

УДК 546.72'547.514.722+541.49

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦЕНА

Гапоник П. Н., Лесникович А. И., Орлик Ю. Г.

Систематизированы и обобщены литературные данные по синтезу, свойствам и применению производных ферроцена, содержащих в молекуле *d*-элемент или его неорганические и органические производные.

Библиография — 293 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	294
II. Типы гетерометаллических производных ферроцена и способы их синтеза	294
III. Структура и свойства	307
IV. Применение ГМФ	313

I. ВВЕДЕНИЕ

Область практического использования ферроцена и его производных за последнее время значительно расширилась [1—4], что обусловлено, прежде всего, успешным развитием синтетических исследований этого чрезвычайного интересного класса соединений.

Среди разнообразных производных ферроцена особое место занимают соединения, содержащие в молекуле еще один переходный металл — би- и полиядерные гетерометаллические производные ферроцена (ГМФ). Эти соединения исследуются в последние годы весьма интенсивно. Синтезировано более 300 соединений, накоплен обширный экспериментальный материал по их свойствам и практическому использованию. Следует отметить, что основные результаты по ГМФ получены в последние 10 лет и еще не достаточно обобщены в литературе. Большинство опубликованных до 1970 г. работ обсуждены в монографиях [5—7]. Отдельные разрозненные сведения о ГМФ приведены также в ежегодных обзора по ферроцену [8—19] и справочниках Гмелина [20—25]. В 1981 г. появился обзор [26], посвященный ферроценсодержащим комплексам металлов, в котором эти соединения формально сгруппированы исходя из природы гетерометалла. В нем охвачена примерно третья часть опубликованной литературы и мало внимания уделено химии ГМФ, в особенности ее синтетическим аспектам.

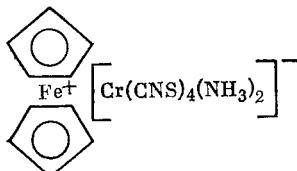
Цель данного обзора — систематизировать литературный материал, главным образом, по синтезу, а также свойствам и применению ГМФ и классифицировать имеющиеся соединения. Сделанные в работе обобщения по путям синтеза ГМФ могут быть использованы для разработки способов получения полиядерных соединений на основе других металлоорганических соединений переходных металлов. В работе обобщена литература по 1980 г. включительно и большинство работ 1981 г.

II. ТИПЫ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА И СПОСОБЫ ИХ СИНТЕЗА

Наиболее рационально классифицировать ГМФ с учетом особенностей химической связи, посредством которой ферроценовый фрагмент в процессе образования ГМФ сочетается с производным другого металла. Такой подход учитывает не только специфику связи, но и ее генезис, отражая тем самым, в определенной мере, и метод синтеза соединения. Предлагаемая классификация ГМФ отражена в настоящем разделе и его рубрикций.

1. Соли кationa феррициния

Одной из самых своеобразных реакций в химии ферроцена является окисление его до кationa феррициния, которое легко протекает в кислой среде [20]. Для получения ГМФ кation феррициния можно связать с анионом, включающим в себя атом переходного металла. Первой биметаллической солью, полученной таким способом, является рейнекат феррициния [20]:



Эта соль выпадает в осадок при сливании кислого раствора сульфата феррициния и водного раствора соли Рейнеке. Исследованы ИК-спектры [27] и термическое разложение [28] этого соединения. Аналогично рейнекату получены молибдат, вольфрамосиликат [27], метавольфрамат и тетраванадат [29, 30] феррициния, представляющие собой твердые порошки, не растворимые в органических растворителях. Авторы [27] приписывают молибдату формулу $[FcH]MoO_4$ ¹. Возможно образование $[FcH]Mo_8O_{26} \cdot 2H_2O$, что связано с полимеризацией молибдат-анионов в кислой среде и со склонностью кationов феррициния к образованию осадков с объемными анионами [30]. Выделены и рейнекаты замещенных ферроценов [21, 31].

Получен ряд соединений кationа феррициния с анионами благородных металлов: гексахлороплатинат феррициния $[FcH]PtCl_6$ (из феррихлорида феррициния и платинохлористоводородной кислоты) [32] и соли с золотосодержащими анионами [33] $[(FcX)^+(AuCl_4)^-]_3Au$, где $X=H, Cl, Br, I, Et, Ph, CN, NO_2, COMe, COPh, COOMe$. Эти соединения почти количественно выпадают в осадок при взаимодействии производных ферроцена с золотохлористоводородной кислотой. В ряде случаев ($X=H, Cl, CN, COOMe$) золото было отмыто царской водкой и выделены соединения $[FcX]AuCl_4$.

Подобные комплексы палладия $[FcH]PdCl_3$ [34], иридия $[FcH][IrCl_4(PMe_2Ph)_2]$ [35], ванадия $[FcH]VOX_3$, $X=Cl, Br$ [36—39] и титана $[FcH]TiCl_4$ [38, 39] получены взаимодействием ферроцена с соответствующими солями в углеводородной среде в отсутствие окислителей. Ионная природа соединений подтверждена данными гамма-резонансной [34], УФ- и ИК-спектроскопии [36, 37]. При термохимическом изучении комплексообразования ферроцена с кислотами Льюиса найдено [38], что ионный комплекс образуется, если энергия донорно-акцепторной связи превышает энергию ионизации ферроцена. Имеются также сведения о синтезе соли феррициния с комплексным никельсодержащим анионом $[FcH][Ni(S_2C_4F_6)_2]$ [20]. Монокристаллы этого соединения обладают высокой электропроводностью.

2. Соли ферроценсодержащих кислот

Соединения этого типа получают взаимодействием соответствующих кислот с солями переходных металлов. Описаны медные соли ферроценкарбоновой [22, 40], ферроцендикарбоновой [5] и ферроценцианвинилкарбоновой [24] кислот, а также соли уранила ферроценмонокарбоновой и -дикарбоновой кислот [41]. Подобные соли, представляющие собой окрашенные порошки, нерастворимые (за некоторым исключением [42]) в органических растворителях, описаны и для других кислот ферроцена: ферроценмоносульфоновой $(Fc-SO_3)_2M \cdot 4H_2O$, $M= Cu, Mn$ [43], ферроцендитиокарбоновой $(Fc-CSS)_2M$, $M= Cu$ [40], Co, Ni ,

¹ Здесь и далее Fc — ферроцинил, $C_5H_5FeC_5H_4$; соответственно FcH — ферроцен.

Mn, Cu, Pd [42], MoO₂ [44], ферроценгидроксамовой (Fc—CONHO)₂Cu и ферроценилацетгидроксамовой (Fc—CH₂CONHO)₂Cu [45, 46].

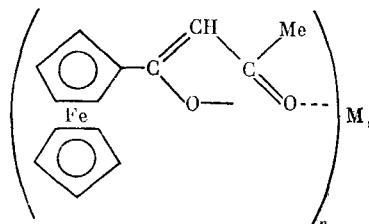
К этому типу ГМФ можно отнести довольно стабильное димерное в растворе золотосодержащее производное тиоферроцена, полученное реакцией обмена [47]:



При взаимодействии его с борофтористоводородной кислотой образуются катионные комплексы: $[\text{Fc—S}(\text{AuPPh}_3)_2]^{+}\text{BF}_4^{-}$ и $[\text{Fc—S}(\text{AuPPh}_3)_2\text{PPh}_3]^{+}\text{BF}_4^{-}$.

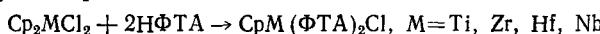
3. Хелатные соединения

Одним из путей синтеза ГМФ является использование ферроценсодержащих β -дикетонов в качестве хелатирующих лигандов. На основе ацетоацетилферроцена с выходом 70—90% получены [22, 48—57] стабильные, растворимые в органических растворителях, соединения:



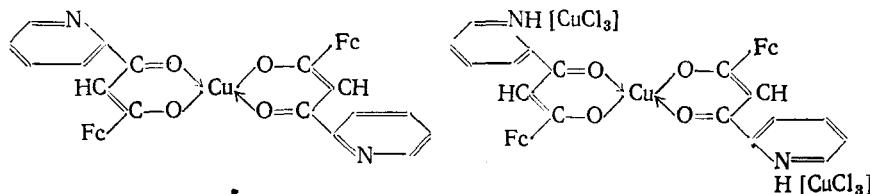
$\text{M} = \text{Ni, Co, Cu, Mn, Cr, VO, Ru}; n = 2, 3$

Они, как и ацетилацетонаты металлов, способны к образованию аддуктов с донорными молекулами (пиридин, вода) [49—51, 56]. Описаны также ферроценоилпивалоилметанат никеля [58], ферроценоилбензоилметанат меди [53], ферроценоилтрифторацетонаты меди, палладия [53], аллилпалладия [59, 60], рутения [57], ряд комплексов меди [61] и уранила [41, 62] с 1,1'-бис(ацетоацетил)ферроценом и 1,1'-бис(бензоил-ацетил)ферроценом, а также этилендиаминникелевый комплекс с 1,1'-бис(ацетоацетил)ферроценом [63] и циклопентадиенилникелевый с ферроценоилтрифторацетоном (НФТА) [64]. Отношение металла—железо в этих соединениях изменяется в зависимости от степени окисления иона металла и количества β -дикетонных заместителей в ферроцене. В отличие от не содержащего фтора аналога, НФТА в реакциях с металлоцендихлоридами в мягких условиях замещает атом хлора и циклопентадиенильную группу с образованием бис- β -дикетонатов металлоценов [60, 64]:

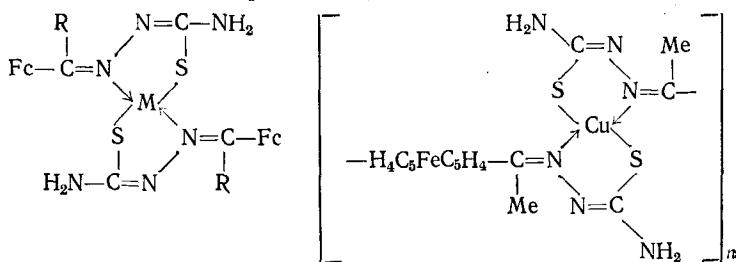


β -Дикетонаты металлоценов представляют собой ярко окрашенные кристаллические вещества, хорошо растворимые в органических растворителях, устойчивые на воздухе и имеющие относительно высокие температуры разложения.

Необычно ведут себя в реакциях с солями меди изомерные пиридиолилферроценоилметаны [65], которые, благодаря наличию пиридинового атома азота, образуют, в зависимости от соотношения реагентов и их концентрации, хелаты с соотношением $\text{Fe : Cu} = 1 : 0,6—1 : 3,5$. Выделено и охарактеризовано несколько соединений типа:



Возможно также получение хелатных соединений из тиосемикарбазонов ферроцена. Получены хелаты меди, никеля и кобальта на основе формил- [66–68] и ацетилферроцентиосемикарбазонов и 1,1'-диацетилферроцен-бис(тиосемикарбазонов) [69]:

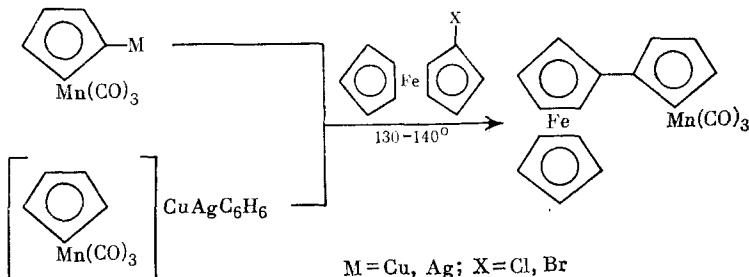


Смещение полосы поглощения ферроценового фрагмента в электронных спектрах этих соединений происходит вследствие значительного взаимного влияния ферроценильной системы и центрального атома металла в комплексе [67]. Измерение магнитных моментов показало, что комплекс кобальта является димером с Со—Со-связью. Отмечается, что координация подобных лигандов с атомами металла может происходить в тиольной и иминной формах [68, 70].

Описаны полимерные, неплавкие и нерастворимые в органических растворителях хелаты меди, марганца, кобальта и хрома на основе ферроценсодержащих β -кетоиминов [71–73], а также хелаты серебра и меди с салицилферроценами [5]. Определены константы нестойкости некоторых металлорганических соединений (МОС) этого типа [22].

4. Соединения типа Fc—MOS и Fc—R—MOS с σ -связанными фрагментами

Широкие возможности для синтеза ГМФ представляют разнообразные реакции сочетания Ср-кольца ферроцена с радикалами, содержащими переходный металл. Получен цимантренилферроцен — соединение, включающее в свой состав фрагменты двух наиболее изученных циклопентадиеновых комплексов — ферроцена и цимантрена [74–77]:

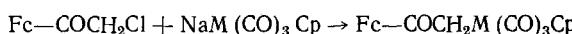


Цимантренильные заместители можно ввести и в оба кольца ферроцена.

Цимантренилферроцен может быть получен циролизом диферроценил- и дицимантренилртуты в присутствии порошка серебра [78]. Недавно было сообщено [79], что наиболее удобным способом является взаимодействие галогенидов меди (II) с литийметаллоценами. Эти способы применимы также для синтеза замещенных цимантренилферроценов. Выход ГМФ составляет 30–70%. Цимантренилферроцен — устойчивое кристаллическое вещество, легко растворимое в органических растворителях, вступающее в различные реакции.

