

УДК 547.1'13

**η<sup>5</sup>-ИНДЕНИЛЬНЫЕ И η<sup>5</sup>-ФЛУОРЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ  
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СРАВНЕНИЕ  
С η<sup>5</sup>-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

**Лобанова И. А., Зданович В. И.**

Рассмотрены и обсуждены данные по синтезу, строению и реакционной способности η<sup>5</sup>-инденильных и η<sup>5</sup>-флуоренильных комплексов переходных металлов. Проведено сравнение с η<sup>5</sup>-цикlopентадиенильными аналогами.

Библиография — 187 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1688
II. Методы синтеза и свойства η <sup>5</sup> -инденильных и η <sup>5</sup> -флуоренильных комплексов переходных металлов . . . . .	1688
III. Заключение . . . . .	1709

### I. ВВЕДЕНИЕ

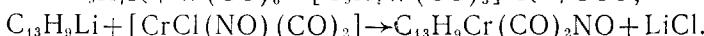
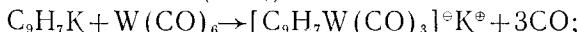
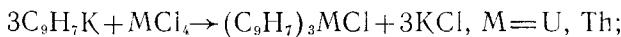
Первый η<sup>5</sup>-инденильный комплекс (*бис*(инденил)железо) [1] получен практически одновременно с ферроценом [2], а *бис*(флуоренил)-цирконийдихлорид — первое соединение с η<sup>5</sup>-флуоренильным лигандом — синтезирован в 1965 г. [3]. Тем не менее химия инденильных и флуоренильных комплексов переходных металлов, в отличие от цикlopентадиенильных, в настоящее время еще мало изучена. Однако наличие в η<sup>5</sup>-инденильных и η<sup>5</sup>-флуоренильных комплексах координированного с металлом пятичленного кольца и искокоординированных шестичленных циклов делает их интересными для изучения влияния координации с металлом на распределение π-электронной плотности по всей конденсированной системе лиганда. Комплексы индена и флуорена представляют интерес еще и тем, что для них возможны различные типы координации с переходным металлом η<sup>6</sup>, η<sup>5</sup>, η<sup>3</sup>, η<sup>1</sup> и поэтому характерны металлотропные перегруппировки, широко изучаемые в настоящее время. η<sup>5</sup>-Инденильные и η<sup>5</sup>-флуоренильные комплексы переходных металлов, вследствие склонности к металлотропным перегруппировкам, проявляют большую реакционную способность по сравнению с цикlopентадиенильными аналогами в реакциях лигандного обмена. Легкость обмена лигандов в этих комплексах может быть использована в синтезе новых металлоорганических соединений, а также катализаторов некоторых химических процессов.

### II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА η<sup>5</sup>-ИНДЕНИЛЬНЫХ И η<sup>5</sup>-ФЛУОРЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

#### 1. Методы синтеза

Методы синтеза η<sup>5</sup>-инденильных и η<sup>5</sup>-флуоренильных комплексов переходных металлов с незначительными изменениями обычно аналогичны тем, что применяются для получения η<sup>5</sup>-цикlopентадиенильных производных. Различия в методах касаются температуры и продолжительности реакции, что часто связано с меньшей устойчивостью η<sup>5</sup>-инденильных и η<sup>5</sup>-флуоренильных соединений. Наиболее распространенным методом синтеза этих соединений является взаимодействие инденильных и флуоренильных производных щелочных металлов, реже оловоорга-

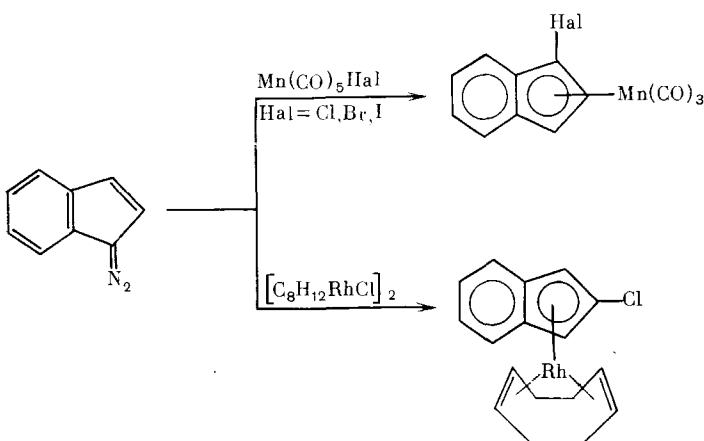
нических соединений или реактивов Гриньара, с солями, карбонилами или галогенсодержащими комплексами переходных металлов [3—44]:



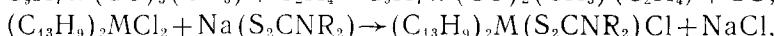
Для получения смешанных инденильных сэндвичевых соединений на соль переходного металла действуют производными щелочных металлов индена и второго лиганда [45—47]:



Оригинальный метод синтеза  $\eta^5$ -инденильных комплексов с галоидным заместителем в  $\pi$ -лиганде основан на взаимодействии диазоиндена с галогенсодержащими производными переходных металлов [48, 49]:



Одним из наиболее общих методов получения новых соединений в металлоорганической химии является обмен карбонильных групп или галогена в комплексах металлов на  $n$ - и  $\pi$ -донорные лиганды (фосфины, олефины, ацетилены и др.). Этот метод широко применяется и для синтеза не описанных ранее  $\eta^5$ -инденильных и  $\eta^5$ -флуоренильных комплексов [35, 38, 50—76]:



Полиметаллические гетероядерные кластеры, содержащие  $\eta^5$ -инденильный лиганд, получены из высокореакционноспособных  $\eta^5$ -инденильных комплексов родия [77—83].

## 2. Природа связи металл — $\pi$ -лиганд в $\eta^5$ -инденильных и $\eta^5$ -флуоренильных комплексах. Стабильность этих соединений

При изучении свойств  $\eta^5$ -инденильных и  $\eta^5$ -флуоренильных комплексов переходных металлов неоднократно отмечалось, что эти комплексы менее стабильны, чем  $\eta^5$ -цикlopентадиенильные аналоги [26, 27, 32, 84—86]. По современным представлениям, в связи  $\pi$ -лиганда с металлом участвуют, главным образом,  $\pi$ -электроны лиганда [87]. Следовательно, на прочность связи металл —  $\pi$ -лиганд должны оказывать влияние заместители в  $\pi$ -лиганде, изменяющие его  $\pi$ -электронную плотность. Теоретические расчеты [88] для инденильного и флуоренильного анионов (в солях щелочных металлов) показали, что 6-членные ароматические циклы, наряду с 5-членным кольцом, участвуют в распределении  $\pi$ -электронной плотности (в том числе отрицательного заряда) в этих

