

УДК 541.49

КОМПЛЕКСЫ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛИДОВ И ПЕНТАФУЛЬВЕНОВ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Зданович В. И., Сейтембетова А. Ж., Сеткина В. Н.

Рассмотрены π -комплексы циклопентадиенилидов и пентафульвенов с шестиэлектронной координацией. Обсуждается вопрос о влиянии π -координации с атомом переходного металла на свойства циклопентадиенильного кольца, несущего полный или частичный отрицательный заряд.

Библиография — 70 ссылок.

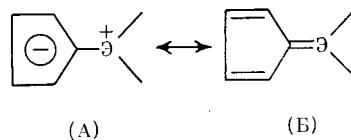
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1157
II. Комплексы циклопентадиенилидов с металлами	1158
III. Комплексы пентафульвенов с металлами	1167

I. ВВЕДЕНИЕ

Среди π -комплексов переходных металлов особенно большое распространение получили комплексы с циклопентадиенильными лигандаами. Типичными представителями таких соединений являются ферроцен и цимантрен. Химия этих π -комплексов к настоящему времени получила значительное развитие, однако некоторые особенности этих соединений не нашли еще достаточного объяснения. В частности, остается неясным один из кардинальных вопросов, а именно: как изменяются свойства и реакционная способность циклопентадиенил-аниона при π -координации с атомом переходного металла. Исследование свойств координированного и некоординированного циклопентадиенил-анионов в сопоставимых условиях встречает значительные экспериментальные трудности. В связи с этим большой интерес представляют достаточно устойчивые биполярные соединения — циклопентадиенилиды, в которых отрицательный заряд распределен по циклопентадиенильному кольцу, связанному с гетероатомом, несущим положительный заряд, а также родственные циклопентадиенилидам соединения — пентафульвены.

Строение соединений обоих типов может быть представлено в виде двух крайних структур: илидной (А) и иленовой (Б), вклад которых в структуру молекулы существенно зависит от природы атома-онийобразователя Э и характера заместителей у этого атома.



В циклопентадиенилидах в качестве атома-онийобразователя обычно выступают атомы элементов V—VII групп. Вклад структуры (А) в таких системах достаточно высок. Так, например, вклад илидной структуры для трифенилfosфонийцикlopентадиенила $C_5H_4PPh_3$ превышает 80% [1]. В пентафульвенах атомом Э является углерод и иленовая структура (Б) вносит наибольший вклад. Однако, если к экзоциклической связи пентафульвена присоединены сильные электронодонорные группировки с гетероатомами O, N, S, как, например, в $C_5H_4CHN(CH_3)_2$, то такие пентафульвены имеют большие дипольные моменты и характеризуются значительным вкладом биполярной структуры (А).

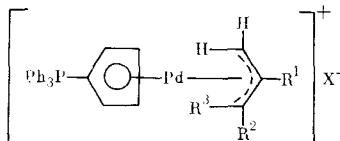
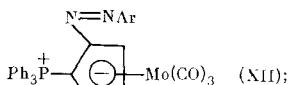
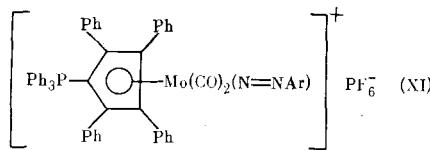
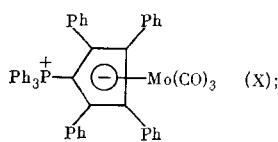
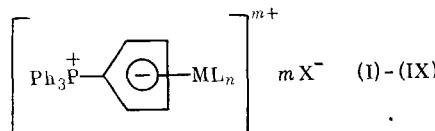
Оказалось, что циклопентадиенилиды и пентафульвены способны координироваться с атомами переходных металлов, образуя π -комpleксы. Так, в 1959 г. обнаружено [2], что циклопентадиенильный фраг-

мент трифенилфосфонийцикlopентадиенилида способен координироваться с карбонилами металлов VI_б группы в качестве шестиэлектронного лиганда, образуя π -цикlopентадиенилидные комплексы.

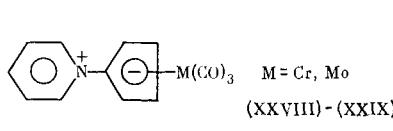
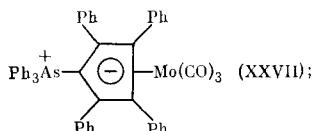
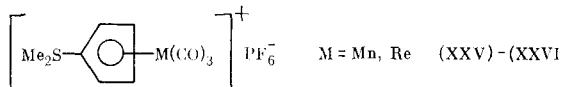
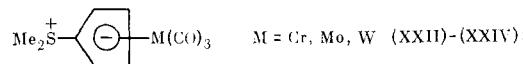
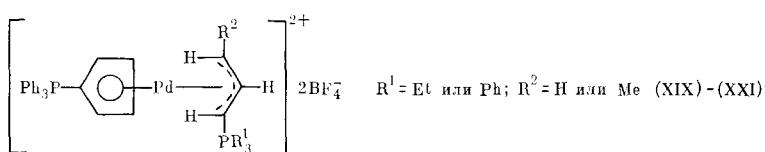
За прошедшие 20 лет синтезированы разнообразные комплексы переходных металлов, в которых цикlopентадиенилиды и пентафульвены выполняют роль π -лигандов. Однако до последнего времени в литературе отсутствовали обзорные работы по π -комплексам цикlopентадиенилидов (в 1970 г. опубликован обзор по комплексам фульвенов [3]). Можно полагать, что рассмотрение литературных данных по π -комплексам цикlopентадиенилидов с переходными металлами позволит выяснить характер влияния π -координации с атомом переходного металла на свойства цикlopентадиенильного кольца, несущего полный или частичный отрицательный заряд. В данном обзоре подробно рассмотрены лишь те π -комплексы пентафульвенов, в которых они координируются с атомом переходного металла как шестиэлектронные лиганды. Такие π -комплексы пентафульвенов во многом сходны с π -комплексами цикlopентадиенилидов; поэтому представляет интерес сравнение физических и химических свойств комплексов обоих типов.

II. КОМПЛЕКСЫ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛИДОВ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

К настоящему времени известны π -комплексы цикlopентадиенилидов фосфора, серы, азота и мышьяка с переходными металлами IV, VI, VII и VIII групп. Ниже приведены все описанные в литературе комплексы.



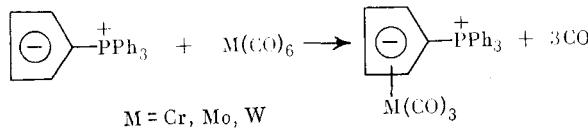
$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}$ или Me , $\text{X} = \text{BF}_4^-$ или CF_3SO_3^- (XIII) - (XVIII);



Номер	ML_n	X^-
(I)	$Cr(CO)_3$	0
(II)	$Mo(CO)_3$	0
(III)	$W(CO)_3$	0
(IV)	$Mo(CO)_2(N=NAr)$	1
(V)	$W(CO)_2(N=NAr)$	1
(VI)	$Mo(CO)(PPh_3)(N=NAr)$	1
(VII)	$Mn(CO)_3$	1
(VIII)	$Re(CO)_3$	1
(IX)	$Co(CO)_2$	1
	$(Ph_3PC_5H_4)_2WCl_6$ (XXX); $(Ph_3PC_5H_4)MoCl_3(CH_2)$ (XXXI); $[(Ph_3PC_5H_4)HgX_2]_2$ ($X = Cl, Br, I$) (XXXII) — (XXXIV); $(Ph_3PC_5H_4)_2TiCl_4$ (XXXV); $(Ph_3PC_5H_4)TiCl_3$ (XXXVI); $(Ph_3PC_5H_4)ZrCl_4$ (XXXVII); $(Ph_3PC_5H_4)HfCl_4$ (XXXVIII).	

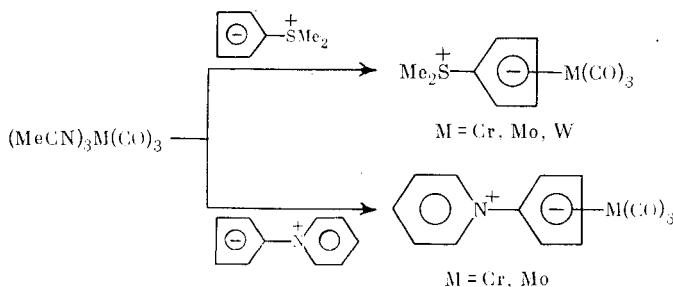
1. Синтез

Комплексы циклопентадиенилидов с карбонилами металлов были впервые получены при взаимодействии трифенилфосфонийцикlopентадиенилида с гексакарбонилами хрома, молибдена и зольфрама в диглиме [2]:

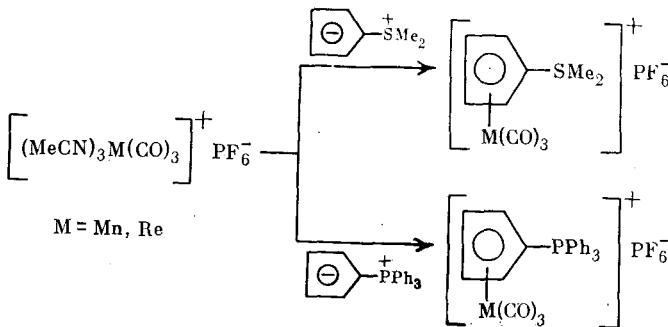


Выход комплексов — до 60 %. Состав и строение комплексов установлены с помощью элементного анализа, ИК- и ПМР-спектров. Впоследствии в работе [4] был предложен метод синтеза циклопентадиенильных комплексов из ацетонитрильных производных карбонилов металлов VI⁶ группы. Через ацетонитрильный комплекс молибдена синтезированы тетрафенилзамещенные трифенилфосфоний- и трифениларсонийцикlopентадиенильмolibдентрикарбонилы с высокими выходами [5]. Попытка получить молибденовый комплекс со стибониевым циклопентадиенилидом окончилась неудачей [5].