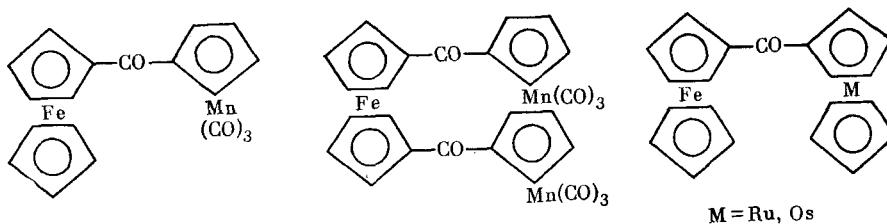
Подобным образом из литиевых, натриевых или других металлзамещенных одного металлорганического соединения и галогенпроизводных другого можно синтезировать различные ГМФ. Описан синтез этим путем производного трехвалентного золота — дигидролизотиоферроценолята, Fc—SAu—(*n*-Bu)₂, имеющего структуру тримера [47]. Взаимо-

действием цимантрениллития и дихлордиферроценилолова получено диферроценилдицимантренилолово. Реакция между ферроцениллитием и дихлордицимантренилоловом также приводит к этому соединению, но с меньшим выходом [80, 81]. В мягких условиях удалось получить ферроценоилметильные соединения молибдена [82] и вольфрама [82, 83] по схеме:



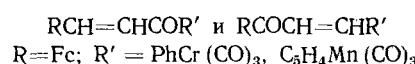
Вольфрамсодержащий кетон устойчив при хранении и в растворах, в отличие от молибденового, который разлагается даже в твердом состоянии за сутки на одну треть. Подобные ГМФ и $\text{Fc}-\text{CH}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$ получены из хлорметил- и хлоркарбонилферроцена [84, 85]. При нагревании карбонильные производные декарбонилируются с образованием $\text{Fc}-\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}$.

Удобным способом сочетания двух металлоганических фрагментов является алкилирование и ацилирование по Фриделю — Крафтсу [5, 7, 20, 86—89]. Получен и охарактеризован ряд ГМФ типа:



Карбонильные группы этих соединений легко восстанавливаются в CH_2 -группы с сохранением структуры ГМФ.

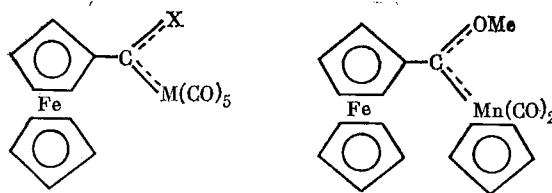
Альдегидные и кетонные производные ферроцена, бензолхромтрикарбонила и цимантрена, вступая в реакции конденсации, образуют почти с количественным выходом соответствующие ГМФ [90—92] двух типов:



Такая конденсация ферроценовых производных осуществлена и с цимантрениламином. В результате получены биядерные кетимины [22]. Продукты конденсации — кристаллические высокоплавкие вещества, растворимые в различных органических растворителях. Несколько менее устойчивы в растворах производные марганца.

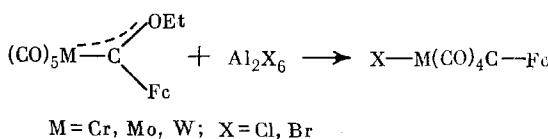
Для синтеза ГМФ можно использовать ферроцилацетилен. Подобно получению ацетиленидов меди взаимодействие CuI в водном аммиаке с ферроцилацетиленом в спирте [20] приводит к ферроцилацетилениду меди $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{CCu}$ с выходом 73—80%. Получены его дидетерированные [93], бромированные и иодированные [94] в кольцо производные. Такие ацетилениды могут быть с успехом применены для разнообразных синтезов [13, 20, 95], в том числе и в синтезе ГМФ. Обменной реакцией рутеноцилацетиленода меди с иодоферроценом в пиридине получен ферроцилрутеноцилацетилен [96]: $\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{RuC}_5\text{H}_5$. Это соединение сублимируется в вакууме (1 мм рт. ст.) при 180°C , и температура плавления после этого остается без изменения. Описаны реакции ферроцилацетиленена с *цикло*- $\text{PtCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ и $(\text{PPh}_3)_2\text{IrCl}(\text{CO})$, приводящие соответственно к *транс*- $\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{CFC})\cdot(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ [97] и шестикоординированному иридевому комплексу, разлагающемуся при перекристаллизации на исходные компоненты [98].

Осуществлена серия реакций присоединения к карбонильному лиганду металкарбонилов. Реакции последних с литийорганическими соединениями приводят к превращению карбонильного лиганда в карбеновый. При исследовании этих превращений в ряду ферроцена получен ряд биметаллических ферроцилкарбоновых комплексов [99—101]:

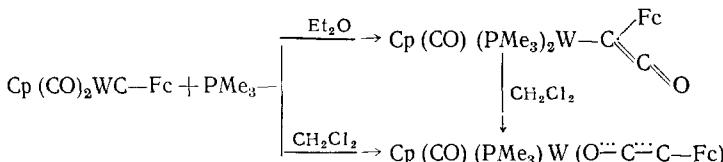


$X = \text{OMe, OEt, NH}_2, \text{NMe}_2, \text{NC}_4\text{H}_8, \text{ONMe}_4; M = \text{Cr, W}$

Эти соединения — кристаллические, стабильные на воздухе, за исключением комплекса марганца, растворимые в органических растворителях. Синтезировать аналогичные комплексы кобальта и ванадия не удалось. В последнее время получены комплексы хрома, молибдена и вольфрама на основе 1,1'-диметилферроцена [102]. Карбеновые комплексы являются исходными веществами для получения новых ГМФ. Они реагируют с бор- и алюминийгалогенидами с отщеплением электронодонорной группы, одного CO-лиганды, образуя карбиноевые комплексы [103, 104]:

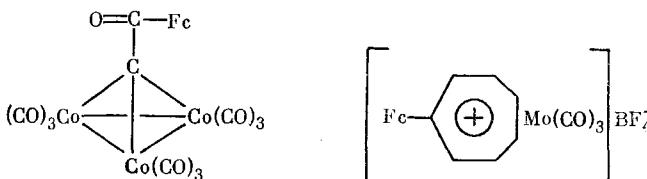


Обменной реакцией последних с LiI получены иодогомологи. Термическая устойчивость этих соединений понижается в рядах $\text{W} > \text{Cr} > \text{Mo}$ и $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$; химическая стабильность изменяется от стабильного при хранении на воздухе иод-вольфрамового производного до самовоспламеняющегося хлор-хромового соединения. На примере вольфрамового производного показано [105], что эти комплексы реагируют с циклопентадиенилнатрием с образованием хорошо растворимых в органических растворителях дикарбонил (π -циклопентадиенил) карбиноевых комплексов, которые, взаимодействуя с фосфинами, дают устойчивые в твердом состоянии металлизированные кетены [106]:



В CH_2Cl_2 эти кетены при 30 атм за 24 ч почти количественно присоединяют CO [107] с образованием $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{W} \cdots \text{C}(\text{Fc})=\text{C}=\text{O}$.

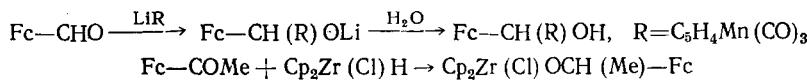
Осуществлено электрофильное замещение водорода в ферроцене новым ацилирующим агентом — гексафторофосфатом карбонатикобальтдекаарбонила [108] и комплексом $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_5]\text{BF}_4$ [7, 20], что привело к следующим ГМФ:



Получены и другие ферроценовые кластерные соединения — $\text{Fc} \cdots \text{CCo}_3(\text{CO})_9$ [20, 109] и $\text{Fc} \cdots \text{CH}_2\text{CO}_2\text{CCo}_3(\text{CO})_9$ [110].

Простой способ синтеза ГМФ состоит в присоединении металлорганических соединений к карбонильным производным ферроцена [21, 22,

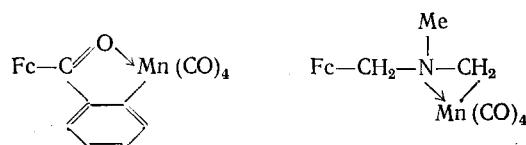
111, 112], например:



Эти соединения растворимы в углеводородах, но гидролизуются по связи металл — кислород с выделением ферроценсодержащих спиртов.

В литературе имеются сведения о полимерных ГМФ, полученных сополимеризацией винильных производных цимантрена и ферроцена [113], бензилакрилат (хромтрикарбонила) и 2-ферроценилэтилакрилата [114, 115]. Известны полимеры и других металлсодержащих мономеров [117—122].

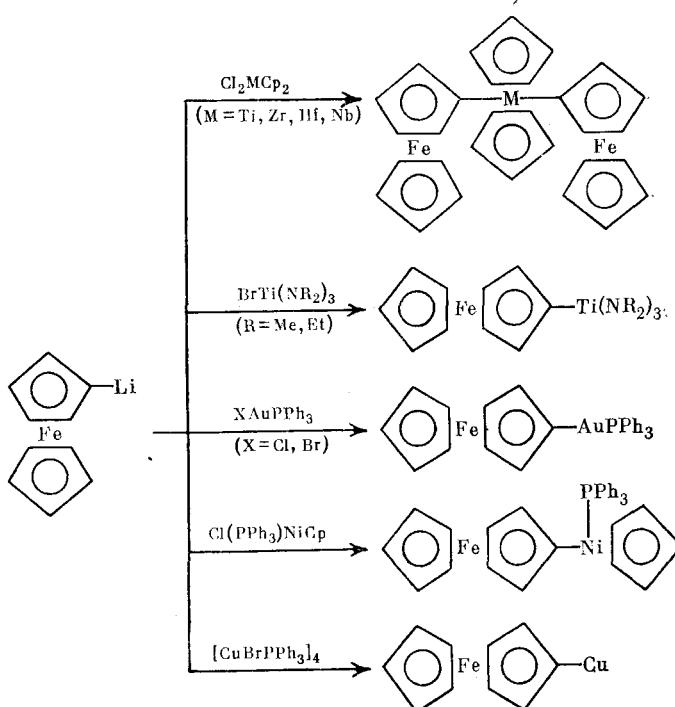
Следует отметить также возможность синтеза ГМФ путем циклометаллирования заместителей в производных ферроцена [127]. Этим способом можно получать различные биядерные гетерометаллические производные, однако в случае ферроцена эта реакция известна на единичных примерах. Это — металлирование метилпентакарбонилмanganцем бензоилферроцена и диметиламинометилферроцена по фенильному кольцу и метильной группе соответственно [128]:



Описаны пиразолины, содержащие ферроценильный и цимантренильный заместители [116, 129]. Катализитический термолиз таких пиразолинов в присутствии KOH и Pt на угле приводит к соответствующим циклопропановым ГМФ [116].

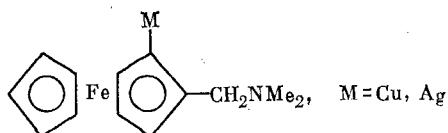
5. Соединения со связью цикlopентадиенил — металл

Чаще всего ГМФ этого типа получают обменной реакцией литийферроценов с галогенидами переходных металлов [130]—[137]:



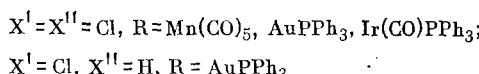
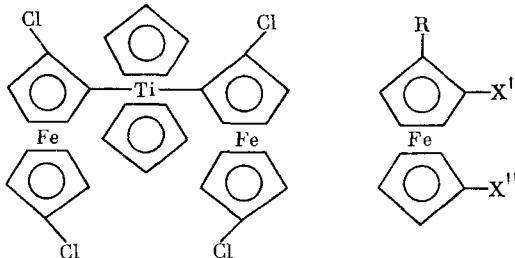
При взаимодействии с AuCl_3 реакция завершается образованием ГМФ с удовлетворительным выходом лишь при соотношении $\text{Li}:\text{Au}=2:1$ [133]. При этом получено соединение $\text{Fc}_2\text{AuClPPh}_3$.

Термическая устойчивость ГМФ этого типа изменяется в широких пределах — от неустойчивого в чистом виде соединения никеля [135, 136] до сублимирующихся в вакууме при высоких температурах Ср-производных металлов IV группы Периодической системы [130, 131]. Последние, однако, не стабильны на воздухе. Разлагается на воздухе и ферроценилмедь, устойчивая в инертной атмосфере до 120°C . Следует отметить, что наличие в Ср-кольце ферроцена атомов галогенов и диметиламинометильной группы стабилизирует связь углерод — металл, и также ГМФ являются значительно более устойчивыми. Так, ГМФ, полученные из 2-литий-1-(диметиламинометил)ферроцена и иодидов меди и серебра (выход более 60%), устойчивы на воздухе до 150 — 170°C [138, 139]:

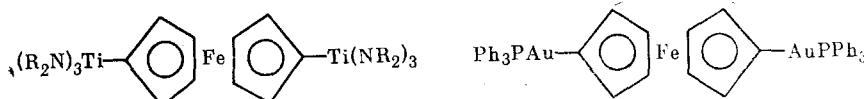


Несколько менее стабильны подобные метоксизамещенные ГМФ [140].

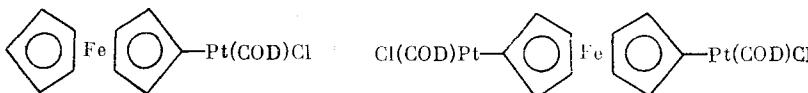
Производные меди и серебра без стабилизирующих заместителей долгое время были неизвестны и получены недавно [137, 141]. Производное серебра более устойчиво и сохраняется на воздухе в течение нескольких часов. Получена серия производных других металлов из содержащих стабилизирующие заместители литийферроценов [142, 143]:



Если в синтезе используют 1,1'-дилитийферроцен, то получают замещенные в обоих кольцах ГМФ [132, 142, 1144, 145], например:

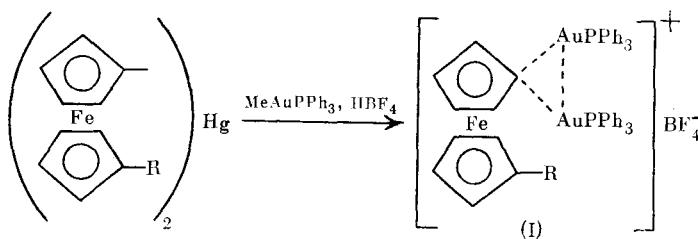
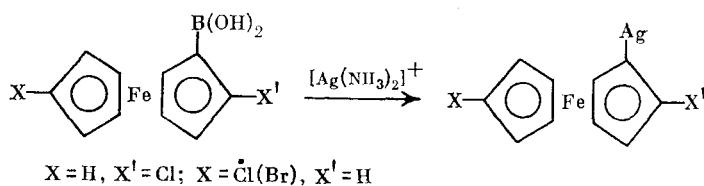


Такие же результаты получены при неполном ферроценилировании платиновой соли $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ (COD — циклоокта-1,5-диен) trimетилстанилферроценом и 1,1'-бис(trimетилстанил)ферроценом [146]:

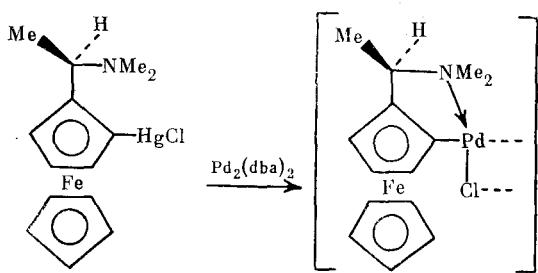


Реакция 1,1'-дилитийферроцена с хлоридом кобальта приводит к образованию полиферроциленов [147].