анионах. Можно полагать, что в  $\eta^3$ -инденильных и  $\eta^5$ -флуоренильных комплексах переходных металлов, в которых с металлом непосредственно связано только 5-членное кольцо, также существует взаимодействие  $\pi$ -электронных облаков 6- и 5-членного колец. Это может привести к ослаблению донорно-акцепторного взаимодействия координированного 5-членного кольца с переходным металлом. Действительно, изучение комплексов титана и циркония показало, что прочность связи металл —  $\pi$ -лиганд чувствительна к донорным и акцепторным характеристикам заместителей в  $\pi$ -лиганде. Так, стабильность к разложению и гидролизу соединений типа  $L_2MCl_2$  ( $M=Ti, Zr$ ;  $L=C_5H_4CH_3, C_9H_7, C_9H_{11}$ ) коррелирует с природой заместителей в 5-членном кольце:  $\eta^5$ -инденильные производные менее устойчивы, а  $\eta^5$ -тетрагидроинденильные более устойчивы, чем незамещенный  $\eta^5$ -цикlopентадиенильный аналог. Авторы [84] связывают это с тем, что в  $\eta^5$ -инденильных комплексах 6-членное кольцо ведет себя как электроноакцепторный заместитель по отношению к связанному с металлом 5-членному кольцу, что приводит к меньшей устойчивости этих соединений в полярных органических растворителях. Насыщенное циклогексановое кольцо, напротив, являясь электронодонорным заместителем, увеличивает стабильность  $\eta^5$ -тетрагидроинденильных комплексов титана и циркония. Меньшая устойчивость инденильных комплексов, по сравнению с цикlopентадиенильными, установлена для соединений металлов VII группы. Так, при взаимодействии  $\eta^5-C_9H_5Re(CO)_3$  с азотистыми основаниями (пиридином или уротропином) происходит расщепление связи металл —  $\pi$ -лиганд и образование биядерных комплексов с мостиковыми окси- или алcoxигруппами [89]. Напротив, реакции  $\eta^5-C_5H_5Re(CO)_3$  с этими основаниями приводят лишь к замещению CO-группы на *n*-донорный лиганд [90].

Дальнейшее ослабление связи  $\pi$ -лиганда с металлом в  $\eta^5$ -флуоренильных комплексах по сравнению с инденильными обусловлено увеличением числа конденсированных с 5-членным циклом бензольных колец, оттягивающих  $\pi$ -электронную плотность от цикlopentадиенильного кольца. Действительно, *bis*-флуоренильные производные не получены для металлов триады железа, которые образуют наиболее устойчивые *bis*-цикlopентадиенильные комплексы [32].

Расчеты силовых постоянных связей  $C \equiv O$  в комплексах  $C_5H_5Mn(CO)_3, C_9H_7Mn(CO)_3, C_{13}H_9Mn(CO)_3$  [26] не показали значительных изменений этих величин при переходе от  $\eta^5-C_5H_5Mn(CO)_3$  к  $\eta^5-C_9H_7Mn(CO)_3$  и  $\eta^5-C_{13}H_9Mn(CO)_3$ . Это свидетельствует о сохранении на атоме металла одинакового эффективного заряда во всех трех комплексах. Авторы предположили, что понижение прочности связи 5-членного кольца с металлом при последовательной конденсации его с бензольными кольцами происходит вследствие ослабления как донорно-акцепторных, так и дативных связей металл — кольцо.

Впервые сравнительная количественная оценка прочности связи  $\pi$ -лиганд — металл в инденильных, флуоренильных и цикlopентадиенильных комплексах была сделана на примере карбонильных производных металлов VII группы  $LM(CO)_3$  ( $M=Mn, Re$ ;  $L=\eta^5-C_5H_5, \eta^5-C_9H_7, \eta^5-C_{13}H_9$ ) [91]. Авторы использовали для этой цели метод масс-спектрометрии, позволяющий изучать соединения, исключая влияние среды. За меру прочности связи металл —  $\pi$ -лиганд принято отношение суммы интенсивностей металлокомплексов ионов (за вычетом интенсивности иона металла)  $I_1$  к сумме интенсивностей всех углеводородных ионов и иона металла  $I_2$ . По данным этого метода (таблица) прочность связыва-

Соединение	$I_1/I_2$	Соединение	$I_1/I_2$
$C_5H_5Re(CO)_3$	87	$C_5H_5Mn(CO)_3$	1,9
$C_9H_7Re(CO)_3$	64	$C_9H_7Mn(CO)_3$	0,51
		$C_{13}H_9Mn(CO)_3$	0,34

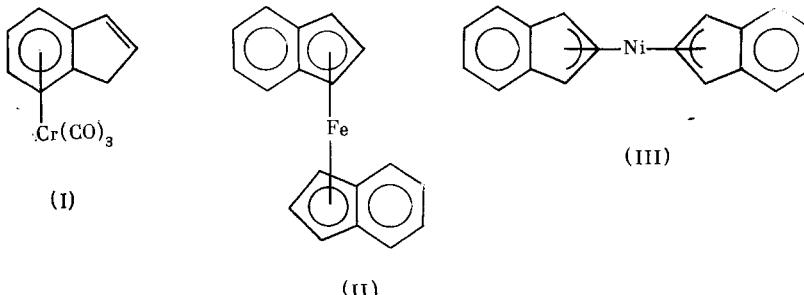
ния металла с  $\pi$ -лигандом значительно уменьшается при переходе от рения к марганцу и заметно понижается в ряду  $\eta^5$ -цикlopентадиенильный  $>$   $\eta^5$ -инденильный  $>$   $\eta^5$ -флуоренильный комплекс.

### 3. Строение $\eta^5$ -инденильных и $\eta^5$ -флуоренильных комплексов переходных металлов

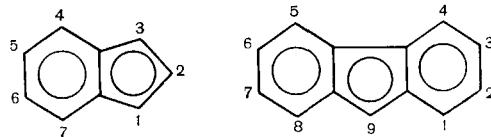
Для  $\pi$ -комплексов индена и флуорена с переходными металлами известны три типа координации:  $\eta^6$ -координация, как в комплексе (I),  $\eta^5$ -координация (комплекс (II)) и  $\eta^3$ -координация (комплекс (III)). Соединение типа (I) относится к  $\pi$ -ареновым комплексам,  $\eta^5$ - и  $\eta^3$ -инденильные производные являются аналогами цикlopентадиенильных и аллильных комплексов соответственно. Однако для инденильных и флуоренильных комплексов, по-видимому, существует также переходный тип координации между  $\eta^5$ - и  $\eta^3$ -, например в  $\pi$ -комплексах лантанидов и актинидов.

В настоящем обзоре мы рассматриваем только комплексы с  $\eta^5$ -координацией в сравнении с их цикlopентадиенильными аналогами.

Строение  $\eta^5$ -инденильных и  $\eta^5$ -флуоренильных комплексов исследовано методами ИК-спектроскопии [68, 92—94], масс-спектрометрии [95], ЯМР-спектроскопии [96—100] и рентгеноструктурным анализом (PCA) [27, 57, 59, 101—102].



