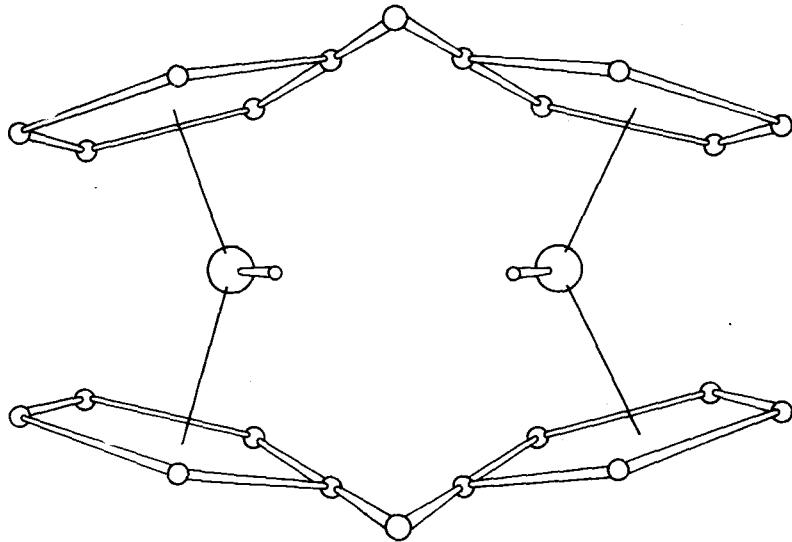


Рис. 3

связь, что приводит к элиминированию водорода. При этом происходит окисление атомов железа.

[0,0]Ферроценофан может быть окислен по одному из атомов железа с образованием пикрата или борфторида феррициния. В электронном спектре такого соединения обнаружено интенсивное поглощение — двойная полоса при  $\lambda = 1550$  ( $\epsilon = 2100$ ) и  $1140 \text{ нм}$ <sup>22, 196</sup>. Положение и коэффициент молярной экстинции этой полосы не зависят от растворителя и концентрации, что позволило авторам отнести это поглощение к внутримолекулярному переносу электрона между двумя атомами железа. [1,1]Ферроценофан дает пикрат, поглощающий при  $780 \text{ нм}$ <sup>22</sup>. В обоих случаях рассматриваемая полоса претерпевает сильный гипсохромный сдвиг по сравнению с ее положением в спектре пикрата ферроцинилферрициния ( $1900 \text{ нм}$ ,  $\epsilon = 551$ )<sup>197</sup>.

#### Г. Другие исследования

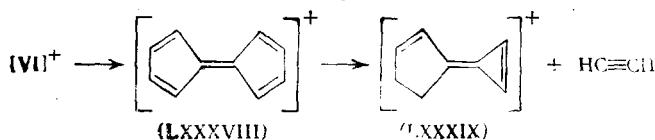
Установлено, что в ИК-спектрах ферроценофанов отсутствуют две полосы в области  $1000$  и  $1100 \text{ см}^{-1}$ , характерные для колебаний незамещенного ЦПД-кольца и почти всегда проявляющиеся в спектрах моно- или гомополизамещенных ферроценов. Этот признак может использоваться для установления гомо- или гетероаннулярного направления реакции внутримолекулярной циклизации (см. схему 4).

Измерены дипольные моменты  $[m]$  ферроценофанов<sup>198</sup> и найдено, что величина  $\mu$  изменяется в следующем порядке:  $\text{Me}_4[2]^* > [3] > [4] > [5]$  ( $1,00$ ;  $0,85$ ;  $0,81$ ;  $0,76 D$  соотв.), что связано с увеличением подвижности молекулы при удлинении моста. Интересно, что дипольные моменты

\* 1,1,2,2-Тетраметил [2] ферроценофан.

$\beta$ -ацетил [ $m$ ]ферроценофанов ( $m=3, 4, 5$ ) равны суммам моментов ацетилферроцена и соответствующего [ $m$ ]ферроценофана. Этот факт был объяснен наличием гиперконъюгационного взаимодействия между метиленовой и карбонильной группами в системе  $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_5-\text{CH}_2-$ . Изучено полярографическое поведение<sup>199, 200</sup> и измерена магнитная восприимчивость<sup>200</sup> различных ферроценофанов. Оказалось, что [ $m$ ]ферроценофаны окисляются электрохимически легче ферроцена и сравнимы в этом отношении с 1,1'-диалкилферроценами<sup>199</sup>. [2] Ферроценофан в этих условиях разлагается, так как образующийся феррициний-катион неустойчив. Магнитная анизотропия карбонильной группы в 2-ацетил[3]ферроценофане обсуждается в работе<sup>201</sup>.

К сожалению, систематических и детальных исследований масс-спектров ферроценофанов не проводилось<sup>202, 203</sup>. Спектры [5]ферроценофанов, как и большинства производных ферроцена, характеризуются интенсивным пиком молекулярного иона. Фрагментация этого иона в случае простейшего [5]ферроценофана сопровождается потерей  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5$ ,  $\text{C}_4\text{H}_7$ . При наличии в мосту  $\alpha$ -карбонильной группы, в первую очередь происходит отщепление  $\text{CO}$ <sup>113</sup>. В спектре [3][3](1,3)ферроценофана обнаружены очень интенсивные пики  $M^+$  и  $M^{2+}$ . Фрагментация молекулярного иона включает потерю метила, ацетилена, этилена и пропена, с последующим распадом образующихся ионов<sup>204</sup>. Описаны масс-спектры [1,1]ферроценофанов<sup>21, 202, 205</sup>. В спектре [0,0]ферроценофана кроме наиболее интенсивных пиков  $M^+$ ,  $M^{2+}$  и  $\text{Fe}^+$  имеются небольшие пики с  $m/e$  128 и 102, которые, возможно, принадлежат ионам (LXXXVIII) и (LXXXIX) соотв.<sup>90</sup> Приводятся спектры [2,2]ферроценофан-1,13-диона<sup>92</sup> и 1-окси[3]ферроценофана<sup>206</sup>. Образование иона, соответствующего ферроценофану (LXX), отмечалось при фрагментации дикарбинолов (LIII)<sup>206</sup>.