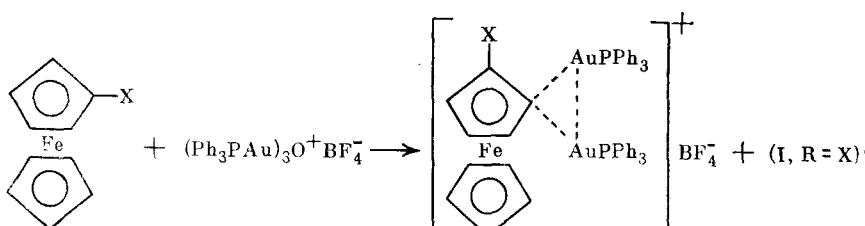
Кроме литий- и оловоорганических соединений для синтеза ГМФ этого типа используют ферроценовые производные бора [148—151] или ртути [152—156]:



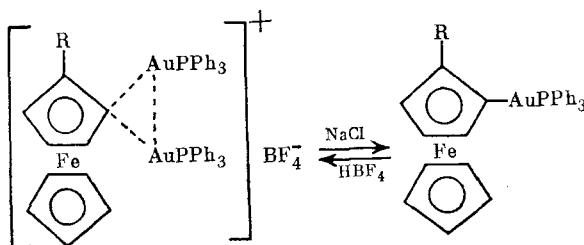
Эти реакции в случае ртутьорганических соединений протекают за несколько минут при комнатной температуре с выходами соединений (I) до 80—90 %. Описано также применение оптически чистого 2-хлормеркурпроизводного 1-диметиламиноэтилферроцена для синтеза оптически активного комплекса с атомом Pd в цикле (dba — дибензилиденацетон) [157—159]:



Известны и другие способы присоединения переходного металла непосредственно к циклопентадиенильному кольцу ферроцена. Авторами работ [160—163] впервые проведено металлирование ферроцена и его производных аурирующим агентом — солью золотосодержащего оксония. Ферроцен аурируется при 20 °C в присутствии HBF_4 , давая с выходом 60 % катионный дизолотосодержащий комплекс (I) ($\text{R} = \text{H}$). Производные ферроцена образуют смеси гомо- и гетероаннулярных изомеров:

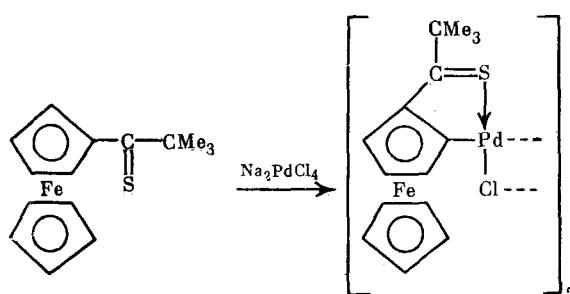


Во всех случаях, кроме $\text{X} = \text{Ph}$, преимущественно образуются гомоаннулярные 1,2-изомеры. Метокси- и нитроферроцен дают только 1,2-дизамещенные ферроцены. Катионные комплексы под действием нуклеофильных агентов (Cl^- , CN^- , PPh_3) количественно превращаются в монозолото-органические соединения, которые в свою очередь реакцией с тетрафторборной кислотой опять легко переводятся в ионный комплекс [164]:

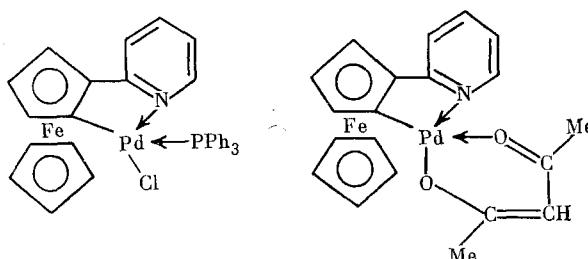


Справа налево эта реакция идет и под действием биядерных Au-органических комплексов $[R(AuPPh_3)_2]BF_4$ [165]. В связи с легкостью протекания подобных реакций считается, что наиболее удобно синтезировать золотосодержащие ГМФ вида $Fc-AuPPh_3$, из ртутьорганических соединений через катионные комплексы [155]. Интересно, что перманганатом *tris*-(трифенилфосфинзолото)оксония ацетилферроцен аурируется не в циклопентадиенильное кольцо, а в ацетильный радикал, образуя $Fc-COCH_2AuPPh_3$, хотя и с малым выходом (5%) [161, 162].

В 1974 г. опубликован первый номер внутримолекулярного ортопалладирования металлоценов [166]:



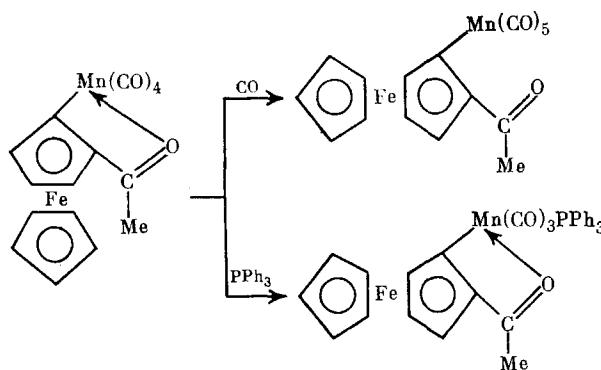
В дальнейшем эта реакция была осуществлена на примере других производных ферроцена — диметиламинометилферроцена [167], 2-пиридинилферроцена [168], N,N-диметилгидразон- [169] и ацетилгидразон-ацетилферроцена [170], *бис*(ацетилгидразон)-1,1'-диацетилферроцена [171]. В качестве палладирующих агентов используют также Li_2PdX_4 ($X=Cl, Br$). Реакцию проводят в присутствии ацетата натрия. Получающиеся с выходом >90% димерные комплексы реагируют с донорными молекулами или ацетилацетонатами металлов с образованием соответствующих мономерных ГМФ, например:



Если палладирование проводить в присутствии соли оптически активной кислоты либо использовать оптически активное производное ферроцена, то получаются оптически активные ГМФ. Осуществлено асимметрическое циклопалладирование диметиламинометилферроцена [172, 173] и оптически активных N,N-диметиламино-1*D*-метилферроцена [174] и 1-диметиламиноэтилферроцена [157, 158].

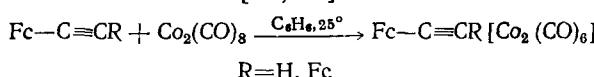
Описано также металлирование ацетил- и диметиламинометилферроценов пентакарбонилметилмарганцем и -рением [128, 175]. Во всех случаях образуются с выходом 32—50% гомоаннулярные орто-металлированные ферроцены, кроме реакции диметиламинометилферроцена с сое-

динением марганца, приведенной в предыдущем разделе. Марганцевое производное реагирует с CO с разрушением цикла, что свидетельствует о лабильности связи $Mn \leftarrow O$; однако реакция с трифенилфосфином идет энанте — с замещением одной карбонильной группы:

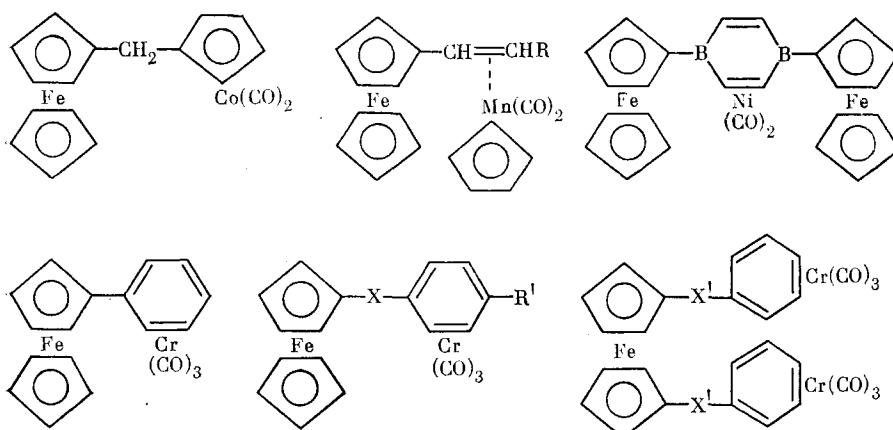


6. π -Комплексы непредельных ферроценовых соединений

Гетерометаллические производные ферроцена могут быть получены из карбонилов металлов, если использовать способность последних к замещению групп CO на π -донорные ферроценсодержащие лиганды. Описано несколько соединений этого типа. Ферроценилацетилены легко реагируют с карбонилом кобальта [26, 98]:



Подобным образом (иногда с УФ-облучением) получены следующие кобальт-, марганец-, никель- и хромсодержащие ГМФ [20, 85, 176—180]:

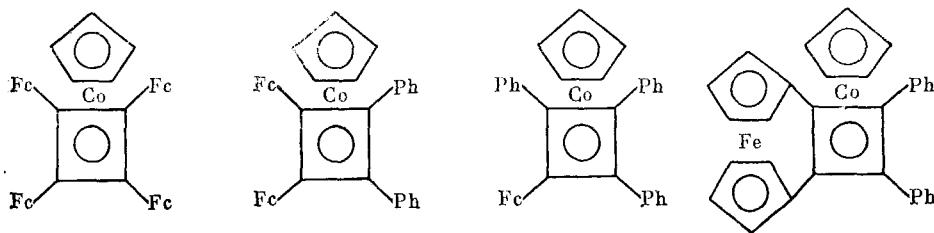


а) $R=H, Me$; б) $R'=H, X=CH_2, CO, CH_2CH_2, COCH_2, CH(OH)CH_2, CH=CH, CH(OH)$;
в) $R'=Me, X=CO, CH(OH)$; г) $X'=COCH_2, CH(OH)CH_2$

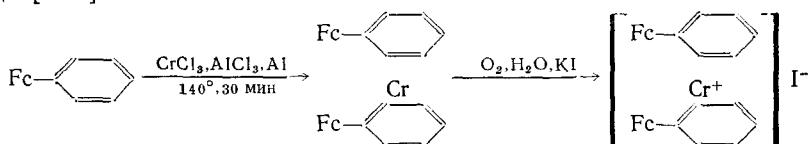
Кобальт- и марганецсодержащие ГМФ этого типа являются относительно легкоплавкими соединениями (либо жидкостями); Cr-содержащие и Ni-комплекс плавятся (иногда с разложением) в интервале 135—230° C.

Двумя группами исследователей [181, 182] изучено взаимодействие этинилферроценов $Fc-C\equiv CPh$, $Fe-C\equiv C-Fc$ и $Fe(C_5H_4C\equiv CPh)_2$ с циклопентадиенильными комплексами кобальта: $CpCo(CO)_2$, $CpCo \cdot (PPh_3)_2$ и $CpCo(RC\equiv CR)PPh_3$. Выделены смешанные циклобутадиеноевые комплексы с различным соотношением Ge : Co, растворимые в угле-

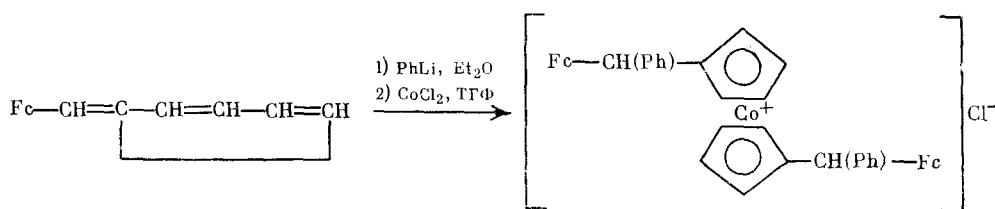
водородах:



К этому типу ГМФ следует отнести группу соединений, для синтеза которых используют арен- или Ср-содержащие металлоцены, чаще ферроцены, а другой металл вводят методами синтеза цинковых и ареновых соединений. Так, в условиях реакции Фишера синтезирован (с выходом 17%) 1,1'-диферроцинилдибензольхром, идентифицированный в виде иодида [123]:



Поскольку синтез осложнен побочными процессами, была предпринята попытка синтеза этого соединения и *n*-толилферроцинильного аналога при взаимодействии паров хрома с фенил- и *n*-толилферроценом в высоком вакууме (10^{-5} мм рт. ст., 77 К); выход составил $\sim 1\%$ в расчете на испаренный хром, попавший в зону реакции [124]. Подобное производное кобальтициния получено из α -ферроцинилфульвена [20]:

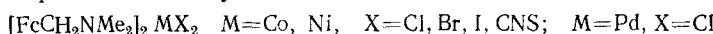


Аналогично получены марганцевое [125] и вольфрамовое [126] производные.

Реакцией конъюгированных диенов (бутадиен, изопрен, 2,3-диметилбутадиен) с ферроцинилпалладийхлоридом, полученным *in situ* из хлоромеркурферроцена и Li_2PdCl_4 , синтезированы димерные 1-ферроцинил- π -аллилпалладийхлоридные комплексы [183]. Получено также комплексное соединение винилферроцена и хлорида палладия (II) [33].