Существенная информация о типе координации  $\pi$ -лиганда в комплексах переходных металлов может быть получена при изучении спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Это обусловлено тем, что сигналы протонов и ядер углерода  $^{13}\text{C}$  в ЯМР-спектрах органических фрагментов,  $\pi$ -координированных с металлом, заметно смещаются в сильное поле, по сравнению с некоординированным органическим соединением. Действительно, в комплексе хрома (I) с  $\eta^6$ -координированным инденом все сигналы ядер атомов углерода 6-членного кольца смещаются на 30 м. д. в сильное поле, а сигналы немостиковых атомов углерода 5-членного цикла практически не меняются по сравнению с некоординированным инденом [97]. В случае *бис*- $\eta^5$ -инденильного комплекса железа (II), наоборот, наблюдается значительное смещение сигналов атомов углерода 5-членных колец в сильное поле, в том числе мостиковых углеродов, а сигналы других четырех атомов углерода 6-членных колец остаются в том же диапазоне, что и у некоординированного индена [97]. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  комплекса никеля (III), в котором  $\pi$ -лиганд имеет  $\eta^3$ -координацию с атомом металла, только сигналы от атомов углерода в 1, 2 и 3 положениях заметно смещены, причем сигнал ядра атома C(3) — в слабое, а сигналы ядер атомов C(1) и C(2) — в сильное поле по сравнению со свободным инденом [97]. Здесь и далее применяется следующая нумерация атомов:



Авторы работы [99] считают, что химические сдвиги четвертичных, мостиковых атомов углерода инденильного лиганда в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  являются хорошим индикатором для определения  $\eta^5$ - или  $\eta^3$ -координации  $\pi$ -лиганда. Так, относительно низкие значения химических сдвигов для мостиковых атомов углерода в димере  $[\text{C}_9\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$  (111,5 м. д.) согласуются с данными РСА о  $\eta^5$ -координации инденильных лигандов.

Из спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  получена ценная информация об искажении  $\eta^5$ -координации инденильного и флуоренильного лигандов. Так, незначительное искажение  $\eta^5$ -типа координации в сторону  $\eta^3$ -связывания проявилось в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения  $\text{C}_9\text{H}_7\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  [19]. Лишь сигнал от протона во втором положении  $\pi$ -инденильного лиганда расщепляется в результате взаимодействия с ядром  $^{103}\text{Rh}$  как это наблюдалось для  $\eta^3$ -аллильных комплексов родия. Однако в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  сигналы всех атомов углерода 5-членного кольца этого комплекса проявляются в виде дублетов вследствие взаимодействия ядер атомов  $^{13}\text{C}$  и  $^{103}\text{Rh}$ , что свидетельствует о связи атома родия со всеми пятью атомами углерода [19]. Аналогичное искажение  $\eta^5$ -координации отразилось в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  комплекса  $\text{C}_9\text{H}_7\text{Co}[\text{P}(\text{OR})_3]_2$  [17].

В флуоренильном комплексе  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{Co}[\text{P}(\text{OR})_3]_2$ , судя по спектрам ЯМР, имеет место некоторый вклад координации  $\eta^1$ -типа: в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  сигнал протона в девятом положении  $\pi$ -лиганда находится в более сильном поле, чем для комплексов  $\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$  ( $\text{L}=\text{CO}$ ,  $\text{PPh}_3$ ) и  $(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Zr}(\eta^3\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Cl}_2$ . Кроме того, в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  комплекса кобальта проявляется константа спин-спинового взаимодействия (КССВ) ядра углерода в девятом положении  $\pi$ -лиганда с ядром фосфора фосфита [17].

Наиболее полное представление о строении  $\eta^5$ -инденильных и  $\eta^5$ -флуоренильных комплексов переходных металлов дает РСА. Первые рентгеноструктурные исследования  $\eta^5$ -инденильных комплексов были выполнены в конце 50-х гг. Данные РСА бис(инденил)железа [101] указывали на большое сходство его структуры со структурой ферроцена. В плоском инденильном лиганде длины связей С—С выравнены (1,43 Å), углы С—С—С в 6-членном кольце составляют 120°; в 5-членном — 108°, что соответствует полностью сопряженной ароматической системе. Аналогичную структуру имеет бис(инденил)рутений [102]. Впоследствии при исследовании строения  $\eta^5$ -инденильных комплексов было установлено, что они имеют ряд характерных особенностей, отличающих их от  $\eta^5$ -цикlopентадиенильных аналогов. Для  $\eta^5$ -инденильных комплексов обнаружено незначительное нарушение планарности  $\pi$ -лиганда, а также различие в длинах связей металл—углерод (5-членное кольцо): длина связи металла с мостиковыми атомами углерода несколько больше, чем с остальными тремя. Таким образом, имеет место небольшое искажение  $\eta^5$ -координации инденильного лиганда с металлом в сторону  $\eta^3$ -связывания [57, 59, 103—105]. Механизм этого искажения включает движение атома металла параллельно плоскости инденильного лиганда. В последние годы для оценки этого эффекта применяют «параметр скольжения»  $\Delta$  [107—109]. Параметр  $\Delta$  — длина вектора между центром 5-членного кольца и проекцией на плоскость 5-членного кольца атома металла. Обычно для  $\eta^5$ -инденильных комплексов «параметр скольжения»  $\Delta < 0,3$  [107]. Все особенности инденильных комплексов были обнаружены при исследовании структуры гексафторфосфата бис(1,3-диметилинденил)железа: нарушение планарности  $\pi$ -лиганда составило 0,049 Å, различие в длинах связи Fe—C (5-членное кольцо) — 0,08 Å [103].

Сравнение структур комплексов металлов IVB группы  $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\cdot\text{M}(\text{CH}_3)_2$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) показало, что различие в длинах связей металл—углерод (5-членное кольцо) зависит от природы металла: для соединения титана — 0,19 Å, циркония — 0,12 Å и гафния — 0,13 Å [111].

Неискаженная  $\eta^5$ -координация инденильного лиганда обнаружена лишь в исключительных случаях. Таким примером является комплекс

$(CO)(\eta^5-C_9H_7)Mo \equiv Mo(C_9H_7-\eta^5)(CO)$  [112]. Инденильные лиганды в этом комплексе планарны, а их 5-членные кольца практически симметрично связаны с атомами молибдена: различие в длинах связи  $Mo-C(C_5H_5)$  составляет лишь 0,06 Å [112].

Редкий случай сопоставления структур аналогичных  $\eta^5$ -инденильного,  $\eta^5$ -флуоренильного и  $\eta^5$ -цикlopентадиенильного комплексов представлен в работах [27, 113]. Для  $C_9H_7Cr(CO)_2NO$ ,  $C_{13}H_9Cr(CO)_2NO$  и  $C_5H_5Cr(CO)_2NO$  в основном сходных по строению, отмечено увеличение расстояния между атомом хрома и центром 5-членного кольца в ряду комплексов:  $\eta^5$ -цикlopентадиенильный,  $\eta^5$ -инденильный,  $\eta^5$ -флуоренильный (1,845, 1,866 и 1,884 Å соответственно), а также уменьшение длины связей  $Cr-N$  с одновременным увеличением расстояний  $Cr-CO$  для инденильного и флуоренильного комплексов.