В 1974 г. были получены комплексы диметилсульфонийцикlopентадиенилида с карбонилами металлов VI⁶ группы — также через ацетонитрильные производные металлов в диглиме [6, 7] (выход до 50%). По аналогичной методике синтезированы комплексы пиридинийцикlopентадиенилида с карбонилами хрома и молибдена [8]. Вольфрамовый аналог пока получить не удалось.

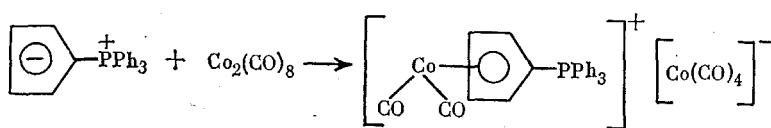


Найдено, что циклопентадиенилиды при действии заряженных ацетонитрильных комплексов марганца и рения образуют π -комплексы с карбонилами металлов VII группы [9, 10].

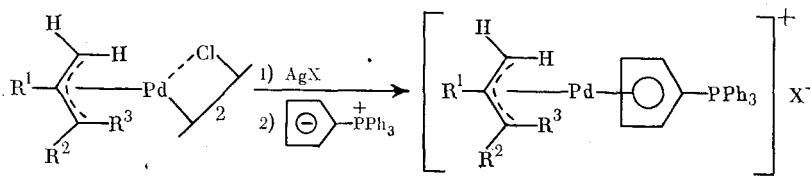


Реакцию проводили в ТГФ при комнатной температуре в случае комплексов марганца и при кипячении — в случае рения; выход комплексов 20—50%.

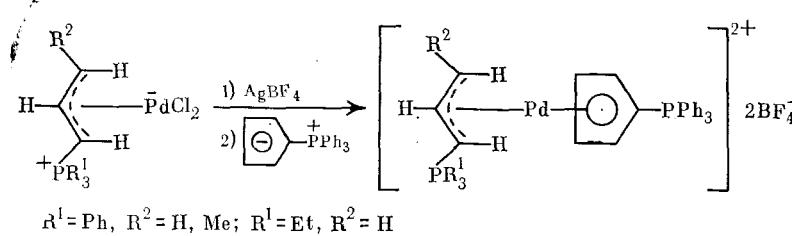
В 1978 г. опубликовано сообщение о реакции трифенилfosфонийцикlopентадиенилида с карбонилом кобальта [11]:



Взаимодействием галогенсодержащих соединений палладия с цикlopентадиенилидом в присутствии солей серебра синтезирован ряд комплексов палладия, содержащих трифенилfosфонийцикlopентадиенилид в качестве π -лигандда [12]:

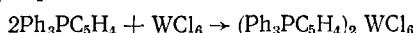


$\text{X}^- = \text{BF}_4^-$ или CF_3SO_3^- ; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$; $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$;
 $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$



$\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, Me ; $\text{R}^1 = \text{Et}$, $\text{R}^2 = \text{H}$

В последние годы в литературе появились сообщения о синтезе комплексов трифенилfosфонийцикlopентадиенилида с солями переходных металлов [13, 14]. Этот илид реагирует с гексахлоридом вольфрама в сухом бензоле [13]:



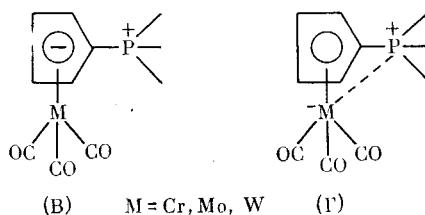
На основании спектров ЯМР ^1H и ^{13}C авторы приписывают комплексу структуру сэндвича.

В аналогичной реакции MoCl_5 дает комплекс состава $(\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_4)\text{MoCl}_3(\text{OH})_2$, строение которого авторы [14] не обсуждают. Получены также комплексы с галогенидами ртути $[\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_4\text{HgX}_2]_2$, $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ [14], устойчивые на воздухе в твердом виде; в случае $\text{X} = \text{I}$ комплекс был всесторонне изучен.

Описаны также комплексы трифенилфосфонийцикlopентадиенилида с солями титана, циркония и гафния: $(Ph_3PC_5H_4)_2TiCl_4$, $(Ph_3PC_5H_4)TiCl_3$, $(Ph_3PC_5H_4)ZrCl_4$, $(Ph_3PC_5H_4)HfCl_4$ [15]. Изучение этих комплексов, очень чувствительных к кислороду воздуха, связано со значительными экспериментальными трудностями; их строение пока окончательно не установлено. Для $(Ph_3PC_5H_4)_2TiCl_4$ авторы [15] предлагаю структуру металлоцена.

2. Структура

Относительно строения π -комплексов цикlopентадиенилидов фосфора с карбонилами металлов VIb группы имелись две точки зрения. С одной стороны, такие комплексы рассматривали как аналоги аренметаллтрикарбонилов, полагая, что заряды нейтрализуются в самом лиганде (структуре (B)) [2]. С другой стороны, авторы работы [16] считали, что комплексы трифенилфосфонийцикlopентадиенилида подобны цикlopентадиенилметаллтрикарбонил-аионам $[C_5H_5M(CO)_3]^-$ ($M = Cr, Mo, W$) и стабилизированы взаимодействием одной из заполненных несвязывающих орбиталей металла с вакантной d -орбиталью фосфониевого атома (структуре (Г)).

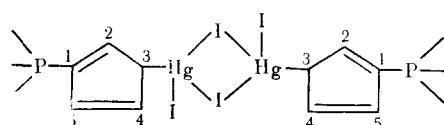


Однако рентгеноструктурный анализ диметилсульфонийцикlopентадиенилида и его π -комплексов с карбонилами хрома и молибдена [17, 18] показал, что в диметилсульфонийцикlopентадиенилдхромтрикарбониле атом хрома симметрично координирован по октаэдру с цикlopентадиенильным кольцом (три координационных места) и с тремя карбонильными группами. Расстояние атома серы от атома хрома (3,478 Å) значительно превышает сумму ковалентных радиусов атомов Cr и S (2,52 Å). На отсутствие взаимодействия Cr...S указывает также отклонение атома S от плоскости цикlopентадиенильного кольца на 0,110 Å в сторону, противоположную атому Cr.

Сопоставление структурных параметров диметилсульфонийцикlopентадиенилида и его π -комплекса с хромом показало, что π -координация с переходным металлом не сопровождается резкими изменениями в строении цикlopентадиенилида, однако приводит к повышению вклада илидной структуры. Так, например, длины связей C—C в цикlopentадиенильном кольце π -комплекса несколько более выравнены, чем в исходном цикlopентадиенилиде, а частичная двоесвязность связи сера—цикlopентадиенильное кольцо выражена сильнее в илиде, чем в комплексе.

В 1978 г. выполнен рентгеноструктурный анализ комплекса трифенилфосфонийцикlopентадиенилида с карбонилом кобальта [11]. Авторы отмечают, что структура этого катионного комплекса напоминает структуру комплекса диметилсульфонийцикlopентадиенилида с карбонилом хрома. С другой стороны, имеется сходство со структурой $C_5H_5Co(CO)_2$.

Иное строение имеет комплекс трифенилфосфонийцикlopентадиенилида с иодидом ртути [14]. В твердом виде комплекс существует в виде димера с двумя мостиковыми атомами иода:



Атом ртути связан σ -связью с атомом углерода С(3) пятичленного кольца илида. Длины связей С(1)—С(2) и С(4)—С(5) заметно короче других связей, что свидетельствует об их двоесвязности. На основании изучения спектров ЯМР ^{13}C авторы считают, что в растворе ртуть по-переменно связывается с атомами С(2), С(3), С(4) и С(5).

3. Физико-химические свойства

Комплексы циклопентадиенилидов с карбонилами металлов представляют собой твердые кристаллические вещества. За исключением комплексов пиридинийциклопентадиенилида, эти соединения относительно устойчивы к действию кислорода воздуха. В твердом виде комплексы медленно разлагаются на воздухе, однако их растворы малоустойчивы.