7. Комплексы переходных металлов с ферроценовыми лигандами, содержащими элементы V и VI групп в качестве донорных атомов

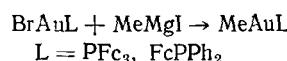
Комплексообразование производных ферроцена, содержащих донорные атомы азота, фосфора, мышьяка и др., с соединениями переходных металлов является удобным способом получения ГМФ. Так, при смешивании диметиламинометилферроцена с галогенидами и роданидами никеля и кобальта [184], а также с хлоридом палладия [185] образуются твердые окрашенные аддукты:



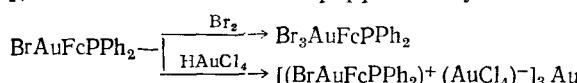
С галогенидами титана и циркония образуются комплексы состава 1 : 1 [186]. Гидрохлорид диметиламинометилферроцена реагирует с K_2MCl_4 и $\text{Na}_2\text{M}(\text{CN})_4$, давая соединения другой структуры [185]: $[\text{FcCH}_2\text{NH} \cdot \text{Me}_2]_2\text{MX}_4$, где $\text{M}=\text{Pt, Pd}$. Синтезированы и изучены комплексы нике-

ля, платины, палладия, рутения [187], родия [188] с 1,1'-бис(диметиларсино)ферроценом [187, 188] и 1,1'-бис(дифениларсино)ферроценом [187]; палладия с 2-ферроцилпиридином [168]; никеля [189]; кобальта [190], золота [191] и палладия [192] с ферроцинилфенилфосфинами; кобальта, никеля и меди с 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроценом [193]; родия с ферроцинилфосфинами [194], кобальта с 1-(диметиламино-метил)-2-пиридинилферроценом [26], а также титана и циркония с ферроцинилакетонитрилом [186]; серебра [39], титана и ванадия [39, 195] с 1,1'-диацетилферроценом; титана с ацетил-, 1,1'-диацетил-, циано- и 1,1'-дицианоферроценом [7, 22]; рутения с цианоферроценом и ферроцинилакрилонитрилом [196].

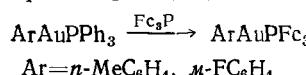
Галогенолотоферроцинилфосфиновые комплексы под действием Li и Mg-органических соединений превращаются в золотоорганические ГМФ [197]:



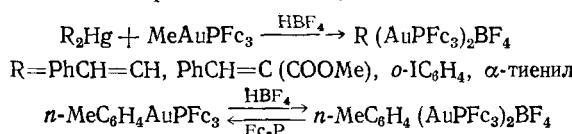
Окислители реагируют с этими комплексами в зависимости от природы реагента [191], окисляя золото либо ферроценовую систему:



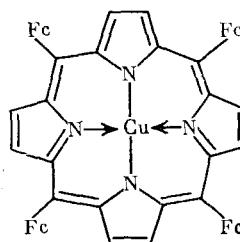
Триферроцинилфосфиновые комплексы арильных соединений золота получают вытеснением трифенилфосфина триферроцинилфосфином как более сильным донором электронов [197]:



Для этого типа ГМФ также известны дизолотосодержащие катионные комплексы [165, 197, 198], которые образуются, как и в случае аурированных в ферроценовое ядро соединений, по схемам:



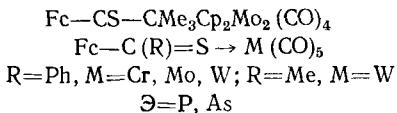
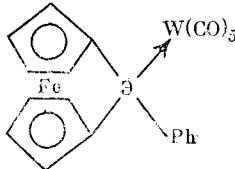
Получено также первое гетерометаллическое производное ферроцина порфиринового ряда из мезо-тетраферроцинилпорфирина и ацетата меди в диметилформамиде, выделяющееся после перекристаллизации из хлороформа в виде аддукта с диметилформамидом и CHCl_3 [199]:



При окислении этого соединения, по данным мессбауэровской спектроскопии, образуется несколько феррицианиевых центров.

Получен ряд ГМФ в результате реакций карбонилов металлов с ферроцинилфосфиновыми лигандами: $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$, $\text{L} = \text{PFc}_3, \text{PFc}_2\text{Ph, PFcPh}_2$; $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PFc}_3$, $\text{R} = \text{Et, C}_5\text{H}_{11, \text{MeCO, C}_4\text{H}_9\text{CO, C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}}$ и $(\text{CO})_5\text{ML}$, $\text{M} = \text{Cr, Mo, W, (CO)}_4\text{ML}_2$, $\text{M} = \text{Mo, W, Fc}_3\text{PMn}_2(\text{CO})_9$; $[(\text{FcPPH}_2)_2\text{Co}(\text{CO})_3]^+\text{BPh}_4^-$ [190, 200–203]; $\text{Fc}_3\text{PMn}(\text{CO})_4\text{Me}$ [128]. Подобные комплексы карбонилов Cr, Mo, W, V, Co и Ni с бифункциональными ферроценовыми N-, P-, As-содержащими лигандами описаны в работах [193, 194, 204, 205].

Известно, что координация с переходными металлами заметно стабилизирует малоустойчивые в обычных условиях лиганды. Поэтому для синтеза стабильных ГМФ этого типа можно использовать даже неустойчивые на воздухе ферроценовые соединения. Например, из легко полимеризующихся и окисляющихся в обычных условиях тиокетонов и нестабильных на воздухе ферроценофанов получены устойчивые на воздухе кристаллические комплексы [206—208]:



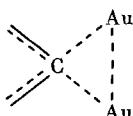
Показана также возможность синтеза ГМФ этого типа вытеснением аммиачных лигандов из соли Рейнеке ферроценаминовыми соединениями (L) [209]. При отношении компонентов 1 : 1 происходит вытеснение внешнесферного аммиака с образованием твердого кристаллического комплекса вида $\text{LH}[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2]$. При увеличении отношения ферроценамин : соль Рейнеке происходит вытеснение внутрисферного аммиака.

III. СТРУКТУРА И СВОИСТВА

1. Структура

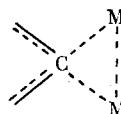
Структурный анализ кристаллических ГМФ проведен для некоторых соединений, что позволяет выявить характерные особенности их структуры. При образовании металлом σ -связи непосредственно с углеродным атомом циклопентадиенильного кольца ферроцена возможно перераспределение электронной плотности с участием, в частности, f -орбиталей металла, что вызывает изменения межатомных расстояний в Fc-фрагменте [138]. В случае же диферроценилтитаноцена Cp_2TiFc_2 наблюдалось укорочение σ -связи титана с атомом углерода Ср-кольца ферроцена и неизменность длин связей в сэндвичевых фрагментах [210]. Описана молекулярная структура $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{Ti}(\text{NEt}_2)_3$ [211].

Возможно и более сложное по характеру связывание атома металла с Ср-кольцом — с образованием структурного фрагмента



в котором два связанных между собой атома золота образуют трехцентровую двухэлектронную связь с одним из атомов углерода ферроцен-содержащего радикала [154, 164]. Наличие указанного фрагмента наиболее четко подтверждено данными рентгеноструктурного анализа соединения $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\pi\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ [212, 213].

Связь Au—Au (2,77 Å) в таких соединениях короче, чем в металлическом Au (2,88 Å). Плоскости циклопентадиенильных колец вследствие наличия связи Fe—Au (2,82 Å), не параллельны друг другу (диэдрический угол 16°), а мостиковое кольцо имеет конфигурацию конверта. Данные УФ- и ПМР-спектроскопии свидетельствуют о том, что мостиковая структура соединений сохраняется и в растворах [153, 214]. Родственное соединение 2-медь(диметиламинометил)ферроцен, как и его Ag-аналог, имеет кластерную структуру [215, 216]. В них также можно выделить фрагмент



однако искажение Fc-фрагмента меньше, что, вероятно, обусловлено меньшим взаимодействием между M и Fe. Для Ag-производного отмечается слабое взаимодействие между атомами серебра и азотом амино-группы.

Прямое связывание металла с углеродом циклопентадиенильного кольца ферроцена не всегда сопровождается взаимодействием M—Fe. Кроме природы атома M, решающим оказывается характер образуемых им связей с атомами ближайшего окружения. Например, в цикло-1-(1'-диметиламиноэтилферроцен)-2-(ацетилацетонато)палладии металл координирован по достаточно характерному для Pd плоскому квадрату с образованием ацетилацетонатного и PdC_3N металлоциклов. Ферроценовый фрагмент имеет промежуточную между скрещенной и заслоненной конфигурацию с обычными средними длинами связей [159].

При отсутствии прямой связи между M и Ср ферроцена взаимное влияние атомов M и Fe на структурные показатели их окружения также ослабевает. Однако оно еще достаточно выражено, например, у галогенотетракарбонилкарбиноевых комплексов переходных металлов, связанных с ферроценильным остатком по типу $M=C-Fc$ [104]. В этих соединениях, как и у близких к ним карбоновых производных [102], в Ср-кольцах ферроцена существенно уменьшается электронная плотность в результате более сильного, чем у обычных замещенных ферроценов, сопряжения, вызванного перекрыванием π -орбиталей замещенного кольца p_z -орбиталью ацетиленового углерода. Рассматриваемые ГМФ окисляются легче, чем ферроцен; на их окислительно-восстановительные свойства заметно влияет природа металла и, в меньшей степени, галогена.

Соединение иодокарбонила никеля с ферроцен-1,1'-бис(диметиларсина) [217] представляет интерес в связи с тем, что в нем Ср-кольца ферроцена входят в бидентатный лиганд. Атом никеля имеет тригонально-бирамидалльную координацию с экваториальным и аксиальным расположением As. Плоскости $FeAs_2$ и $NiAs_2$ образуют угол $46,6^\circ$, Ср-кольца по сравнению с заслоненной конформацией повернуты на $8,8^\circ$ и наклонены друг относительно друга на $\sim 3^\circ$. Расстояния Ni—As находятся в пределах обычных для комплексов никеля с производными мышьяка, однако экваториальная связь несколько длиннее аксиальной. Межатомные расстояния в ферроценовом фрагменте соответствуют обычным. Связь C—O короче, чем у карбонильных комплексов. В бидентатный лиганд может входить и одно Ср-кольцо ферроцена. Данными ЯМР- и ИК-спектроскопии установлено [204], что 1-(диметиламино)метил-2-(дифенилфосфино)ферроцен в реакциях с карбонилами металлов VI группы (Cr, Mo, W) выступает как бидентатный лиганд и дает комплекс типа $[CpFeC_5H_3(PPh_2)CH_2NMe_2]W(CO)_4$.

С помощью ферроценового фрагмента можно связать и полидентатные лиганды. При этом могут реализоваться напряженные структуры. Сравнение спектров ЭПР медных хелатов ацетилацетона, ферроценоил-ацетона и 1,1'-бис-ацетоацетилферроцена показывает, что лишь в последнем случае наблюдается отклонение симметрии окружения иона меди от ацетилацетонатной [50, 51]. При удалении Fc-ядра от атома M на два и более атома взаимного влияния металлов содержащих фрагментов на их структуру не наблюдается. В таких комплексах ферроцен часто имеет заслоненную конформацию [182, 218]; однако, как и в рассмотренных выше случаях, на конформацию может оказывать решающее влияние не электронное строение и геометрия молекулы, а влияние упаковки в кристалле. Оценка коэффициентов смешения в молекулярной орбитали неспаренного электрона показала, что для ацетилацетоната и ферроценоилацетоната эти коэффициенты при $d_{x^2-y^2}$ -орбиталях атомов меди совпадают с точностью до $\pm 0,04$. Это свидетельствует об одинаковом распре-

делении спиновой плотности на орбитали типа b_1 у обоих хелатов и отсутствии заметного влияния ферроценильного заместителя на эту орбиталь [51]. Ферроценильный остаток также не оказывает существенного влияния на атом металла в тетраферроценилпорфириновом комплексе; спектр ЭПР соответствует спектру других порфириновых комплексов меди [199]. Обычное строение хелатного узла найдено и у ферроценилацетонатов других металлов [51, 56]. Однако перераспределение электронной плотности может иметь место в орбиталах, не содержащих неспаренных электронов [219, 220].

В ионных соединениях наиболее существенным оказывается характер локализации заряда на ферроценовой части. Если последней отвечает катион типа феррициния, то связи Fe—Ср в нем ослабеваются (по сравнению с соответствующим ферроценовым соединением), и полосы поглощения в ИК-спектре, отвечающие этим связям, сдвигаются в длинноволновую область [27, 30]. Учет этого, а также смещения полосы $d-d$ -перехода в длинноволновую область оптического спектра позволил присвоить комплексам ферроцена с галогенидами металлов ионное строение [36, 37].

2. Растворимость

Количественных данных по растворимости ГМФ (за редким исключением [56]) в литературе нет. Обычно приводятся лишь качественные сведения, из которых следует, что многие ГМФ обладают заметной растворимостью в органических растворителях. С целью увеличения способности соединений на основе β -дикетонов растворяться в углеводородах в молекулы β -дикетонатов вводят остаток олеиновой кислоты [221]. Малая растворимость солей азотсодержащих хелатов [65, 69] и кислот [45, 46] ферроцена связана, по-видимому, с межмолекулярной ассоциацией в твердом состоянии за счет донорных атомов азота или же с полимерным строением соединений. По-видимому, из-за полимерного строения нерастворимы и ГМФ других типов [5, 47, 63].

3. Термическая устойчивость

Полимеризация в твердом состоянии заметно влияет на термическое поведение ГМФ. Например, полимерные хелаты тиосемикарбазонов и β -кетоиминов ферроцена [66—69, 71] не плавятся до 250—300°C и при дальнейшем нагревании разлагаются в твердой фазе. Необычно высокая устойчивость сереброферроценового соединения по сравнению с алкил- и арилсеребром также объясняется образованием межмолекулярных связей [151].

Исследование термического разложения ГМФ проводилось для немногих соединений. Термолиз солей феррициния исследовался на примере рэнеката и солей с изополиакислотами [28—30, 49]. Установлено, что характерной чертой процесса является образование ферроцена. Методами термогравиметрии и ДТА охарактеризована термостабильность солей ферроценмоносульфоновой кислоты [43]. Соединения неустойчивы на воздухе в безводном состоянии, причем медная соль разлагается еще до потери всей кристаллизационной воды.