Особый интерес представляют комплексы, где инденильные и флуоренильные лиганды имеют различные типы координации с одним и тем же атомом металла:  $(\eta^5-C_9H_7)W(\eta^3-C_9H_7)(CO)_2$  [114],  $(\eta^5-C_9H_7)V-(\eta^3-C_9H_7)(CO)_2$  [109] и  $(\eta^5-C_{13}H_9)Zr(\eta^3-C_9H_7)Cl_2$  [115–116]. В комплексе вольфрама один из инденильных лигандов связан с атомом металла почти симметрично, длина связи  $W-C$  (5-членное кольцо) колеблется от 2,27 до 2,37 Å, но остается в пределах обычной для комплексов металлов VIБ группы. Этот лиганд в целом планарен, длины связей  $C-C$  (1,41(3) Å) указывают на делокализацию π-электронов по всей ароматической системе. Для второго инденильного лиганда длины связей  $W-C$  (5-членное кольцо) составляют 3,22(2), 3,12(2) Å для мостиковых атомов углерода и 2,26(2), 2,46(2), 2,44(2) Å для немостиковых. Этот инденильный лиганд вследствие  $\eta^3$ -координации потерял планарность: его 5-членное кольцо изогнуто под углом 26°. В случае комплекса ванадия также обнаружены большие различия между  $\eta^5$ - и  $\eta^3$ -инденильными лигандами. Для  $\eta^5$ -координированного лиганда длина связи  $V-C$  (5-членное кольцо) изменяется от 2,261(3) до 2,388(3) Å, «параметр скольжения» Δ равен 0,157. В  $\eta^3$ -инденильном лиганде диэдральный угол между плоскостями  $\eta^3$ -аллильного фрагмента и 6-членного цикла составляет 12,0(3)°. Длины связей  $V-C$  (5-членное кольцо) составляют 2,379, 2,184, 2,359 Å для атомов углерода аллильного фрагмента и 2,857, 2,876 Å для мостиковых атомов углерода; Δ равен 0,56 [109].

Комплекс циркония  $(\eta^5-C_{13}H_9)Zr(\eta^3-C_{13}H_9)Cl_2$  — одно из немногих соединений с различно связанными флуоренильными лигандами. Различие в координации флуоренильных лигандов в этом комплексе следует из сравнения средних величин длии связей  $Zr-C$  (5-членное кольцо). Для одного из лигандов эта величина 2,56(7) Å сравнима с длиной связи, найденной для  $(\pi-C_5H_5)_2ZrCl_2$ ; для другого — среднее значение этого расстояния для трех немостиковых атомов углерода равно 2,52(8) Å, а для двух мостиковых — 2,80(1) Å (отсутствие связи) [115, 116]. Авторы считают, что основная геометрия молекулы и тип связи циркония с π-лигандами определяются стерическими требованиями, накладываемыми объемистыми флуоренильными группами.

В π-инденильных комплексах лантанидов и актинидов искажение  $\eta^5$ -координации с атомом металла достигает большей величины, чем в случае комплексов других переходных металлов. В то же время изменения длии связей и планарности инденильного лиганда в этих комплексах являются меньшими, чем для  $\eta^3$ -координированного инденильного лиганда. Это приводит к тому, что одни авторы относят инденильные комплексы лантанидов и актинидов к  $\eta^5$ -, а другие авторы к  $\eta^3$ -производным. Для ряда соединений самария [117], тория [118] и урана [119–122] выполнены РСА. При выборе между  $\eta^5$ - или  $\eta^3$ -координацией инденильного лиганда в  $[1,4,7-(CH_3)_3C_9H_4]_3UCl$  авторы работы [120] останавливаются на  $\eta^5$ -типе связывания, основываясь не только на данных РСА, но также на качественном сравнении магнитной восприимчивости, колебательных спектров и спектров ЯМР  $^1H$  этого соединения и его цикlopентадиенильного аналога. Длины связей  $U-C$  (5-членное кольцо) для мостиковых атомов углерода составляют 2,91 Å, а для не-

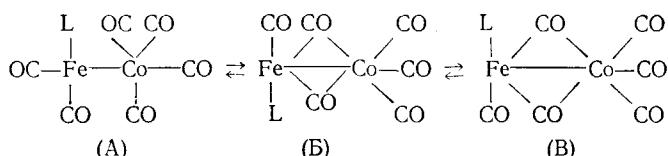
мостиковых 2,72 Å. В аналогичном комплексе тория  $[1,4,7-(\text{CH}_3)_3\text{C}_9\text{H}_4]_3\cdot\text{ThCl}$  длины связей Th—C (5-членное кольцо) для немостиковых атомов углерода колеблются от 2,721(3) до 2,845(4) Å, а в случае мостиковых атомов углерода от 2,931(3) до 2,946(3) Å. Однако на основании этих данных авторы [118] считают, что инденильные лиганды в комплексе тория являются  $\eta^3$ -связанными и только очень слабое взаимодействие имеет место между металлом и мостиковыми атомами углерода 5-членных колец.

Таким образом, рентгеноструктурные исследования  $\eta^5$ -инденильных и  $\eta^5$ -флуоренильных комплексов и аналогичных  $\eta^5$ -цикlopентадиенильных показали, что молекулярные структуры этих соединений во многом близки:  $\eta^5$ -координированный лиганд — плоский с выравненными C—C-связями, в карбонильных производных длины связей металл—CO и C—O сравнимы. Но, в отличие от  $\eta^5$ -цикlopентадиенильных комплексов, в  $\eta^5$ -инденильных и  $\eta^5$ -флуоренильных производных длины связи металла с атомами углерода 5-члена колца различны: для трех немостиковых атомов углерода в  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$ -лиганде длины связей металл—углерод короче по сравнению с двумя мостиковыми. Наблюдается некоторое нарушение планарности  $\eta^5$ -инденильного и  $\eta^5$ -флуоренильного лигандов.

#### 4. Стереохимическая нежесткость $\eta^5$ -инденильных комплексов

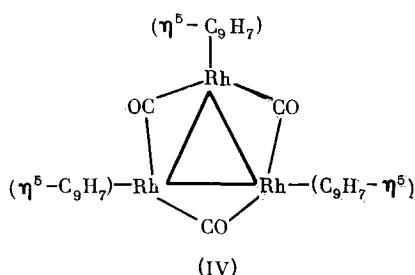
Сравнение аналогичных  $\eta^5$ -инденильных и  $\eta^5$ -цикlopентадиенильных комплексов переходных металлов позволяет выяснить влияние  $\pi$ -лиганда на физико-химические свойства и реакционную способность, в частности на свойства других лигандов. Природа  $\pi$ -лиганда влияет на динамическое равновесие изомеров и конформеров в растворах, барьеры вращения этиленовых и ацетиленовых лигандов.

При изучении ИК-спектров комплексов  $\pi\text{-LFe}(\text{CO})_2\text{Co}(\text{CO})_4$  ( $\text{L} = \text{C}_5\text{H}_5, \text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4, \text{C}_9\text{H}_7$ ) установлено, что в растворах эти соединения существуют в виде равновесных смесей двух изомеров, содержащих мостиковые группы CO (изомеры (Б) и (В)) и одного изомера, имеющего только терминальные лиганды CO (изомер (А)).

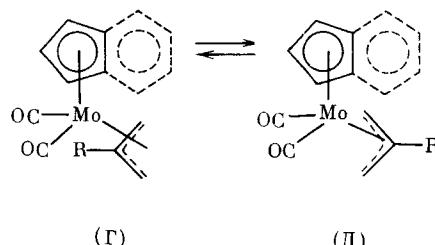


Доля изомера (А) уменьшается с понижением температуры, с увеличением полярности растворителей и в ряду лигандов  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7 > \eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4 > \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  [123]. В твердом состоянии по данным РСА комплекс  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Co}(\text{CO})_4$  имеет строение (Б) [124].