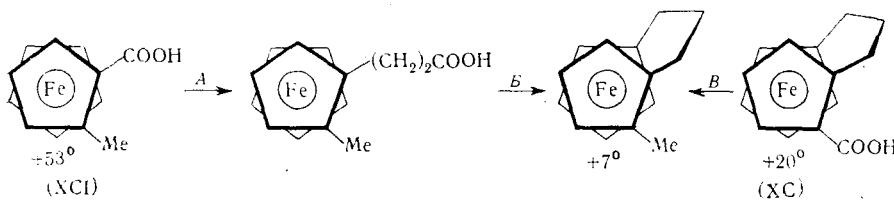


## V. СТЕРЕОХИМИЯ ФЕРРОЦЕНОФАНОВ

Обобщения по конфигурационным и конформационным исследованиям в области металлоценов и, в частности [3]ферроценофанов, сделаны Шлеглем в обзорах<sup>207, 208</sup>.

Монозамещенные [ $m$ ]ферроценофаны, так же как гомоаннулярные дизамещенные ферроцены, должны существовать в виде двух оптических антипидов. К настоящему времени проведены подробные стереохимические исследования только [3]ферроценофанов. Ключевым соединением для установления абсолютной конфигурации таких производных явилась [3]ферроценофан- $\alpha$ -карбоновая кислота (ХС), абсолютная конфигурация которой была установлена корреляцией с метилферроцен- $\alpha$ -карбоновой кислотой (ХСІ), как показано на схеме 12. Превращения осуществлялись следующим образом: стадия А включает превращения  $\text{COOH} \rightarrow \text{CHO} \rightarrow \text{CH}=\text{CHCOOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ; стадия Б — циклизация при помощи  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  и восстановление  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ ; стадия В — восстановление  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ . Абсолютная конфигурация кислоты (ХСІ) была установлена ранее<sup>209</sup>. Аналогичные исследования проведены и для ферроценофанов, содержащих заместители в  $\beta$ -положении<sup>210</sup>. Для установления конфигурации [3]ферроценофанкарбоновых кислот

Схема 12



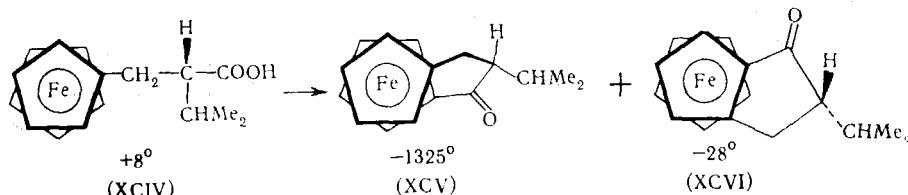
помимо химических корреляций был применен метод кинетического расщепления Оро взаимодействием ангидридов этих кислот с (—)- $\alpha$ -фенилэтиламином<sup>210</sup>.

Из кислоты (XC), полученной расщеплением рацемата (—)- $\alpha$ -фенилэтиламином, путем последовательных превращений был синтезирован двумостиковый кетон (XCII). Аналогично получено  $\beta$ -производное (XCIII)<sup>210</sup>.

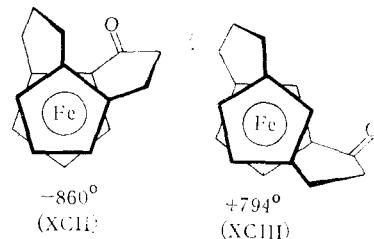
Внутримолекулярная циклизация 1-метил-1'-( $\beta$ -карбоксипропил)ферроцина дала соответствующие  $\alpha$ - и  $\beta$ -метил[3]ферроценофаны с кетонной группой в мосту. Каждый кетон был расщеплен на энантиомеры образованием метилгидразонов<sup>210</sup>.

Исследование кругового диахроизма (КД) оптически активных гомо-дизамещенных ферроценов и  $\alpha$ -замещенных в кольце [3]ферроценофанов позволило сделать вывод о предпочтительных конформациях заместителей или моста<sup>208, 211</sup>. Изучение дипольных моментов и температурной зависимости КД  $\alpha$ - и  $\beta$ -замещенных (в ЦПД-кольце по отношению к мосту) [3]ферроценофанов показало, что энергия активации инверсии моста, как и следовало ожидать, существенно больше в случае  $\alpha$ -замещенного, и это приводит к существованию предпочтительной конформации моста<sup>211</sup>. Кроме того, при переходе от  $\alpha$ - к  $\beta$ -замещенным в ЦПД-кольце [3]ферроценофанам можно отметить уменьшение амплитуды эффекта Коттона, а в некоторых случаях кривые становятся противоположными по знаку<sup>212</sup>.