а) ИК- и ЯМР-спектры

Параметры ИК- и ПМР-спектров циклопентадиенилидных комплексов карбонилов металлов приведены в табл. 1. Видно, что ИК-спектры

ТАБЛИЦА 1
ИК- и ПМР-спектры комплексов циклопентадиенилидов

Соединение	ИК-спектры			ПМР-спектры		
	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, см $^{-1}$	растворитель*	ссылки	$\delta(\text{C}_6\text{H}_4)$, м. д.	растворитель	ссылки
(I)	1913; 1806	CHCl ₃	[4]	4,92; 4,65	CHCl ₃	[4]
(II)	1920; 1812	CHCl ₃	[4]	5,49; 5,23	CHCl ₃	[4]
(III)	1912; 1802	CHCl ₃	[4]	5,49; 5,22	CHCl ₃	[4]
(IV)	1997; 1925	(KBr)	[5]	—	—	—
(V)	1993; 1909	(KBr)	[5]	—	—	—
(VI)	1892	(KBr)	[5]	—	—	—
(VII)	2040; 1963	ацетон	[10]	5,83	(CD ₃) ₂ CO	[10]
(VIII)	2038; 1950		[10]	6,27	(CD ₃) ₂ CO	[10]
(IX)	2109; 2082; 1890	(KBr)	[11]	—	—	—
(X)	1920; 1813	CH ₂ Cl ₂	[5]	—	—	—
(XI)	1993; 1926	(KBr)	[5]	—	—	—
(XII)	1924; 1830; 1819	(KBr)	[5]	—	—	—
(XIII)	—	—	—	6,33	CDCl ₃	[12]
(XIX)	—	—	—	6,05; 5,60; 5,75	CDCl ₃	[12]
(XXII)	1920; 1820	ацетон	[19]	5,29; 4,69	(CD ₃) ₂ SO	[19]
(XXIII)	1925; 1825	ацетон	[19]	6,09; 5,47	(CD ₃) ₂ SO	[19]
(XXIV)	1915; 1820	ацетон	[19]	5,92; 5,33	(CD ₃) ₂ SO	[19]
(XXV)	2042; 1963	ацетон	[10]	6,23; 5,47	(CD ₃) ₂ CO	[10]
(XXVI)	2022; 1940	ацетон	[10]	6,90; 6,15	(CD ₃) ₂ CO	[10]
(XXVII)	1919; 1814	CH ₂ Cl ₂	[5]	—	—	—
(XXVIII)	1920; 1820	ацетон	[8]	5,55; 4,63	(CD ₃) ₂ CO	[8]
(XXIX)	1920; 1820	ацетон	[8]	6,20; 5,30	(CD ₃) ₂ CO	[8]
(XXX)	—	—	—	8,57	MeCN	[13]
(XXXII)	—	—	—	6,33—6,72	CDCl ₃	[14]
(XXXV)	—	—	—	7,95	Me ₂ SO	[15]

* В скобках—материал для прессовок.

этих комплексов характеризуются сильными полосами поглощения в области частоты колебаний терминальных групп CO. В ПМР-спектрах комплексов трифенилфосфонийцикlopентадиенилида с карбонилами металлов VIb группы наблюдаются два сигнала от протонов пятичленного кольца и мультиплет от протонов фенильных колец. В этих комплексах металл координирован с пятичленным, а не с шестичленным кольцом илида, так как сигналы протонов пятичленного кольца комплексов смещены, по сравнению с исходным илидом, в сильное поле, а химические сдвиги протонов фенильных колец практически не изменяются при образовании комплексов [2].

Наиболее интересная информация о влиянии координации с металлом на физико-химические свойства циклопентадиенилидов получена при изучении спектров ЯМР ^{13}C [10, 20]. Сравнение спектров ЯМР

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ трифенилfosфоний- и диметилсульфонийцикlopентадиенилидов и их комплексов с карбонилами металлов VIb группы показало, что π -координация с группой $\text{M}(\text{CO})_3$, $\text{M}=\text{Cr, Mo, W}$ приводит к заметному выравниванию электронной плотности в пятичленном кольце координированного цикlopентадиенилида [20].

Показано также [20], что при π -координации увеличивается экранирование ядер всех атомов углерода цикlopентадиенильного фрагмента лиганда, причем степень экранирования зависит от природы центрального атома металла и изменяется в последовательности: $\text{Cr} > \text{W} > \text{Mo}$.

б) Электропроводность, степень диссоциации

Комплексы цикlopентадиенилидов с металлами VII и VIII групп являются солеобразными соединениями. Растворы комплексов трифенилfosфоний- и диметилсульфонийцикlopентадиенилидов с карбонилами марганца и рения в ацетоне электропроводны; значения молярной электропроводности Λ_m близки к среднему значению Λ_m для бинарных электролитов координационных соединений [10]. На основании молекулярного веса, определенного эбулиоскопическим методом в метилэтилкетоне, рассчитана степень диссоциации α этих комплексов в растворе [10]. Сравнение значений α для различных комплексов показало, что цикlopентадиенилидные комплексы рения являются более слабыми электролитами, чем аналогичные соединения марганца, а при одинаковом центральном атоме металла комплексы трифенилfosфонийцикlopентадиенилида диссоциированы в растворе в большей степени, чем комплексы диметилсульфонийцикlopентадиенилида. Измерена также электропроводность солеобразных комплексов палладия с трифенилfosфонийцикlopентадиенилом [12], однако полученные результаты авторами не обсуждаются.

4. Химические свойства

а) Протонирование

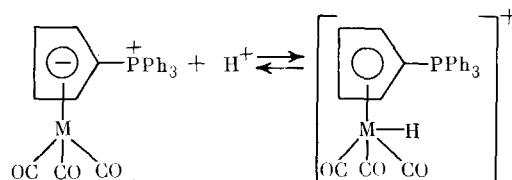
В 1970 г. было показано [4], что комплексы трифенилfosфонийцикlopентадиенилида с карбонилами хрома, молибдена и вольфрама быстро растворяются в трифтормуксусной кислоте, давая глубокоокрашенные растворы. ИК- и ПМР-спектры полученных растворов (табл. 2)

ТАБЛИЦА 2

ПМР- и ИК-спектры протонированных комплексов $[(\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_4)\text{M}(\text{CO})_3\text{H}]^+$ [4]

M	$\delta(\text{C}_6\text{H}_4)$, м. д.	$\delta(\text{M}-\text{H})$, м. д.	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, cm^{-1}
Cr	5,42; 5,20	-5,09	2042; 1962
Mo	5,91; 5,69	-5,34	2048; 1970
W	6,00; 5,73	-7,15	2042; 1958

указывают на обратимое протонирование комплексов по атому металла:



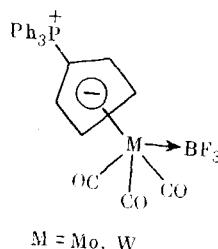
Так, в ПМР-спектрах этих растворов сигнал в сильном поле (δ в пределах $-5 \div -8$ м. д.) характерен для протона, связанного с атомом ме-

талла, как в соответствующих гидридах $C_5H_5M(CO)_3H$. Для вольфрамового комплекса наблюдается расщепление сигнала этого протона за счет взаимодействия с ядром ^{183}W ; величина константы спин-спинового взаимодействия (36 Гц) близка к величине $J_{^{183}W-H}$ для $C_5H_5W(CO)_3H$ и $[(C_5H_5)_2W_2(CO)_6H]^+$.

Частоты валентных колебаний карбонильных групп протонированных комплексов оказались смещеными по сравнению с непротонированными в сторону больших волновых чисел более чем на 100 см^{-1} (табл. 2). Этот факт указывает на увеличение порядка связи $C-O$ в протонированных комплексах вследствие появления положительного заряда на атоме металла. Изучение параметров ПМР-спектров протонированных комплексов трифенилfosфонийцикlopентадиенилида с различным центральным атомом металла показало [14], что основность цикlopентадиенилидных комплексов металлов VI β группы увеличивается с ростом атомного веса металла.

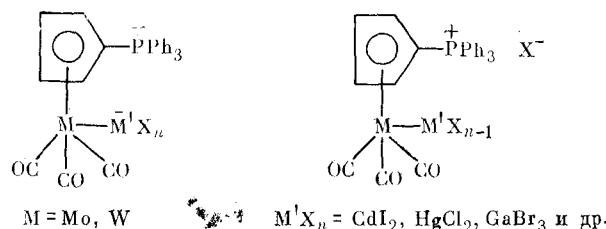
б) Образование аддуктов с кислотами Льюиса

Цикlopентадиенилидные комплексы металлов VI β группы образуют аддукты с кислотами Льюиса. Трифенилfosфонийцикlopентадиенилидмолибдентрикарбонил и его вольфрамовый аналог образуют твердые темно-красные аддукты с BF_3 , исследованные с помощью элементного анализа и ИК-спектроскопии [4]:



Хромовый комплекс также реагирует с BF_3 , но выделить аддукт в твердом виде не удалось из-за его диссоциации. В этих аддуктах трехфтористый бор образует связь с металлом, что следует из ИК-спектров; основность комплексов по отношению к BF_3 увеличивается с ростом атомного номера металла.