Термическое разложение медного хелата ферроцилацетона изучалось методами дериватографии, масс-спектрометрии и газовой хроматографии [49, 51]. Установлено, что при 200—260° выделяются циклопентадиен, метан и водород вместе с кетонным производным ферроцена (идентифицированным по ИК-спектрам); в остатке содержатся металлическая медь и окислы железа (II), (III). В таком же температурном интервале (>200—250°) разлагаются и хелаты ферроценсодержащих β -кетоиминов [73], причем термостабильность их ниже, чем у исходных β -кетоиминов, что авторы связывают с присутствием в полихелатах неустойчивой феррициниевой формы.

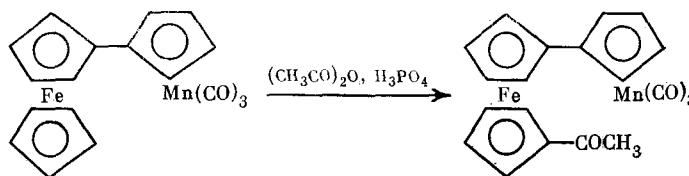
Имеются сведения по термической устойчивости и разложению других соединений, в частности, медной соли ферроценкарбоновой кислоты [22], аллилпалладийферроценолитрифторацетоната [59, 60], 2-медь-1-

(диметиламинометил)ферроцена [215], ряда сереброферроценовых соединений [148—150], диферроцинилдициклопентадиенилтитана, -циркония, -гафния [130] и -ниобия [131], а также ферроценфосфиновых катионных комплексов золота [197]. Большинство ГМФ теряют присущую ферроценам способность возгоняться при нагревании. Одним из немногих исключений из этого правила является ферроцинилрутеноцинилацетилен [96] и дициклопентадиенилферроцинилцирконий, -гафний и -титан [130] (измерена теплоемкость последнего и рассчитаны термодинамические функции [222]).

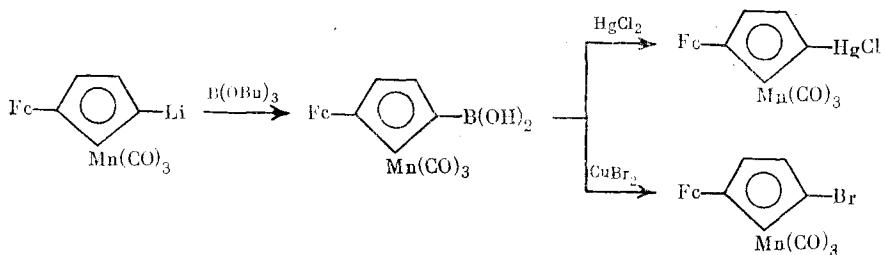
4. Химические свойства

Большинство ГМФ устойчивы к кислороду и влаге воздуха, исключая соединения, отмеченные в соответствующих местах статьи. Указывается также на нестабильность отдельных ГМФ в органических растворителях [33, 60, 64, 102, 105, 133, 161, 205].

Многие ГМФ проявляют важное химическое свойство ферроцена — окисление в катион [87—90, 178, 180, 223], что может служить одним из путей синтеза trimеталлических соединений [128, 129]. В ГМФ оба металлогорганических фрагмента проявляют химическую активность. Например, в цимантренилферроцене, в зависимости от типа применяемых реагентов, замещение водородного атома может происходить в Ср-кольце ферроцена либо цимантрена. Ацилирование уксусным ангидридом идет по схеме [76, 77]:

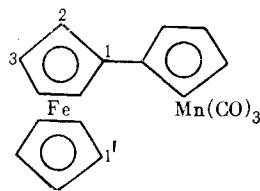


В противоположность этому, металлирование *n*-бутиллитием происходит в Ср-кольце цимантрена. Полученное литийорганическое производное является удобным реагентом для синтеза различных производных ферроцинилцимантрена, содержащих заместители в цимантренильном ядре:



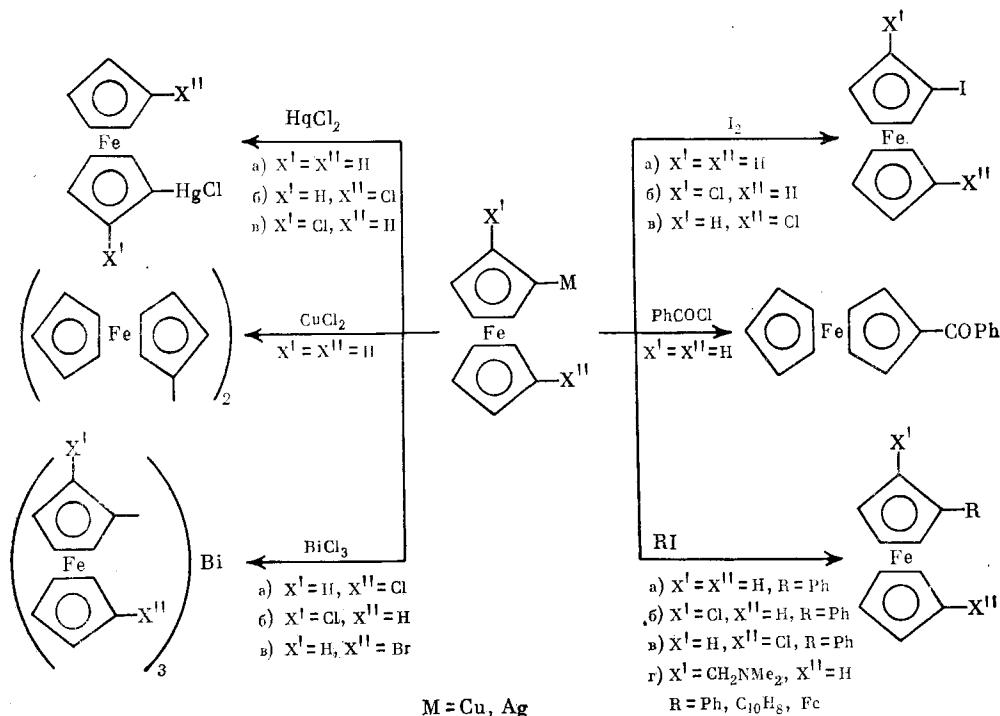
Бромпроизводное этого ГМФ, содержащее бром в Ср-кольце ферроцена, получают из 1,1'-дibромферроцена и цимантренилмеди или -серебра по реакциям, описанным выше (в гл. II). Действием солей двухвалентной меди (ацетата, фталимида) удается заменить бром на другие группы [75, 77]. Таким образом, свойства σ -связанных цимантренильного и ферроцинильного остатков в цимантренилферроцене отличаются от свойств цимантрена и ферроцена. Затрудненный обмен брома в 1-бром-1'-цимантренилферроцене на различные группы, легкость восстановления его до цимантренилферроцена, меньшая склонность последнего (по сравнению с ферроценом) к окислению в феррициний-катион, пониженная основность 1-амино-1'-цимантренилферроцена (по сравнению с ферроциниламином), а также протекающее с трудом окисление его в соответствующий азоферроцен связаны с электроноакцепторным влиянием цимантренильной группы. Это подтверждают величины формальных окислительно-восстановительных потенциалов [223, 224] и данные по изотопному обмену водорода цимантренилферроцена с кислотами [225], из которых следует, что цимантренильный заместитель уменьшает склонность к обмену водорода.

рость изотопного обмена Fc-ядра на целый порядок, а наиболее реакционноспособными положениями для электрофильного замещения являются положения 1' и 3:



При этом установлено, что положение 1' в 8 раз, положение 3 в 11 раз, а положение 2 в 20 раз менее активны, чем в ферроцене. Существенно, что цимантренильный фрагмент в условиях проведения изотопного обмена водорода не вступает в реакцию. Неожиданным оказался результат изучения изотопного обмена в бензолхромдикарбонилдиферроцилфосфине [226] — атомы водорода π -бензольного и Ср-кольца вступают в реакцию обмена почти с одинаковой скоростью, свидетельствуя о выравнивании электронной плотности в рассматриваемом комплексе. Атомы водорода Ср-кольца Ph_2PFc , координированного с атомом хрома, вступают в реакцию изотопного обмена почти на три порядка быстрее, чем водородные атомы некоординированного ферроцилфосфина.

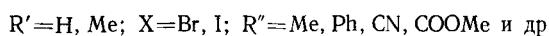
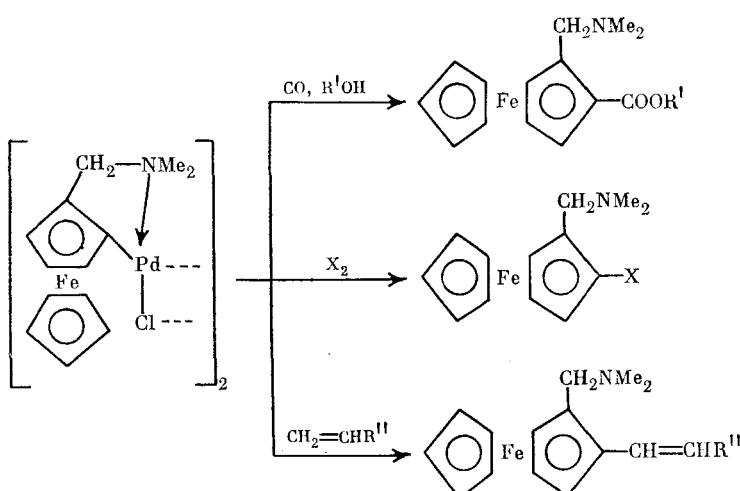
Многие ГМФ с σ -связью металла — углерод взаимодействуют с различными реагентами, что можно использовать для синтеза труднодоступных ферроценов, в том числе и ГМФ [137, 140, 143, 148—150, 216, 227—230]:



В мягких условиях и с высокими выходами проходят также реакции никельорганических σ -комплексов $\text{CpFeC}_5\text{H}_5(\text{Cl})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cp}$ с кислотами, хлорангидридом уксусной кислоты и суплемой [135, 136]. При этом связи никель — π -цикlopентадиенильное кольцо и никель — трифенилфосфин не затрагиваются. С образованием галогенферроценов и галогенидов трифенилфосфинолата реагируют и золотоорганические производные Fc—AuPPh₃ с галогенами [231, 232]. Однако провести реакции электрофильного замещения атома золота не удается [233]. Высокая ре-

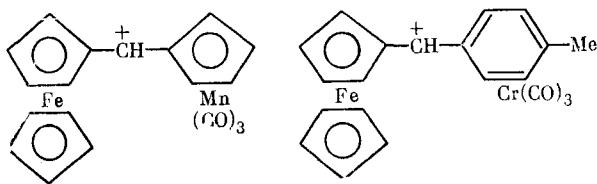
акционная способность связи золото — углерод использована для синтеза замещенных винилферроценов $\text{Fc}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})\text{R}$, где $\text{R}=\text{CN}$, AuPPh_3 [234]. Сероводород и кислоты $\text{HX}(\text{X}=\text{Cl}, \text{Br})$ легко разлагают многие подобные ГМФ [42, 130, 131, 141, 148—150]. Стабилизированные серебро- и медьферроцены при температуре выше 120°C вступают в реакции конденсации с цимантренилмедью и хлорферроценилсеребром с образованием биядерных металлоценов [216].

На примере различных аминоферроценов с атомом Pd в цикле показаны богатые синтетические возможности этого типа ГМФ. Условия реакций сильно зависят от природы реагента; продуктом синтеза являются 1,2-замещенные ферроцены [168, 235, 236]:



Такие реакции осуществлены и для подобных энантиомерных ГМФ [172, 235, 237—239]. Последние являются планарно-хиральными соединениями, и замещение металла на какую-либо группу происходит с сохранением не только стереохимической конфигурации, но и энантиомерной чистоты. Наличие в этих ГМФ диметиламиногруппы, которая в виде четвертичного аммониевого основания склонна к нуклеофильному замещению, позволяет широко варьировать природу заместителей и получать разнообразные 1,2-дизамещенные ферроцены.

Значительное влияние металлорганического фрагмента, связанного с ферроценовым, на свойства последнего иллюстрирует также отношение α -металлизированных кетонов $\text{Fc}-\text{COCH}_2\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}$, $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$, к нуклеофильным реагентам [83, 240]. В отличие от ацетилферроцена, такие ГМФ не образуют производных по кетонной группе. Это связано с низкой электрофильной активностью С-атома кетонной группы, обусловленной сильными донорными свойствами циклопентадиенилметаллкарбонильных фрагментов, а также с разрывом σ -связи металл — углерод при реакции с нуклеофилами. Борфторид триэтилоксония превращает эти кетоны в соответствующие соли вида $[\text{Fc}-\text{C}(\text{OEt})\text{CH}_2\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}]\text{BF}_4^-$, которые являются удобными реагентами для синтеза производных α -металлизированных кетонов. α, β -Ненасыщенные кетоны, например ферроценальцацетилциамтрен, взаимодействуют с магнийиодидом по типу 1,2-присоединения, давая соответствующие кетон и третичный спирт [92]. Последний под действием HBF_4 в уксусном ангидриде превращается в соль аллильного катиона, которая алкилирует диметиланилин в *пара*-положение с почти количественным выходом производного: $\text{Fc}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$. Вторичные и третичные карбиноны этого типа легко ионизируются при действии кислот с образованием интенсивно окрашенных ионов карбения [179, 241, 242]:

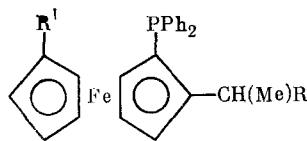


Такие катионы весьма устойчивы за счет делокализации положительно-го заряда по обоим металлоценильным остаткам.