Аналогичный процесс миграции CO-групп изучен для  $\eta^5$ -инденильного кластера (IV). Обнаружено, что инденильный кластер существует в виде только одного изомера с мостиковыми CO-группами и его спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  в карбонильной области не проявляет температурной зависимости, в отличие от  $\eta^5$ -цикlopентадиенильного аналога [59].



Серия работ посвящена изучению стереохимии ряда  $\eta^5$ -инденильных и  $\eta^5$ -цикlopентадиенильных комплексов молибдена [125—127] и железа [128, 129] методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ . Так установлено, что в растворе соединения  $\eta^5\text{-LMo}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})$  ( $\text{L}=\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ,  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$ ) находятся в виде смеси двух форм ( $\Gamma$ ) и ( $\Delta$ ) [126]:



Для  $\eta^5$ -инденильных производных молибдена при  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  равновесие сдвинуто влево, а в случае  $\eta^5$ -цикlopентадиенильных комплексов замещение водородов при центральном атоме углерода  $\pi$ -аллильной группы приводит к смещению равновесия вправо [126]. Аналогичные соединения железа и рутения  $\eta^5\text{-LM}(\text{CO})(\pi\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})$  ( $\text{M}=\text{Fe}$ ,  $\text{Ru}$ ;  $\text{L}=\text{C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{C}_9\text{H}_7$ ) выделены в виде только одного изомера ( $\Delta$ ) [128].

При изучении температурной зависимости спектров ЯМР  $^1\text{H}$  комплексов родия  $\text{LRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  ( $\text{L}=\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ,  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$ ) обнаружено заметное влияние  $\pi$ -лиганда на барьер вращения этилена [19, 130]. Барьер вращения этиленового лиганда в  $\eta^5$ -инденильном соединении ( $10,5 \pm 0,4$  ккал/моль) значительно ниже, чем в  $\eta^5$ -цикlopентадиенильном ( $15,0 \pm 0,2$  ккал/моль). Температура коалесценции для первого комплекса  $-90^\circ$ , а для последнего  $-19^\circ$  [19]. Авторы [19] проводят параллель между более низким барьером вращения олефина в  $\eta^5$ -инденильном комплексе и большей легкостью замещения  $\text{C}_2\text{H}_4$  группы в этом соединении по сравнению с  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ .

В катионных комплексах молибдена с диметилацетиленом типа  $\text{LMo}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2(\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3)^+\text{BF}_4^-$  ( $\text{L}=\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ,  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$ ) также наблюдается влияние  $\pi$ -лиганда на барьер вращения ацетиленена: температура коалесценции для инденильного комплекса  $-40^\circ$ , для цикlopентадиенильного ниже  $-90^\circ$  [50].

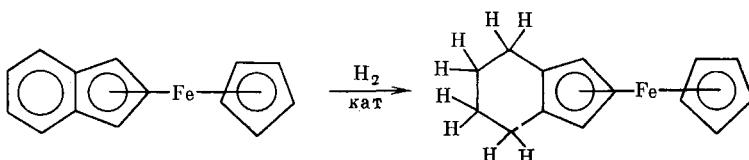
Однако влияние инденильного лиганда проявляется не всегда. Например, спектры ЯМР  $^1\text{H}$  этиленовых и ацетиленовых комплексов вольфрама  $\text{LW}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$  и  $\text{LW}(\text{CO})(\text{CH}_3)(\text{CH}\equiv\text{CR})$  ( $\text{L}=\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ,  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$ ;  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ), хотя и проявляют температурную зависимость, что по-видимому, связано с затрудненным вращением  $\pi$ -олефинового и  $\pi$ -ацетиленового лигандов вокруг связи металл—лиганд, но барьеры вращения для  $\eta^5$ -цикlopентадиенильных и  $\eta^5$ -инденильных соединений приблизительно равны [35, 52, 53, 131]. В отличие от соединений вольфрама, в катионных комплексах железа  $[\text{LF}e(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)]^+\text{BF}_4^-$  ( $\text{L}=\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ,  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$ ) имеет место свободное вращение этиленовой группы независимо от природы  $\pi$ -лиганда [129].

В некоторых работах было проведено качественное сравнение барьеров вращения  $\eta^5$ -инденильного и  $\eta^5$ -цикlopентадиенильного лигандов в аналогичных комплексах. Так, в  $\pi$ -аллильных комплексах молибдена  $\eta^5\text{-LMo}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})$  ( $\text{L}=\text{C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{C}_9\text{H}_7$ )  $\eta^5$ -координированный лиганд свободно вращается вокруг связи Mo—L, однако барьер вращения инденильного лиганда выше, чем цикlopентадиенильного. Вследствие этого для инденильных комплексов существует предпочтительная конформация с ориентацией 6-членного кольца над  $\pi$ -аллильным лигандом [216]. Затрудненное вращение  $\eta^5$ -инденильного лиганда обнаружено и в случае биядерного комплекса  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{Rh}(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{CO})[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3]$  при изучении температурной зависимости спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  [132].

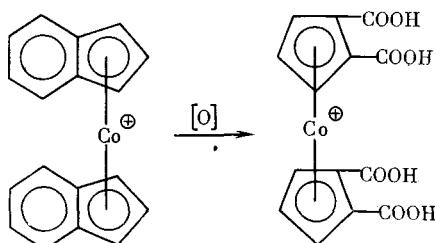
## 5. Химические свойства

### a) Восстановление и окисление $\eta^5$ -инденильных комплексов

Гидрирование водородом в присутствии катализаторов (катализатора Адамса, двуокиси платины и др.) изучено для ряда инденильных комплексов, таких как, *бис*(инденил)железо [133], *бис*(инденил)рутений [16], циклопентадиенил(инденил)железо [46], этилен-*бис*(инденил)титандихлорид [9,25], *бис*(инденил)титандихлорид [32], *бис*(инденил)цирконийдихлорид [32], димер инденилдикарбонилжелеза [134]. Оказалось, что во всех случаях гидрируются только две двойные связи 6-членных колец  $\pi$ -лиганда, что, по-видимому, свидетельствует об олефиновой природе этих связей.