Изучено также взаимодействие трифенилfosфонийцикlopентадиенилидмолибдентрикарбонила и его вольфрамового аналога с другими кислотами Льюиса: CdI_2 , $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgI_2 , $GaBr_3$, $InBr_3$ [5]. Получены твердые аддукты 1 : 1, умеренно устойчивые к действию воздуха, но чувствительные к свету. Аддуктов 1 : 2 не обнаружено, хотя использовался избыток кислот Льюиса. Поскольку все частоты колебаний карбонильных групп полученных аддуктов смещены в сторону больших волновых чисел по сравнению с исходными комплексами, был сделан вывод о том, что местом атаки кислот Льюиса является центральный атом металла. Авторы [5] не смогли сделать выбор между двумя структурами аддуктов:



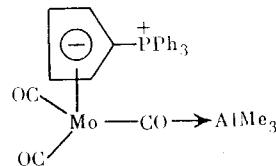
Легкое образование аддуктов, по мнению авторов [5], свидетельствует о наличии отрицательного заряда на атоме металла в цикло-

пентадиенилидметаллтрикарбонильных комплексах, а также о том, что взаимодействие металла с фосфониевым центром в этих комплексах слабое и не препятствует реакции с кислотами Льюиса.

Изучение реакций комплексов металлов VI_б группы с трифенилфосфонийцикlopентадиенилидом в хлористом метилене с такими сильными кислотами Льюиса, как AlCl_3 и TiCl_4 [21], также показало наличие взаимодействия по атому металла.

Описано образование аддукта по атому металла между трифенилфосфонийцикlopентадиенилидомолибдентрикарбонилом и жидким SO_2 [5].

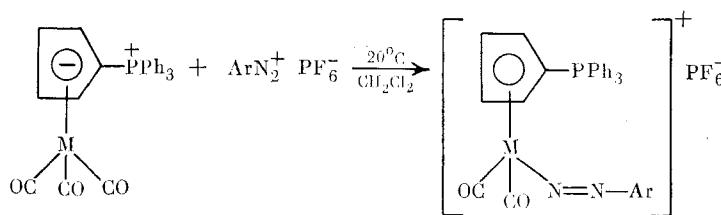
В отличие от приведенных выше взаимодействий с кислотами Льюиса триметилалюминий образует с трифенилфосфонийцикlopентадиенилидомолибдентрикарбонилом аддукт другой структуры [22]:



Тензиметрическое титрование полученного соединения триметиламином свидетельствует об образовании аддукта 1:1. В ИК-спектре в области частот колебаний CO-групп присутствуют полосы при 1932, 1845, 1665 cm^{-1} . Таким образом, наблюдается сильное (более чем на 100 cm^{-1}) уменьшение частоты валентных колебаний сдной CO-группы за счет координации с AlMe_3 , тогда как частоты валентных колебаний двух других некоординированных CO-групп увеличиваются на ~ 15 —30 cm^{-1} .

в) Реакция с арилдиазониевыми солями

n-Анизолдиазонийгексафторфосфат легко реагирует с молибденовым и вольфрамовым комплексами трифенилфосфонийцикlopентадиенилида, образуя с количественным выходом продукты замещения одной карбонильной группы на арилазогруппу [5]:

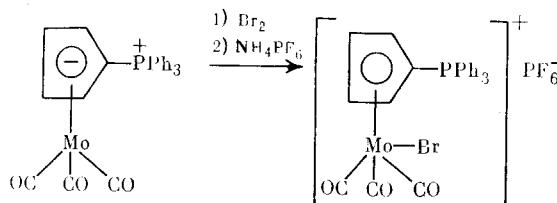


$M = \text{Mo, W}; \text{Ar} = n\text{-MeOC}_6\text{H}_4$

Соответствующий хромовый комплекс в тех же условиях разрушается. Эта реакция аналогична реакции $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$ с ArN_2^+X^- [5].

г) Реакция с галогенами

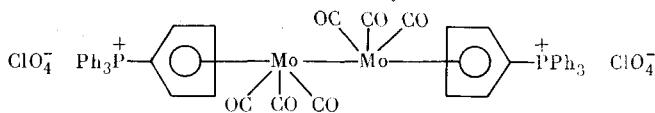
Трифенилфосфонийцикlopентадиенилидомолибдентрикарбонил реагирует при комнатной температуре с хлором, бромом или иодом, причем галоген присоединяется к металлу [5]:



Реакция проходит более гладко при обработке исходного комплекса (или его вольфрамового аналога) четыреххлористым или четырехбромистым углеродом в CF_3COOH . Комплекс $(\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_3$ присоединяет галоген к атому металла также при действии SbCl_5 или $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ [5].

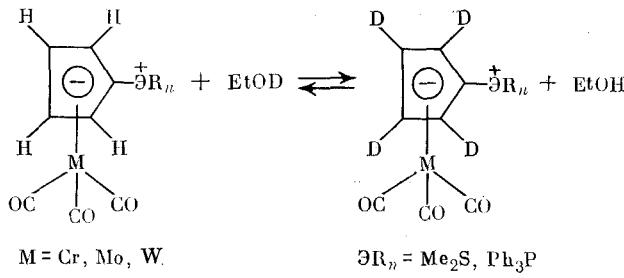
д) Окисление

На примере молибденового комплекса трифенилфосфонийцикlopентадиенилида изучено действие одноэлектронных окислителей — солей три(*n*-бромфенил)амминия [5]. В случае $[(\text{BrC}_6\text{H}_4)_3\text{N}]^+[\text{SbCl}_6]^-$, аналогично действию галогенов, образуется соль $[\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_4\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}]^+ \cdot [\text{SbCl}_6]^-$. При действии же перхлората амминия комплекс окисляется с образованием димера:



е) Изотопный обмен водорода

Недавно было обнаружено, что комплексы цикlopентадиенилидов с карбонилами металлов VI₆ группы способны вступать в реакцию изотопного обмена водорода (ИОВ) с дейтероэтанолом в нейтральных средах [19, 23]:



Авторы использовали метод изотопного обмена водорода для сопоставления реакционной способности цикlopентадиенилидных комплексов, содержащих различные металлы и различные ониевые атомы. В табл. 3 приведены константы скорости ИОВ цикlopентадиенилидов

ТАБЛИЦА 3

Константы скорости изотопного обмена водорода для цикlopентадиенилидов и их π -комплексов с металлами VI₆ группы (в ацетоне при 50° С) [19, 23]

Соединение	$k, \text{ с}^{-1}$	Соединение	$k, \text{ с}^{-1}$
$(\text{Me}_2\text{SC}_5\text{H}_4)$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_4$	$6,7 \cdot 10^{-5}$
$(\text{Me}_2\text{SC}_5\text{H}_4)\text{Cr}(\text{CO})_3$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$(\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_4)\text{Cr}(\text{CO})_3$	обмен не идет
$(\text{Me}_2\text{SC}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_3$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$(\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_3$	$8,2 \cdot 10^{-6}$
		$(\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_4)\text{W}(\text{CO})_3$	$7,1 \cdot 10^{-7}$

и их π -комплексов с EtOD в ацетоне. Как показывают полученные данные, влияние π -координации с переходным металлом на реакционную способность цикlopентадиенилидов в значительной степени определяется природой центрального атома металла. Так, например, константы скорости изотопного обмена водорода при одинаковых условиях для диметилсульфонийцикlopентадиенила и его π -комплекса с $\text{Mo}(\text{CO})_3$ близки по величине, а в случае трифенилфосфонийцикlopентадиенила и его комплекса с $\text{Mo}(\text{CO})_3$ отличаются лишь на порядок. В то же время влияние π -координации с группой $\text{Cr}(\text{CO})_3$ проявляется значи-

тельно сильнее, и скорость ИОВ хромового комплекса диметилсульфонийцикlopентадиенилида уменьшается более чем на два порядка по сравнению с некоординированным илидом. Группа $W(CO)_3$ занимает промежуточное положение между $Cr(CO)_3$ и $Mo(CO)_3$ по своему влиянию на ИОВ цикlopентадиенилидов.

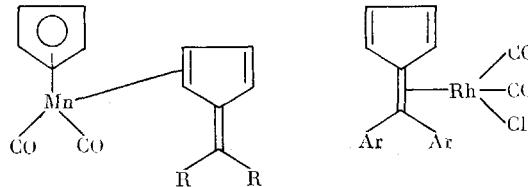
Таким образом, реакционная способность цикlopентадиенильного кольца при изотопном обмене в случае цикlopентадиенилидов и их π -комплексов с карбонилами металлов VIb группы изменяется в последовательности: S - или P -цикlopентадиенилид \geqslant Mo -комплекс илида $>$ W -комплекс илида $>$ Cr -комплекс илида.

На примере π -комплекса диметилсульфонийцикlopентадиенилида с $Mo(CO)_3$ показано также [20], что π -координация с переходным металлом приводит к нивелированию различий в скорости обмена в α - и β -положениях пятичленного кольца π -лиганда, в отличие от некоординированного цикlopentадиенилида, для которого α -положение является более реакционноспособным.