И наконец, следует отметить высокую реакционную способность карбеновых комплексов $(CO)_5CrC(Fc)X$, где $X=OMe, NC_4H_8$ [218, 243], и получаемого *in situ* ферроценилпалладийхлорида [244, 245], приводящих в реакциях с непредельными соединениями к различным линейным и циклическим производным ферроцена. Реакции с участием других типов ГМФ изучены мало. В отличие от хлоридов палладия, трихлорпалладат феррициния реагирует с хлористым аллилом, давая комплекс состава $(C_3H_5)_2Pd_3Cl_4$ [246]. Описаны [188] реакции присоединения нейтральных молекул $(CO, SO_2, MeCNS)$ к комплексам родия с 1,1'-бис(диметиларсено)ферроценом (AF) вида $[Rh(AF)_2]PF_6$ с образованием комплексов $[Rh(L)(AF)]PF_6$, которые в свою очередь присоединяют различные молекулы $X(X=H_2, O_2, Br_2, I_2, HCl, HBr, HI, MeI, MeSO_2Cl, F_3CC\equiv CCF_3, MeSSMe)$, образуя соединения $[RhX(AF)]PF_6$. Реакцией с серой получают $[Rh(S_2)(AF)_2]PF_6$, а реакция $[Rh(O_2)(AF)_2]PF_6$ с SO_2 дает $[Rh(SO_4)(AF)_2]PF_6$.

IV. ПРИМЕНЕНИЕ ГМФ

Ферроценилкарбеновые комплексы хрома, в отличие от ферроцена и бензолхромтрикарбонила, являются катализаторами гидрирования нитрилов и амидов в амины [100]. Гидрирования олефинов в этих условиях не происходит. Гидрирование различных непредельных соединений в присутствии хиральных родиевых ферроценилфосфиновых комплексов используют для получения оптически активных соединений [247—251]. В качестве хирального лиганда комплекса применяют, как правило, производные такого типа:



Гидрирование α -ацетамидаокриловых кислот проходит с выходом 86—94% [194, 248, 252]. Процесс идет в различных растворителях с высокой стереселективностью (оптический выход 89—93%). Ацетофенон быстро и количественно гидрируется в *(R)*-1-фенилэтанол с оптической чистотой 40% [253], что значительно выше, чем на других известных родиевых катализаторах этого процесса. Гидрированием аминометиларилкетонов получают биологически активные 2-амино-1-арилэтанолы со 100%-ной конверсией и энантиоселективностью до 95% [249]. Не содержащие ферроценовых заместителей фосфиновые комплексы родия показывают меньшую активность (конверсия 80%) и низкий оптический выход (12%).

Дихлор[1,1'-бис(диметилфосфинов)ферроцен]никель(II) катализирует реакцию гидросилирования олефинов и ацетиленов [254, 255]; при этом в некоторых случаях происходит замещение водорода на хлор. Катализатором гидросилирования является также платиновый комплекс такого типа. Асимметрическое гидросилирование олефинов катализируют хиральные ферроценилфосфинпалладиевые комплексы [256], что используют для синтеза оптически активных спиртов и бромалкилов. Серия хиральных ферроценфосфиновых комплексов родия с успехом использована для асимметрического гидросилирования кетонов [257]. Эти ГМФ дают продукты гидросилирования с более высоким оптическим

ским выходом, чем не содержащие ферроцена фосфиновые комплексы родия. Ферроцилфосфинродиевые комплексы также являются хорошими катализаторами гидроформилирования ненасыщенных соединений [258, 259]. Например, гидроформилирование 1-гексена в *н*-гексаналь происходит со 100%-ной конверсией и 93,2%-ной селективностью.

Комплекс $(Ph_2PC_5H_4)_2FePdCl_2$ является наиболее активным из Ni- и Pd-комплексов с фосфинами в реакциях *втор*-алкильных реагентов Гриньера с органическими галогенидами [260] и аллиловыми спиртами [261]. В результате с высоким выходом (до 97%) получают соответствующие вторичные производные. Реакции не осложняются изомеризацией вторичных алкильных групп в первичные, характерной для других палладий- и никельфосфиновых комплексов. В случае применения в этой реакции хиральных аминоалкилферроцилфосфиновых комплексов никеля с высокой стереоселективностью образуются соответствующие оптически активные соединения [262]. Этот путь с успехом применен для асимметрического синтеза терпенов [263]. Недавно показано также, что $(Ph_2PC_5H_4)_2FeNiCl_2$ является эффективным катализатором реакции *трет*-алкильных реагентов Гриньера с бромстиролом [264], в результате которой селективно образуется $PhCH=CHCMe_3$. Известно применение соединений никеля и кобальта с полифункциональными аминофосфинферроценовыми лигандами в качестве катализаторов изомеризации алкильных групп [265] и прохиральных аллиламинов [266]. В работах [267, 268] описывается инициирующее действие хелатов ферроценоилацетона в реакциях полимеризации стирола и метилметакрилата. Имеются сведения о катализитическом действии ГМФ в процессах термолиза $KClO_4$ [269] и как регуляторов горения ракетных топлив [270]. Отмечается преимущества применения солей ферроценсульфоновой кислоты в ракетных топливах по сравнению с ферроценом [270]. Предложено использовать комплексы хрома на основе ферроценоилацетона как антистатические присадки к нефтепродуктам [4, 48, 221]. Отмечается также применение смеси $Fe-C_6H_5Li + Cp_2TiCl_2$ для фиксации азота [271], комплекса $TiCl_4$ с ферроценом в фотополимеризации эпихлоргидрина [272] и соли $FeCp_2[Ni(S_2C_4F_9)_2]$ в дактилоскопии [20]. Эффективность использования ГМФ для синтеза различных производных ферроцена охарактеризована в предыдущих разделах.

Возможность окисления ферроцена в катионную форму и осуществления для него классических реакций органической химии, относительная доступность производных ферроцена позволили успешно развить синтетические исследования по созданию различных гетерометаллических производных ферроцена. Получено множество соединений этого типа, содержащих практически все переходные металлы. Приведенные в обзоре данные указывают основные пути направленного синтеза ГМФ с определенными структурой и свойствами. Задача направленного синтеза облегчается при использовании предложенной в настоящей работе классификации ГМФ, в основу которой положены особенности химической связи гетерометалла или его производного с ферроценовым фрагментом, поскольку последние определяют специфику реакций синтеза ГМФ различных классов. Благодаря этому появляются определенные возможности при планировании синтеза новых ГМФ.

Успешное развитие синтетических исследований создало базу для практического применения ГМФ, однако пока такое применение нашли немногие из них. Это обусловлено, по-видимому, тем, что большинство соединений получено в последние годы и свойства их недостаточно изучены. Имеющиеся сведения по изучению ГМФ позволяют ожидать от них проявления специфических свойств, особенно в области катализа, в различных химических реакциях, в частности, в синтезе труднодоступных ферроценовых производных и оптически активных соединений. Однако в настоящее время еще далеко не всегда ясно, какие особенности ГМФ определяют проявление тех или иных полезных для практики свойств этих соединений.

За время подготовки обзора к печати появились новые работы по синтезу, свойствам [273—287] и применению [288—293] ГМФ.

ЛИТЕРАТУРА

- Несмейнов А. Н., Кочеткова Н. С. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1513.
- Кочеткова Н. С., Крынкина Ю. К. Там же, 1978, т. 47, с. 934.
- Решетова М. Д. Применение ферроцена в промышленности. М.: Изд. НИИТЭХИМ, 1975.
- Решетова М. Д. Применение ферроцена. М.: Изд. НИИТЭХИМ, 1976.
- Organometallic Compounds, v. 1. Ed. Dub M. Berlin: Springer, 1966.
- Organometallic Compounds, v. 1. First Supplement. Ed. Dub M. Berlin: Springer, 1975.
- Perevalova E. G., Nikitina T. V. In: Organometallic Reactions, v. 4. Ed. Becker E. I., Tsutsui M. New York: Wiley-Interscience, 1972, p. 163.
- Методы элементоорганической химии. Подгруппы меди, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца. Лантаноиды и актиноиды, кн. 1. Ред. Несмейнов А. Н. М.: Наука, 1974.
- Там же, кн. 2. М.: Наука, 1974.
- Bruce M. I. Organometal. Chem. Rev., 1972, v. B10, p. 75.
- Rockett B. W., Marr G. J. Organometal. Chem., 1972, v. 45, p. 389.
- Marr G., Rockett B. W. Ibid., 1973, v. 58, p. 323.
- Rockett B. W., Marr G. Ibid., 1974, v. 79, p. 223.
- Marr G., Rockett B. W. Ibid., 1976, v. 106, p. 259.
- Rockett B. W., Marr G. Ibid., 1976, v. 123, p. 205.
- Marr G., Rockett B. W. Ibid., 1978, v. 148, p. 273.
- Rockett B. W., Marr G. Ibid., 1979, v. 167, p. 53.
- Marr G., Rockett B. W. Ibid., 1980, v. 189, p. 163.
- Rockett B. W., Marr G. Ibid., 1981, v. 211, p. 215.
- Gnellen's Handbuch der anorganische Chemie, B. 14. Eisen-Organische Verbindungen, Teil A, Ferrocen 1. Berlin: Springer, 1974.
- Ibid., B. 49, Teil A, Ferrocen 2. Berlin: Springer, 1977.
- Ibid., B. 50, Teil A, Ferrocen 3. Berlin: Springer, 1978.
- Ibid., B. 41, Teil A, Ferrocen 4. Berlin: Springer, 1977.
- Ibid., Teil A, Ferrocen 4. Berlin: Springer, 1980.
- Ibid., Teil A, Ferrocen 7. Berlin: Springer, 1980.
- Cullen W. R., Woollins J. D. Coordination Chem. Rev., 1981, v. 39, № 1—2, p. 1.
- Pavlik I., Klikorka J. Coll. Czech. Chem. Commun., 1965, v. 30, p. 664.
- Адамович Т. П., Гапоник П. Н., Лесникович А. И., Гуслев В. Г., Литвиненко И. Г., Свиридов В. В. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 826.
- Гапоник П. Н., Лесникович А. И., Орлик Ю. Г., Свиридов В. В. Всесоюзн. совещ. «Металлорганические соединения для получения металлических и окисных покрытий». Тезисы докл. Горький, 1974, с. 40.
- Гапоник П. Н., Лесникович А. И., Орлик Ю. Г. Ж. неорг. химии, 1977, т. 22, с. 376.
- Epton R., Hobson M. E., Marr G. J. Organometal. Chem., 1978, v. 149, p. 231.
- Несмейнов А. Н. Химия ферроцена. М.: Наука, 1969, с. 80.
- Несмейнов А. Н., Грандберг К. И., Баукова Т. В., Косина А. Н., Перевалова Э. Г. Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, с. 1829.
- Наметкин Н. С., Губин С. П., Добров И. К., Тюрин В. Д., Нефедьев А. В., Стукан Р. А. Там же, 1974, с. 1439.
- Mingos D., Michael P., Webber C. T. Nouv. j. chim., 1980, v. 4, p. 77.
- Савицкий А. В., Кузнецов Л. М. Ж. неорг. химии, 1970, т. 15, с. 3011.
- Nicholls D., Seddon K. R. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, p. 2747.
- Цветков В. Г., Дягилева Л. М., Сафонова М. К., Александров Ю. А. Координац. химия, 1979, т. 5, с. 772.
- Дягилева Л. М., Александров Ю. А. Химия элементоорган. соед. (Горький), 1980, № 8, с. 27.
- Bereman R. D., Nalewajek D. P. J. Inorg. Nucl. Chem., 1981, v. 43, p. 519.
- Vigato P. A., Casellato U., Clemete D. A., Bandoli G., Vidali M. Ibid., 1973, v. 35, p. 4131.
- Kato S., Wakamatsu M., Mizuta M. J. Organometal. Chem., 1974, v. 78, p. 405.
- Fouchardiere A.-M. Ann. Chim., 1968, v. 3, p. 513.
- Nakamoto M., Shimizu K., Tanaka T. Inorg. Chim. Acta, 1981, v. 53, p. 51.
- Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Тимофеева Л. М. Ж. общ. химии, 1969, т. 39, с. 2534.
- Ostaszynski A., Plenkiewicz H., Hetnarski B., Urbanski T. Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. sci. chim., 1971, v. 19, № 3, p. 181.
- Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Грандберг К. И., Несмейнов А. Н. Докл. АН СССР, 1972, т. 203, с. 1320.
- Пашкин Я. М., Вишнякова Т. П., Власова И. Д., Мачус Ф. Ф. Ж. общ. химии, 1969, т. 39, с. 2379.
- Гапоник П. Н., Гуслев В. Г., Иващевич О. А., Колбаско И. И., Лесникович А. И., Орлик Ю. Г., Свиридов В. В. В сб.: Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле. Ред. Свиридов В. В. Минск: Изд. БГУ, 1975, с. 326.
- Гапоник П. Н., Лесникович А. И., Орлик Ю. Г. XII Всесоюзн. Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. Тезисы докл. Новосибирск, 1975, с. 502.
- Орлик Ю. Г., Гапоник П. Н., Лесникович А. И., Врублевский А. И. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 1601.

52. Шевчик А. М., Лосев Ю. П., Паушкин Я. М. В сб.: Строение, свойства и применение β -дикетонатов металлов. Ред. Спицын В. И. М.: Наука, 1978, с. 136.

53. Суторова О. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: Горьк. гос. ун-т им. Н. И. Лобачевского, 1969.

54. Imai H., Shiraiwa T. Technol. Repts Kansai Univ., 1981, № 22, p. 107.

55. Gurtler O., Henning H. J. Electroanal. Chem., 1971, v. 30, p. 253.

56. Imai H., Ota T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47, p. 2497.

57. Lu J.-C., Zhang Y.-C., Bian J.-H. Hua Hsueh Tung Pao, 1981, № 2, p. 88; С. А., 1981, v. 95, 24007.

58. Dietze F., Butter E., Uhlmann E. Z. anorg. allgem. Chem., 1973, B. 400, S. 51.

59. Казаринов Г. Б., Вылегжанина О. Н., Домрачев Г. А., Разуваев Г. А. В сб.: Методы получения и анализа веществ особой чистоты. Ред. Девятых Г. Г., Коренман И. М. М.: Наука, 1970, с. 123.

