

УДК 543.422.25 : 541.49 : 541.621.3  
547.1'13 : 542.936

## ФЕРРОЦЕНИЛКАРБКАТИОНЫ И РОДСТВЕННЫЕ КАТИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ. СТРОЕНИЕ И МЕХАНИЗМ СТАБИЛИЗАЦИИ

Коридзе А. А.

В статье рассмотрены данные о строении и механизме стабилизации ферроценилкарбкатионов и родственных катионных комплексов с различными типами углеводородных лигандов. Сопоставляются результаты, полученные при исследовании комплексных карбкатионов методами рентгеноструктурного анализа, спектроскопии ЯГР  $^{57}\text{Fe}$  и ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{187}\text{Os}$ . Показано, что способность атома металла осуществлять непосредственное взаимодействие с зарождающимся в  $\beta$ -положении к нему карбкатионным центром является общим свойством комплексов переходных металлов.

Библиография — 132 ссылки.

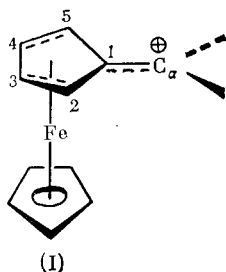
### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	277
II. Ферроценилкарбкатионы	278
III. Родственные комплексные карбкатионы	289
IV. Заключение	298

### I. ВВЕДЕНИЕ

Минуло четверть века со времени открытия необычайно высокой устойчивости  $\alpha$ -ферроценилкарбкатионов [1]. Как оказалось в дальнейшем, повышенная устойчивость является характерным свойством комплексных карбкатионов, в которых в  $\beta$ -положении к карбкатионному центру находится атом переходного металла. Наиболее изученными среди комплексных карбкатионов остаются  $\alpha$ -ферроценилкарбкатионы, благодаря их сравнительно высокой устойчивости, доступности ферроцена и разнообразию его химического поведения.

Все эти годы велась оживленная дискуссия относительно строения и механизма стабилизации  $\alpha$ -ферроценилкарбкатионов (см. ранние обзоры [2—6]). В объяснении устойчивости этих ионов можно выделить две основные концепции, различающиеся по той роли, которую играет атом переходного металла в стабилизации. Согласно одной из них, высокая устойчивость карбкатионов (I) достигается перекрыванием  $d$ -орбиталей атома металла с вакантной  $p$ -орбиталью  $\alpha$ -углеродного атома. С другой стороны, утверждалось, что делокализация положительного заряда ферроценильной группой осуществляется через систему углерод-углеродных связей, без прямого участия атома железа в стабилизации карбкатионного центра.



Для решения вопроса о строении и механизме стабилизации  $\alpha$ -ферроценилкарбкатионов был использован широкий арсенал физических и

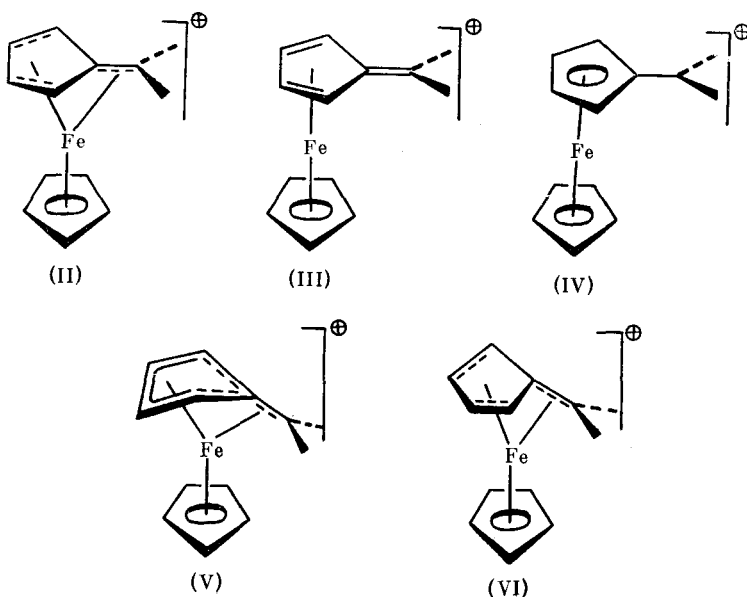
физико-химических методов. Благодаря полученным в последнее время данным, наше понимание причины повышенной устойчивости этих катионных комплексов значительно продвинулось. Однако в литературе отсутствуют статьи обзорного характера, критически рассматривающие полученные различными методами экспериментальные данные.

Поэтому мы сочли целесообразным обсудить данные по строению и механизму стабилизации ферроценилкарбокатионов, а также, учитывая общность проблемы, соответствующие сведения о родственных комплексных катионах.

## II. ФЕРРОЦЕНИЛКАРБКАТИОНЫ

### 1. Структурные модели $\alpha$ -ферроценилкарбокатионов

Как известно, уже на ранней стадии изучения химии ферроцена была продемонстрирована необычайно высокая способность ферроценильной группы стабилизировать соседний карбокатионный центр. В частности, это проявилось в высокой скорости сольволиза  $\alpha$ -ацетоксикалферроценов (сравнимой с таковой для третилацетата) [1, 7, 8] и легкости присоединения слабых кислот к  $\alpha$ -винилметаллоценам [9]. Ричардс [7] предположил, что структура (II) может разумно объяснить высокую устойчивость  $\alpha$ -ферроценилкарбокатионов. В этой структуре фрагмент  $\text{FeC}_5\text{H}_5$  смещен в сторону экзоциклического атома углерода и осуществляется перекрывание  $d$ -орбиталей атома металла с  $p$ -орбиталью атома  $\text{C}_\alpha$ .



Согласно Трэйлору [10, 11], для объяснения экспериментальных данных нет необходимости предполагать непосредственное участие атома железа в стабилизации, и наилучшим описанием структуры  $\alpha$ -ферроценилкарбокатионов является резонансный гибрид (III)  $\leftrightarrow$  (IV), с преимущественным вкладом канонической фульвеновой структуры (III). В дальнейшем эта концепция привлекалась для объяснения механизма стабилизации других комплексных карбокатионов.

Обе модели неоднократно подвергались критике. Критика модели (II) основана на данных, полученных при сравнительном исследовании методом ЯМР  $^1\text{H}$  различных  $\alpha$ -ферроценилкарбокатионов — таких, для которых возможно смещение фрагмента  $\text{FeC}_5\text{H}_5$  и таких, где этому смещению препятствует наличие гетероаннулярного мостика [12]. Модель Трэйлора [10, 11] критиковалась по той причине, что в структуре (III) (входящей в резонансный гибрид (III)  $\leftrightarrow$  (IV)) с преимущественным

вкладом) атом металла имеет непривычную для него 16-электронную конфигурацию. Более того, структура (III) была предложена в качестве модели для  $\alpha$ -ферроценилкарбокатионов на основании сравнения данных спектров ЯМР  $^1\text{H}$  этих катионов и родственных трикарбонилжелезо( $\eta$ -циклобутадиенил)замещенных карбокатионов, для которых ошибочно предполагалось  $\eta^3$ -связывание циклического лиганда [13]. Однако подобная структура была отвергнута после рентгеноструктурного исследования  $\text{BF}_4$ -соли бис-[трикарбонилжелезо( $\eta$ -циклобутадиенил)]бензил-катиона [14].

Предложены еще две структурные модели  $\alpha$ -ферроценилкарбокатионов, в которых имеет место прямое взаимодействие  $\text{Fe}-\text{C}_\alpha$ . Это структура Кейса (V) с неплоским циклическим лигандом [изогнут у атомов C(2) и C(5)] [2, 3], и структура (VI), в которой экзоциклическая связь выведена из плоскости пятичленного цикла и наклонена в сторону атома металла [15]. По мнению Кейса, модель (V) удовлетворительно объясняла как данные по сольволизу производных ферроцена, так и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопические данные для  $\alpha$ -ферроценилкарбокатионов. Однако такого рода искажение циклического лиганда не обнаружено ни одним из рентгеноструктурных исследований как катионных, так и незаряженных циклопентадиенильных или фульбеновых комплексов металлов.

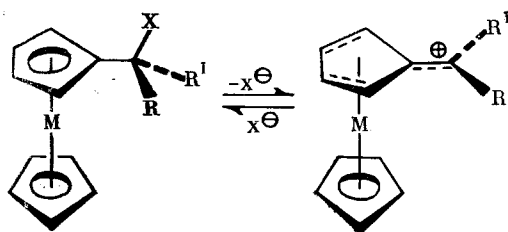
Модель (VI) предложена на основании расчета  $[\text{FcCH}_2]^+$  ( $\text{Fc}$ —ферроценил) расширенным методом Хюккеля [15]. Согласно расчету, минимальной энергии комплекса соответствует наклон экзоциклической связи  $\text{C}(1)-\text{C}_\alpha$  в сторону атома железа на  $40^\circ$ , пятичленные кольца отклонены от параллельности на  $10^\circ$ . Искажение фульбенового лиганда (замещенный лиганд в  $\alpha$ -металлоценилкарбокатионах часто рассматривается как фульбеновый [7, 16]) является следствием взаимодействия вакантной молекулярной орбитали  $\pi^*$  фульбенового лиганда с  $dz^2$ -орбиталью железа, которая в ферроцене является несвязывающей. Согласно расчету, в отличие от модели (VI), модель с плоским фульбеновым лигандом должна иметь триплетное основное состояние.

Модель (VI) находится в согласии со многими экспериментальными данными. Следует однако отметить, что выполненный позднее [17] расчет  $[\text{FcCH}_2]^+$  аналогичным методом привел к структуре с наклоном связи  $\text{C}(1)-\text{C}_\alpha$  лишь на  $6^\circ$ .

## 2. Кинетика и стереохимия сольволитических реакций

Вслед за первыми сообщениями о гидролизе по механизму  $S_N1$  ацетатов карбинолов ферроценового ряда, продемонстрировавшими высокую устойчивость  $\alpha$ -ферроценилкарбокатионов [1, 8], несколько групп исследователей измерили кинетику сольволиза с целью выяснить роль металлоценильной группы в ускорении этих реакций [7, 10, 11, 18–23].

При этом, наряду с высокой скоростью реакций металлоценилзамещенных субстратов при сольволизе, установлено преимущественное экзотермическое удаление уходящей группы (атака нуклеофилом карбокатиона также происходит из экзотермического положения) [8, 18].



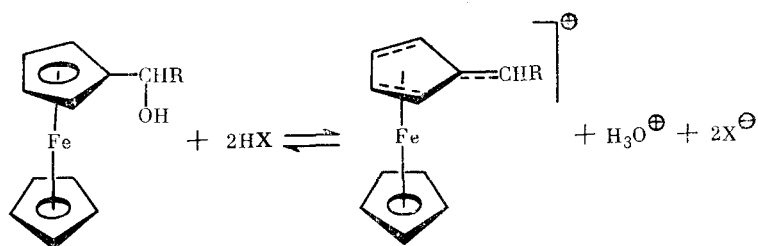
$M = \text{Fe, Ru, Os}$

Тот факт, что скорость сольволитической реакции возрастает в ряду производных железа, рутения и осмия, рассматривается как свидетель-

ство прямого нуклеофильного содействия атома металла в этих реакциях. Прямым участием атома металла объясняется и стереохимический результат этих реакций [8, 18]. С другой стороны, высокая скорость этих реакций была приписана эффекту  $\sigma, \pi$ -сопряжения (вертикальная стабилизация), а стереохимический результат — стерическим причинам [10, 11, 21, 22].

При рассмотрении кинетических данных обычно полагали, что переходному состоянию гетеролиза близко соответствует  $\alpha$ -ферроценилкарбкатион. Однако было сделано очень интересное наблюдение: термодинамическая устойчивость  $\alpha$ -ферроценилкарбкатионов намного выше, чем это следует из скорости их образования в сольволитических реакциях [24].

Термодинамическая устойчивость ряда  $\alpha$ -ферроценилкарбкатионов определена путем количественного изучения равновесия ионизации ферроценилкарбинолов в водных растворах минеральных кислот.



Константы указанного равновесия определены в системах  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{HClO}_4) - \text{H}_2\text{O}$ . Значения  $pK_R^+$  получены из линейных графиков зависимости  $\lg[R^+]/[\text{ROH}]$  от функции кислотности  $\text{H}_R^+$ .

Несоответствие данных об устойчивости ферроценилкарбкатионов, полученных из измерения констант равновесия и скоростей реакции заставляет предположить, что на пути от переходного состояния к  $\alpha$ -ферроценилкарбкатиону в гетеролитическом процессе происходит существенная электронная, и очевидно, структурная перестройка ферроценильной группы [24].

### 3. Рентгеноструктурное исследование солей комплексных карбкатионов

Следовало ожидать, что рентгеноструктурное исследование солей  $\alpha$ -ферроценилкарбкатионов или родственных катионных комплексов даст окончательный, однозначный ответ на вопрос, имеет ли место прямое взаимодействие атома металла с карбкатионным центром. Однако проблема оказалась не столь простой.