В отличие от инденильных комплексов, гидрирование 6-членных колец флуоренильных лигандов в ( $\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9$ ) $(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{ZrCl}_2$  осуществить не удалось [32]. Известен также пример окисления 6-членного некоординированного с металлом цикла при действии перманганата калия на катионный комплекс кобальта [135]:



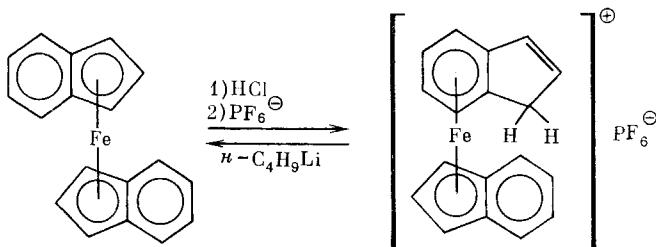
Окислительно-восстановительные процессы в  $\eta^5$ -инденильных и  $\eta^5$ -флуоренильных комплексах были изучены также электрохимическими методами. Большинство этих работ показывает, что конденсированные 6-членные кольца в  $\eta^5$ -инденильных и  $\eta^5$ -флуоренильных лигандах обладают электроноакцепторными свойствами, уменьшая электронную плотность на металле. Так, замена  $\eta^5$ -циклопентадиенильного лиганда на  $\eta^5$ -инденильный заметно понижает потенциал восстановления солей кобальтициния:  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$ ,  $-1,16$  В;  $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Co}^+$ ,  $-0,5$  В [6]. Тот же эффект наблюдался при полярографическом восстановлении комплексов родия с дурохиноном:  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{RH}$  (дурохинон)  $-1,76$  и  $-2,03$  В;  $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Rh}$  (дурохинон)  $-1,43$  и  $-1,76$  В [136]. В результате изучения электрохимического окисления 17-электронных комплексов титана  $\eta^5\text{-LTi}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_8)$  ( $L = \text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{C}_9\text{H}_7$ ,  $\text{C}_{13}\text{H}_9$ ) авторы сделали вывод, что влияние 6-членных конденсированных колец в этих комплексах противоположно влиянию  $\text{CH}_3$ -группы [137]. Однако опубликованы данные по электрохимическому окислению соединений железа [ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$  ( $0,49$  В)  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Fe}$  ( $0,35$  В)  $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Fe}$  ( $0,21$  В)], из которых следует, что замена  $\eta^5$ -циклопентадиенильного лиганда на  $\eta^5$ -инденильный, так же как введение электронодонорных заместителей в  $\pi$ -лиганд, облегчает окисление центрального атома металла [138].

### b) Металлотропные перегруппировки

В комплексах переходных металлов с полилигандами металл способен перемещаться от одного кольца к другому под действием различных реагентов, изме-

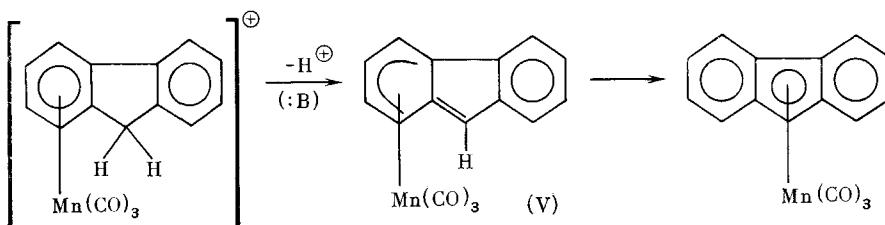
ния при этом характер связывания с  $\pi$ -лигандом. Эти металлотропные перегруппировки характерны для инденильных и флуоренильных комплексов.

О первом примере такой межкольцевой перегруппировки сообщалось в 1971 г. [139]. Одновременно при исследовании взаимодействия бис(инденил)железа с эфиратом трехфтористого бора обнаружена аналогичная перегруппировка [140]. В 1976 г. изучено протонирование бис(инденил)железа и инденил(циклогексадиенил)железа [141]. Под действием  $\text{CF}_3\text{COOH}$  и  $\text{HCl}$  происходило перемещение атома железа в  $\eta^5$ -инденильных комплексах от 5-членного кольца к 6-членному и были получены  $\eta^6$ -инденовые комплексы железа.

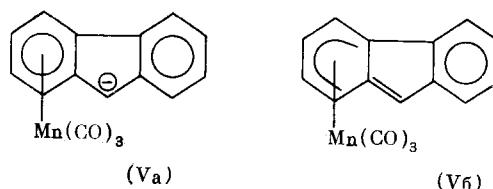


Для выяснения стереохимии реакции протонирования авторы исследовали взаимодействие  $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Fe}$  с  $\text{DCl}$  и  $(\eta^5\text{-1,1,3,3-C}_9\text{H}_3\text{D}_4)_2\text{Fe}$  с  $\text{HCl}$ . Анализ спектров ЯМР  $^1\text{H}$  продуктов, полученных в этих реакциях, показал, что протонирование проходит стереоспецифично. Предполагается [141], что первоначально протонируется атом железа, а затем водород переносится в 5-членное кольцо, поэтому результатом такой «рикошетной реакции» должно быть эндо-присоединение. Обработка  $\eta^6$ -инденового комплекса  $n$ -бутиллитисом приводила к регенерированию  $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Fe}$  с выходом 23 %. Изучение депротонирования соединений, частично меченные дейтерием, и анализ масс-спектров полученных продуктов позволили авторам сделать вывод о нестереоспецифичности реакции депротонирования. В литературе описаны также примеры металлотропных перегруппировок  $\pi$ -комплексов других металлов VIII группы, например родия и иридия [142—144].

Первая металлотропная  $\eta^6 \rightarrow \eta^5$ -перегруппировка для  $\pi$ -комплексов металлов VII группы была обнаружена при исследовании депротонирования флуорентрикарбонилмарганца [145]:



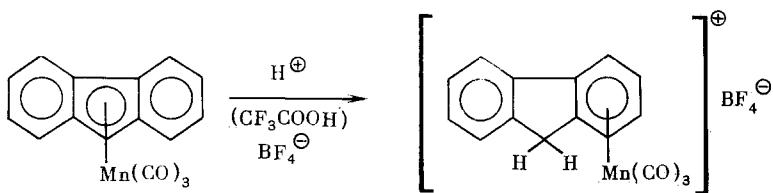
Образующийся первоначально комплекс  $\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_9\text{Mn}(\text{CO})_3$  (V) переходил при нагревании в термодинамически более устойчивый  $\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9\text{Mn}(\text{CO})_3$ . Для соединения (V) предложены сначала две граничные структуры: цвiter-ионная (Va) и метиленциклогексадиенильная (Vb) [146]:



Позднее рентгеноструктурный анализ показал, что комплекс марганца (V) имеет строение, типичное для циклогексадиенильных производ-

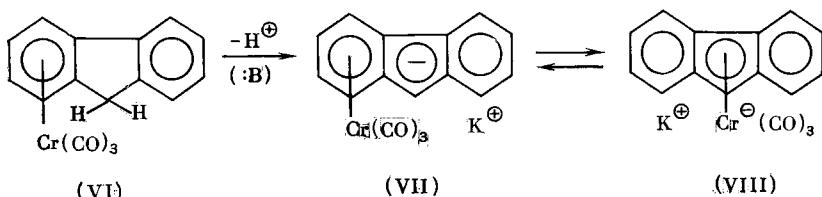
ных [147]. Теоретические расчеты, проведенные для  $\eta^6 \rightarrow \eta^5$ -перегруппировки флуоренильных комплексов марганца, показали, что  $\eta^6$ -изомер менее стабилен, чем  $\eta^5$ -изомер, а энергия активации перегруппировки составляет 25 ккал/моль [148]. Впоследствии кинетические исследования  $\eta^6 \rightarrow \eta^5$ -перегруппировок трех флуоренильных комплексов марганца  $\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_9\text{Mn}(\text{CO})_3$ ,  $\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_9\text{Mn}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-H})_3$  и  $\eta^6\text{-}t\text{-рет-}\text{C}_{13}\text{H}_9\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Mn}(\text{CO})_3$  подтвердили эти квантовохимические расчеты [149]. Так как энергия активации  $\eta^6 \rightarrow \eta^5$ -перегруппировки  $\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_9\text{Mn}(\text{CO})_3$  и  $\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_9\text{Mn}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-H})_3$  оказались близки и, учитывая то, что замена CO-группы на электронодонорный фосфиновый лиганд значительно повышает основность центрального атома металла, авторы сделали вывод, что основность металла не влияет на скорость перегруппировки.