60. Razueva G. A., Domrachev G. A., Suvorova O. N., Abakumova L. G. J. Organometal. Chem., 1971, v. 32, p. 113.

61. Hauser C., Cain C. J. Org. Chem., 1958, v. 23, p. 1142.

62. Cassellato U., Vidal M., Vifato P. A., Bandoli G., Clemente D. A. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1973, v. 9, p. 299.

63. Грин М. Металлорганические соединения переходных элементов. М.: Мир, 1972, с. 203.

64. Суторова О. Н., Парутин В. В., Домрачев Г. А. В сб.: Строение, свойства и применение β -дикетонатов металлов. Ред. Спицын В. И. М.: Наука, 1978, с. 132.

65. Wolf L., Hennig H. Z. anorg. allgem. Chem., 1965, B. 341, S. 1.

66. Wiles D. M., Suprunchuk T. Canad. J. Chem., 1968, v. 46, p. 1865.

67. Fleischmann W. D. Dissertation, Dokt. Naturwiss. München, 1972; 1974, 2B187.

68. Fleischmann W. D., Fritz H. P. Z. Naturforsch, 1973, B. 28B, S. 383.

69. Omoto Y., Kobayashi R., Sugiyama N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 2896.

70. Budhkar A. P., Kanteek U. N., Sen D. N. Indian J. Chem., 1978, v. 16A, p. 626.

71. Еремина И. А. В сб.: Нефть и газ и их продукты. Ред. Виноградов В. Н. М.: МИНХГП им. И. М. Губкина, 1971, с. 144.

72. Еремина И. А., Завелова А. А. Там же, с. 143.

73. Еремина И. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МИНХГП им. И. М. Губкина, 1973.

74. Несмиянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н., Клименко Л. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 735.

75. Несмиянов А. Н., Седова Н. Н., Сазонова В. А., Бородина Л. С. Докл. АН СССР, 1972, т. 207, с. 617.

76. Несмиянов А. Н., Седова Н. Н., Сазонова В. А., Лещева И. Ф., Рогожин И. С. Там же, 1974, т. 218, с. 356.

77. Седова Н. Н. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1973.

78. Kovar R. F., Rausch M. D. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 1918.

79. Несмиянов А. Н., Седова Н. Н., Мусеев С. К., Сазонова В. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, с. 1171.

80. Несмиянов А. Н., Толстая Т. П., Корольков В. В., Яркевич А. Н. Докл. АН СССР, 1975, т. 221, с. 1337.

81. Королько В. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1975.

82. Несмиянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И., Еремин С. А. Докл. АН СССР, 1978, т. 243, с. 1208.

83. Еремин С. А. Деп. в ВИНИТИ № 3782-79 (1979); РЖХим., 1980, 21Ж345.

84. Pannell K. H., Cassias J. B., Crawford G. M. Flores A. Inorg. Chem., 1976, v. 15, p. 2671.

85. Несмиянов А. Н., Макарова Л. Г., Виноградова В. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, с. 2796.

86. Пат. США 3138625 (1964); С. А., 1964, v. 61, 9530.

87. Gubin S. P., Smirnova S. A., Denisovich L. I., Lubovich A. A. J. Organometal. Chem., 1971, v. 30, p. 243.

88. Gubin S. P., Lubovich A. A. Ibid., 1970, v. 22, p. 183.

89. Смирнова С. А., Губин С. П., Любович А. А., Денисович Л. И. Докл. АН СССР, 1971, т. 200, с. 605.

90. Meyer A., Dabard R. Compt. rend., 1967, v. 264C, p. 1775.

91. Несмиянов А. Н., Сазонова В. А., Постнов В. Н., Баран А. М. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 902.

92. Несмиянов А. Н., Постнов В. Н., Сазонова В. А., Галахова Т. Н., Кузнецова А. А. Там же, 1978, с. 2172.

93. Rausch M. D., Siegel A. J. Organometal. Chem., 1969, v. 17, p. 117.

94. Rosenblum M., Brawn N. M., Ciappanelli D., Tancrede J. Ibid., 1970, v. 24, p. 469.

95. Сладков А. М., Гольдинг И. Р. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 1625.

96. Rausch M. D., Siegel A. J. Org. Chem., 1969, v. 34, p. 1974.

97. Chisholm M. H., Potkul R. K. Synth. Reast. Inorg. Met.-Org. Chem., 1978, v. 8, p. 65.

98. Pittman C. U., Smith L. R. J. Organometal. Chem., 1975, v. 90, p. 203.

99. Moser G. A., Fischer E. O., Rausch M. D. Ibid., 1971, v. 27, p. 379.

100. Connor J. A., Lloyd J. P. J. Chem. Soc., Aldton Trans., 1972, p. 1470.

101. Rausch M. D., Moser G. A., Meade C. F. J. Organometal. Chem., 1973, v. 51, p. 1.

102. Fischer E. O., Gammel F. J., Besenhard J. O., Frank A., Neugebauer D. Ibid., 1980, v. 191, p. 261.

103. Fischer E. O., Schluge M., Besenhard J. O. Angew. Chem., 1976, B. 88, S. 719.

104. Fischer E. O., Schluge M., Besenhard J. O., Firedrich P., Huttner G., Kreissl F. R. *Chem. Ber.*, 1978, B. 111, S. 3530.

105. Fischer E. O., Lindner T. L., Huttner G., Firedrich P., Kreissl F. R., Besenhard J. O. *Ibid.*, 1977, B. 100, S. 3397.

106. Kreissl F. R., Eberl K., Uedelhoven W. *Ibid.*, 1977, B. 100, S. 3782.

107. Uedelhoven W., Eberl K., Kreissl F. R. *Ibid.*, 1979, B. 112, S. 3376.

108. Hallgren J. E., Eschbach C. S., Seyferth D. J. *Am. Chem. Soc.*, 1972, v. 94, p. 2547.

109. Seyferth D., Hallegren J. E., Spohn R. I., Williams G. H., Nestle M. O., Hung P. L. K. *J. Organometal. Chem.*, 1974, v. 65, p. 99.

110. Seyferth D., Nivert C. L. *Ibid.*, 1976, v. 113, p. C65.

111. Etievant P., Gautheron B., Tainturier G. *Bull. Soc. chim. France*, pt. 2, 1978, p. 292.

112. Etievant P., Tainturier G., Gautheron B. *Compt. rend.*, 1976, v. 283C, p. 233.

113. Pittman C. U., Rounseell T. D. *Macromolecules*, 1976, v. 9, p. 936.

114. Pittman C. U., Voges R. L., Elder J. *Ibid.*, 1971, v. 4, p. 302.

115. Pittman C. U. In: *Organometallic Reactions and Syntheses*, v. 6. Ed. Becker E. I., Tsutsui M. New York — London: Plenum Press, 1977, p. 1.

116. Несмиянов А. Н., Сазонова В. А., Постнов В. Н., Баран А. М., Ангелюк Я. А., Сурков Б. А. *Докл. АН СССР*, 1978, т. 241, с. 1099.

117. Carragher C. E., Reimer J. T. *Polymer*, 1972, v. 13, № 4, p. 153.

118. Carragher C. E., Reimer J. T. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1972, v. 10, p. 3367.

119. Carragher C. E., Burrish G. F. *J. Macromol. Sci.*, 1976, v. 10A, p. 1457.

120. Carragher C. E., Christensen M. J. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1976, v. 17, p. 530.

121. Carragher C. E., Shristensen M. J., Schroeder J. A. *J. Macromol. Sci.*, 1977, v. 11A, p. 2021.

122. Carragher C. E., Christensen M. J. *Angew. macromol. Chem.*, 1978, B. 69, S. 61.

123. Несмиянов А. Н., Зайцева Н. Н., Юрьева Л. П., Стukan Р. А., Прусаков В. Е. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1978, с. 1420.

124. Шевелев Ю. А., Додонов М. В., Юрьева Л. П., Домрачев Г. А., Зайцева Н. Н. *Там же*, 1981, с. 1414.

125. Freeman M. B., Sheddon L. G. *Inorg. Chem.*, 1980, v. 19, p. 1125.

126. Brunner H., Lukas R., Woditsch A. J. *Organometal. Chem.*, 1978, v. 161, p. C49.

127. Bruce M. I. *Angew. Chem.*, 1977, B. 89, S. 75.

128. Crawford S. S., Kaesz H. D. *Inorg. Chem.*, 1977, v. 16, p. 3193.

129. Несмиянов А. Н., Баран А. М., Эггерт Л., Постнов В. Н., Сазонова В. А. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1979, с. 1402.

130. Razvaaev G. A., Donrachev G. A., Sharutin V. V., Suvorova O. N. *J. Organometal. Chem.*, 1977, v. 141, p. 313.

131. Разуваев Г. А., Шарутин В. В., Домрачев Г. А., Суторова О. Н. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1978, с. 2177.

132. Bürger H. J., Kluess C. J. *Organometal. Chem.*, 1973, v. 56, p. 269.

133. Перевалова Э. Г., Грандберг К. И., Леменовский Д. А., Баукова Т. В. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1971, с. 2077.

134. Несмиянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Косина А. Н., Грандберг К. И. *Там же*, 1969, с. 2030.

135. Несмиянов А. Н., Перевалова Э. Г., Хомик Л. И., Леонтьева Л. И. *Докл. АН СССР*, 1973, т. 209, с. 869.

136. Хомик Л. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, М.: МГУ, 1975.

137. Nesmeyanov A. N., Sedova N. N., Sazonova V. A., Moiseev S. K. *J. Organometal. Chem.*, 1980, v. 185, p. C6.

138. Несмиянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н., Волгин Ю. В., Дудкина О. В. *Докл. АН СССР*, 1976, т. 226, с. 1092.

139. Несмиянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н., Стакеева Е. Н. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1977, с. 2354.

140. Несмиянов А. Н., Седова Н. Н., Монсеев С. К., Сазонова В. А. *Докл. АН СССР*, 1981, т. 256, с. 98.

141. Несмиянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н., Монсеев С. К. *Там же*, 1980, т. 252, с. 361.

142. Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Афанасова О. Б., Дядченко В. П., Грандберг К. И., Несмиянов А. Н. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1972, с. 2594.

143. Osborne A. G., Whiteley R. H. *J. Organometal. Chem.*, 1979, v. 181, p. 425.

144. Tsutsui M., Ely N. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, v. 96, p. 3650.

145. Tsutsui M., Ely N., Gebala A. *Inorg. Chem.*, 1975, v. 14, p. 78.

146. Dawoodi Z., Eaborn C., Pidcock A. J. *Organometal. Chem.*, 1979, v. 170, p. 95.

147. Bednarik L., Gohdes K. S., Neuse E. W. *Transit. Met. Chem.*, 1977, v. 2, p. 212.

148. Несмиянов А. Н., Сазонова Н. С. *Докл. АН СССР*, 1967, т. 176, с. 598.

149. Несмиянов А. Н., Сазонова В. А., Сазонова Н. С., Плючина В. Н. *Там же*, 1967, т. 177, с. 1352.

150. Несмиянов А. Н., Сазонова Н. С., Сазонова В. А., Месхи Л. М. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1969, с. 1827.

151. Сазонова Н. С. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, М.: МГУ, 1969.

152. Несмиянов А. Н., Перевалова Э. Г., Афанасова О. Б., Грандберг К. И. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1974, с. 483.

153. Nesmeyanov A. N., Perevalova E. G., Grandberg K. I., Lemenovskii D. A., Baukova T. V., Afanassova O. B. *J. Organometal. Chem.*, 1974, v. 65, p. 131.

154. Афанасова О. Б. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, М.: МГУ, 1975.

155. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Афанасова О. Б., Элисон М. Н., Грандберг К. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 477.

156. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Афанасова О. Б., Толстая М. В., Грандберг К. И. Там же, 1978, с. 1118.

157. Троицкая Л. Л., Соколов В. И., Рейтров О. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, с. 371.

158. Sokolov V. I., Troitskaya L. L., Reutov O. A. J. Organometal. Chem., 1977, v. 133, p. C28.

159. Кузьмина Л. Г., Стручков Ю. Т., Троицкая Л. Л., Соколов В. И., Рейтров О. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 1528.

160. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Дядченко В. П., Грандберг К. И. Там же, 1976, с. 2844.

161. Дядченко В. П. Вест. Моск. ун-та. Химия, 1976, т. 17, с. 358.

162. Дядченко В. П. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1977.

163. Несмеянов А. Н., Дядченко В. П., Грандберг К. И., Редькин А. Н., Перевалова Э. Г. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 2050.

164. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Грандберг К. И., Леменовский Д. А., Баукова Т. В., Афанасова О. Б. Вестн. Моск. ун-та. Химия, 1973, т. 44, с. 387.

165. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Овчинников М. В., Снакин Ю. А., Грандберг К. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 1925.

166. Alper H. J. Organometal. Chem., 1974, v. 80, p. C29.

167. Gaunt J. C., Shaw B. L. Ibid., 1975, v. 102, p. 511.

168. Kasahara A., Isumi T., Maemura M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, p. 1878.

169. Nonoyama M. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1976, v. 12, p. 709.

170. Nonoyama M., Sugimoto M. Inorg. Chim. Acta, 1979, v. 35, p. 131.

171. Sugimoto M., Nonoyama M. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1979, v. 15, p. 405.

172. Sokolov V. I., Troitskaya L. L. Chimia, 1978, v. 32, p. 122.

173. Sokolov V. I., Troitskaya L. L., Reutov O. A. J. Organometal. Chem., 1979, v. 182, p. 537.

174. Соколов В. И., Троицкая Л. Л., Рейтров О. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, с. 1376.

175. Crawford S. S., Firestein G., Kaesz H. D. J. Organometal. Chem., 1975, v. 91, p. C57.

176. Несмеянов А. Н., Шульпин Г. Б., Корнева Л. М., Рыбинская М. И. Докл. АН СССР, 1974, т. 217, с. 1091.