В структуре  $\text{BF}_4$ -соли бис[трикарбонилжелезо( $\eta$ -циклобутадиенил)] бензил-катиона [14] не обнаружено сколь-либо существенного взаимодействия атомов железа с карбкатионным центром, расстояния  $\text{Fe} \cdots \text{C}_\alpha$  равны 2,85 и 2,94 Å. Атом  $\text{C}_\alpha$  копланарен с циклобутадиеновыми кольцами, которые несколько развернуты (на 5 и 8°) относительно молекулярной плоскости; фенильное кольцо развернуто на 43°. Это указывает на то, что металлоорганические группировки вносят больший вклад в стабилизацию по сравнению с фенильным кольцом.

Не отмечено сколь-либо существенное взаимодействие  $\text{Fe} \cdots \text{C}_\alpha$  и в  $\text{BF}_4$ -соли ферроценилдифенилциклопропенил-катиона [25]. Расстояние  $\text{Fe} \cdots \text{C}_\alpha$  составляет 2,96 Å, а угол наклона связи  $\text{C}(1) - \text{C}_\alpha$  в сторону атома железа 6,3°. Отклонение атома  $\text{C}_\alpha$  относительно плоскости лиганда на 0,16 Å лишь незначительно превышает величину  $\sim 0,1$  Å, наблюдаемую в некоторых незаряженных производных ферроцена. Нельзя поэтому согласиться с утверждением авторов [25] о наличии взаимодействия  $\text{Fe} - \text{C}_\alpha$  в этом комплексе. Кроме того, учитывая ароматический характер циклопропенильного катиона, вряд ли следует ожидать сколь-либо суще-

ственного взаимодействия  $\text{Fe}-\text{C}_\alpha$ , приводящего к делокализации положительного заряда.

При изучении структуры  $\text{BF}_4$ -соли диферроценилметил-катиона обнаружено [26, 27], что атом  $\text{C}_\alpha$  отклонен от плоскостей пятичленных колец и расстояния  $\text{Fe}\cdots\text{C}_\alpha$  уменьшаются до 2,69 и 2,81 Å. Это соответствует наклону экзоциклических связей к атомам железа на 19,9 и 17,9° соответственно. Авторы полагают, что наблюдаемые отклонения могут быть результатом взаимодействия  $d$ -электронов атома железа с фульвеновой системой, хотя расстояния  $\text{Fe}\cdots\text{C}_\alpha$  слишком велики, чтобы допустить наличие сильной связи.

Еще одним биядерным комплексом с неравными расстояниями  $\text{Fe}\cdots\text{C}\text{H}^\oplus$  (2,59 и 2,72 Å) является  $[\{\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CH}_2\}_2\text{CH}][\text{BF}_4]$  [28]. В предшественнике этого комплекса,  $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CH}_2]_2\text{CH}_2$  (из него он генерируется отрывом гидрид-иона) расстояния  $\text{Fe}\cdots\text{C}_\beta\text{H}_2$  равны 3,07 Å [29]. Предполагают, что различие в расстояниях  $\text{Fe}\cdots\text{C}\text{H}^\oplus$  в катионном комплексе обусловлено силами кристаллической упаковки.

В 1979 г. опубликованы результаты исследования структуры  $\text{BF}_4$ -соли ферроценилдифенилметил-катиона [30]. В этом комплексе наклон связи  $\text{C}(1)-\text{C}_\alpha$  составляет 20,7°, а расстояние  $\text{Fe}\cdots\text{C}_\alpha$  равно 2,715 Å<sup>1</sup>. Атом металла несимметрично расположен под замещенным кольцом, несколько смещаясь (на 0,008 Å) в направлении к экзоциклическому атому  $\text{C}_\alpha$ . В результате расстояние  $\text{Fe}-\text{C}(1)$  несколько короче (2,009 Å), а  $\text{Fe}-\text{C}(4)$  и  $\text{Fe}-\text{C}(5)$  несколько длиннее (2,095 и 2,085 Å), чем средняя длина связи между атомом железа и углеродными атомами незамещенного кольца (2,056 Å). Плоскости пятичленных колец образуют друг с другом угол в 9,3°. Длина экзоциклической связи  $\text{C}(1)-\text{C}_\alpha$  (1,416 Å) существенно короче ожидаемой для простой связи между  $sp^2$ -гибридизованными атомами углерода (1,48 Å), указывая на значительную долю двоевязанности. По мнению Беренса [30], структура вполне может рассматриваться как отвечающая катиону дифенилфульвенциклопентадиенилжелеза.

Здесь уместно напомнить, что возможность значительного отклонения экзоциклической связи фульвенового лиганда была ранее показана при исследовании дифенилфульвенхромтрикарбонила [32]; недавно подобное отклонение экзо-связи обнаружено для комплекса  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\cdot\text{CHC}_6\text{H}_5$  [33].

В сравнении с комплексом  $(\text{OC})_3\text{CrC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , в котором наклон экзо-связи равен 31°, в цвиттер-ионном комплексе хрома  $(\text{OC})_3\text{CrC}_5\text{H}_4\cdot$

$\cdot\text{CH}=\text{N}^\oplus(\text{CH}_3)_2$  с планарной иминиевой группой соответствующий наклон составляет лишь 10° [34]. Уменьшение степени отклонения фульвенового лиганда от планарности с ростом способности заместителей делокализовать положительный заряд на атоме  $\text{C}_\alpha$  следует также из данных,

полученных для комплекса  $\text{FcCH}=\text{N}^\oplus(\text{CH}_3)_2$ , где «искажение является минимальным» [35]. Влияние комплексообразования с металлом и природы заместителей у атома  $\text{C}_\alpha$  на искажение фульвенового лиганда и на величину барьера вращения относительно экзо-связи, рассмотрено в работе [35].

Таким образом, структурные исследования солей  $\alpha$ -ферроценилкарбокатионов и родственных комплексов предоставили много ценной информации о строении этих интересных систем в кристаллическом состоянии, а результаты работ [26, 30] можно рассматривать как свидетельство прямого взаимодействия  $\text{Fe}-\text{C}_\alpha$ . Оставалось, однако, неясным, в какой мере найденные для комплексных катионов расстояния  $\text{Fe}\cdots\text{C}^\oplus$ , находящиеся в широком интервале от 2,59 до 2,96 Å, следует рассматривать как «связывающие», и какова в этом отношении ситуация при переходе от кристалла к раствору. Ответить на этот вопрос желательно было и в

<sup>1</sup> Примечательно, что найденные в работах [26—28, 30] расстояния  $\text{Fe}\cdots\text{C}^\oplus$  близки таковому между мостиковым  $\mu$ -CO-лигандом и наиболее удаленным атомом железа в кластере  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-CO})]^{2+}$ ; значение 2,72(1) Å рассматривается как отвечающее наличию связи между ними [31].

связи с тем, что до сих пор отсутствуют структурные данные для карбкатиона  $[\text{FcCH}_2]^+$ , в котором следует ожидать наличия наиболее прочной связи  $\text{Fe}-\text{C}_\alpha$ .

#### 4. Спектроскопия ЯГР $^{57}\text{Fe}$

При исследовании замороженных растворов (137 К) карбкатиона  $[\text{FcCH}_2]^+$  в концентрированной серной кислоте и карбинола  $\text{FcCH}_2\text{OH}$  в бензоле методом спектроскопии ЯГР  $^{57}\text{Fe}$  найдено [36, 37], что изомерный сдвиг  $\delta$  комплексов мало отличается и близок таковому для ферроцена (0,56, 0,57 и 0,53 мм/с соответственно).

Другой параметр, квадрупольное расщепление  $\Delta$ , по данным авторов для карбинола  $\text{FcCH}_2\text{OH}$  имеет такое же значение, как в ферроцене, тогда как в карбкатионе величина  $\Delta$  на 15% больше, чем в карбиноле (для  $\text{FcCH}_2\text{OH}$  и  $[\text{FcCH}_2]^+$  приводятся 1,99 и 2,29 мм/с). Известно, что химические сдвиги в производных ферроцена меняются мало и при 80 К наблюдаются в интервале 0,48—0,60 мм/с; величины квадрупольных расщеплений несколько более чувствительны к влиянию заместителя (2,05—2,55 мм/с) и уменьшаются с ростом электроноакцепторных свойств заместителей [38, 39]. В соответствии с этим, в модели (IV)  $\alpha$ -ферроценилкарбкатионов заместитель должен проявлять сильные электроноакцепторные свойства, что привело бы к уменьшению величины  $\Delta$ . Модель (II) с участием атома железа, в которой один из цикlopентадиенильных лигандов заменяется на фульвеновый, связанный шестью атомами углерода с металлом, по мнению авторов [36, 37] согласуется со спектральными данными.

Недавно опубликована серия работ (см. [40] и приведенные там ссылки) по применению спектроскопии ЯГР для изучения производных ферроцена и  $\alpha$ -ферроценилкарбкатионов. Работа [41] посвящена изучению карбкатионов  $[\text{FcCH}_2]^+$  и  $[\text{FcCHCH}_3]^+$ ; в ней дается критика работ [36, 37]. Оказалось, что для  $\text{FcCH}_2\text{OH}$  и  $[\text{FcCH}_2]^+$  величина  $\Delta$  равна не 1,99 и 2,29 мм/с, а 2,40 и 2,70 мм/с соответственно [41]. Кроме того, в работе [36] при обсуждении собственных данных использована ошибочная, заниженная величина  $\Delta$  для ферроцена.

В целом рассуждение и выводы, к которым приходят обе группы исследователей, аналогичны. Новым в работе [41] является то, что в отличие от  $[\text{FcCH}_2]^+$ , для которого предполагается взаимодействие  $\text{Fe}-\text{C}_{7\alpha}$ , в третичном карбкатионе  $[\text{FcC}(\text{CH}_3)_2]^+$  возможность такого взаимодействия исключается на основании близости величин  $\delta$  и  $\Delta$  для этого комплекса (0,51 и 2,41 мм/с соответственно) и для ферроцена (0,53 и 2,42 мм/с). Полагают, что в комплексе  $[\text{FcC}(\text{CH}_3)_2]^+$  стабилизация достигается за счет индуктивного и гиперконъюгационного влияния двух метильных групп, а также резонансного влияния цикlopентадиенильного лиганда (см., однако, гл. II).

#### 5. Спектроскопия ЯМР $^1\text{H}$

Спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$  легко позволяет регистрировать образование  $\alpha$ -ферроценилкарбкатионов при действии кислот, обычно  $\text{CF}_3\text{COOH}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , на традиционные предшественники этих ионов —  $\alpha$ -ферроценилкарбинолы [42—45] и  $\alpha$ -винилферроцены [46].

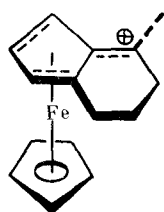
Образование  $\alpha$ -ферроценилкарбкатионов сопровождается сдвигом сигналов цикlopентадиенильных протонов в слабое поле. При этом наибольший сдвиг претерпевают сигналы протонов  $\text{H}(3,4)$  замещенного кольца, менее дезэкранированными являются протоны  $\text{H}(2,5)$  [в отличие от ацилферроценов и других производных ферроцена с заместителями, обладающими —*R*-эффектом, в которых протоны  $\text{H}(2,5)$  более дезэкранированы, чем протоны  $\text{H}(3,4)$ ]. Так, в спектре раствора катиона  $[\text{FcCH}_2]^+$  в  $\text{CF}_3\text{COOH}$  наблюдаются сигналы при  $\delta$  5,45( $\text{CH}_2$ ), 4,72( $\text{H}(2,5)$ ), 6,32( $\text{H}(3,4)$ ) и 5,27( $\text{C}_5\text{H}_5$ ) [45] (для ферроцена в  $\text{CCl}_4$ ,  $\delta = 4,04$  м. д.).

Различие в относительном экранировании протонов  $\text{H}(2,5)$  и  $\text{H}(3,4)$  зависит от характера заместителей у карбкатионного центра  $\text{C}_\alpha$  и умень-

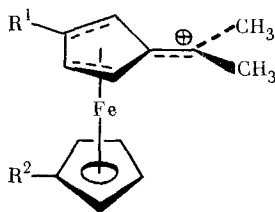
шается с ростом способности заместителя делокализовать заряд. В случае неодинаковых заместителей у атома  $C_\alpha$ , в спектре  $\alpha$ -ферроценилкарбокатионов четыре протона замещенного лиганда проявляются в виде отдельных сигналов, указывая на затрудненность вращения относительно экзоциклической связи  $C(1)-C_\alpha$ .

Тот факт, что в  $\alpha$ -ферроценилкарбокатионах (в отличие, например, от ацилферроценов) более экранированными являются протоны  $H(2,5)$  замещенного лиганда, рассматривался как свидетельство в пользу модели (II): при смещении группы  $FeC_5H_5$  в сторону атома  $C_\alpha$  анизотропный эффект этой группы приводит к большему экранированию протонов  $H(2,5)$  [37].

Для проверки возможности смещения фрагмента  $FeC_5H_5$  вдоль фульвенового лиганда исследованы карбокатионы (VII) — (X) [12]. Предполагалось, что такое смещение возможно в комплексах (VII) — (IX), но не в (X), где этому препятствует гетероаннулярный мостик из трех метиленовых звеньев.