Обратная  $\eta^5 \rightarrow \eta^6$ -перегруппировка была открыта при изучении протонирования  $\eta^5$ -флуоренилтрикарбонилмарганца трифтормуксусной кислотой [150]:

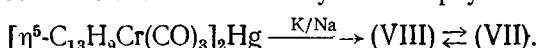


В этом случае протон кислоты, по-видимому, присоединяется непосредственно к флуоренильному лиганду. В  $\eta^5$ -инденилтрикарбонильных комплексах марганца и рения аналогичная  $\eta^5 \rightarrow \eta^6$ -перегруппировка наблюдается только при действии более сильных кислот— $\text{HFSO}_3$  и  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$ , что, вероятно, обусловлено меньшей основностью инденильного лиганда, по сравнению с флуоренильным [151]. Увеличение основности центрального атома металла в комплексах  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ ,  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$  и  $\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ , по сравнению с трикарбонильными, приводит к протонированию атома металла в среде  $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , а металлотропная перегруппировка при этом не происходит [151]. В то же время в работе [149] сообщается, что  $\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9\text{Mn}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-H})_3$  быстро реагирует с хлористым водородом, давая продукт перегруппировки  $[\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_{10}\text{Mn}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-H})_3]^{\oplus}\text{X}^{\ominus}$ , причем реакция протекает нестереоспецифично. Отсюда авторы делают вывод, что протон кислоты присоединяется непосредственно к атому углерода в положении 9 флуоренильного лиганда.

Межкольцевые металлотропные перегруппировки инденильных и флуоренильных комплексов переходных металлов VIb группы широко изучены школой А. Н. Несмеянова. Авторы [152, 153] на примере аниона флуорена, координированного с  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группой, наблюдали первый случай металлотропной тautомерии, когда в равновесии находятся как исходный комплекс, так и продукт его металлотропной перегруппировки. Действие избытка *tret*-бутилата калия на  $\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_{10}\text{Cr}(\text{CO})_3$  (VI) в ТГФ при  $-70^\circ$  приводило к его полному превращению в  $\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_9\text{Cr}(\text{CO})_3\text{K}^+$  (VII), изомеризация которого в  $\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9\text{Cr}(\text{CO})_3\text{K}^+$  (VIII) наблюдалась уже при  $0^\circ$ , а равновесие достигалось за 1 ч при  $25^\circ$ .



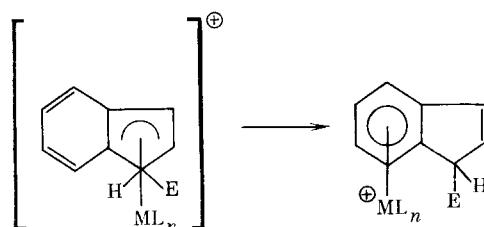
Равновесную смесь того же состава получали из ртутного производного:



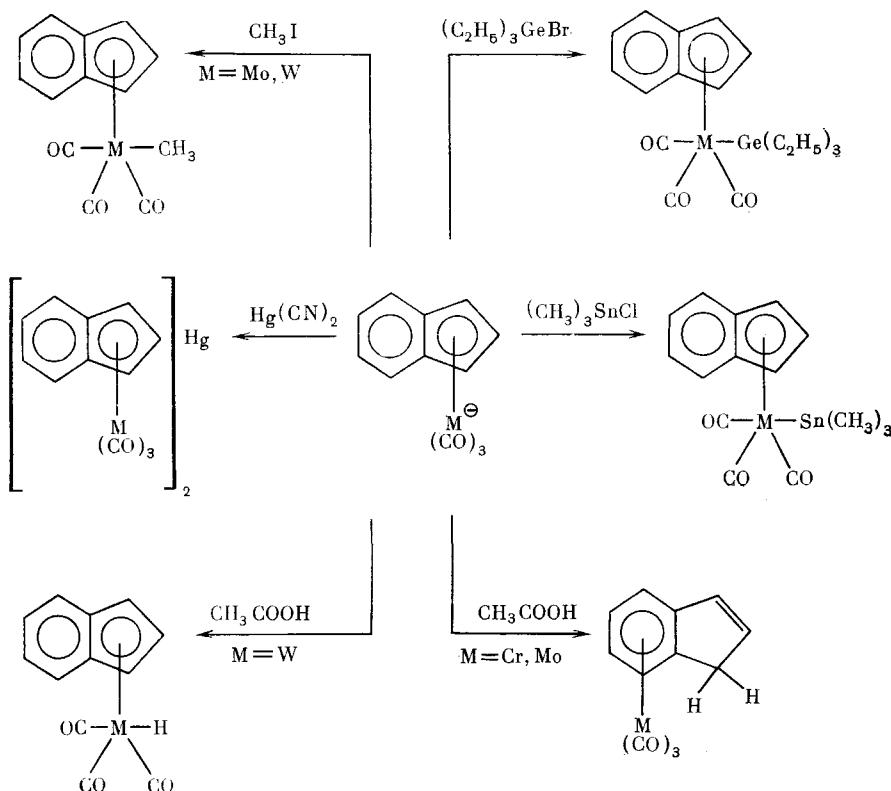
Кинетика этой равновесной перегруппировки изучена методами ИК-, а также ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии [152—156]. Константа равновесия, как было установлено, зависит от природы катиона, растворителя и концентрации соединений. Показано также, что перегруппировка протекает по внутримолекулярному механизму [157].

В противоположность  $\eta^6$ -флуоренхромтрикарбонилу, депротонирование  $\eta^6$ -флуоренмolibдентрикарбонила и  $\eta^6$ -индэнхромтрикарбонила приводит только к одному изомеру типа (VIII),  $\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9(\text{CO})_3\text{Mo}^\ominus$  и  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7(\text{CO})_3\text{Cr}^\ominus$  соответственно [33, 158].