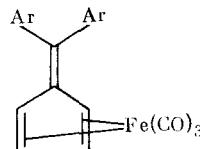
III. КОМПЛЕКСЫ ПЕНТАФУЛЬВЕНОВ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Пентафульвыны могут координироваться с переходными металлами различными способами:

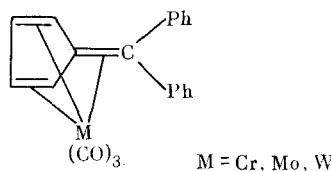
1. По одной двойной связи [25, 27]:



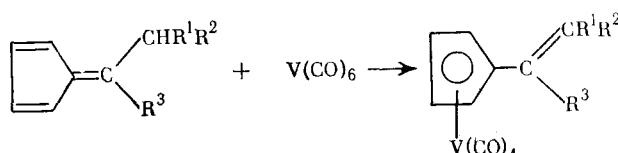
2. По двум двойным связям [26]:



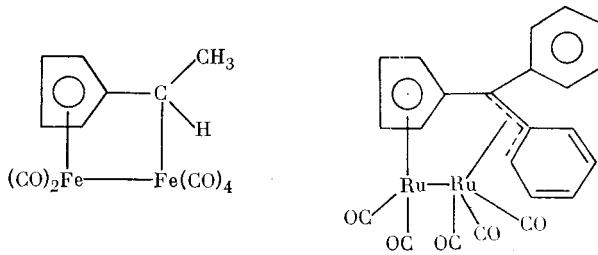
3. По трем двойным связям [28, 40]:



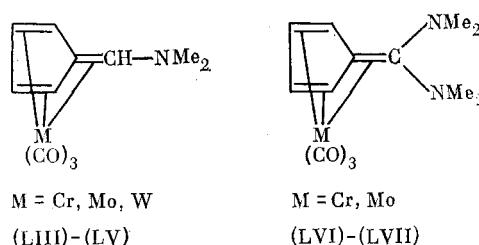
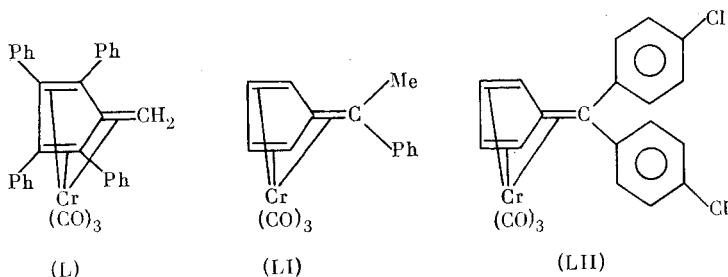
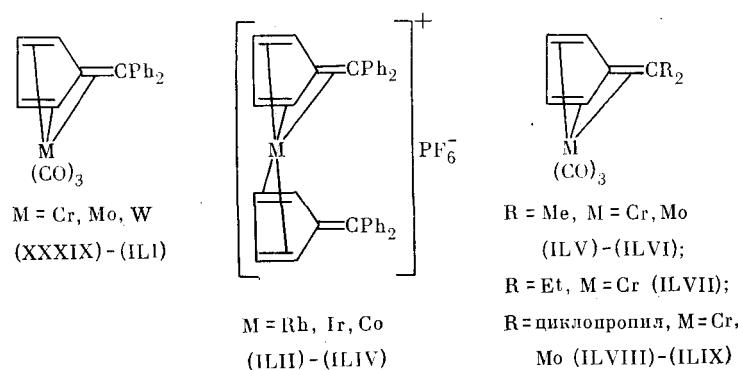
4. С Cr -кольцом как донором пяти электронов [29]:



5. По сложному типу [30, 31]:

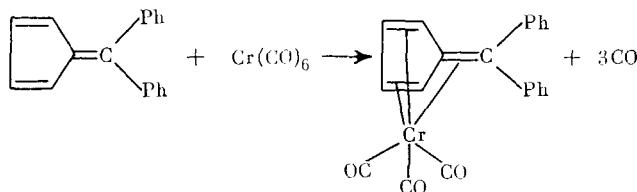


Пентафульвены являются структурной единицей молекул таких соединений, как калицены, фульвалены, азулены и др. Некоторые из этих соединений образуют комплексы с переходными металлами, например, в 1978 г. был описан комплекс азулена с $\text{Cr}(\text{CO})_3$ [24]. Однако в настоящем обзоре мы не будем рассматривать комплексы таких соединений. В настоящей работе мы рассмотрим лишь те комплексы пентафульвенов, в которых координация с металлом осуществляется по трем двойным связям пентафульвена, т. е. пентафульвен является шестиэлектронным лигандом. Такие π -комплексы пентафульвенов сравнимы с π -комплексами циклопентадиенилидов с карбонилами металлов. Ниже представлены все описанные к настоящему времени в литературе комплексы пентафульвенов с шестиэлектронной координацией.

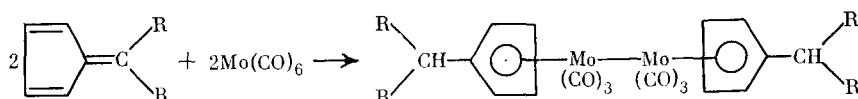


1. Синтез

Комплекс 6,6-дифенилфульвена с карбонилом хрома впервые получен в 1961 г. при взаимодействии фульвена с $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в углеводородных растворителях [32]:

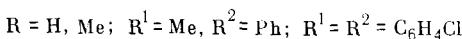
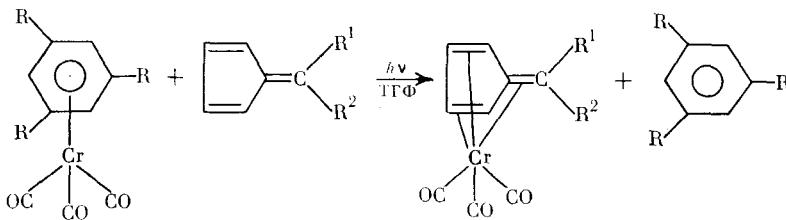


Карбонилы $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$ при аналогичных реакциях с пентафульвенами в растворителях типа эфиров или без растворителя образуют лишь димерные комплексы (с разрушением фульвеновой структуры) [33, 34]:

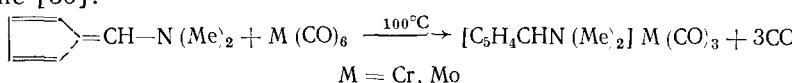


Однако в 1977 г. было показано, что реакция 6,6-диалкил- и 6,6-диарилпентафульвенов с ацетонитрильными производными карбонилов хрома, молибдена и вольфрама в ТГФ в случае всех трех металлов приводит к образованию фульвеновых комплексов [28].

Недавно найдено, что пентафульвен может замещать π -ареновый лиганд в аренхромтрикарбонильных комплексах с образованием пентафульвеновых комплексов [35]:

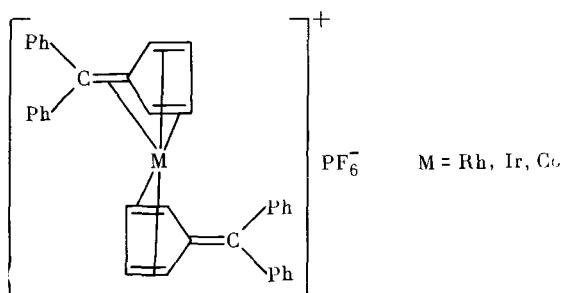


Комплексы 6-(*N,N*-диметиламино)- и 6,6-*bis*(*N,N*-диметиламино)-фульвена с карбонилами хрома и молибдена могут быть получены при непосредственной реакции фульвенов с $\text{Cr}(\text{CO})_6$ и $\text{Mo}(\text{CO})_6$ в циклогексане [36]:



В таких условиях $\text{W}(\text{CO})_6$ с 6-(*N,N*-диметиламино)фульвеном не реагирует, и для получения фульвенового комплекса используют ацетонитрильное производное вольфрама [37].

Еще в 1967 г. были получены [38] сэндвичеобразные комплексы 6,6-дифенилфульвена с солями родия, иридия и кобальта.

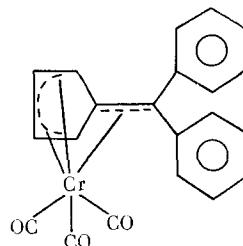


Эти заряженные комплексы получали при реакции 6,6-дифенилфульвена, соли металла и изопропилмагнийбромида с последующим УФ-облучением, гидролизом реакционной смеси и окислением кислородом воздуха. Выход комплексов очень низок: 6; 0,8 и 0,04% в случае CoCl_2 ; RhCl_3 и IrCl_3 , соответственно. При аналогичной реакции 6,6-диметилфульвена с RhCl_3 и CoCl_2 выделены лишь заряженные *бис*-цикlopентадиенильные комплексы металлов, т. е. фульвеновая структура лиганда разрушалась за счет присоединения водорода к двойной экзоциклической связи.

2. Структура

Ранее предполагалось [32], что при взаимодействии 6,6-дифенилфульвена с карбонилом хрома комплексообразование осуществляется по фенильному кольцу фульвена. Однако позднее эти же авторы [39] с помощью ПМР-спектроскопии установили, что с атомом хрома координируется пятичленное, а не шестичленное кольцо 6,6-дифенилфульвена.

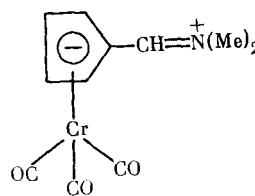
Полный рентгеноструктурный анализ 6,6-дифенилфульвенхромтрикарбонила подтвердил координацию по пятичленному кольцу [40, 41]. Показано, что в молекуле комплекса атом хрома связан со всеми шестью атомами углерода пентафульвенового лиганда и с тремя карбонильными группами и приобретает искаженную октаэдрическую координацию. При этом заметно нарушается планарность фульвеновой системы за счет отклонения экзоциклического атома углерода в сторону атома хрома. Таким образом, координацию атома хрома в 6,6-дифенилфульвенхромтрикарбониле можно представить, как координацию с бутадиеновой системой цикlopентадиенильного кольца и с двойной экзоциклической связью фульвена:



Теоретический анализ [42] предпочтительной конформации комплекса (фульвен) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ показал, что рассчитанная величина угла отклонения экзоциклического атома углерода от плоскости пятичлененного кольца близка к экспериментально измеренной [41].