(VII)



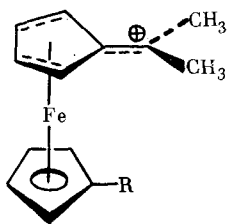
(VIII):  $R^1 = R^2 = H$

(IX):  $R^1 = R^2 = CH_3$

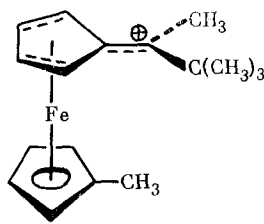
(X):  $R^1, R^2 = (CH_2)_3$

Средняя разность  $\Delta\nu$  в экранировании протонов  $H(2,5)$  и  $H(3,4)$  для комплексов (VII) — (X) составляет 72, 80, 86 и 65 Гц соответственно, что, полагают, не может находиться в согласии с моделью (II) (в случае реализации последней ожидали большей разности  $\Delta\nu$  для комплексов (IX) и (X)). Поэтому можно предположить, что  $\alpha$ -ферроценилкарбокатионы подвергаются деформации, отличной от той, которая предполагается этой моделью; в противном случае следует допустить, что взаимодействие металл—кольцо и характер распределения зарядов в  $\alpha$ -ферроценилкарбокатионах и ферроцене существенно различаются.

В работе [47] представлены данные, согласующиеся с искажением планарности фульвенового лиганда. Для карбокатиона (XI) протоны алкилзамещенного кольца в спектре ЯМР  $^1H$  проявляются в виде узкого одиночного сигнала, что указывает на легкость относительного вращения колец. Однако в спектре катиона (XII) протоны  $H(2,5)$  и  $H(3,4)$  метилциклопентадиенильного лиганда наблюдаются в виде двух мультиплетов при  $\delta$  4,78 и 5,15 м. д., как полагают, из-за ограничения вращения циклических лигандов вследствие контакта трет-бутильной группы у атома  $C_\alpha$  с метильной группой лиганда  $C_5H_4CH_3$ .



(XI):  $R = CH_3, C_2H_5, CH(CH_3)_2, C(CH_3)_3$

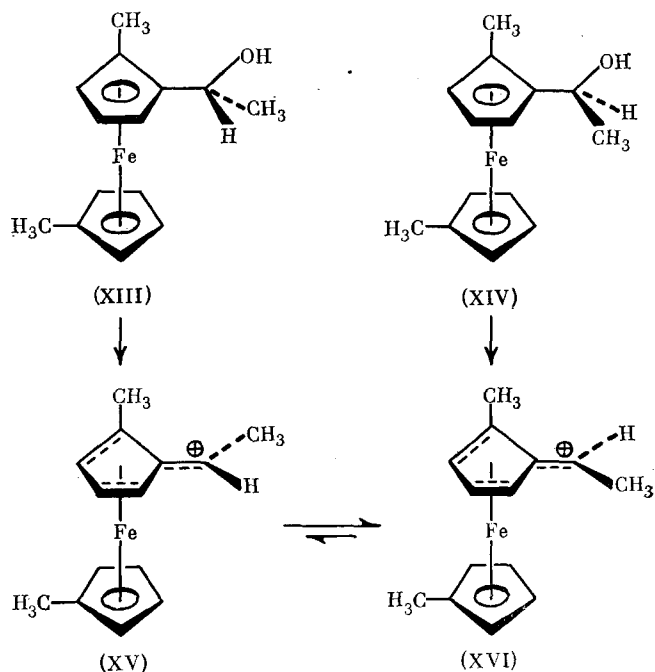


(XII)

Такого различия во взаимном вращении колец для изомерных комплексов (XI), *R*-*tert*-бутил, и (XII) не следовало ожидать в случае пла-

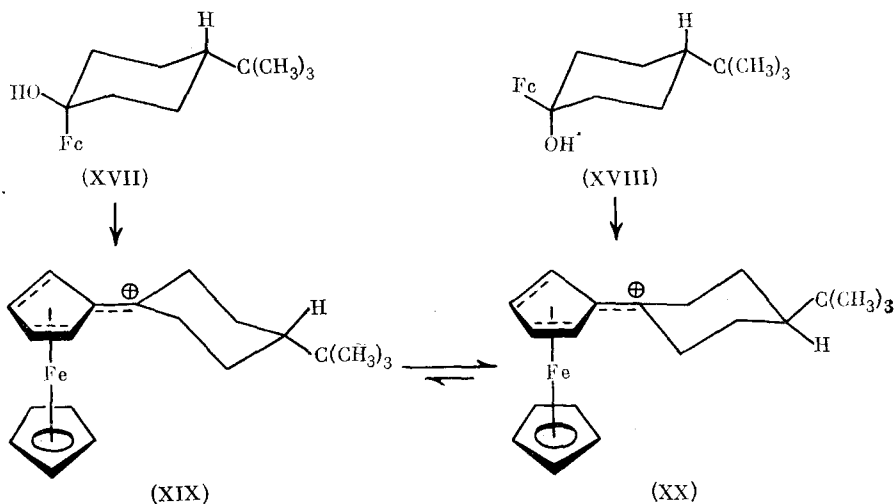
нажности фульвеновых лигандов. Поэтому отмеченные спектральные различия изомерных катионов объясняются искажением фульвенового лиганда, подобному тому, как это предполагается моделями (V) или (VI).

Спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$  использована для изучения барьера вращения относительно экзоциклической связи в  $\alpha$ -ферроценилкарбокатионах [48]. При растворении диастереомерных карбинолов (XIII) и (XIV) в кислоте генерируются изомерные карбокатионы (XV) и (XVI) соответственно, при этом удается проследить за медленным превращением карбокатиона (XV) в стерически менее напряженный изомер (XVI).



Барьер вращения относительно связи  $\text{C}(1) - \text{C}_\alpha$  достаточно велик для того, чтобы зафиксировать оптически активные карбокатионы, генерируемые из энантиомерных карбинолов  $R$ -(-)- $\text{FcCH}(\text{OH})\text{CH}_3$  и  $S$ -(+)- $\text{FcCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ; рацемизация этих ионов исследована методом поляриметрии [48].

Из третичных карбинолов (XVII) и (XVIII) образуются карбокатионы (XIX) и (XX) соответственно; комплексы медленно изомеризуются, давая равновесную смесь, состоящую преимущественно ( $\sim 90\%$ ) из карбокатиона (XX).





Меньшая устойчивость карбкатиона (XIX) в сравнении с (XX) объясняется большим стерическим отталкиванием между конформационно жестким *трет*-бутилциклогексильным кольцом и незамещенным циклопентадиенильным лигандом [48].

Торсионный барьер для третичных карбкатионов (XIX)  $\rightleftharpoons$  (XX) значительно ниже, чем для вторичных (XV)  $\rightleftharpoons$  (XVI) ( $69,4 \pm 2$  и  $88,7 \pm \pm 2,0$  кДж/моль соответственно). Следовательно, различие в энергетических барьерах вращения относительно связи C(1)—C $_{\alpha}$  не определяется стерическими причинами, обусловленными контактами между заместителями у атома C $_{\alpha}$  и незамещенным кольцом в переходном состоянии. Полагают, что эти различия отражают роль электронных факторов, характерных для заместителей у атома C $_{\alpha}$  [48].

Оценка торсионных барьеров ( $\sim 100$  кДж/моль) в  $\alpha$ -ферроценилкарбкатионах свидетельствует о том, что экзоциклическая связь фульвенового лиганда не обладает выраженной двоевязанностью, а это не согласуется не только с моделью (III), но и со значительным вкладом канонической структуры (III) в резонансный гибрид (III)  $\leftrightarrow$  (IV) [48].

## 6. Спектроскопия ЯМР $^{13}\text{C}$

Исследование  $\alpha$ -ферроценилкарбкатионов методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  показало, что сигналы всех углеродных атомов циклических лигандов смещаются в слабое поле в сравнении с нейтральными предшественниками; это свидетельствует о делокализации заряда по всему ферроценильному звену [49—56]. Дезэкранирование ядер углерода ферроценильной группы относительно мало чувствительно к природе заместителей у атома C $_{\alpha}$ , следовательно, основной вклад в стабилизацию карбкатиона вносит ферроценильная группа.

Относительное экранирование атомов C(2,5) и C(3,4) в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\alpha$ -ферроценилкарбкатионов такое же, как атомов H(2,5) и H(3,4): сигналы ядер в 3,4-положениях менее экранированы. Так, в спектре катиона  $[\text{FcCH}_2]^+$  в растворе концентрированной серной кислоты наблюдаются сигналы при  $\delta$  87,7(CH $_2$ ), 110,6(C(1)), 84,6(C(2,5)), 94,4(C(3,4)) и 82,3(C $_5\text{H}_5$ ) (для ферроцена в дихлорэтано  $\delta=67,7$  м. д.). Подобное относительное экранирование атомов углерода замещенного лиганда наблюдается в производных ферроцена FcR, где R—CHO, COCH $_3$ , CN и другие заместители с —R-эффектом [57].

Причина меньшего экранирования атомов C(3,4) в сравнении с C(2,5) может заключаться в известной большей чувствительности первых к —R-эффекту заместителя в производных ферроцена [57]. Другим фактором, также способствующим наблюдаемой спектральной картине, может быть смещение фрагмента FeC $_5\text{H}_5$  к экзоциклическому атому C $_{\alpha}$ . Такое смещение должно ослаблять связь атома металла с углеродными атомами C(3,4) и тем самым приводить к меньшему их экранированию вследствие уменьшения эффекта «координационного сдвига»<sup>2</sup>. Одновременно, смещение FeC $_5\text{H}_5$  в сторону атома C $_{\alpha}$  должно благоприятствовать большему экранированию атомов C(2,5) вследствие эффекта магнитной анизотропии фрагмента FeC $_5\text{H}_5$  [37].

При обсуждении спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\alpha$ -ферроценилкарбкатионов обращалось внимание на относительно небольшое смещение в слабое поле сигнала C $_{\alpha}$  при переходе от карбинолов к карбкатионам [51]. Например, при образовании карбкатионов  $[\text{FcCH}_2]^+$ ,  $[\text{FcCHCH}_3]^+$  и  $[\text{FcCHC}_6\text{H}_5]^+$  из соответствующих карбинолов величины  $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\alpha}$  равны 26,2, 52,1 и 49,9 м. д. соответственно. В то же время, для органических систем они намного больше и, например, для пары 3,5-(F $_3\text{C}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3/3,5$ -(F $_3\text{C}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHCH}_3$  величина  $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\alpha}$  равна 127,4 м. д. [58]. Такое различие в значениях  $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\alpha}$  для металлоорганических и органических систем может быть результатом более эффективной делокализации положитель-

<sup>2</sup> Термином «координационный сдвиг» обозначают смещение сигналов ЯМР углеродного лиганда в сильное поле при координации с переходным металлом.

ного заряда в металлоорганических карбкатионах и наличия взаимодействия металл— $C_{\alpha}$ .

Данные по константам спин-спинового взаимодействия (КССВ)  $^{13}C$ — $^1H$  в  $\alpha$ -ферроценилкарбкатионах (они находятся в интервале 160—165 Гц) согласуются с  $sp^2$ -гибридизацией атома  $C_{\alpha}$ , но не с образованием  $\sigma$ -связи  $Fe-C_{\alpha}$  [49; 51—53, 55].

#### 7. Химические сдвиги ЯМР $^{57}Fe$ и константы спин-спинового взаимодействия $^{13}C$ — $^{57}Fe$ в $\alpha$ -ферроценилкарбкатионах

В связи с невозможностью разрешить вопрос о механизме стабилизации  $\alpha$ -ферроценилкарбкатионов в рамках традиционных методов исследования карбкатионов, возникла необходимость поиска нового подхода. Такой подход, заключающийся в изучении методами ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  и  $^{13}C\{^1H, ^{57}Fe\}$  железоорганических соединений, обогащенных изотопом  $^{57}Fe$  (естественное содержание 2,2%, ядерный спин 1/2), использован в работе, выполненной в ИНЭОС АН СССР [59, 60].

Оказалось, что КССВ  $^{13}C$ — $^{57}Fe$  в производных ферроцена мало чувствительна к природе заместителя и обычно наблюдается в интервале 4,2—5,2 Гц; в спектре ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  сигнал экзоциклического углерода  $C_{\alpha}$  проявляется в виде узкого синглета [59, 61].

В отличие от производных ферроцена, в  $\alpha$ -ферроценилкарбкатионах величина КССВ  $^{13}C$ — $^{57}Fe$  для различных атомов углерода явно неодинакова, сильно уменьшаясь для  $C(3,4)$ , сигнал атома  $C_{\alpha}$  либо уширен, либо (при достаточно хорошем разрешении) наблюдается в виде дублета с константой  $^{13}C_{\alpha}$ — $^{57}Fe$  до 2,7 Гц [59, 60].

В работе [60] на основании данных по КССВ  $^{13}C$ — $^{57}Fe$ , полученных для комплексов  $^{57}Fe$  с разнообразными углеводородными лигандами, дано обоснование отнесения наблюдаемого уширения (расщепления) сигнала атома  $^{13}C_{\alpha}$  взаимодействию через одну связь  $^{13}C_{\alpha}$ — $^{57}Fe$ , а не через две связи  $^{13}C_{\alpha}$ — $C(1)$ — $^{57}Fe$ .

Уширение (расщепление) сигнала  $^{13}C_{\alpha}$  в  $\alpha$ -ферроценилкарбкатионах сопровождается уменьшением величины КССВ  $^{13}C(3,4)$ — $^{57}Fe$ , и это заставляет предположить, что происходит регибридизация «несвязывающих» гибридных  $d$ -орбиталей железа, способствующая осуществлению взаимодействия  $Fe-C_{\alpha}$ .