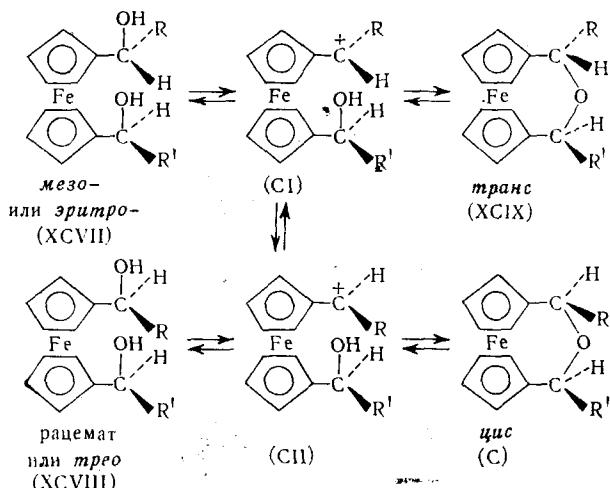
Хиральность молекулы ферроценофана может быть вызвана введением заместителя не только в одно из колец, как было рассмотрено выше, но и возникать при введении асимметрического центра в мост. В работах<sup>48, 49</sup> описывается циклизация оптически активных кислот  $\text{FcCH}_2\text{CHRCOOH}$ , приводящая к получению гетеро- и гомо-мостиковых кетонов, также проявляющих оптическую активность, например XCIV и XCVI.



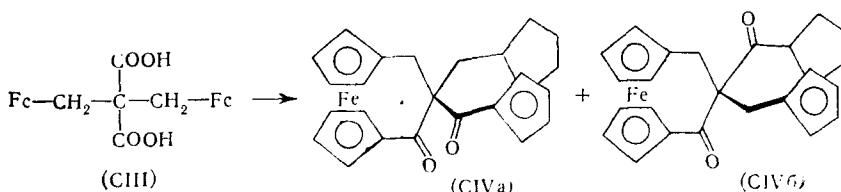
Тщательное исследование стереохимии взаимных превращений 1,1'-диол $\rightleftharpoons$ 2-окса[3]ферроценофан выполнили Ямакава и Хисатоме<sup>213</sup>. 1,1'-Ди( $\alpha$ -оксиалкил)ферроцины могут существовать в виде мезо-формы (эрритро, если  $R \neq R'$ ) XCVII и рацемата двух оптических антипидов (трео,



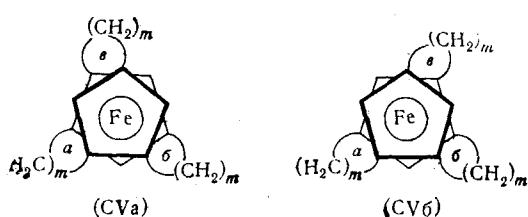
если  $R \neq R'$ ) **XCVIII**. Разделение на *мезо*-форму и рацемат было достигнуто 7-8-кратной перекристаллизацией продукта, полученного восстановлением соответствующего диацилферроцена. При обработке разбавленной HCl смесь **XCVII** и **XCVIII** дает смесь *цис*-(C) и *транс*-(XCIX) изомеров ферроценофана, которая может быть разделена хроматографически. Ферроценофаны (XCIX) и (C) превращаются обратно в диолы (XCVII) и (XCVIII) при обработке кислой окисью алюминия. Важно, что взаимные превращения протекают стереоспецифически. Установлены соотношения  $\text{XCVII} \rightleftharpoons \text{XCIX}$  и  $\text{XCVIII} \rightleftharpoons \text{C}$ , однако при этих переходах получаются небольшие количества и другого изомера, что обусловлено равновесием двух форм  $\text{CI} \rightleftharpoons \text{CII}$  промежуточного карбкатиона.



При обработке кислоты (CIII)  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  получена смесь стереоизомерных спиранов (CIV)<sup>214</sup>, которую удалось расщепить хроматографией на частично ацетилированной целлюлозе<sup>215</sup>.



Оптическую изомерию нового типа можно ожидать от не синтезированных пока трехмостиковых ферроценофанов (CV,  $m=4$  или 5). Модели показывают, что при достаточно длинных мостах такие ферроценофаны могут существовать в антипризматической конфигурации. Введение двух мостов (*a* и *b*) ограничивает взаимные вращательные колебания колец, а третий мост (*c*), имеющий левый или правый поворот, и должен привести к возникновению двух энантиомеров (CVa) и (CVb) соотв.



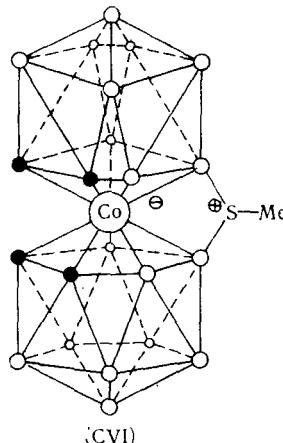
## VI. ПРИМЕНЕНИЕ

О приложении ферроценофановых моделей при решении некоторых теоретических вопросов и о получении полимеров, содержащих ферроценофановые фрагменты, говорилось выше.

[2] Ферроценофаны (табл. 1, № 1—5) предложено применять в качестве добавок к эпоксидным смолам и силиконам<sup>14</sup>. Недавно найдено, что [3]ферроценофаны, содержащие в мосту атомы кремния и кислорода, являются эффективными ингибиторами окисления полиорганосилоксанов<sup>216, 217</sup>. Циклические мостиковые эфиры<sup>218—221</sup> и тиоэфиры<sup>218</sup> обладают биологической активностью и могут применяться для лечения болезней, связанных с недостатком железа в организме. Аналогичным действием обладают производные [3]ферроценофан-1-она<sup>167, 222</sup>, а также 1-аза[4]ферроценофан<sup>149</sup>. Эти соединения оказались полезными и как добавки к топливу. 2-Аза[3]ферроценофан предложено использовать в макромолекулярной химии. Образующийся при восстановлении 3-фенил[5]ферроценофан-1,5-диона дикарбинол был превращен в мостиковый эфир и тиоэфир, которые могут применяться в качестве пестицидов, красителей, добавок к топливу и лекарственных препаратов для лечения железодефицитных болезней<sup>223</sup>. 1,1'-Метилентитаноцендихлорид подобно титаноцендихлориду может использоваться для фиксации молекулярного азота, а также в качестве сокатализатора для полимеризации олефинов<sup>19</sup>.