Если сравнить структуру 6,6-дифенилфульвенхромтрикарбонила со структурой диметилсульфонийцикlopентадиенилидхромтрикарбонила, то видно, что они резко отличаются друг от друга. В случае фульвенового комплекса экзоциклический атом углерода принимает участие в координации с металлом, а в случае цикlopентадиенилидного комплекса атом серы отклонен от плоскости пятичлененного кольца в сторону, противоположную атому хрома, и не связан с атомом металла.

На основании данных рентгеноструктурного анализа 6-(N,N -диметиламино)фульвенхромтрикарбонила авторы работы [43] делают вывод, что молекула этого комплекса содержит фульвеновый лиганд в биполярной форме, которая стабилизирована комплексообразованием отрицательно заряженного пятичлененного кольца с группой $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Так, показано, что при образовании комплекса существенно выравниваются длины связей C—C в цикlopentадиенильном кольце лиганда и увеличивается кратность связи между атомом азота и экзоциклическим атомом углерода:



3. ИК- и ЯМР-спектры

ИК-спектры карбонильных комплексов пентафульвенов с шестиэлектронной координацией характеризуются сильными полосами поглощения в той же области поглощения терминальных CO-групп, что и для карбонильных комплексов циклопентадиенилидов (табл. 4). В ПМР-спектрах пентафульвеновых комплексов (табл. 4) наблюдаются при обычных условиях два сигнала от α - и β -протонов пятичленного кольца, причем эти сигналы смешены в сильное поле по сравнению с некоординированным пентафульвеном, как и в случае циклопентадиенилидных π -комплексов.

ТАБЛИЦА 4

ИК- и ПМР-спектры π -комплексов пентафульвенов с шестиэлектронной координацией

Соединение	ИК-спектры		ПМР-спектры		
	$\nu(C\equiv O)$, см ⁻¹	ссылки	$\delta(C_6H_4)$, м. д.	растворитель	ссылки
(XXXIX)	1971; 1907; 1886	[28]	4,60; 4,18	C_6D_6	[28]
(IL)	1974; 1901; 1885	[28]	4,77; 4,53	C_6D_6	[28]
(ILI)	1969; 1882; 1874	[28]	5,60; 5,05	$CDCl_3$	[28]
(ILII)	—	—	5,0; 4,68; 4,3	SO_2 (жидк.)	[38]
(ILIV)	—	—	4,79; 4,37; 4,21	SO_2 (жидк.)	[38]
(ILV)	1975; 1908; 1880	[28]	4,67; 3,98	C_6D_6	[28]
(ILVI)	1981; 1909; 1875	[28]	4,88; 4,41	C_6D_6	[28]
(ILVII)	1989; 1898	[28]	4,68; 3,98	C_6D_6	[28]
(ILVIII)	1954; 1894; 1863	[28]	4,79; 4,44	C_6D_6	[28]
(ILIX)	1950; 1895	[28]	5,74; 5,23	$CDCl_3$	[28]
(L)	1984; 1919; 1890	[28]	—	—	—
(LI)	1971; 1893	[35]	5,26; 4,60	$CDCl_3$	[35]
(LII)	1985; 1907	[35]	5,44; 4,67	$CDCl_3$	[35]
(LIII)	1909; 1820; 1788 *	[36]	5,09	$(CD_3)_2CO$	[36]
(LIV)	1908; 1815; 1785 *	[36]	5,66; 5,51	$(CD_3)_2CO$	[36]
(LV)	1906; 1810; 1787 *	[37]	—	—	—
(LVI)	1914; 1799; 1777 *	[36]	—	—	—
(LVII)	1914; 1803; 1783 *	[36]	—	—	—

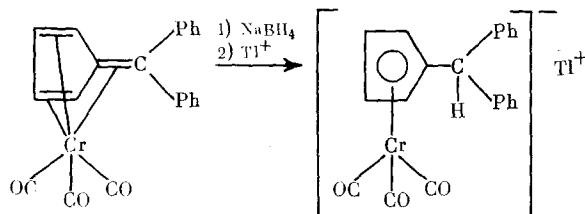
* ИК-спектры сняты в вазелиновом масле; в остальных случаях спектры снимались для таблеток с КВг.

Изучение спектров ЯМР ^{13}C хромтрикарбонильных комплексов 6,6-дифенилфульвена и 6-(N,N-диметиламино)фульвена [44] показало, что π -координация пентафульвенов с группой $Cr(CO)_3$ сопровождается повышением степени экранирования ядер всех атомов углерода циклопентадиенильного кольца, как и в циклопентадиенилидных комплексах, причем в большей степени этот эффект наблюдается в системах с более выраженной иленовой структурой. Оказалось также, что координация 6,6-дифенилфульвена с атомом хрома приводит к значительному увеличению экранирования экзоциклического атома углерода (смещение сигнала атома ^{13}C на 26 м. д. в сильное поле), тогда как координация 6-N,N-диметиламинофульвена с группой $Cr(CO)_3$ сопровождается дезэкранированием экзоциклического атома углерода (сдвиг сигнала от ^{13}C на 6 м. д. в слабое поле). Эти факты авторы [44] объяснили различием в структуре комплексов. Согласно рентгеноструктурному анализу, экзоциклическая двойная связь 6,6-дифенилфульвена принимает участие в координации с атомом хрома, что и приводит к увеличению экранирования ядер атомов углерода, участвующих в этой связи.

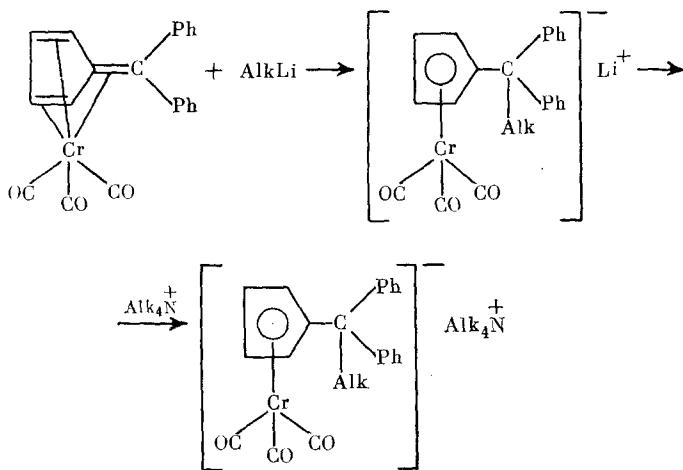
С другой стороны, если координация 6-(N,N-диметиламино)фульвена с группой $\text{Cr}(\text{CO})_3$ сопровождается увеличением вклада илидной структуры, то следовало ожидать дезэкранирования ядра атома $\text{C}_{\text{экз}}$, соседнего с основным атомом азота, а также увеличения барьера вращения связи $\text{C}_{\text{экз}}=\text{N}^+(\text{Me})_2$. В подтверждение этого предположения авторы наблюдали, кроме дезэкранирования ядра $^{13}\text{C}_{\text{экз}}$, также появление двух сигналов в спектре ЯМР ^{13}C от CH_3 -групп при атоме азота (в отличие от исходного фульвена). Предположение об увеличении вклада илидной структуры при π -координации 6-(N,N-диметиламино)-фульвена с $\text{Cr}(\text{CO})_3$, сделанное на основании изучения спектров ЯМР ^{13}C , было впоследствии подтверждено данными рентгеноструктурного анализа [43].

4. Химические свойства

Химические свойства π -комплексов пентафульвенов изучены крайне мало. Показано [39], что 6,6-дифенилфульвенхромтрикарбонил легко восстанавливается боргидридом натрия с образованием анионного циклопентадиенильного комплекса хрома:



Аналогичная реакция нуклеофильного присоединения алкиллития описана в 1977 г. [28]:

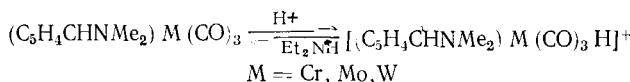


Недавно изучен изотопный обмен водорода в молибденовом комплексе 6-(N,N-диметиламино)фульвена при действии дейтероэтанола в нейтральной среде в тех же условиях, что и для соответствующих молибденовых комплексов трифенилfosфоний- или диметилсульфоний-цикlopентадиенилида [20]. Показано, что скорость изотопного обмена для илидно-иленовых систем, координированных с атомом переходного металла, возрастает с увеличением вклада илидной формы в структуру лиганда:



В 1980 г. методами ПМР- и ИК-спектроскопии изучено протонирование комплексов 6-(N,N-диметиламино)фульвена с карбонилами хрома, молибдена и вольфрама при различной кислотности, в растворах трифторуксусной и уксусной кислот в хлористом метилене [45]. Установлено, что в CF_3COOH комплексы обратимо протонируются по ато-

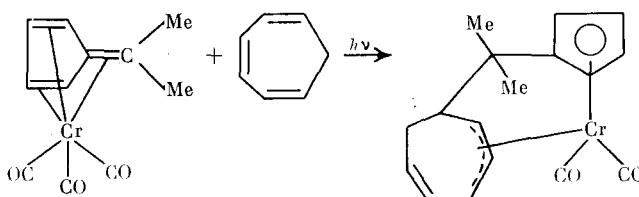
му металла и скорость протонирования линейно зависит от кислотности среды:



При этом в ПМР-спектрах наблюдаются сигналы в области $\delta = 3 \div -8$ м. д., характерные для атомов водорода, связанных с металлом. С увеличением атомного номера металла сигналы смещаются в более сильное поле, что указывает на увеличение степени экранирования атома водорода при металле. Авторы количественно оценили относительную основность комплексов 6-(N,N-диметиламино)фульвена с карбонилами металлов VIb группы; оказалось, что основность этих комплексов с увеличением атомного номера металла от Cr к Mo и далее к W возрастает в отношении $\sim 1 : 150 : 1800$.