Опубликованные в 1978 г. данные по экранированию  $^{57}Fe$  в  $\alpha$ -ферроценилкарбкатионах  $[FeCH_2]^{\oplus}$  (XXI) и  $[FeCHCH_3]^{\oplus}$  (XXII) [59] подтверждают это предположение. Предварительно было показано, что химический сдвиг  $^{57}Fe$  в ферроценах очень чувствителен к природе заместителя, при этом электроноакцепторные заместители — $R$ -типа приводят к сильному дезэкранированию железа. Так, для ацетил- и 1,1'-диацетилферроцена  $\delta(^{57}Fe)$  равны 215,5 и 425,6 м. д. соответственно (относительно ферроцена как стандарта) [59].

Однако в карбкатионах (XXI) и (XXII), несмотря на «электроноакцепторный» характер заместителя, сигнал  $^{57}Fe$  наблюдается в сильно-полюсной области, —523,6 и —219,3 м. д. соответственно. Вывод о регибридизации  $d$ -орбиталей в  $\alpha$ -ферроценилкарбкатионах подкреплен следующими наблюдениями. Для протонированного ферроцена  $[HFe(C_5H_5)_2]^{\oplus}$ , где указанная регибридизация заведомо имеет место [62, 63], также отмечен сдвиг сигнала железа в очень сильное поле, —1098,8 м. д. [61]. Кроме того, сдвиг в сильное поле отмечен и для тех (незаряженных) ферроценофанов, в которых регибридизация «несвязывающих»  $d$ -орбиталей индуцируется нарушением параллельности колец вследствие недостаточной длины углеводородного мостика.

Найдено, что сигнал ЯМР  $^{57}Fe$  последовательно смещается в сильное поле с ростом степени отклонения циклопентадиенильных колец ферроцена от параллельности: для 1,1'-диэтилферроцена, [4]ферроценофана и [3]ферроценофана химические сдвиги  $\delta ^{57}Fe$  равны +72,5, —56,5 и —275,5 м. д. соответственно. Как известно, в производных ферроцена содержащих гетероаннулярный мостик из трех или четырех атомов угле-

рода, пятичленные кольца отклоняются от параллельности на  $\sim 9$  и  $\sim 4^\circ$  соответственно, вследствие стягивающего (в первом случае) и расталкивающего (во втором) влияния углеводородных мостиков. Таким образом, в [3]ферроцене сигнал  $^{57}\text{Fe}$  смещен на  $\sim 350$  м. д. в сильное поле в сравнении с 1,1'-диэтилферроценом, содержащим параллельные лиганды [60, 64].

Как показало исследование карбкатионов (XXI)—(XXVII), химический сдвиг  $^{57}\text{Fe}$  охватывает в них диапазон в 1200 м. д. и является чувствительной мерой прямого участия атома железа в стабилизации карбкатионного центра (рис. 1). Относительное экранирование ядра  $^{57}\text{Fe}$  в карбкатионах определяется суммой двух противоположных эффектов: регибридизация «несвязывающих»  $d$ -орбиталей железа способствует экранированию, а электроноакцепторное влияние заместителя — дезэкранированию ядра  $^{57}\text{Fe}$ .

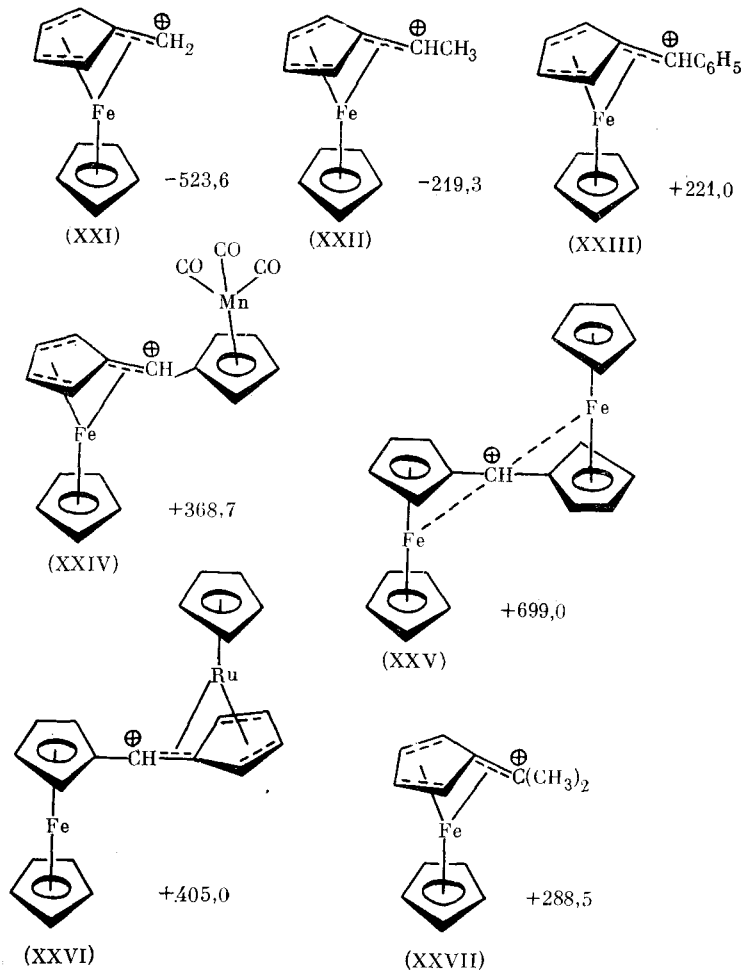


Рис. 1. Химические сдвиги ЯМР  $^{57}\text{Fe}$  (м. д.)  $\alpha$ -металлоценилкарбкатионов [60]

Так, с ростом способности заместителя R делокализовать положительный заряд в карбкатионах  $[\text{FcCHR}]^+$ , химический сдвиг  $^{57}\text{Fe}$  в ряду (XXI)—(XXVI) последовательно (исключая комплекс (XXV)) смещается в слабое поле. Объясняется это тем, что с ростом способности группы R делокализовать заряд, доля прямого участия металла в стабилизации (т. е. фактора, способствующего регибридизации его  $d$ -орбиталей, фактора экранирования  $^{57}\text{Fe}$ ) уменьшается [60, 65].

В симметричном комплексе  $[(\text{Fc})_2\text{CH}]^+$  (XXV) оба ферроценильных звена вносят равный вклад в делокализацию заряда, поэтому орбитали

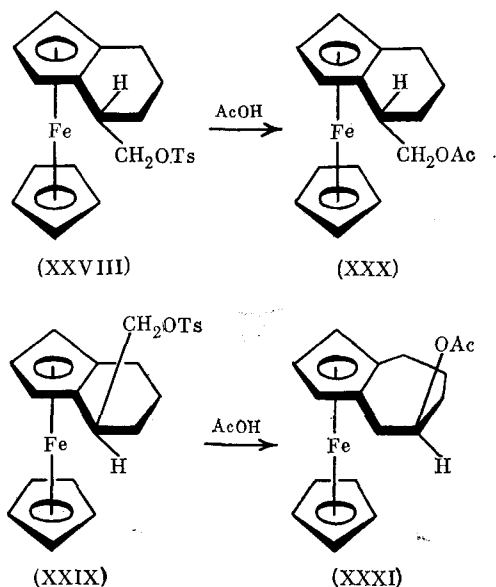
каждого из атомов железа в меньшей мере подвержены регибридизации (в сравнении например, с комплексом (XXIV)); одновременно возрастает доля заряда, делокализованного через систему углерод-углеродных связей цикlopентадиенильных лигандов. В результате комплекс (XXV) имеет наиболее выраженный характер «карбениевого иона» среди всех изученных комплексов (XXI)—(XXVII), чем объясняется сильное дезэкранирование ядра железа в нем (+699,0 м. д.). С этим рассуждением согласуются и данные по экранированию ядер  $C_\alpha$  в биядерных комплексах (XXIV), (XXV) и (XXVI): 122,4, 147,2 и 116,9 м. д. соответственно [60, 65].

На основании данных по КССВ  $^{13}C$ — $^{57}Fe$  и экранированию ядра  $^{57}Fe$  в катионных комплексах (XXI)—(XXVII) можно полагать, что наиболее прочная связь  $Fe-C_\alpha$  реализуется в первичном карбкатионе (XXI), хотя и в этом случае прочность связи  $Fe-C_\alpha$  должна быть меньше, чем прочность связи с углеродами пятичленного кольца. Наибольшая величина расщепления  $^{13}C_\alpha$ — $^{57}Fe$ , равная 2,7 Гц, отмечена для [3]ферроценофан-7-ил-катиона [60], что возможно объясняется искажением фульвенового лиганда вследствие дополнительного стягивающего влияния гетероаннулярного мостика. Минимальное взаимодействие  $Fe-C_\alpha$ , очевидно, имеет место в  $[(Fc)_2CH]^+$ , в то время как полученные результаты указывают на наличие взаимодействия  $Fe-C_\alpha$  в третичном карбкатионе  $[FcC(CH_3)_2]^+$  (в противоположность утверждению, основанному на данных спектров ЯГР для этого комплекса [41]: спектроскопия ЯМР  $^{57}Fe$ , будучи высокочувствительной, способна указывать на наличие слабого взаимодействия  $Fe-C_\alpha$  в тех случаях, когда спектроскопия ЯГР не позволяет зарегистрировать изменения в лигандном окружении металла при переходе от третичного карбинола к иону (XXVII)).

## 8. $\beta$ -Ферроценилкарбкатионы

Ввиду необычайно высокой устойчивости  $\alpha$ -ферроценилкарбкатионов представляло интерес выяснить, как влияет ферроценильная группа на стабилизацию карбкатионного центра в  $\beta$ -положении к ней.

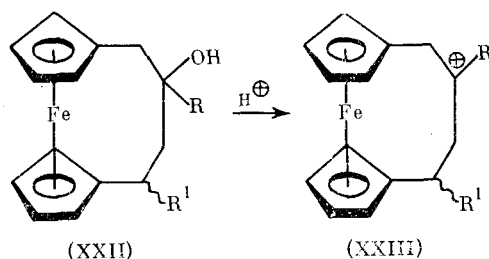
Обнаружено [66], что *эндо*- $\alpha$ -тозилоксиметил-1,2-тетраметилферроцен (XXVIII) подвергается ацетолиту в 2780 раз быстрее, чем его *экзо*-изомер (XXIX). Из *эндо*-изомера при этом образуется соответствующий ацетат (XXX), в то время как *экзо*-изомер дает продукт перегруппировки с семичленным циклом (XXXI):



различие в скоростях сольволиза комплексов (XXVIII) и (XXIX), а также в строении образующихся при этом продуктов объясняется эффек-

тивным участием интераннулярных электронов (в сущности атома железа) в стабилизации  $\beta$ -ферроценилкарбокатиона. В согласии с участием железа находится сохранение конфигурации при сольволизе оптически активного 1-ферроценил-2-пропилтозилата [67].

Устойчивость  $\beta$ -ферроценилкарбокатионов продемонстрирована при ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопическом изучении катионных комплексов (XXXIII), генерируемых из карбинолов [4] ферроценофанового ряда (XXXII) [68—70].



В карбокатионах (XXXIII), где электронодефицитный центр отделен от ферроценильной группы метиленовым звеном, эффект сопряжения с металлоценилом исключается. Естественно полагать поэтому, что стабилизация достигается прямым участием атома железа [69]. С этим согласуется сравнительно сильнополюсное положение сигнала атома водорода при C(7) в комплексах (XXXIII) (5,36—5,55 м. д.).

### III. РОДСТВЕННЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ КАРБКАТИОНЫ

В данном разделе не рассматриваются гетероатомные системы (например, генерируемые протонированием ацилферроценов). Частично они рассмотрены в обзоре [5]. Наличие гетероатома по соседству с карбокатионным центром может приводить к существенному снижению роли металлоценильной группировки в его стабилизации. Хотя эти системы рассматривались в качестве моделей  $\alpha$ -ферроценилкарбокатионов, их изучение мало способствовало выяснению роли атома переходного металла в стабилизации.

#### 1. Рутеноценил- и осмоценилкарбокатионы

Скорости  $S_N1$ -ацетоллиза  $\alpha$ -ацетоксиэтилметаллоценов [7] и некатализируемого присоединения уксусной кислоты к винилметаллоценам [9] указывают на возрастание устойчивости карбокатионов в ряду  $[\text{FcCHCH}_3]^+ < [\text{RucCHCH}_3]^+ < [\text{OscCHCH}_3]^+$  (где  $\text{Ruc}$  и  $\text{Osc}$  обозначают рутеноценил и осмоценил). Этот ряд устойчивости объясняется лучшим перекрыванием между орбиталями атома металла и  $\pi$ -орбиталями фульвенового лиганда с ростом объема и поляризуемости валентной оболочки металла [2,3, 7,71]. Величины  $pK_{\text{R}^+}$  для  $[\text{RucCHCH}_3]^+$  и  $[\text{FcCHCH}_3]^+$  равны 1,20 и —0,65 соответственно [71].

Как показано на примере оптически активных карбокатионов  $[\text{RucCHCH}_3]^+$ , торсионный барьер настолько высок, что рацемизация не происходит даже при нагревании раствора в  $\text{CF}_3\text{COOH}$  при 70°С в течение нескольких дней [48].