## ДОПОЛНЕНИЕ

Недавно японские авторы описали получение мостиковых бициклических ферроценов с двумя атомами азота в мосту при реакции комплекса 1,1'-диацетилферроцен-AlCl<sub>3</sub> с *o*-фенилендиамином<sup>224</sup>. Французские химики продолжили изучение стереохимии замещенных [3]ферроценофанов<sup>225</sup>. Плешек, Гержманек и Яноушек<sup>226</sup> синтезировали интересное мостиковое производное карборана (CVI).



Турбitt и Уаттс в подробном исследовании  $\alpha$ -ферроценилкарбкатионов использовали в частности ферроценофановые модели<sup>227</sup>. Продолжая исследование ферроценофанов методом ЯМР <sup>13</sup>C, Несмиянов, Шульгин и Рыбинская<sup>228</sup> получили спектры некоторых [3]ферроценофанов и карбкатиона, образующегося при растворении [3]ферроценофан-1-она в CF<sub>3</sub>COOH. Введение фенильного заместителя в положение 3 моста [5]ферроценофана приводит к неэквивалентности всех пяти углеродных атомов ЦПД колец, что связано с возникающей при введении заместите-

ля диастереотопией (и анизохронностью) ядер внутри каждой из пар  $C_2-C_5$  и  $C_3-C_4$ <sup>228</sup>. Ранее этот эффект был обнаружен для немостиковых монозамещенных ферроценов, содержащих в заместителе хиральный центр<sup>229-231</sup>.

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. E. Watts, Organometal. Chem. Revs. (A), 2, 231 (1967).
2. R. B. King, Annual Surveys of Organometallic Chemistry, I, 221 (1965).
3. R. B. King, Там же, 2, 275 (1966).
4. R. B. King, Там же, 3, 336 (1967).
5. R. B. King, Organometal. Chem. Revs. (B), 4, 67 (1968).
6. M. I. Bruce, Там же, (B), 5, 379 (1969).
7. M. I. Bruce, Там же, (B), 6, 665 (1970).
8. M. I. Bruce, Там же, (B), 10, 75 (1972).
9. B. W. Rockett, G. Marr, J. Organometal. Chem., 45, 389 (1972).
10. G. Marr, B. W. Rockett, Там же, 58, 323 (1973).
11. B. H. Smith, Bridged Aromatic Compounds, Academic Press, N. Y., 1964.
12. F. Vögtle, P. Neumann, Tetrahedron, 26, 5847 (1970).
13. K. L. Rinehart, A. K. Frerichs, P. A. Kittle, L. F. Westmann, D. H. Gustafson, R. L. Pruett, J. E. McMahon, J. Am. Chem. Soc., 82, 4111 (1960).
14. R. L. Pruett, E. L. Morehouse, Пат. США 3063974 (1962); C. A., 58, 11404 (1963).
15. H. L. Lentzner, W. E. Watts, Chem. Commun., 1970, 26.
16. H. L. Lentzner, W. E. Watts, Tetrahedron, 27, 4843 (1971).
17. A. Lüttringhaus, W. Kullik, Angew. Chem., 70, 438 (1958); Makromol. Chem., 44—46, 669 (1961).
18. T. J. Katz, N. Acton, G. Martin, J. Am. Chem. Soc., 91, 2804 (1969).
19. T. Katz, N. Acton, G. Martin, Там же, 95, 2934 (1973).