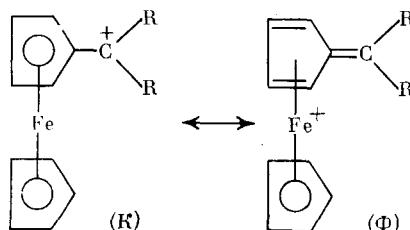
Ранее, как уже указывалось, был сделан качественный вывод об увеличении основности комплексов трифенилфосфоилцикlopентадиенилда с карбонилами металлов VIb группы при возрастании атомного номера металла.

Описана также реакция 6,6-диметилфульвенхромтрикарбонила с циклогептатриеном в гексане при облучении, которая приводит к образованию комплекса сложной структуры [46]:



5. Металлоценилкарбениевые ионы

К разряду комплексов пентафульвенов с переходными металлами можно отнести также металлоценильные ионы карбенов, которые легко образуются и обладают необычайной стабильностью:

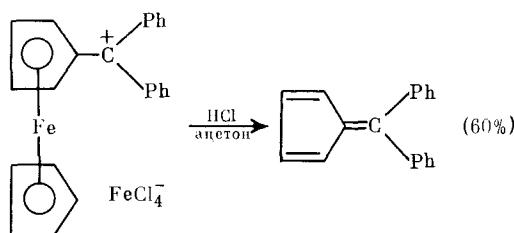


Авторы обзора по фульвеновым комплексам [3] рассматривают α -ферроценилкарбений-ионы как комплексы с фульвеновым лигандом. Хотя природа необычайно высокой стабильности α -ферроценилкарбениевых ионов является предметом длительной дискуссии и по этому вопросу имеется много работ (оригинальных и обобщающих) [47—49], строение таких соединений до самого последнего времени не было окончательно установлено.

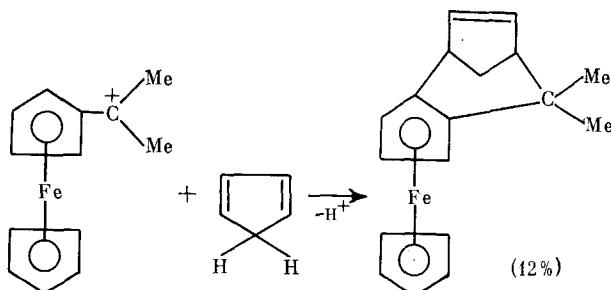
Не имея возможности рассматривать этот вопрос подробно, мы ограничимся лишь перечислением доводов, характеризующих взаимосвязь между фульвеновой (F) и ферроценилкарбениевой (K) структурами и обсуждением результатов недавно опубликованной работы [50], посвященной определению строения борфторида дифенилферроценилкарбениевого иона.

Одним из доводов в пользу фульвеновой структуры ферроценилкарбениевых ионов является факт спонтанного образования из них фульвенов в солянокислом растворе или при облучении [51—54], напри-

мер:

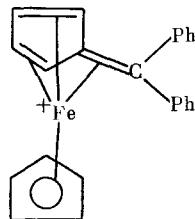


Другой веский довод — способность ферроценилкарбениевых ионов взаимодействовать с циклопентадиеном, образуя продукт циклоприсоединения [55].



Квантовохимические расчеты ферроценилкарбениевых ионов показывают, что значительная доля положительного заряда находится на атоме железа [56]. Изучение спектров ЯМР ¹H и ¹³C (см. например, [57—59]) свидетельствует о том, что положительный заряд распределен по всей молекуле комплекса.

Совсем недавно выполнен полный рентгеноструктурный анализ борфторида дифенилферроценилкарбений-иона [50]. Полученные экспериментальные данные позволили автору сделать вывод, что исследуемое соединение представляет собой соль фульвенцикlopентадиенилкатаиона железа:

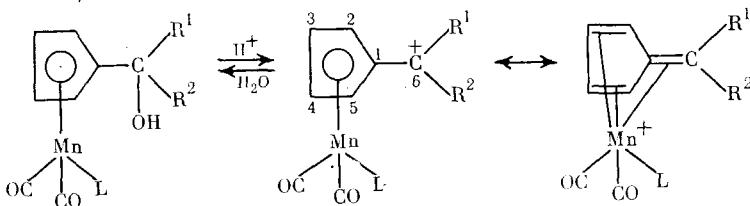


В этой системе экзоциклический атом углерода отклонен от плоскости циклопентадиенильного кольца в направлении атома железа на 20,7°. Экзоциклическая углерод-углеродная связь заметно короче простой связи C—C, а в циклопентадиенильном кольце наблюдается альтернирование длин связей, подобно тому как это было установлено ранее для изоэлектронного дифенилфульвенхромтрикарбонила [40, 41]. На основании анализа полученных данных автор [50] приходит к выводу, что стабилизация металлоценильного иона карбения осуществляется не только благодаря взаимодействию орбитали экзоциклического атома углерода с молекулярной орбиталью циклопентадиенильного кольца, но и вследствие образования связи между этим атомом углерода и центральным атомом железа.

Подобно ферроцену, рутеноцен и осмоцен значительно стабилизируют соседний кационный центр [60, 61] и, следовательно, α -рутеноценил-

и α -осмоценилкарбений-ионы также можно рассматривать как комплексы фульвенов.

Сравнительно недавно начато систематическое изучение цимантренилкарбениевых ионов [62—69]. Эти ионы, так же как и ферроценильные ионы карбения, образуются при растворении соответствующих карбинонов в кислотах. Растворы катионов весьма устойчивы:



$R^1, R^2 = Ph, C_6H_4Me, C_6H_4CMe_3, Me, Et$ и др;

$L = CO, PPh_3, P(OPh)_3, PEt_3, SbPh_3$ и др.

По своему строению цимантренилкарбениевые ионы, по-видимому, аналогичны соответствующим ферроценильным ионам. На это указывает, например, изучение спектров ЯМР 1H и ^{13}C , которое свидетельствует о сильной делокализации положительного заряда по цимантренильному фрагменту [65]. Для цимантренильных ионов карбения обнаружена диастереотопия протонов в положениях 2 и 5 [68, 69], подобная наблюдавшейся ранее для ферроценильных ионов [70]; ее можно объяснить затрудненным вращением вокруг связи $C(1) - C(6)$, для которой характерна некоторая двоесвязность. Однако отсутствие рентгеноструктурных данных для ионов карбения, стабилизированных цимантренильными остатками, не позволяет сделать окончательный вывод о полном сходстве их строения с ферроценильными ионами карбения.

* * *

Весьма важные и интересные сведения о влиянии π -координации с атомом переходного металла на свойства циклопентадиенильного кольца, несущего полный или частичный отрицательный заряд, к настоящему времени еще нельзя считать достаточно полными.

По данным рентгеноструктурного исследования диметилсульфоний-циклопентадиенилида (вклад биполярной структуры $\sim 80\%$) и его π -комплекса с группой $Cr(CO)_3$ показано, что π -координация этого илида не сопровождается резкими изменениями в строении циклопентадиенилида, но приводит к большему выравниванию длин связей $C-C$ пятичленного кольца, т. е. к увеличению вклада илидной структуры в π -лиганде. В отличие от этого, в случае 6,6-дифенилфульвена, имеющего иленовое строение, π -координация с группой $Cr(CO)_3$ приводит к нарушению планарности фульвеновой системы за счет отклонения экзоциклического атома углерода в сторону атома хрома. В этом случае с металлом координируется бутадиеновая система пятичленного кольца и экзоциклическая двойная связь. Для 6-(N, N -диметиламино)фульвена (вклад биполярной структуры $\sim 50\%$) координация с группой $Cr(CO)_3$ приводит к тому, что молекула комплекса содержит фульвеновый лиганд в его биполярной форме.