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  карбокатионов  $[\text{McCHCH}(\text{CH}_3)_2]^+$  ( $\text{Mc} = \text{Fc}, \text{Ruc}, \text{Osc}$ ), а также  $[\text{McCHCH}_3]^+$  ( $\text{Mc} = \text{Fe}, \text{Ruc}$ ), сигналы протонов при  $\text{C}_\alpha$  последовательно смещаются в сильное поле, что объясняется уменьшением положительного заряда на атоме  $\text{C}_\alpha$  в изоструктурном ряде металлоценилкарбокатионов [54, 72].

Согласно данным ЯМР  $^{13}\text{C}$ , в комплексе  $[\text{FcCHRuc}]^+$  (XXVI) положительный заряд преимущественно делокализован на рутеноценильное звено. Спектр проявляет температурную зависимость, обусловленную вращением относительно связи  $\text{Fc}-\text{C}_\alpha$  [60, 65]. Эти результаты интерес-

но сравнить с данными об электронном влиянии соответствующих металлоценильных групп. Показано, что согласно данным ЯМР  $^{19}\text{F}$  комплексов *m*- и *p*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{Ms}$ , которые характеризуют влияние металлоценильных групп в основном состоянии в незаряженных субстратах, по своему электронному влиянию металлоценильные группы  $\text{Fc}$ ,  $\text{Ruc}$  и  $\text{Osc}$  различаются несущественно и близки к алкильным заместителям в бензольном кольце [73]. Кроме того, оценка эффективных зарядов в металлоценах (также на основании экранирования ядра  $^{19}\text{F}$ ) дает следующие величины для циклопентадиенильного лиганда в ферроцене, рутеноцене и осмоцене:  $-0,26$ ,  $-0,25$  и  $-0,25$  а.е. соответственно [74]. В свете этих данных разумно предположить, что результаты, полученные для комплекса  $[\text{FcCH}^+\text{Ruc}]^+$  согласуются с прямым участием атома рутения в стабилизации [60].

Сигналы ЯМР  $^{19}\text{F}$  карбокатионов (XXXIV) и (XXXV) наблюдаются при  $-10,9$  и  $-7,5$  м. д. соответственно (в слабом поле относительно фторбензола). Таким образом, рутеноценильная группа более эффективна в делокализации заряда, чем ферроценильная [75] (рис. 2).

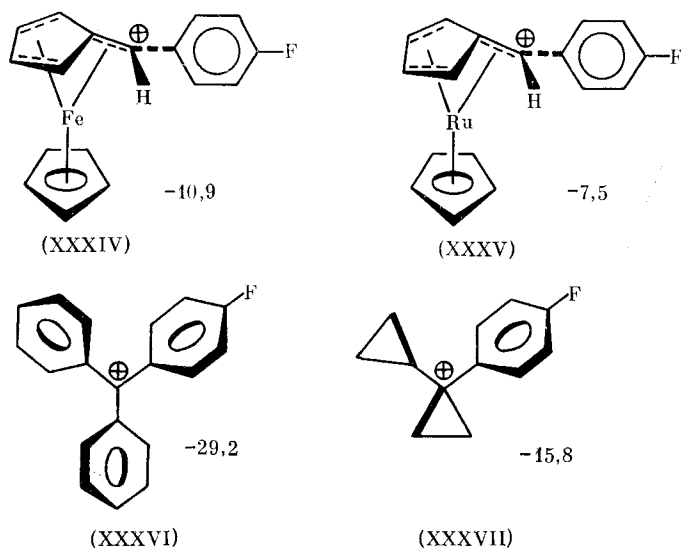


Рис. 2. Химические сдвиги ЯМР  $^{19}\text{F}$  (м. д.) *p*-фторфенилзамещенных карбокатионов [75, 76]

Сравнение экранирования  $^{19}\text{F}$  в комплексах (XXXIV), (XXXV) и карбениевых ионах (XXXV), (XXXVII) [76] показывает, насколько металлоценильные группы превосходят фенильную и циклопропильную в делокализации положительного заряда. Отмечена также близость химических сдвигов  $^{19}\text{F}$  для комплексов (XXXIV) и (XXXV) с таковыми для *p*-нитрофторбензола и *p*-цианфторбензола ( $-11,1$  и  $-9,2$  м. д. соответственно) [75]. Отсюда следует, что в рассмотрении атома  $\text{C}_\alpha$  как «карбокатионного центра» имеется большая доля условности.

## 2. Цимантренилкарбокатионы

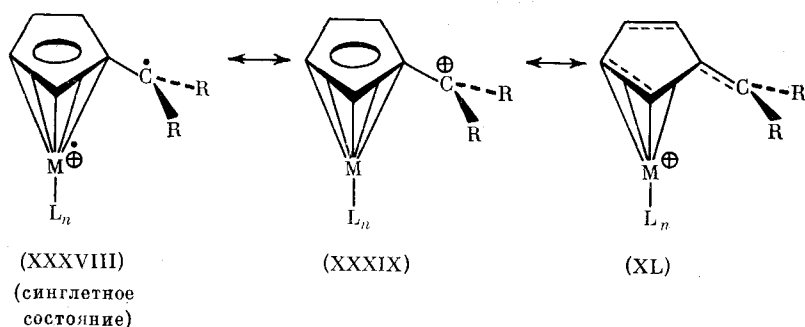
Цимантренильная группа менее эффективна в стабилизации катионного центра, чем ферроценильная, однако превосходит в этом отношении фенильную группу [77–80].

Замещение лигандов  $\text{CO}$  на фосфиновые приводит к увеличению стабильности соответствующих карбокатионов, как следовало ожидать на основании донорно-акцепторных свойств  $\text{CO}$  и  $\text{PR}_3$  [81].

Сходство УФ- [80] и ЯМР  $^1\text{H}$ - [80, 82, 83] спектров  $\alpha$ -цимантренил- и  $\alpha$ -ферроценилкарбокатионов позволило предположить общность механизма их стабилизации. Отличительным свойством спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$

цимантренилкарбокатионов является то, что наиболее экранированным оказывается сигнал атома C(1).

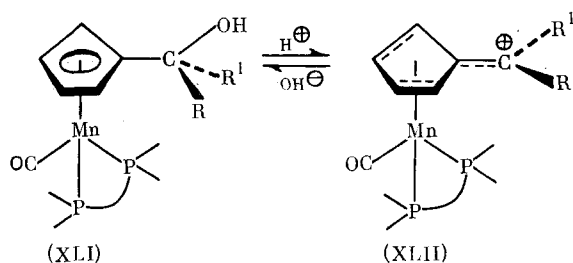
По мнению авторов работы [84], строение  $\alpha$ -металлоценилкарбокатионов (в том числе цимантренильных) может быть описано резонансом структур (XXXVIII), (XXXIX) и (XL), в которых экзоциклическая связь наклонена в сторону атома металла.



Вклад каждой структуры зависит от природы металла, его лигандного окружения и заместителей у атома  $C_\alpha$ . При увеличении числа донорных заместителей у этого атома стабилизация за счет взаимодействия  $M-C_\alpha$  уменьшается из-за стерических препятствий. «Приближение катионного центра» к плоскости пятичленного кольца ведет к уменьшению вклада структуры (XXXVIII) с прямым участием металла и соответственно возрастанию вклада структур (XXXIX) и (XL).

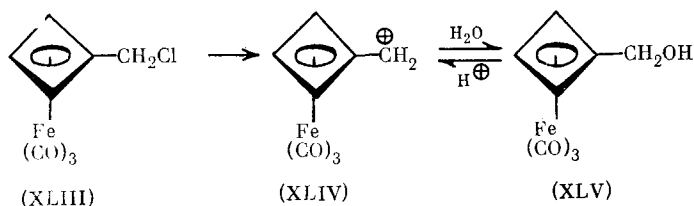
В целом эти рассуждения согласуются с представленными ранее [37] для  $\alpha$ -ферроценилкарбокатионов и не вызывают возражений. Однако не поясняется, почему в структурах (XXXIX) и (XL), где прямое участие атома металла в стабилизации не подразумевается, экзоциклическая связь тем не менее должна быть наклонена в сторону атома металла.

При изучении методом ЯМР  $^{31}\text{P}$  катионных комплексов (XLII), генерируемых из дифосфиновых производных цимантренилкарбинолов (XLI), в некоторых случаях наблюдается два сигнала  $^{31}\text{P}$ , что объясняется затрудненностью свободного вращения группировки  $\text{Mn}(\text{CO})\text{P}_2$  относительно оси металл — кольцо, возможно, из-за наклона экзоциклической связи [85].

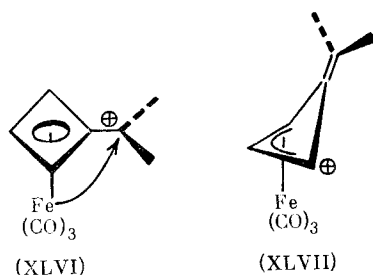


### 3. Трикарбонилжелезо( $\eta$ -циклобутаденил)карбокатионы

Показано, что трикарбонилжелезо( $\alpha$ -хлорметилциклобутаденил) (XLIII) подвергается быстрому сольволизу в воде или метаноле, давая карбинол (XLV) или соответствующий метиловый эфир. Эти реакции объяснены промежуточным участием устойчивого карбокатиона (XLIV). Последний выделен в виде  $\text{SbCl}_6$ -соли при обработке комплекса (XLIII) пятихлористой сурьмой.

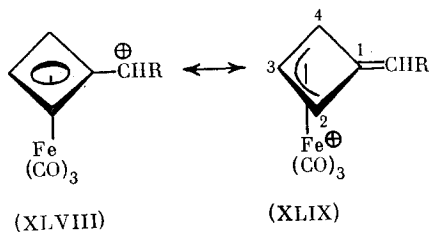


Для объяснения сильного экранирования экзоциклических протонов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  карбкатиона (XLIV) (сигналы при  $\delta$  6,68, 5,91 и 5,09 м.д., относительная интенсивность 1:2:2), а также вторичного карбкатиона, генерируемого из трикарбонилжелезо( $\eta$ - $\alpha$ -гидроксиэтилциклобутадиена), были рассмотрены структуры (XLVI) и (XLVII), из которых предпочтение было отдано  $\pi$ -аллильной структуре (XLVII) [13].



Позднее [14], на основании данных рентгеноструктурного анализа тетрафторборатной соли катиона  $[\{(\text{OC})_3\text{Fe}(\eta\text{-C}_4\text{H}_5)\}_2\text{CC}_6\text{H}_5]^+$  авторы заключили, что основной вклад в стабилизацию достигается взаимодействием между заполненными орбиталями атома металла и четырьмя углеродными атомами циклобутадиенового кольца, с последующей передачей электронов к электронодефицитному центру путем  $\pi$ , $\pi$ -взаимодействия.

При изучении катионных комплексов  $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\eta\text{-C}_4\text{H}_5)\text{CHR}]^+$  ( $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  отмечено [86], что величина  $\Delta\delta^{13}\text{C}_\alpha$  при переходе от карбинола к карбкатиону сравнительно мала (в отличие от органических систем). Кроме того, наблюдается значительный (42—46 м.д.) сдвиг в слабое поле сигнала углеродного атома C(3), в сравнении с 3—13 м.д. для атомов C(2) и C(4). Эти данные объясняются в терминах гиперконъюгации с участием связи металл—углерод [11, 87]. По мнению авторов [87], эффект гиперконъюгации приводит к ослаблению связи между металлом и атомом C(1), что увеличивает вклад  $\pi$ -аллильной структуры в резонансный гибрид (XLVIII)  $\leftrightarrow$  (XLIX).



Отмеченные спектральные особенности, однако, могут быть результатом регибридизации атома железа, обеспечивающей прямое взаимодействие  $\text{Fe}-\text{C}_\alpha$ .



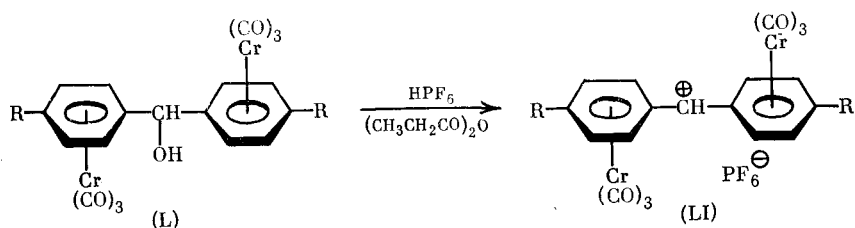
#### 4. Бенхротренилкарбкатионы

Изучение аренхромтрикарбонилзамещенных систем обладает тем преимуществом, что делает возможным непосредственное сравнение с соответствующими некоординированными аренами.

Сольволиз  $(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl})$  протекает в  $\sim 10^5$  быстрее, чем сольволиз бензилхлорида, а сольволиз  $(\eta\text{-бензгидрилхлорид})$  трикарбонилхрома — в  $\sim 10^3$  быстрее, чем в случае бензгидрилхлорида [88]. Небольшое, всего в 28 раз, возрастание скорости сольволиза  $\alpha$ -хлоркумола при координации с группой  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  объясняется влиянием стерических факторов [89].