20. G. Martin, Diss. Abstr. (B), 31, 5265 (1971).
21. W. E. Watts, J. Am. Chem. Soc., 88, 855 (1966).
22. U. T. Mueller-Westerhoff, P. Eilbracht, Там же, 94, 9272 (1972).
23. M. Kumada, T. Kondo, K. Mimura, M. Ishikawa, K. Yamamoto, S. Ikeda, M. Kondo, J. Organometal. Chem., 43, 293 (1972).
24. R. L. Schaaf, P. T. Kan, C. T. Lenk, J. Org. Chem., 26, 1790 (1961).
25. H. Köpf, W. Kahl, J. Organometal. Chem., 64, С 37 (1974).
26. T. J. Katz, N. Acton, J. Am. Chem. Soc., 94, 3281 (1972).
27. T. J. Katz, N. Acton, J. McGinnis, Там же, 94, 6205 (1972).
28. M. R. Churchill, Kuo-Kuang G. Lin, Inorg. Chem., 12, 2275 (1973).
29. M. R. Churchill, J. Wormald, Chem. Commun., 1968, 1033.
30. M. R. Churchill, J. Wormald, Inorg. Chem., 8, 716 (1968).
31. T. J. Katz, J. Schulman, J. Am. Chem. Soc., 86, 3169 (1964).
32. T. J. Katz, V. Balogh, J. Schulman, Там же, 90, 734 (1968).
33. R. S. Schneider, J. Polymer Sci., Part C, 1970, No 29, 27.
34. N. Acton, см.<sup>19</sup>, ссылка [6].
35. A. Davison, J. C. Smart, J. Organometal. Chem., 49, С 43 (1973).
36. M. Tsutsui, M. L. Levy, Proc. Chem. Soc., 1963, 117.
37. K. L. Rinehart, R. J. Kirby, J. Am. Chem. Soc., 79, 3290 (1957).
38. K. L. Rinehart, R. J. Kirby, P. E. Sokol, Там же, 79, 3420 (1957).
39. K. L. Rinehart, R. J. Kirby, D. H. Gustafson, K. G. Harrison, R. E. Bozak, D. E. Bublitz, Там же, 84, 3263 (1962).
40. J. W. Huffman, R. L. Asbury, J. Org. Chem., 30, 3941 (1965).
41. K. Schlögl, M. Fried, Tetrahedron Letters, 1963, 1473.
42. А. Н. Несмиянов, Н. А. Волькенau, В. Д. Вильчевская, ДАН, 111, 362 (1956).
43. А. Н. Несмиянов, Н. А. Волькенau, В. Д. Вильчевская, Там же, 118, 512 (1958).
44. А. Н. Несмиянов, В. Д. Вильчевская, Н. С. Кочеткова, Изв. АН СССР, ОХН, 1966, 938.
45. J.-P. Monin, J. Tirouflet, С. г., Sér. C, 265, 1127 (1967).
46. A. Dormond, Bull. soc. chim. France, 1970, 3962.
47. K. L. Rinehart, D. E. Bublitz, D. H. Gustafson, J. Am. Chem. Soc., 85, 970 (1963).
48. B. Gautheron, J. C. Leblanc, С. г., Sér. C, 269, 431 (1969).
49. B. Gautheron, J. C. Leblanc, Bull. soc. chem. France, 1971, 3629.
50. C. Moïse, J. Tirouflet, С. г., Sér. C, 265, 457 (1967).
51. C. Moïse, J. Tirouflet, Bull. soc. chim. France, 1970, 2656.
52. K. Schlögl, Monatsh., 88, 603 (1957).
53. K. Schlögl, M. Peterlik, H. Seiler, Там же, 93, 1309 (1962).
54. M. Rosenblum, A. K. Banerjee, N. Danieli, R. W. Fish, V. Schlatter, J. Am. Chem. Soc., 85, 316 (1963).
55. K. Schlögl, A. Mohar, M. Peterlik, Monatsh., 92, 921 (1961).