177. Herberich G. E., Hessner B. J. Organometal. Chem., 1978, v. 161, p. C36.

178. Besancon J., Tirofflet J. Rev. Chim. Miner., 1968, v. 5, p. 363.

179. Cescos A., Gobbo A., Venzo A. J. Organometal. Chem., 1978, v. 162, p. 311.

180. Gubin S. P., Khandkarova V. S. Ibid., 1970, v. 22, p. 449.

181. Vasufuku K., Yamazaki H. Ibid., 1977, v. 127, p. 197.

182. Rausch M. D., Higbie F. A., Westover G. F., Clearfield A., Gopal R., Troup J. M., Bernal I. Ibid., 1978, v. 149, p. 245.

183. Kasahara A., Izumi T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, p. 1256.

184. Singh P., Chand R., Rivest R. J. Inorg. Nucl. Chem., 1975, v. 37, p. 45.

185. Moynahan E. B., Popp T. D., Werneke M. F. J. Organometal. Chem., 1969, v. 19, p. 229.

186. Jain S. C., Rivest R. J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, v. 32, p. 1579.

187. Bichop J., Davison A. Inorg. Chem., 1971, v. 10, p. 832.

188. Mague J. T., Nutt M. O. Ibid., 1977, v. 16, p. 1259.

189. Schore N. E. J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 7410.

190. Kotz J., Nivert C. J. Organometal. Chem., 1973, v. 52, p. 387.

191. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Афанасова О. Б., Грандберг К. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 2166.

192. Толкунова В. С., Рубежов А. З., Бахмутов В. И., Вильчевская В. Д. Там же, 1981, с. 2228.

193. Rudie A. W., Lichtenberg D. W., Katcher M. L., Davison A. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 2859.

194. Cullen W. R., Einstein F. W. B., Huang C.-H., Willis A. C., Yeh E.-S. J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 988.

195. Джалева Л. М., Морозов О. С., Вышинский Н. Н., Цветков В. Г., Александров Ю. А. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 1859.

196. Dowling N., Henry P. M., Lesis N. A., Taube H. Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 2345.

197. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Афанасова О. Б., Грандберг К. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 1919.

198. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Снакин Ю. Я., Грандберг К. И. Там же, 1978, с. 1928.

199. Wollmann R. G., Hendrickson D. N. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 3079.

200. Несмеянов А. Н., Курсанов Д. Н., Сеткина В. Н., Вильчевская В. Д., Баранецкая Н. К., Крылова А. И., Глушенко Л. А. Докл. АН СССР, 1971, т. 199, с. 1336.

201. Несмеянов А. Н., Курсанов Д. Н., Вильчевская В. Д., Баранецкая Н. К., Крылова А. И., Лосилкина В. И., Сеткина В. Н. Там же, 1978, т. 241, с. 111.

202. Pittman C. U., Evans G. J. Organometal. Chem., 1972, v. 43, p. 361.

203. Kotz J. C., Nivert C. L., Lieber J. M., Reed R. C. Ibid., 1975, v. 91, p. 87.

204. Kotz J. C., Nivert C. L., Lieber J. M., Reed R. C. Ibid., 1975, v. 84, p. 255.

205. Bichop J., Davison A. Inorg. Chem., 1971, v. 10, p. 826.

206. Курсанов Д. Н., Сеткина В. Н., Долгова С. П., Нефедова М. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, с. 1886.

207. Seyferth D., Withers H. P. J. Organometal. Chem., 1980, v. 185, p. C1.

208. Alper H., Silavwe N. D., Birnbaum G. I., Ahmed F. R. J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 6582.

209. Гапоник П. Н., Лесникович А. И., Орлик Ю. Г. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 1177.

210. Zakharov L. N., Struchkov Yu. T., Sharutin V. V., Suvorova O. N. Cryst. Struct. Commun., 1979, v. 8, p. 439.

211. Thewalt U., Schomburg D. Z. Naturforsch., 1975, B. 30B, S. 636.

212. Andrianov V. G., Struchkov Yu. T., Rossinskaya E. R. Chem. Commun., 1973, p. 338.

213. Андраниов В. Г., Стручков Ю. Т., Россинская Е. Р. Ж. структ. химии, 1974, т. 15, с. 74.

214. Леменовский Д. А., Элинсон М. Н., Афанасова О. Б., Несмеянов А. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 2105.

215. Nesmeyanov A. N., Struchkov Yu. T., Sedova N. N., Andrianov V. G., Volgin Yu. V., Sazonova V. A. J. Organometal. Chem., 1977, v. 137, p. 217.

216. Nesmeyanov A. N., Sedova N. N., Struchkov Yu. T., Andrianov V. G., Stakheeva E. N., Sazonova V. A. Ibid., 1978, v. 153, p. 115.

217. Pierpont C. G., Eisenberg R. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 828.

218. Dotz K. H., Dietz R., Neugebauer D. Chem. Ber., 1979, B. 112, S. 1486.

219. Домрачев Г. А., Вылегжанина О. Н. Ж. общ. химии, 1968, т. 38, с. 2473.

220. Осипов В. Г., Решетова М. Д., Сылкина Н. Н., Янковский С. А., Чернышев Е. А. Там же, 1974, т. 44, с. 599.

221. Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Мачус Ф. Ф., Власова И. Д., Крылов И. Ф. Химия и технол. топлив и масел, 1969, с. 22.

222. Рабинович И. Б., Шейман М. С., Бурчалова Г. В., Камелова Г. П., Смирнов А. С. Термодинам. орган. соедин. (Горький), 1979, № 8, с. 22.

223. Денисович Л. И., Губин С. П. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 50.

224. Несмеянов А. Н. Химия σ- и π-комплексов железа, марганца и рения. М.: Наука, 1980, с. 342.

225. Несмеянов А. Н., Курсанов Д. Н., Сеткина В. Н., Сазонова В. А., Федин Э. И., Петровский П. В., Седова Н. Н., Волгин Ю. В. Докл. АН СССР, 1975, т. 221, с. 854.

226. Лосилкина В. И., Курсанов Д. Н., Баранецкая Н. К., Вильчевская В. Д., Толкунова В. С., Сеткина В. Н. Там же, 1980, т. 255, с. 883.

227. Несмеянов А. Н., Седова Н. Н., Волгин Ю. В., Сазонова В. А. Там же, 1976, т. 228, с. 1347.

228. Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Грандберг К. И., Несмеянов А. Н. Там же, 1972, т. 202, с. 93.

229. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Седова Н. Н., Стакеева Е. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 2141.

230. Несмеянов А. Н., Седова Н. Н., Волгин Ю. В., Сазонова В. А. Там же, 1976, с. 2831.

231. Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Грандберг К. И., Несмеянов А. Н. Докл. АН СССР, 1971, т. 199, с. 832.

232. Несмеянов А. Н., Грандберг К. И., Леменовский Д. А., Афанасова О. В., Перевалова Э. Г. Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, с. 887.

233. Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Баукова Т. В., Смылова Е. И., Грандберг К. И., Несмеянов А. Н. Докл. АН СССР, 1972, т. 206, с. 883.

234. Перевалова Э. Г., Леменовский Д. А., Алексеев В. П., Грандберг К. И., Несмеянов А. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 1869.

235. Соколов В. И., Троицкая Л. Л., Рейтov O. A. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, с. 124.

236. Izumi T., Endo K., Saito O., Shimizu I., Maemura M., Kasahara A. Bull. Chem. Soc. Japan, 1978, v. 51, p. 663.

237. Kasahara A., Izumi T., Watabe H. Ibid., 1979, v. 52, p. 957.

238. Komatsu T., Nonoyama M., Fujita J. Ibid., 1981, v. 54, p. 186.

239. Sokolov V. I., Troitskaya L. L., Reutov O. A. J. Organometal. Chem., 1980, v. 202, p. C58.

240. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Леонтьева Л. И., Еремин С. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, с. 119.

241. Гинзбург А. Г., Сеткина В. Н., Касумов Ш. Г., Паносян Г. А., Петровский П. В., Курсанов Д. Н. Там же, 1976, т. 22, с. 1368.

242. Cessco A., Gentiloni M., Sella L., Venzo A. Gazz. Chim. Ital., 1977, v. 107, p. 439.

243. Connor J. A., Lloyd J. P. J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1973, p. 17.

244. Kasahara A., Izumi T., Saito G., Yodono M., Saita R., Gojo Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, p. 895.

245. Kasahara A., Izumi T. Ibid., 1973, v. 46, p. 665.

246. Наметкин Н. С., Добров И. К., Быковец А. Л., Тюрик В. Д. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 199.

247. Kumada M., Hayashi T. Symp. Rhodium Homogeneous Catalysis. Verzprem (Hungary), p. 157; C. A., 1979, v. 90, 121760.

248. Hayashi T., Mise T., Mitachi S., Yamamoto K., Kumada M. Tetrahedron Letters, 1976, p. 1133.

249. Hayashi T., Katsumura A., Konishi M., Kumada M. Ibid., 1979, p. 425.

250. Hayashi T., Kumada M. In: Fundamental Research in Homogenous Catalysis, v. 2. Ed. Ishii Y., Tsutsui M. New York: Plenum Press, 1978, p. 159.

251. Yamamoto K., Wakatsuki J., Sugimoto R. Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, v. 53, p. 113.

252. Cullen W. R., Yeh E.-S. J. Organometal. Chem., 1977, v. 139, p. C13.

253. Hayashi T., Mise T., Kumada M. Tetrahedron Letters, 1976, p. 4351.

254. Яп. пат. 49-25649 (1974); РЖХим., 1975, 5Н83.

255. Kiso J., Kumada M., Tamao K., Umeno M. *J. Organometal. Chem.*, 1973, v. 50, p. 297.

256. Hayashi T., Tamao K., Katsuro Y., Nakae I., Kumada M. *Tetrahedron Letters*, 1980, v. 21, p. 1871.

257. Hayashi T., Yamamoto K., Kumada M. *Ibid.*, 1974, p. 4405.

258. Пат. ФРГ 2617306 (1976); С. А., 1976, v. 86, 22369.

259. Пат. ФРГ 2834742 (1979); С. А., 1979, v. 90, 203487.

260. Hayashi T., Konishi M., Kumada M. *Tetrahedron Letters*, 1979, p. 1871.

261. Hayashi T., Konishi M., Kumada M. *J. Organometal. Chem.*, 1980, v. 186, p. C1.

262. Hayashi T., Tajika M., Tamao K., Kumada M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 3718.

263. Tamao K., Hayashi T., Matsumoto H., Kumada M. *Tetrahedron Letters*, 1979, p. 2155.

264. Hayashi T., Konishi M., Yokota K., Kumada M. *Chem. Letters*, 1980, p. 767.

265. Zembayashi M., Tamao K., Mise T., Kumada M. *Tetrahedron Letters*, 1977, p. 1799.

266. Kurobayashi H., Akutagawa S., Otsuka S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 3949.

267. Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М., Власова И. Д., Бирюкова Г. И., Высокомолек. соед., 1968, т. Б10, с. 452.

268. Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Коршак Ю. В., Еремина И. А., Власова И. Д. Докл. АН БССР, 1974, т. 18, с. 42.

269. Гуслев В. Г., Коваленко К. К., Лесникович А. И., Свиридов В. В. *Физика горения и взрыва*, 1976, т. 12, с. 441.

270. Пат. США 3607471 (1971); РЖХим., 1972, 16П223.

271. Dormond A., Leblanc J. C., Moigne F., Firouzlet J. *Compt. rend.*, 1972, v. 274C, p. 1707.

272. Kaeriyama K. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1976, v. 14, p. 1547.

273. Постнов В. Н., Баран А. М., Сазонова В. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, с. 124.

274. Постнов В. Н., Сазонова В. А., Полявин Ю. Н., Чертков В. А. Там же, 1982, т. 264, с. 96.

275. Коридзе А. А., Астахова Н. М., Петровский П. В. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1982, с. 957.

276. Neuse E. W., Loonat M. S. *Transit. Met. Chem.*, 1981, v. 6, p. 260.

277. Wei H.-H., Horng D.-M. *Ibid.*, 1981, v. 6, p. 319.

278. Kamiyama S., Kasahara A., Izumi T., Shimizu I., Watabe H. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1981, v. 54, p. 2079.

279. Francesconi L. C., Corbin D. R., Clauss A. W., Hendrickson D. N., Stucky G. D. *Inorg. Chem.*, 1981, v. 20, p. 2078.

280. Schore N. E., Benner L. S., Labelle B. E. *Ibid.*, 1981, v. 20, p. 3200.

281. Hughes O. R., Young D. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, v. 103, p. 6636.

282. Lewis N. A. *Talanta*, 1981, v. 28, p. 860.

283. Petrovskii P. V., Setkina V. N., Dolgova S. P., Kursanov D. N. *J. Organometal. Chem.*, 1981, v. 221, p. 177.

284. Koridze A. A., Chizhevsky I. T., Petrovskii P. V., Fedin E. I., Kolobova N. E., Vinogradova L. E., Leites L. A., Andrianov V. G., Struchkov Yu. T. *Ibid.*, 1981, v. 206, p. 373.

285. Sedova N. N., Moiseev S. K., Sazonova V. A. *Ibid.*, 1982, v. 224, p. C53.

286. Brown J. M., Chaloner P. A., Kent A. G., Murrer B. A., Nicholson P. N., Parker D., Sidebottom P. J. *Ibid.*, 1981, v. 216, p. 263.

287. Marr G., Rockett B. W. *Ibid.*, 1982, v. 227, p. 373.

288. Hayashi T., Konishi M., Yokota K., Kumada M. *Chem. Commun.*, 1981, v. 313.

289. Kobayashi T., Tanaka M. *Ibid.*, 1981, p. 333.

290. Kumada M., Hayashi T., Mise T., Katsumura A., Nagashima N., Fukushima M. *Kenkyu Hokoku — Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai*, 1980, № 37, p. 69; С. А., 1982, v. 96, 85708.

291. Unruh J. D., Christenson J. R. *J. Mol. Catal.*, 1982, v. 14, p. 19.

292. Kobayashi T., Tanaka M. *J. Organometal. Chem.*, 1982, v. 231, p. C12.

293. Hayashi T., Konishi M., Fukushima M., Mise T., Kagozani M., Tajika M., Kumada M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, v. 104, p. 180.

НИИ физико-химических проблем Белорусского
государственного университета имени В. И. Ленина