Данные по измерению величин  $pK_{R+}$  бенхротренилкарбкатионов также указывают на способность группы  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  делокализовать заряд [90, 91].

Попытки получить устойчивые соли карбкатионов из  $(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{X})$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{CH}_2\text{OH}$ ) оказались неудачными [88]. Лишь исходя из биметаллических карбинолов (L) удалось получить устойчивые  $\text{PF}_6^-$ -соли карбкатионов (LI),  $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$  [92].



Методом ЯМР  $^1\text{H}$  идентифицированы 1-(*n*-толилхромтрикарбонил)-этил- и *бис*-(*n*-толилхромтрикарбонил) метил-катионы, генерируемые из соответствующих карбинолов в  $\text{HSO}_3\text{F}$  при  $-50^\circ$  [93]. Позднее опубликованы данные спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  этих же карбкатионов [92, 94]. Хотя представленные данные не позволяют авторам [94] сделать выбор между резонансно стабилизированной структурой и структурой с прямым участием атома металла, предпочтение отдается последней.

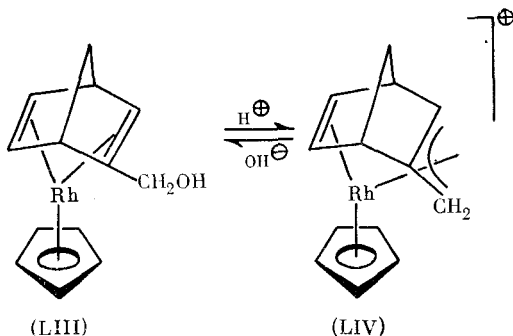
При изучении спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  кумилхромтрикарбонил-катиона (LII) отмечено [95], что в то время как в бенхротренах и некоординированных монозамещенных бензолах *орто*- и *пара*-углеродные атомы обычно более чувствительны к влиянию заместителей по сравнению с *мета*-углеродными атомами, в карбкатионе (LII) наблюдается обратная ситуация: наиболее дезэкранированными оказываются *мета*-углеродные атомы. На этом основании авторы считают маловероятным прямое участие атома металла и делокализацию путем перекрывания  $\pi, \pi$ -типа; отвергается и существенная роль  $\sigma, \pi$ -сопряжения (в этом случае следовало ожидать появления сигнала  $\text{C}_t$  в очень слабом поле). Авторы лишь констатируют делокализацию заряда на группу  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ , хотя механизм этой делокализации остается неясным.

Согласно расчету методом ССП МО ЛКАО, устойчивость иона  $[(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)]^+$  является результатом подачи электронов  $d(x^2-y^2)$ -орбитали хрома на несвязывающую  $\pi$ -орбиталь бензильного лиганда [96]. Механизм соответствует прямому участию атома металла, но не путем образования специфической связи  $\text{Cr}-\text{C}_\alpha$ , а вследствие взаимодействия с  $\pi$ -бензильным лигандом в целом. Наклон экзоциклической связи к металлу равен  $40^\circ$ .

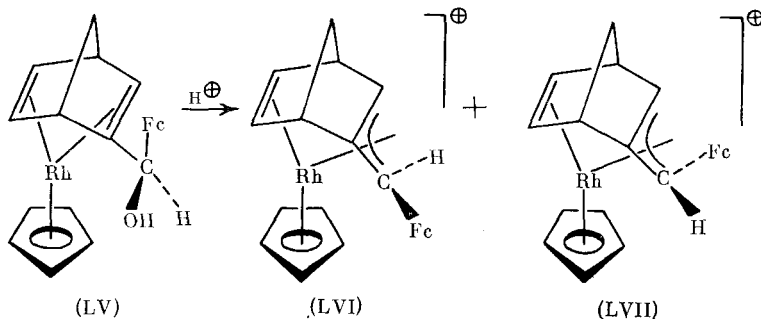
#### 5. Карбкатионы, стабилизированные комплексно-связанными олефинами и диенами

В химии  $\pi$ -комплексов переходных металлов хорошо известно, что при генерировании карбкатионного центра по соседству с координированной  $\pi$ -олефиновой связью олефиновый комплекс трансформируется в катионный  $\pi$ -аллильный.

На примере норборнадиеновых карбинолов были подробно исследованы стереохимия подобных реакций и влияние характера заместителей у экзоциклического карбинольного атома углерода [97—100]. Из карбинола (LIII) под действием кислоты образуется катионный комплекс (LIV), в котором бикалический лиганд связан с металлом  $\pi$ -этиленовой и  $\pi$ -аллильной связью [98]. Структура этого комплекса, предложенная на основании данных спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , подтверждена рентгенографическим исследованием [97].



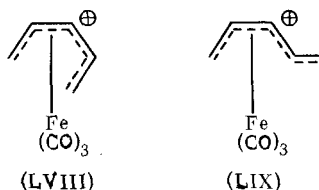
На примере диастереомерных комплексов 2-( $\alpha$ -гидроксиэтил)норборнадиенциклопентадиенилродий с  $\psi$ -экзо- и  $\psi$ -эндо-конфигурацией OH-группы показано, что отщепление гидроксила высокостереоспецифично и приводит к *син*- и *анти*-аллильным катионным комплексам соответственно [97—100]. Стереоспецифичность сохраняется и в реакции фенилзамещенного  $\psi$ -эндо-карбинола, в то время как из ферроценилзамещенного  $\psi$ -эндо-карбинола (LV) образуется смесь *син*- и *анти*-изомерных комплексов (LVI) и (LVII) в отношении 4:1, т. е. комплекс ожидаемой конфигурации получается с меньшим выходом.



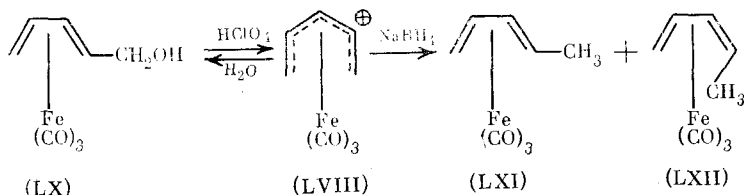
Нарушение стереоспецифичности в реакции отщепления гидроксила от карбинола (LV) объясняется конкуренцией атомов железа и родия в стабилизации карбкатионного центра в переходном состоянии реакции [97].

Значительные усилия были предприняты для выяснения строения и механизма стабилизации карбкатионов, генерируемых из диенжелезотрикарбонильных комплексов [101].

Пентадиенильные катионные комплексы могут существовать как в *цис*-(LVIII), так и в *транс*-форме (LIX).

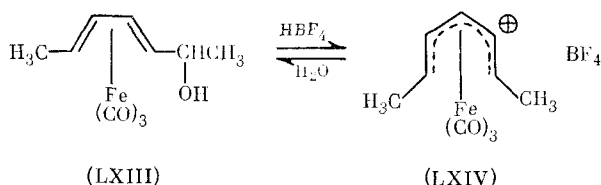


Хотя образование комплексов типа (LIX) постулировалось во многих реакциях, однако долго их не удавалось зафиксировать вследствие легкой перегруппировки в более устойчивые *цис*-изомеры (LVIII). Так, при действии на комплекс (LX) хлорной кислоты получена соль *цис*-катиона (LVIII) [102].

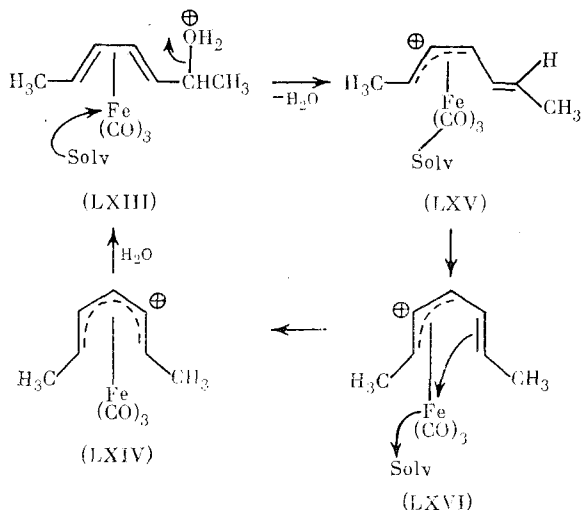


Карбокатион (LVIII) реагирует с водой, регенерируя *транс*-пентадиеновый карбинол (LX) [102]. Подобная стереоселективность не всегда имеет место в реакциях катиона (LVIII) с нуклеофилами. При действии на соли карбокатиона (LVIII) борогидрида натрия получена смесь изомеров (LXI) и (LXII) в соотношении 1 : 4 [102].

Под действием кислот из диастереомерных карбинолов (LXIII) генерируется *син,син*-1,5-диметилпентадиенилтрикарбонилжелезо-катион (LXIV). Гидролиз последнего протекает стереоспецифично, с образованием одного из изомерных карбинолов.



Для объяснения стереохимии этих реакций предложена следующая схема [102]:



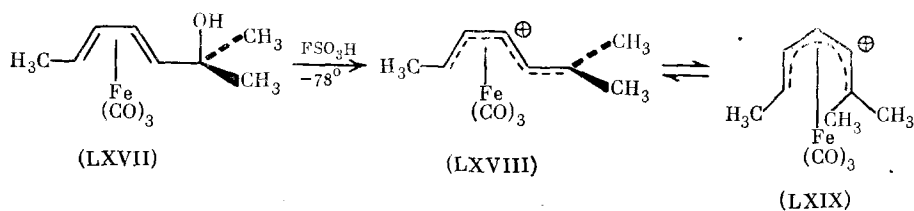
На первой стадии оба диастереомерных карбинола приводят (хотя и с различной скоростью) к гидратированному винилаллильному комплексу (LXV). Вращение относительно ординарной связи в (LXV) дает (LXVI), а последующее вытеснение молекулы растворителя и координация с винильной связью приводят к (LXIV). *экзо*-Атака катиона (LXIV) ионом  $\text{OH}^-$  регенерирует один из карбинолов (LXIII).

Изучение сольволиза 3,5-динитробензоатов диастереомерных карбинолов бутадиенжелезотрикарбонильного ряда показало, что сольволиз

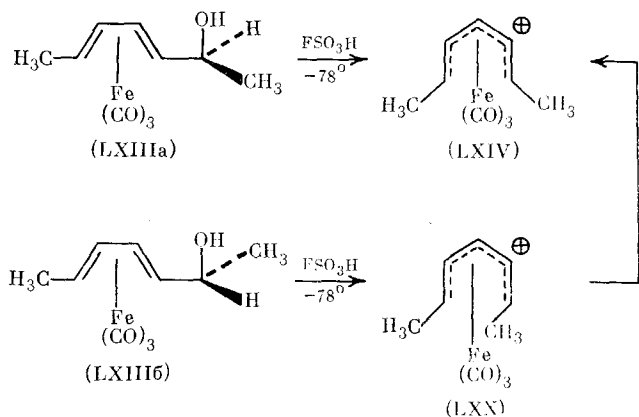
протекает по  $S_N1$ -механизму с сохранением конфигурации [103]. Исследование продуктов реакции спектральными методами указывает на сохранение первоначального углеродного скелета в образующихся карбинолах; таким образом, промежуточными частицами в этих реакциях являются (*транс*- $\eta$ -пентадиенил)железотрикарбонильные катионы.

По мнению авторов [103], сольволитические данные согласуются как с прямым нуклеофильным участием атома металла, так и с гиперконъюгацией связи металл — углерод.

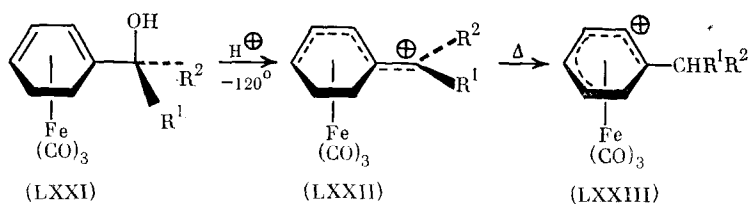
Непосредственное наблюдение *транс*-пентадиенильных катионов методом ЯМР  $^1H$  после многих попыток [104—107] удалось при применении соответствующим образом замещенных диенольных комплексов [105, 106]. При растворении карбинола (LXVII) в охлажденной фторсульфоновой кислоте зафиксировано образование *транс*-катиона (LXVIII), находящегося в равновесии с *цис*-изомером (LXIX) [105].



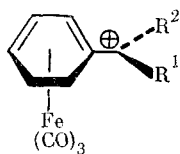
В этой же работе [105] показано, что проведение реакции диастереомерных карбинолов (LXIII) при низкой температуре приводит к стереоспецифической конверсии в *цис*-ионы (LXIV) и (LXX) (в отличие от данной работы [102], где выделен только катион (LXIV) из обоих карбинолов). *транс*-Катионы в этом случае зафиксировать не удалось. Поэтому полагают, что строение генерируемых карбокатионов определяется не только стерическими, но и электронными факторами [105].



В работе [108] методом ЯМР  $^1H$  наблюдали циклические *транс*-катионы (LXXII), генерируемые при  $-120^\circ C$  в среде  $FSO_3H/SO_2ClF$  из карбинолов (LXXI). При повышении температуры растворы комплексов (LXXII) перегруппировываются в более устойчивые циклогексадиенильные катионы (LXXIII).