56. K. Schlögl, H. Seiler, *Tetrahedron Letters*, 1960, 4.
57. K. Schlögl, M. Peterlik, Там же, 1962, 573; *Monatsh*, 93, 1328 (1962).
58. D. E. Bublitz, K. L. Rinehart, *Tetrahedron Letters*, 1964, 827.
59. G. J. Gauthier, J. A. Winstead, A. D. Brown, Там же, 1970, 1593.
60. A. D. Brown, J. A. Winstead, *J. Org. Chem.*, 36, 2832 (1971).
61. J. A. Winstead, R. R. McGuire, R. E. Cochoy, A. D. Brown, G. J. Gauthier, Там же, 37, 2055 (1972).
62. B. Gautheron, *J. Tirouflet*, C. r., 258, 6443 (1964).
63. J. Décombe, A. Dormond, J. P. Ravoux, Там же, 259, 4289 (1964).
64. A. Dormond, J. P. Ravoux, J. Décombe, Там же, *Sér. C*, 262, 940 (1966).
65. A. Dormond, J. Décombe, Там же, 263, 149 (1966).
66. A. Dormond, J. P. Ravoux, J. Décombe, *Bull. soc. chim. France*, 1966, 1152.
67. A. Dormond, J. Décombe, C. r., *Sér. C*, 267, 693 (1968).
68. A. Dormond, J. Décombe, *Bull. soc. chim. France*, 1968, 3673.
69. A. Dormond, C. r., *Sér. C*, 268, 2102 (1969).
70. J. P. Ravoux, J. Décombe, *Bull. soc. chim. France*, 1969, 146.
71. D. Touchard, R. Dabard, C. r., *Sér. C*, 275, 841 (1972).
72. C. Moïse, J.-P. Monin, J. Tirouflet, *Bull. soc. chim. France*, 1972, 2048.
73. W. E. Watts, *J. Organometal. Chem.*, 10, 191 (1967).
74. T. H. Barr, H. L. Lentzner, W. E. Watts, *Tetrahedron*, 25, 6001 (1969).
75. W. J. Clelland, Ph. D. Thesis, Glasgow, 1967, цит. по 1.
76. H. H. Lau, H. Hart, *J. Org. Chem.*, 24, 280 (1959).
77. V. Weinmayr, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3009 (1955).
78. V. Weinmayr, Пат. США 2831879 (1958); *C. A.*, 52, 16367 (1958).
79. S. G. Cottis, H. Rosenberg, *Chem. Ind. (London)*, 1963, 860.
80. E. W. Neuse, *J. Org. Chem.*, 33, 3312 (1968).
81. E. W. Neuse, R. K. Crossland, K. Koda, Там же, 31, 2409 (1966).
82. E. W. Neuse, R. M. Trake, *J. Macromol. Chem.*, 1, 611 (1966).
83. D. Astruc, R. Dabard, C. r., *Sér. C*, 272, 1248 (1971).
84. K. L. Rinehart, C. J. Kittle, *Angew. Chem.*, 72, 38 (1960).
85. T. D. Turbitt, W. E. Watts, *J. Organometal. Chem.*, 46, 109 (1972).
86. R. H. Abramovitch, C. I. Azogu, R. G. Sutherland, *Chem. Commun.*, 1969, 1439.
87. M. Kumada, H. Tsunemi, S. Iwasaki, *J. Organometal. Chem.*, 10, 111 (1967).
88. A. Davison, J. C. Smart, Там же, 19, Р7 (1969).
89. G. Marr, J. Ronayne, Там же, 47, 417 (1973).
90. F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 1258 (1969).
91. M. D. Rausch, R. F. Kovar, C. S. Krahanzel, Там же, 91, 1259 (1969).
92. M. Rosenblum, N. M. Brawn, D. Ciappanello, J. Tancrede, *J. Organometal. Chem.*, 24, 469 (1970).
93. A. Kasahara, T. Izumi, G. Saito, M. Yodono, Ryu-ichi Saito, Y. Goto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 898 (1972).
94. A. Kasahara, T. Izumi, S. Ohnishi, Там же, 45, 951 (1972).
95. K. Schlögl, H. Seiler, *Monatsh*, 91, 79 (1960).
96. K. Schlögl, H. Seiler, *Angew. Chem.*, 72, 38 (1960).
97. А. Н. Несмейанов, М. И. Рыбинская, Г. Б. Шульпин, А. А. Погребняк, *ДАН*, 212, 105 (1973).
98. А. Н. Несмейанов, М. И. Рыбинская, Г. Б. Шульпин, А. А. Погребняк, *J. Organometal. Chem.* (в печати).
99. А. Н. Несмейанов, М. И. Рыбинская, Г. Б. Шульпин, *Synth. Inorg. Metal-org. Chem.*, 1, 273 (1971).
100. М. И. Рыбинская, Г. Б. Шульпин, Л. М. Корнева, А. А. Погребняк, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1972, 2063.
101. G. B. Shul'pin, A. A. Koridze, A. A. Pogrebnyak, M. I. Rybinskaya, A. N. Nesmeyanov, *Synth. Inorg. Metal-org. Chem.*, 3, 83 (1973).
102. W. Mock, J. H. Richards, *J. Org. Chem.*, 27, 4050 (1962).
103. T. A. Mashburn, C. E. Cain, C. R. Hauser, Там же, 25, 1982 (1960).
104. M. Furdik, S. Toma, J. Suchy, *Chem. zvesti*, 15, 45 (1961).
105. M. Furdik, S. Toma, J. Suchy, Там же, 15, 789 (1961).
106. M. Furdik, M. Dzurilla, S. Toma, J. Suchy, *Acta Facultatis Rerum Naturalium Universitatis Comenianae, Chimia*, 8, 569 (1964).
107. M. Furdik, S. Toma, J. Suchy, *Chem. zvesti*, 16, 449 (1962).
108. M. Furdik, S. Toma, *Acta Facultati Rerum Naturalium Universitatis Comenianae, Chimia*, 7, 545 (1963).
109. P. Elečko, *Chem. zvesti*, 23, 198 (1969).
110. P. Elečko, Там же, 23, 212 (1969).
111. R. Dabard, H. Patin, *Bull. soc. chim. France*, 1973, 2158.
112. T. H. Barr, W. E. Watts, *J. Organometal. Chem.*, 9, P3 (1967).
113. T. H. Barr, W. E. Watts, *Tetrahedron*, 24, 3219 (1968).
114. M. Furdik, P. Elečko, S. Kovač, *Chem. zvesti*, 21, 501 (1967).