Результаты изучения спектров ЯМР ^{13}C комплексов диметилсульфоний- и трифенилfosfonийциклопентадиенилида с карбонилами металлов VIb группы показали, что различия в химических сдвигах ядер углерода циклопентадиенильного кольца резко уменьшаются при π -координации с переходными металлами и, следовательно, наблюдается заметное выравнивание электронной плотности в пятичленном кольце. Обнаруженная способность π -комплексов циклопентадиенилидов с кар-

бонилами металлов VI б группы вступать в реакцию изотопного обмена водорода с дейтероэтанолом в нейтральных средах позволила использовать метод изотопного обмена водорода для сопоставления реакционной способности илидов и их π-комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yoshida Z., Iwata K., Yoneda S. *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 1519.
2. Abel W., Singh A., Wilkinson G. *Chem. and Ind.*, 1959, p. 1067.
3. Kerber R. C., Ehnotherolt M. J. *Synthesis*, 1970, p. 449.
4. Kotz J. C., Pedrotty D. G. *J. Organometal. Chem.*, 1970, v. 22, p. 425.
5. Cashman D., Lalor F. J. *Ibid.*, 1971, v. 32, p. 351.
6. Zdanovitch V. I., Zhakaeva A. Zh., Setkina V. N., Kursanov D. N. *Ibid.*, 1974, v. 64, p. C25.
7. Сеткина В. Н., Зданович В. И., Жакаева А. Ж., Некрасов Ю. С., Васюкова Н. И., Курсанов Д. Н. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, с. 1137.
8. Жакаева А. Ж., Орлова Т. Ю., Зданович В. И., Сеткина В. Н., Курсанов Д. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 227.
9. Nesmeyanov A. N., Kolobova N. E., Zdanovitch V. I., Zhakaeva A. Zh. *J. Organometal. Chem.*, 1976, v. 107, p. 319.
10. Zdanovitch V. I., Kolobova N. E., Vasyukova N. I., Nekrasov Yu. S., Panosyan G. A., Petrovskii P. V., Zhakaeva A. Zh. *Ibid.*, 1978, v. 148, p. 63.
11. Holy N. L., Baenziger N. C., Flynn R. M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1978, B. 17, S. 686.
12. Hirai M.-F., Miyasaka M., Itoh K., Ishii Y. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1979, p. 1200.
13. Nalesnik T., Warfield L., Holy N., Layton J., Smith S. *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1977, p. 523.
14. Holy N. L., Baenziger N. C., Flynn R. M., Swenson D. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 7823.
15. Holy N. L., Nalesnik T. E., Warfield L. T. *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1977, p. 569.
16. Cashman D., Lalor F. J. *J. Organometal. Chem.*, 1970, v. 24, p. C29.
17. Андрианов В. Г., Стручков Ю. Т. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 687.
18. Andrianov V. G., Struchkov Yu. T., Setkina V. N., Zhakaeva A. Zh., Zdanovitch V. I. *J. Organometal. Chem.*, 1977, v. 140, p. 169.
19. Сеткина В. Н., Жакаева А. Ж., Зданович В. И., Курсанов Д. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 1766.
20. Setkina V. N., Zhakaeva A. Zh., Panosyan G. A., Zdanovitch V. I., Petrovskii P. V., Kursanov D. N. *J. Organometal. Chem.*, 1977, v. 129, p. 361.
21. Lokshin B. V., Rusach E. B., Kolobova N. E., Makarov Yu. V., Ustynyuk N. A., Zdanovitch V. I., Zhakaeva A. Zh., Setkina V. N. *J. Organometal. Chem.*, 1976, v. 108, p. 353.
22. Kotz J. C., Turnipseed C. D. *Chem. Commun.*, 1970, p. 41.
23. Зданович В. И., Юртанов А. И., Жакаева А. Ж., Сеткина В. Н., Курсанов Д. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 1375.
24. Edelmann F., Behrens U. *Chem. Ber.*, 1978, B. 111, S. 3001.
25. Edelmann F., Jens K.-J., Behrens U. *Ibid.*, 1978, B. 111, S. 2895.
26. Weiss E., Hübel W. *Ibid.*, 1962, B. 95, S. 1186.
27. Altman J., Wilkinson G. J. *Chem. Soc.*, 1964, p. 5654.
28. Edelmann F., Behrens U. *J. Organometal. Chem.*, 1977, v. 134, p. 31.
29. Hoffmann K., Weiss E. *Ibid.*, 1977, v. 131, p. 273.
30. DePuy C. H., Kobal V. M., Gibson D. H. *Ibid.*, 1968, v. 13, p. 266.
31. Behrens U., Weiss E. *Ibid.*, 1975, v. 96, p. 435.
32. Fischer E. O., Semmlinger W. *Naturwiss.*, 1961, B. 48, S. 525.
33. Abel E. W., Singh A., Wilkinson G. J. *Chem. Soc.*, 1960, p. 1321.
34. Knox G. R., Munro J. D., Pauson P. L., Smith G. H., Watts W. E. *Ibid.*, 1961, p. 4619.
35. Edelmann F., Wormsbacher D., Behrens U. *Chem. Ber.*, 1978, B. 111, S. 817.
36. King R. B., Bisnette M. B. *Inorg. Chem.*, 1964, v. 3, p. 801.
37. King R. B., Fronzaglia A. *Ibid.*, 1966, v. 5, p. 1837.
38. Fischer E. O., Weimann B.-J. *J. Organometal. Chem.*, 1967, v. 8, p. 535.
39. Cooper R. L., Fischer E. O., Semmlinger W. *Ibid.*, 1967, v. 9, p. 333.
40. Andrianov V. G., Struchkov Yu. T., Setkina V. N., Zdanovitch V. I., Zhakaeva A. Zh., Kursanov D. N. *Chem. Commun.*, 1975, p. 117.
41. Андрианов В. Г., Стручков Ю. Т. Ж. структурной химии, 1977, т. 18, с. 318.
42. Albright T. A., Hoffmann R., Hoffmann R. *Chem. Ber.*, 1978, B. 111, S. 1591.
43. Lubke B., Behrens U. *J. Organometal. Chem.*, 1978, v. 149, p. 327.
44. Panosyan G. A., Petrovskii P. V., Zhakaeva A. Zh., Setkina V. N., Zdanovitch V. I., Kursanov D. N. *Ibid.*, 1978, v. 146, p. 253.
45. Setkina V. N., Strunin B. N., Kursanov D. N. *Ibid.*, 1980, v. 186, p. 325.
46. Kreiter C. G., Kurz H. Z. *Naturforsch.*, 1978, B. 33b, S. 1285.
47. Cais M. *Organometal. Chem. Rev.*, 1966, v. 1, p. 435.
48. Pettit R., Haynes L. W. in: *Carbeniumions*, v. 5, Ed. Olah G., P. von R. Schleyer, Wiley, New York — London — Sydney — Toronto, 1976, p. 2293.
49. Turbitt T. D., Watts W. E. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1974, p. 185.
50. Behrens U. *J. Organometal. Chem.*, 1979, v. 182, p. 89.
51. Несмиянов А. Н., Сазонова В. А., Дроэд В. Н., Родионова Н. А. Докл. АН СССР, 1965, т. 160, с. 355.

52. Несмиянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н. Там же, 1964, т. 154, с. 1393.
53. Несмиянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И., Устинюк Ю. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 556.
54. Несмиянов А. Н., Сазонова В. А., Зубкова Г. И., Исаева Л. С. Там же, 1966, с. 2017.
55. Turbitt T. D., Watts W. E. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1974, p. 195.
56. Gleiter R., Seeger R. Helv. Chim. Acta, 1971, v. 54, p. 1217.
57. Hisatome M., Yamakawa K. Tetrahedron Letters, 1971, p. 3533.
58. Koridze A. A., Petrovskii P. V., Gubin S. P., Sokolov V. I., Mochov A. I. J. Organometal. Chem., 1977, v. 136, p. 65.
59. Braun S., Watts W. E. Ibid, 1975, v. 84, p. C33.
60. Turbitt T. D., Watts W. E. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1974, p. 177.
61. Sokolov V. I., Petrovskii P. V., Koridze A. A., Reutov O. A. J. Organometal. Chem., 1974, v. 76, p. C15.
62. Ginzburg A. G., Setkina V. N., Kursanov D. N. Ibid, 1974, v. 77, p. C27.
63. Гинзбург А. Г., Сеткина В. Н., Курсанов Д. Н., Касумов Ш. Г. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1976, с. 2398.
64. Ginzburg A. G., Setkina V. N., Petrovskii P. V., Kasumov Sh. G., Panosyan G. A., Kursanov D. N. J. Organometal. Chem., 1976, v. 121, p. 381.
65. Гинзбург А. Г., Сеткина В. Н., Касумов Ш. Г., Паносян Г. А., Петровский П. В., Курсанов Д. Н. Докл. АН СССР, 1976, т. 228, с. 1368.
66. Курсанов Д. Н., Гинзбург А. Г., Сеткина В. Н., Касумов Ш. Г. Там же, 1978, т. 240, с. 1368.
67. Ginzburg A. G., Panosyan G. A., Setkina V. N., Kasumov Sh. G., Petrovskii P. V., Kursanov D. N. J. Organometal. Chem., 1979, v. 164, p. 59.
68. Loim N. M., Malutchenko L. M., Parnes Z. N., Kursanov D. N. Ibid, 1976, v. 108, p. 363.
69. Loim N. M., Petrovskii P. V., Robas V. I., Parnes Z. N., Kursanov D. N. Ibid, 1976, v. 117, p. 265.
70. Hisatome M., Yamakawa K. Tetrahedron, 1971, v. 27, p. 2101.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР, Москва