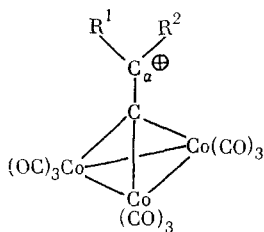
При этом скорость перегруппировки вторичного иона (LXXII),  $R^1=H$ ,  $R^2=CH_3$ , намного больше, чем третичного иона (LXXII),  $R^1=R^2=CH_3$ . На этом основании полагают, что положительный заряд локализован на экзациклическом атоме углерода. В связи с этим, по мнению авторов тетрагипто-структура (LXXIV) вносит важный вклад в общую структуру комплекса, а устойчивость этих катионных комплексов должна быть результатом делокализации заряда по механизму сопряжения [108].



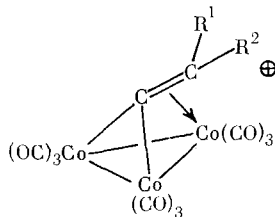
(LXXIV)

## 6. Карбкатионы, стабилизированные кластерами $Co_3(CO)_9C$ и $Os_3H_3(CO)_9C$

Сейферт и сотр. [109] тщательно исследовали катионные комплексы, стабилизированные нонакарбонилтрикобальтметинильной группой. Катионные комплексы  $[Co_3(CO)_9CCR^1R^2]^+$  выделены в виде устойчивых солей с анионами  $PF_6^-$ . Для них предложена структура карбениевого иона (LXXV) со связью  $Co_3C-C_\alpha$ , направленной перпендикулярно плоскости треугольника  $Co_3$ . Высокая устойчивость этих катионных комплексов объяснялась механизмом  $\sigma, \pi$ -сопряжения [110—112].

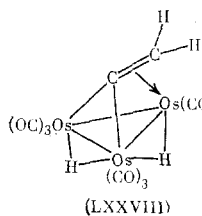


(LXXV)

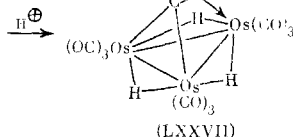


(LXXVI)

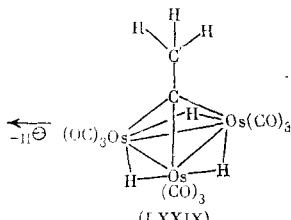
Альтернативная структура (XXVI) с наклоненным  $\mu_3-\eta^2$ -углеводородным лигандом предполагается на основании данных ЯМР  $^1H$  спектроскопического изучения родственного осмиевого комплекса  $[Os_3H_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2-C=CH_2)]^+$  (LXXVII), генерируемого протонированием дигидридного комплекса (LXXVIII) или отщеплением гидрид-иона от метильной группы комплекса (LXXIX) [113].



(LXXVIII)



(LXXVII)



(LXXIX)

Спектр комплекса (LXXVII) в смеси  $CF_3COOH/CDCl_3$  при  $-10^\circ C$  содержит два гидридных сигнала относительной интенсивности 2 : 1 при  $-18,36$  и  $-20,58$  м. д. При нагревании раствора гидрильные сигналы уширяются, а при  $70^\circ$  сливаются в синглет. Как полагают [113], температурная зависимость спектра может быть следствием либо миграции гидридных лигандов относительно треугольника  $Os_3$ , либо реализации при повышенной температуре карбениевого иона, подобного комплексу (LXXV).

Предложено еще одно объяснение стереохимической нежесткости комплекса (LXXVII) и его кобальтового аналога, заключающееся в пе-

регруппировке  $\mu_3\text{-}\eta^2$ -углеводородного лиганда. Этот процесс рассмотрен теоретически в работе [114, 115], согласно которой основному состоянию комплекса  $[\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CCH}_2]^{\oplus}$  соответствует наклоненная структура (LXXVI). В согласии с этим находятся экспериментальные данные полученные при исследовании комплекса  $[\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CCHCH}(\text{CH}_3)_2]^{\oplus}$  методом ЯМР  $^{13}\text{C}$ . При  $-65^\circ\text{C}$  сигналы метильных углеродов анизохронны, в соответствии со структурой (LXXVI), где они диастереотопны. При повышении температуры сигналы метильных углеродов изопропильного заместителя коалесцируют, возможно вследствие коррелированного вращения относительно осей  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{-C}$  и  $\text{C-CHCH}(\text{CH}_3)_2$ . Спектральные данные, однако, не исключают некоррелированного вращения (т. е. вращения фрагмента  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$  без одновременного вращения звена  $\text{Co}_3(\text{CO})_9$ ), либо реализации ион карбениевой структуры (LXXV) при повышенных температурах.

Наблюдение в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  катионных комплексов  $[\text{Os}_3\text{H}_3(\text{CO})_9\cdot\text{CCR}^1\text{R}^2]^{\oplus}$  сателлитов, обусловленных КССВ  $^{187}\text{Os}\text{-}^1\text{H}$  (природное содержание изотопа  $^{187}\text{Os}$  1,64%, ядерный спин 1/2), позволило установить, что температурная зависимость спектра обусловлена миграцией не гидридных, а углеводородных лигандов [117, 118]. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса  $[\text{Os}_3\text{H}_3(\text{CO})_9\text{CC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2]^{\oplus}$  при  $30^\circ\text{C}$  наблюдается один гидридный сигнал при  $\delta = 19,63$  м.д. По обе стороны от этого сигнала обнаруживаются две пары сателлитов (расщепление 28,8 и 32,0 Гц). Методом двойного гомоядерного резонанса показано, что КССВ  $^{187}\text{Os}\text{-}^1\text{H}$  равна 30,4 Гц, а двойной набор сателлитов в спектре объясняется дальнейшим расщеплением сателлитного сигнала вследствие спин-спинового взаимодействия с третьим атомом водорода, который не связан с изотопом  $^{187}\text{Os}$ . Величина КССВ  $^{187}\text{Os}\text{-}^1\text{H}$  30,4 Гц находится в интервале 27—35 Гц, характерном для насыщенных комплексов осмия со стереохимически жесткими (мостиковыми) гидридными лигандами.

#### IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из рассмотрения представленных выше литературных данных можно сделать вывод о том, что строение некоторых из комплексных катионов и роль атома переходного металла в их стабилизации к настоящему времени установлены надежно. В первую очередь это относится к  $\alpha$ -металлоценилкарбкатионам, а также катионным комплексам типа  $[\text{Co}_3(\text{CO})_9\cdot\text{CCR}_2]^{\oplus}$  и  $[\text{Os}_3\text{H}_3(\text{CO})_9\text{CCR}_2]^{\oplus}$ . Хотя имеющиеся для других родственных комплексов данные не столь однозначны, в целом они также согласуются с прямым участием атома металла в стабилизации карбкатионного центра.

Поэтому можно полагать, что способность (стремление) атома переходного металла осуществлять непосредственное взаимодействие с зарождающимся в  $\beta$ -положении к нему карбкатионным центром является общим свойством комплексов переходных металлов. Исключения возможны для тех случаев, когда из-за наличия у карбкатионного центра гетероатомных заместителей необходимость в прямом взаимодействии с атомом металла отпадает.

Справедливость этого обобщения может быть подтверждена при изучении катионных комплексов, строение и механизм стабилизации которых еще не установлены. Например, известны устойчивые комплексы состава  $[(\text{RC}\equiv\text{CCR}^1\text{R}^2)\text{Co}_2(\text{CO})_6][\text{BF}_4]$  [119, 120] и  $[(\text{HC}\equiv\text{CCR}^1\text{R}^2)\cdot\text{M}_2(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{BF}_4]$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ) [121], получаемые из соответствующих комплексных этинилкарбинолов [121, 122, 123]; обычно они рассматриваются как ионы карбения. Однако спектральные характеристики и совокупность данных, имеющих по родственным катионным комплексам, позволяют предположить, что и в этих комплексах атом металла непосредственно взаимодействует с «карбкатионным центром».

В связи со строением (механизмом) стабилизации следует упомянуть о «редокс-таутомерии» ферроценилкарбкатионов [124, 125]. Предполагалось [125], что ферроценилкарбкатионы могут легко подвергаться

внутрионной окислительно-восстановительной реакции, в ходе которой электрон переносится от атома металла к «карбкатионному центру»  $S_{\alpha}$  с образованием бирадикального феррицений-катиона. Расчет методом МО предсказывает [15], что подобная реакция должна сопровождаться изменением геометрии фульвенового лиганда — в триплетном феррицений-катионе он должен быть планарным.

Опыты со спиновой ловушкой, казалось, подтвердили предположение о возможности редокс-таутомерии [125]. Однако в последующем отмечалось [126], что образование нитроксидных радикалов при добавлении нитрозобензола к ферроценилкарбкатиону может происходить и иными путями, не включающими бирадикальный редокс-таутомер.

Тем не менее можно допустить, что при соответствующем лигандном окружении удастся реализовать внутрионную окислительно-восстановительную реакцию металлоценилкарбкатиона. Исследования в этом направлении проводятся Рыбинской с сотр. [127].

Оценивая в целом длительную дискуссию о строении и механизме стабилизации  $\alpha$ -ферроценилкарбкатионов следует признать, что она была весьма полезна.

Известно, что в области органических карбкатионов продолжают интенсивные исследования факторов, влияющих на стабильность этих ионов (участие соседних групп в сольволитических реакциях, «проблема неклассических ионов» [128],  $\sigma$ - и  $\pi$ -донирование электронной плотности от гетероатомных заместителей [129], возможность донирования  $\pi$ -электронов электроноакцепторными заместителями  $CN$ ,  $CHO$ ,  $CF_3$ ,  $NH_3$  [130], и др. вопросы). В связи с этим очевидно, что понимание механизма делокализации положительного заряда в  $\alpha$ -ферроценилкарбкатионах и родственных катионных комплексах расширяет наши представления в целом о карбкатионах, этих важнейших для органической химии частицах.

Кроме того, выяснение способа влияния атома переходного металла на делокализацию положительного заряда (реакционную способность) связанного с ним органического лиганда становится особенно актуальным в настоящее время, когда все большее число катионных комплексов находит применение в синтезе органических соединений [131, 132].

В заключение следует остановиться на названиях катионных комплексов  $[FcCR^1R^2]^{\oplus}$ . В литературе для них приняты следующие обозначения:  $\alpha$ -ферроценилкарбениевый ион,  $\alpha$ -ферроценилкарбкатион, катион фульвенциклопентадиенилжелеза.

Согласно данным спектроскопии ЯМР  $^{57}Fe$  и рентгеноструктурного анализа, в этих комплексах экзотический атом  $S_{\alpha}$  обычно взаимодействует с атомом металла. Следовательно, он не является трехвалентным, а поэтому термин «карбениевый ион» к этим системам не применим.

Если судить по химическим сдвигам ЯМР  $^{19}F$ , в комплексе  $[FcCHC_6H_4F-n]^{\oplus}$  доля положительного заряда, локализованного на атоме  $S_{\alpha}$ , настолько мала, что название «катион фульвенциклопентадиенилжелеза» следует признать достаточно оправданным, в особенности оно должно быть справедливо для комплекса  $[FcCH_2]^{\oplus}$ . Однако, как показало изучение методами ЯМР  $^{13}C$  и  $^{57}Fe$  обогащенных изотопом  $^{57}Fe$  комплексов, с ростом способности групп  $R^1$  и  $R^2$  делокализовать заряд взаимодействие  $Fe-S_{\alpha}$  ослабляется, а доля заряда, делокализованного через систему углерод-углеродных связей, возрастает. В этом случае название « $\alpha$ -ферроценилкарбкатион» представляется более подходящим. Хотя последнее название нельзя признать адекватным, оно обладает тем преимуществом, что отражает генезис этих комплексов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Richards J. H., Hill E. A. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 3484.
2. Cais M. Organometal. Chem. Rev., 1966, v. 1, p. 435.
3. Cais M. In: Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity/Ed. by Bergman E. D. Pullman B. N. Y.: Acad. Press, 1971, p. 96.