115. J. A. Winstead, *J. Org. Chem.*, **37**, 1271 (1972).
116. T. H. Barr, W. E. Watts, *Tetrahedron*, **25**, 861 (1969).
117. W. M. Horspool, R. G. Sutherland, *Chem. Communns.*, **1967**, 240.
118. W. M. Horspool, R. G. Sutherland, *Canad. J. Chem.*, **48**, 3453 (1968).
119. T. H. Barr, W. E. Watts, Brighton Chem. Soc. Meeting, 1966, Abstracts, p. A 28, цит. по <sup>1</sup>.
120. Š. Toma, M. Salisova, *J. Organomet. Chem.*, **57**, 191 (1973).
121. Š. Toma, M. Salisova, Там же, **57**, 199 (1973).
122. T. Kunitake, T. Nakashima, C. Aso, *J. Polymer Sci., Part A-1*, **8**, 2853 (1970).
123. С. Л. Сосин, В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, ДАН, **179**, 1124 (1968).
124. K. Arakawa, K. Yamakawa, *Kagaku no Ryoiki*, **14**, 632 (1960).
125. K. Schlögl, A. Mohar, *Monatsh.*, **92**, 219 (1961).
126. K. Schlögl, A. Mohar, *Naturwiss.*, **48**, 376 (1961).
127. T. A. Mashburn, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, **26**, 1671 (1961).
128. E. C. Winslow, E. W. Brewster, Там же, **26**, 2982 (1961).
129. G. R. Knox, J. D. Munro, P. L. Pauson, G. H. Smith, W. E. Watts, *J. Chem. Soc., 1961*, 4619.
130. А. Н. Несмеянов, И. И. Крицкая, Т. В. Антипина, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1962**, 1777.
131. K. Yamakawa, H. Ochi, K. Arakawa, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **11**, 905 (1963).
132. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Ю. А. Устинюк, Н. С. Прозорова, Т. И. Татаршина, С. С. Чуранов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1966**, 1646.
133. P. L. Pauson, M. A. Sandhu, W. E. Watts, *J. Chem. Soc., 1966*, 251.
134. M. J. A. Habib, W. E. Watts, Там же, **1969**, 1469.
135. E. S. Bolton, P. L. Pauson, M. A. Sandhu, W. E. Watts, Там же, **1969**, 2260.
136. M. Hisatome, K. Yamakawa, *Chem. Communns.*, **1978**, 199.
137. N. Hisatome, S. Minagawa, K. Yamakawa, *J. Organometal. Chem.*, **55**, C82 (1973).
138. W. M. Horspool, R. G. Sutherland, B. J. Thomson, *Synth. Inorg. Metal-org. Chem.*, **2**, 129 (1972).
139. P. T. Kan, C. T. Lenk, R. L. Schaaf, *J. Org. Chem.*, **26**, 4038 (1961).
140. M. Kumada, K. Mimura, M. Ishikawa, K. Shiina, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 83.
141. T. Kumada, T. Kondo, K. Mimura, K. Yamamoto, M. Ishikawa, *J. Organometal. Chem.*, **43**, 307 (1972).
142. T. Kondo, K. Yamamoto, M. Kumada, Там же, **43**, 315 (1972).
143. H. J. Lorkowski, P. Kieselack, *Chem. Ber.*, **99**, 3619 (1966).
144. H. J. Lorkowski, P. Kieselack, Пат. ГДР 59785 (1968); С. А., **70**, 78157 (1969).
145. K. Schlögl, H. Mechtl, *Monatsch.*, **97**, 150 (1966).
146. J. M. Osgerby, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc., 1961*, 4604.
147. E. W. Neuse, H. Rosenberg, *J. Polymer Sci.*, **6**, A1, 1567 (1968).
148. M. Rosenblum, N. Brown, J. Papenmeier, M. Applebaum, *J. Organometal. Chem.*, **5**, 173 (1966).
149. J. T. Suh, C. I. Judd, Пат. США 3553241 (1971); С. А., **75**, 49340 (1971).
150. M. Kumada, M. Ogura, H. Tsunemi, M. Ishikawa, *Chem. Communns.*, **1969**, 207.
151. L. I. Zakharkin, L. V. Orlova, A. I. Kovredov, L. A. Fedorov, B. V. Lokshin, *J. Organometal. Chem.*, **27**, 95 (1971).
152. C. R. Hauser, C. E. Cain, *J. Org. Chem.*, **23**, 1142 (1958).
153. J. J. Bishop, A. Davison, *Inorg. Chem.*, **10**, 826 (1971).
154. J. J. Bishop, A. Davison, Там же, **10**, 832 (1971).
155. I. Pavlik, K. Handlir, *Coll. Czech. Chem. Communns.*, **31**, 1958 (1966).
156. I. Pavlik, I. Klikorka, K. Handlir, *Ztschr. Chem.*, **8**, 390 (1968).
157. W. E. McEwen, J. Kleinberg, 7-th Rept. on Res. Petroleum. Res. Fund., 1963, стр. 5, цит. по <sup>1</sup>.
158. D. F. Martin, E. J. Olszewski, *J. Organometal. Chem.*, **5**, 203 (1966).
159. А. Н. Несмеянов, О. А. Рейтова, ДАН, **120**, 1267 (1958).
160. A. D. Brown мл., H. Reich, *J. Org. Chem.*, **35**, 1191 (1970).
161. T. H. Barr, E. S. Bolton, H. L. Lentzner, W. E. Watts, *Tetrahedron*, **25**, 5245 (1969).
162. H. L. Lentzner, W. E. Watts, *Chem. Communns.*, **1970**, 906.
163. H. L. Lentzner, W. E. Watts, *Tetrahedron*, **28**, 121 (1972).
164. M. Rosenblum, W. G. Howells, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1167 (1962).
165. J. H. Richards, E. A. Hill, Там же, **81**, 3484 (1959).
166. W. M. Horspool, R. G. Sutherland, *Chem. Communns.*, **1966**, 456.
167. R. A. Schnettler, J. T. Suh, Пат. США 3420863 (1969); С. А., **70**, 68527 (1969).
168. M. N. Applebaum, R. W. Fisch, M. Rosenblum, *J. Org. Chem.*, **29**, 452 (1964).
169. A. Sonoda, I. Moritani, *J. Organometal. Chem.*, **26**, 133 (1971).
170. A. C. Hutchcroft, *Diss. Abstr.*, **B**, **31**, 585 (1970).
171. Ю. С. Стручков, ЖОХ, **27**, 2039 (1957).
172. M. N. Applebaum, A. K. Banerjee, N. Danieli, L. K. Herrick, *Tetrahedron Letters*, **1962**, 423.
173. M. B. Laing, K. N. Trueblood, *Acta Cryst.*, **19**, 373 (1965).