4. *Pettit R., Haynes W. L.* In: Carbonium Ions, v. 5./Ed. by Olah G. A., von Schleyer R. N. Y.: Wiley, 1976, 2263.
5. *Watts W. E.* J. Organometal. Library (Amsterdam: Elsevier), 1979, v. 7, p. 399.
6. *Переаилова Э. Г., Решетова М. Д., Грандберг К. И.* Методы элементоорганической химии. Железоорганические соединения. Ферроцен. Москва: Наука, 1983.
7. *Hill E. A., Richards J. H. J.* Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 3840.
8. *Trifan D. S., Bacskai R.* Tetrahedron Letters, 1960, p. 1.
9. *Buell G. R., McEwen W. E., Kleinberg J. J.* Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 40.
10. *Traylor T. G., Ware J. C.* Ibid., 1967, v. 89, p. 2304.
11. *Traylor T. G., Hanstein W., Berwin H. J., Clinton N. A., Brown R. S.* Ibid., 1971, v. 93, p. 5715.
12. *Feinberg J., Rosenblum M.* Ibid., 1969, v. 91, p. 4324.
13. *Fitzpatrick J. D., Watts L., Pettit R.* Tetrahedron Letters, 1966, p. 1299.
14. *Davis R. E., Simpson H. D., Grice N., Pettit R. J.* Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 6688.
15. *Gleiter R., Seeger R.* Helv. Chim. Acta, 1971, v. 54, p. 1217.
16. *Kerber R. C., Ehntholt D. J.* Synthesis, 1970, p. 449.
17. *Schwitt G., Özman S., Hoffman B., Fleischauer J. J.* Organometal. Chem., 1976, v. 114, p. 179.
18. *Hill E. A., Richards J. H. J.* Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 4216.
19. *Hall D. W., Hill E. A., Richards J. H.* Ibid., 1968, v. 90, p. 4972.
20. *Hill E. A. J.* Org. Chem., 1963, v. 28, p. 3586.
21. *Tidwell T. T., Traylor T. G. J.* Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 3442.
22. *Ware J. C., Traylor T. G.* Tetrahedron Letters, 1965, p. 1295.
23. *Sutic D., Ašperger S., Borčič S. J.* Org. Chem., 1984, v. 47, p. 5120.
24. *Hill E. A., Wiesner R. J.* Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 509.
25. *Sime R. L., Sime R. J.* Ibid., 1974, v. 96, p. 892.
26. *Cais M., Dani S., Herbstein F. H., Kapon M.* Ibid., 1978, v. 100, p. 5554.
27. *Lupan S., Kapon M., Cais M., Herbstein F.* Angew. Chem. Int. Ed., 1972, v. 11, p. 1025.
28. *Laing M., Moss J. R.* Chem. Commun., 1977, p. 656.
29. *Pope L., Sommerville P., Laing M., Hindson K. J., Moss J. R. J.* Organometal. Chem., 1976, v. 112, p. 309.
30. *Behrens U.* Ibid., 1979, v. 182, p. 89.
31. *Lo F. Y.-K., Longoni G., Chini P., Lower L. D., Dahl L. F. J.* Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 7691.
32. *Андреанов В. Г., Стручков Ю. Т.* Журн. структурной химии, т. 18, с. 318.
33. *Zaharkin L. I., Kobak V. V., Yanovsky A. I., Struchkov Yu. T.* Tetrahedron, 1982, v. 38, p. 3515.
34. *Lubke B., Behrens U. J.* Organometal. Chem., 1978, v. 149, p. 327.
35. *Watts W. E.* Ibid., 1981, v. 220, p. 165.
36. *Dannenberg J. J., Richards J. H.* Tetrahedron Letters, 1967, p. 4747.
37. *Dannenberg J. J., Levenberg M. K., Richards J. H.* Tetrahedron, 1973, v. 29, p. 1575.
38. *Lesikar A. V. J.* Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 2746.
39. *Несмеянов А. Н., Стукан Р. А., Губин С. П., Гольдманский В. И., Макаров Е. Ф.* Теорет. и эксп. химия, 1966, т. 2, с. 805.
40. *Roberts R. M. G., Silver J. J.* Organometal. Chem., 1984, v. 263, p. 235.
41. *Neshvad G., Roberts R. M. G., Silver J.* Ibid., 1981, v. 221, p. 85.
42. *Cais M., Dannenberg J. J., Eisenstadt A., Levenberg M. I., Richards J. H.* Tetrahedron Letters, 1966, p. 1695.
43. *Pittman C. U.* Ibid., 1967, p. 3619.
44. *Sutherland R. G., Sutton J. R., Horspool W. M.* Ibid., 1973, p. 3283.
45. *Hisatome M., Yamakawa K.* Tetrahedron, 1971, v. 27, p. 2101.
46. *Horspool W. M., Sutherland R. G.* Chem. Commun., 1967, p. 786.
47. *Turbitt T. D., Watts W. E. J.* Organometal. Chem., 1973, v. 49, p. C30.
48. *Turbitt T. D., Watts W. E. J.* Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1974, 177.
49. *Braun S., Abram T. S., Watts W. E. J.* Organometal. Chem., 1975, v. 97, p. 429.
50. *Braun S., Watts W. E.* Ibid., 1975, v. 84, p. C33.
51. *Williams G. H., Traficante D. D., Seyferth D.* Ibid., 1973, v. 60, p. C53.
52. *Olah G. A., Liang G. J.* Org. Chem., 1975, v. 40, p. 1849.
53. *Sokolov V. I., Petrovskii P. V., Reutov O. A. J.* Organometal. Chem. 1973, v. 59, p. C27.
54. *Sokolov V. I., Petrovskii P. V., Koridze A. A., Reutov O. A.* Ibid. 1974, p. C15.
55. *Koridze A. A., Petrovskii P. V., Gubin S. P., Sokolov V. I., Mokhov A. I.* Ibid., 1977, v. 136, p. 65.
56. *Agranat I., Aharon-Shalom E., Fry A. J., Krieger R. L., Krug W. O.* Tetrahedron, 1979, v. 35, p. 733.
57. *Koridze A. A., Petrovskii P. V., Mokhov A. I., Lutsenko A. I. J.* Organometal. Chem., 1977, v. 136, p. 57.
58. *Kelly D. P., Spear R. J.* Austral. J. Chem., 1978, v. 31, p. 1209.
59. *Коридзе А. А., Астахова Н. М., Петровский П. В., Луценко А. И.* Докл. АН СССР, 1978, т. 242, с. 117.
60. *Koridze A. A., Astakhova N. M., Petrovskii P. V. J.* Organometal. Chem., 1983, v. 254, p. 345.
61. *Коридзе А. А., Петровский П. В., Губин С. П., Федин Э. И., Луценко А. И., Амитон И. П., Окулевич П. О.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 1675.



62. *Curpney T. J., Santer J. O., Rosenblum M., Richards J. M.* J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 5249.
63. *Ballhausen C. J., Dahl J. P.* Acta Chem. Scand., 1961, v. 15, p. 1333.
64. *Коридзе А. А., Астахова Н. М., Петровский П. В., Колобова Н. Е., Федин Э. И.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 1928.
65. *Коридзе А. А., Астахова Н. М., Петровский П. В.* Там же, 1981, с. 957.
66. *Nugent M. J., Kummer R., Richards J. H.* J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 6141.
67. *Nugent M. J., Kummer R., Carter R. E., Richards J. H.* Ibid., 1969, v. 91, p. 6145.
68. *Hisatome M., Yamakawa K.* Tetrahedron Letters, 1971, p. 3533.
69. *Hisatome M., Yamakawa K.* J. Organometal. Chem., 1977, v. 133, p. C9.
70. *Ortigi G., Ricco P., Tritto I.* J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 2920.
71. *Turbitt T. D., Watts W. E.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1977, p. 185.
72. *Turbitt T. D., Watts W. E.* Ibid., 1977, p. 189.
73. *Губин С. П., Коридзе А. А., Огородникова Н. А., Безрукова А. А., Квасов Б. А.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1170.
74. *Ogorodnikova N. A., Koridze A. A.* Polyhedron, 1983, v. 2, p. 941.
75. *Коридзе А. А., Астахова Н. М.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 711.
76. *Voltz H., Shin J. H., Streicher H. J.* Tetrahedron Letters, 1975, p. 1297.
77. *McEwen M. E., Manning J. A., Kleinberg J.* Ibid., 1964, p. 2195.
78. *Несмеянов А. Н., Анисимов К. Н., Колобова Н. А., Злотина И. Б.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 729.
79. *Курсанов Д. Н., Парнес З. Н., Анисимов К. Н., Лойм Н. М., Злотина И. Б., Валуева Э. П.* Там же, 1972, с. 713.
80. *Loim N. M., Malutschenko L. A., Parnes Z. N., Kursanov D. N.* J. Organometal. Chem., 1976, v. 108, p. 363.
81. *Ginsburg A. G., Setkina V. N., Petrovskii P. V., Kasumov Sh. G., Panosyan G. A., Kursanov D. N.* Ibid., 1976, v. 121, p. 381.
82. *Гинзбург А. Г., Сеткина В. Н., Курсанов Д. Н., Касумов Ш. Г.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 2398.
83. *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.
84. *Loim N. M., Petrovskii P. V., Robas V. I., Parnes Z. N., Kursanov D. M.* J. Organometal. Chem., 1976, v. 117, p. 265.
85. *Ginsburg A. G., Panosyan G. A., Setkina V. N., Kasumov Sh. G., Petrovskii P. V., Kursanov D. N.* Ibid., 1979, v. 164, p. 59.
86. *Eschbach C. S., Seyferth D., Reeves P. C.* Ibid., 1976, v. 104, p. 363.
87. *Traylor T. G., Berwin H. J., Jerkunica J., Hall M. L.* Pure and Appl. Chem., 1972, v. 30, p. 599.
88. *Holmes J. D., Jones D. A. K., Pettit R. J.* Organometal. Chem. 1965, v. 4, p. 324.
89. *Gubin S. P., Khandkarova V. S., Kreindlin A. Z.* Ibid., 1974, v. 64, p. 229.
90. *Trahanovsky W. S., Wells D. K.* J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 5870.
91. *Ceccon A., Gobbo A., Vanzo A. J.* Organometal. Chem., 1978, v. 162, p. 311.
92. *Seyferth D., Merola J. S., Eschbach C. S.* J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 4124.
93. *Acampora M., Ceccon A., Dal Farra M., Giacometti G.* Chem. Commun. 1975, p. 871.
94. *Acampora M., Ceccon A., Dal Farra M., Giacometti G., Rigatti G. J.* Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1977, p. 483.
95. *Olah G. A., Yu S. H.* J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 1694.
96. *Clack D. W., Kane-Maguire L. A. P.* J. Organometal. Chem., 1978, v. 145, p. 201.
97. *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.
98. *Chizhevsky I. T., Koridze A. A.* Ibid., 1978, v. 153, p. C28.
99. *Коридзе А. А., Чижевский И. Т., Петровский П. В., Колобова Н. Е.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2395.
100. *Chizhevsky I. T., Koridze A. A., Bakhmutov V. I., Kolobova N. E.* J. Organometal. Chem., 1981, v. 206, p. 361.
101. *Губин С. П., Голоушин А. В.* Диены и их  $\pi$ -комплексы. Новосибирск: Наука, 1983, с. 136.
102. *Mahler J. E., Pettit R. J.* Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 3955.
103. *Clinton N. A., Lillya C. P.* Ibid., 1970, v. 92, p. 3058, 3064.
104. *Mahler J. H., Pettit R.* Ibid., 1962, v. 84, p. 1511.
105. *Sorensen I. S., Jablonski C. R.* J. Organometal. Chem., 1970, v. 25, p. C62.
106. *Lillya C. P., Sahaljian R. A.* Ibid., 1970, v. 25, p. C67.
107. *Gresham D. G., Kowalski D. J., Lillya C. P.* Ibid., 1978, v. 144, p. 71.
108. *Jablonski C. R., Sorensen T. S.* Canad. J. Chem., 1974, v. 52, p. 2085.
109. *Seyferth D.* Adv. Organomet. Chem., 1976, v. 14, p. 97.
110. *Seyferth D., Williams G. H.* J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 266.
111. *Seyferth D., Williams G. H., Traficante D. D.* Ibid., 1974, v. 96, p. 604.
112. *Seyferth D., Williams G. H., Eschbach C. S., Nestle M. O., Merola J. S., Hallgren J. E.* Ibid., 1979, v. 101, p. 4867.
113. *Deeming A. J., Hasso S., Underhill M., Canty A. J., Johnson B. F. G., Jackson W. G., Lewis J., Matheson T. W.* Chem. Commun., 1974, p. 807.
114. *Schilling B. E. R., Hoffmann R. J.* Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 6274.
115. *Schilling B. E. R., Hoffmann R.* Ibid., 1979, v. 101, p. 3456.
116. *Edidin R. T., Norton J. R., Mislou K.* Organometallics, 1982, v. 1, p. 561.

117. Koridze A. A., Kizas O. A., Kolobova N. E., Petrovskii P. V., Fedin E. I. J. Organometal. Chem., 1984, v. 265, p. C33.
118. Koridze A. A., Kizas O. A., Kolobova N. E., Petrovskii P. V., Fedin E. I. Ibid., 1984, v. 272, p. C31.
119. Nicholas K. M., Pettit R. J. Organometal. Chem., 1972, v. 44, p. C21.
120. Nicholas K. M., Mulvaney M., Bayer M. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 2508.
121. Соколов В. И., Баринов И. В., Реутов О. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 1922.
122. Connor R. D., Nicholas K. M. J. Organometal. Chem., 1977, v. 125, p. C45.
123. Sokolov V. I., Barinov I. V., Reutov O. A. Proc. of the XI Intern. Conf. on Organometallic Chemistry, Callaway Gardens, Georgia, October, 10—14, 1983, p. 162.
124. Ashkenazi P., Lupan L., Shwarz A., Cais M. Tetrahedron Letters, 1969, p. 817.
125. Ashkenazi P., Cais M. Angew. Chem. Ind. Ed., 1972, v. 11, p. 1027.
126. Cais M., Ashkenazi P., Dani S., Gottlieb J. J. Organometal. Chem., 1977, v. 124, p. 49.
127. Крейндин А. З., Фадеева С. С., Рыбинская М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 403.
128. Бетел Д., Голд В. Карбониевые ионы. Москва: Мир, 1970.
129. Apelog Y., Schleyer P. v. R., Pople J. A. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 1291.
130. Creary X., Greiger C. C. Ibid., 1982, v. 104, p. 4151.
131. Rosenblum M. Acc. Chem. Res., 1974, v. 7, p. 122.
132. Pearson A. Science, 1984, v. 223, p. 895.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР,  
Москва