174. C. J. Ballhausen, J. P. Dahl, *Acta Chem. Scand.*, **15**, 1333 (1961).
175. N. D. Jones, R. E. Marsh, J. H. Richards, *Acta Cryst.*, **19**, 330 (1965).
176. I. C. Paul, *Chem. Commun.*, 1966, 377.
177. R. B. Davis, I. Bernal, *J. Cryst. Mol. Struct.*, **2**, 107 (1972).
178. S. J. Lippard, G. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7291 (1970).
179. J. S. McKechnie, B. Bersted, I. C. Paul, W. E. Watts, *J. Organometal. Chem.*, **8**, P29 (1967).
180. I. C. Paul, B. Bersted, J. S. McKechnie, см. <sup>1</sup> ссылка [80].
181. E. Gyepes, *Chem. zvesti*, **22**, 381 (1968).
182. C. G. Pierpont, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, **11**, 828 (1972).
183. T. H. Barr, W. E. Watts, *Tetrahedron*, **24**, 6111 (1968).
184. Г. Д. Заславская, Б. М. Яворский, Н. С. Кочеткова, Н. П. Гамбариан, *ДАН*, **179**, 589 (1968).
185. T. H. Barr, M. E. Watts, *J. Organometal. Chem.*, **15**, 177 (1968).
186. А. Н. Несмеянов, Г. Б. Шульпин, П. В. Петровский, В. И. Робас, М. И. Рыбинская, *ДАН*, **215**, 865 (1974).
187. T. D. Turbitt, W. E. Watts, *Tetrahedron*, **28**, 1227 (1972).
188. J. Feinberg, M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4324 (1969).
189. M. Hisatome, K. Yamakawa, *Tetrahedron*, **27**, 2101 (1971).
190. R. G. Sutherland, J. R. Sutton, W. M. Horspool, *Tetrahedron Letters*, **1973**, 3283.
191. M. Hisatome, K. Yamakawa, Там же, **1971**, 3533.
192. T. D. Turbitt, W. E. Watts, *J. Organometal. Chem.*, **49**, C30 (1973).
193. T. E. Bitterwolf, A. C. Ling, Там же (в печати).
194. А. Н. Несмеянов, Г. Б. Шульпин, М. И. Рыбинская, П. В. Петровский, *ДАН*, **215**, 599 (1974).
195. T. E. Bitterwolf, A. C. Ling, *J. Organometal. Chem.*, **57**, C15 (1973).
196. D. O. Cowan, C. LeVanda, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 9271 (1972).
197. F. Kaufman, D. O. Cowan, Там же, **92**, 6198 (1970).
198. H. Lumbroso, C. Pigenet, H. L. Lentzner, W. E. Watts, *Tetrahedron*, **28**, 111 (1972).
199. J. E. Gorton, H. L. Lentzner, W. E. Watts, Там же, **27**, 4353 (1971).
200. W. H. Morrison, мл., S. Krogsrud, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **12**, 1998 (1973).
201. M. I. Levenberg, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2634 (1964).
202. M. I. Bruce, *Adv. Organometal. Chem.*, **6**, 273 (1968).
203. M. Cais, M. S. Lupin, Там же, **8**, 211 (1970).
204. C. Cordes, K. L. Rinehart, *Abstr. 150-th Meeting Am. Chem. Soc. Atlantic City*, р. 37-S (1965), цит. по <sup>203</sup>.
205. I. J. Spilner, J. R. Pellegrini, *J. Org. Chem.*, **30**, 3800 (1965).
206. H. Egger, *Monatsh. Chem.*, **97**, 602 (1966).
207. К. Шлегель, в кн. *Избранные проблемы стереохимии*, М., 1970.
208. К. Шлегель, *Усп. химии*, **39**, 1424 (1970).
209. G. Haller, K. Schlögl, *Monatsh. Chem.*, **98**, 603 (1967).
210. H. Falk, O. Hofer, K. Schlögl, Там же, **100**, 624 (1969).
211. H. Falk, O. Hofer, Там же, **101**, 477 (1970).
212. H. Falk, O. Hofer, Там же, **100**, 1540 (1969).
213. K. Yamakawa, M. Hisatome, *J. Organometal. Chem.*, **52**, 407 (1973).
214. H. Falk, W. Froestl, *Monatsh. Chem.*, **102**, 1259 (1971).
215. H. Falk, W. Froestl, K. Schlögl, Там же, **102**, 1270 (1971).
216. Г. С. Тубянская, Р. И. Кобзова, Е. М. Опарина, В. А. Зайцев, А. А. Егорова, Б. К. Кабанов, *Пласт. массы*, **1969**, № 10, 21.
217. Г. С. Тубянская, Р. И. Кобзова, Е. М. Опарина, В. А. Зайцев, А. А. Егорова, Б. К. Кабанов, *Ж. прикл. хим.*, **43**, 1382 (1970).
218. J. T. Suh, *Пат. США* 3382267 (1968); С. А., **69**, 59378 (1968).
219. J. E. Robertson, *Пат. США* 3377248 (1968); С. А., **69**, 96878 (1968).
220. J. T. Suh, *Пат. США* 3408376 (1969); С. А., **71**, 50229 (1969).
221. J. T. Suh, *Пат. США* 3415859 (1968); С. А., **70**, 78158 (1969).
222. J. T. Suh, C. I. Judd, *Пат. США* 3420865 (1969); С. А., **70**, 96961 (1969).
223. J. T. Suh, C. I. Judd, *Пат. США* 3557143 (1971); С. А., **75**, 6111 (1971).
224. Y. Omote, R. Kobayashi, Y. Nakada, N. Sugiyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 3315 (1973).
225. C. Moise, Y. Mugnier, J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, **51**, 343 (1973); G. Tainturier, K. C. Y. Sok, B. Gautheron, C. г. C, **277**, 1269 (1973).
226. J. Plešek, S. Heřmánek, Z. Janoušek, *Chem. a. Ind.*, **1974**, 108.
227. T. D. Turbitt, W. E. Watts, *J. Chem. Soc., Perkin II*, **1974**, 177, 185, 195.
228. А. Н. Несмеянов, Г. Б. Шульпин, М. И. Рыбинская, *ДАН*, **218**, № 2 (1974).
229. A. N. Nesmejanov, G. B. Shul'pin, L. A. Fedorov, P. V. Petrovsky, M. I. Rybinskaya, *J. Organometal. Chem.*, **69**, 429 (1974).
230. А. Н. Несмеянов, Г. Б. Шульпин, Л. В. Рыбин, Н. Т. Губенко, М. И. Рыбинская, П. В. Петровский, В. И. Робас, *ЖОХ*, **44**, 2032 (1974).
231. А. Н. Несмеянов, Г. Б. Шульпин, Л. М. Корнева, М. И. Рыбинская, *ДАН*, **217**, № 5 (1974).