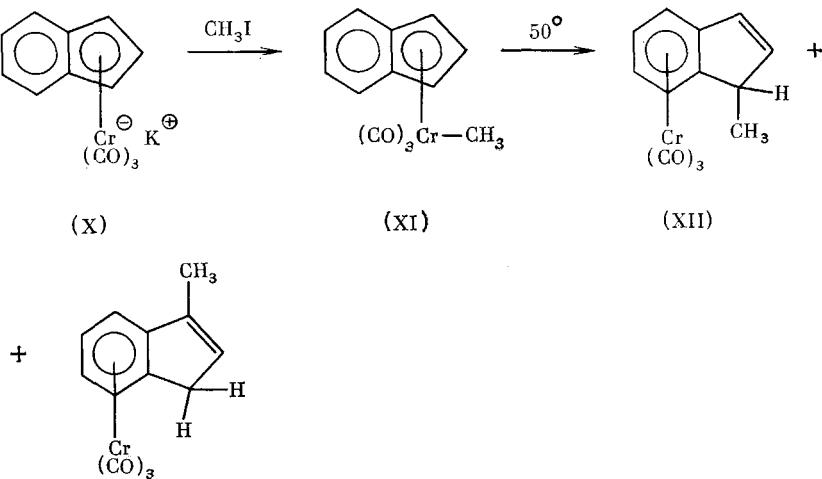
Исследование реакций  $\eta^5$ -инденильного и  $\eta^5$ -флуоренильного анионов металлов VIБ группы с электрофильными реагентами продемонстрировало отличие этих производных от  $\eta^5$ -цикlopентадиенильных аналогов. Это связано, главным образом, с тем, что поликлинические системы, в отличие от  $\eta^5$ -цикlopентадиенильных, имеют дополнительный путь стабилизации интермедиата (IX) — за счет сдвига металлоорганической перегруппировки в 6-членное кольцо  $\pi$ -лиганда. Этот процесс может быть термодинамически предпочтительнее, чем разрыв связей C—H и C—E [159]:



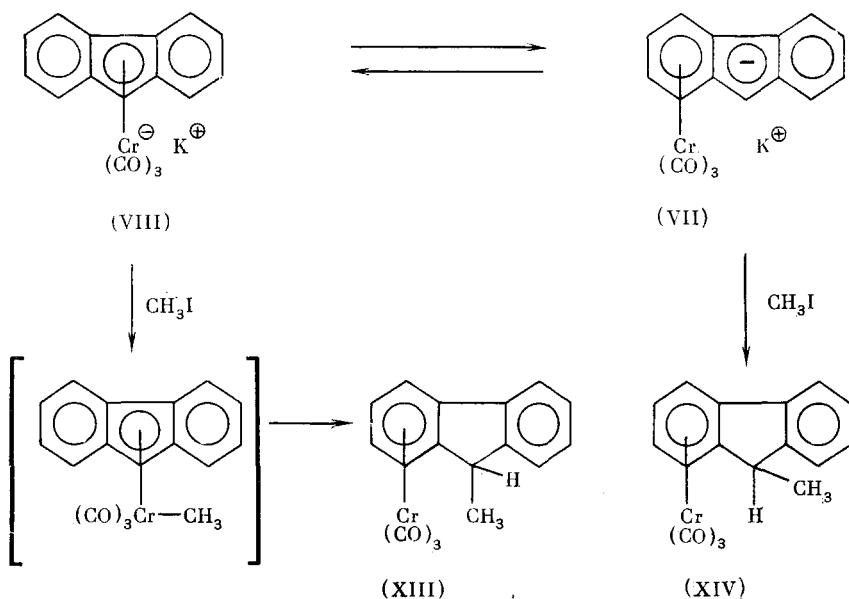
Природа металла и реагента заметно влияют на направление реакций  $\eta^5$ -инденильных анионов металлов VIБ группы с электрофилами, определяя возможность  $\eta^5 \rightarrow \eta^6$ -перегруппировок [33, 160]:



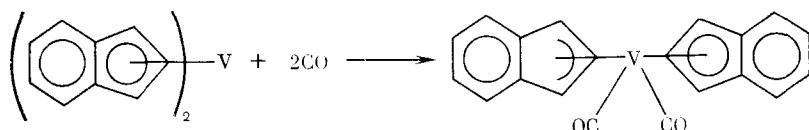
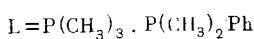
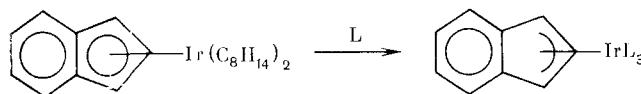
Как правило, для производных хрома термодинамически более предпочтительны  $\eta^6$ -структуры. Стабильность  $\eta^5$ -сочинений повышается в ряду Cr < Mo < W [33]. Авторы подробно исследовали стереохимию взаимодействия аниона  $\eta^6\text{-C}_9\text{H}_7\text{Cr}(\text{CO})_3^-$  (X) и таутомерной смеси (VII) и (VIII) с алкилгалогенидами. Исследования показали строгую стереоспецифичность этих реакций: «рикошетный процесс» с первоначальной атакой по металлу приводит только к эндо-изомеру, а прямая атака по атому углерода пятичленного кольца — к экзо-изомеру. Так, реакция комплекса (X) с  $\text{CH}_3\text{I}$ , которая, как показано, идет по «рикошетному механизму» (соединение (XI) выделено и охарактеризовано), приводит к эндо-изомеру (XII) [33, 159]:



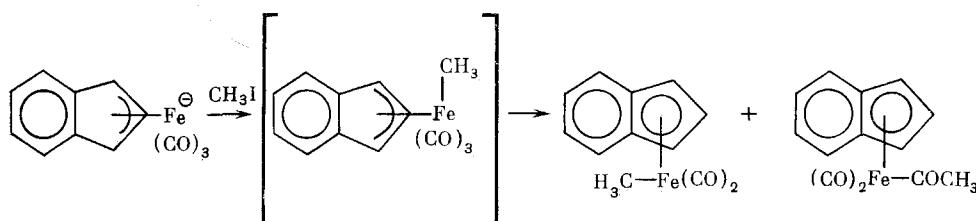
Взаимодействие таутомеров (VII) и (VIII) с  $\text{CH}_3\text{I}$  идет по двум различным механизмам, стереоселективно, с образованием изомеров (XIII) и (XIV) [153, 160, 161]:



В 1986 г. опубликованы первые примеры  $\eta^6 \rightarrow \eta^3$ -перегруппировок инденильных комплексов в ходе реакций лигандного обмена [109, 162].

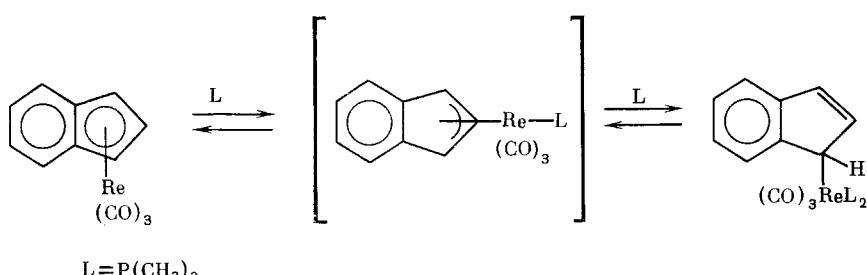


В 1987 г. описана  $\eta^3 \rightarrow \eta^5$ -перегруппировка при реакции анионного комплекса железа с  $CH_3I$  [163]:



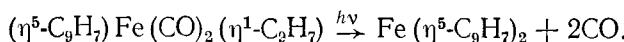
Для  $\eta^5$ -инденильных и  $\eta^5$ -флуоренильных комплексов переходных металлов известны также  $\eta^5 \rightarrow \eta^1$ -металлотропные перегруппировки, когда существенно изменяется тип связывания лиганда с металлом. Лицанд, координированный ранее с металлом за счет  $\pi$ -электронов поликлической системы, образует связь с металлом за счет  $\sigma$ -электронов одного из углеродных атомов. Подобные перегруппировки описаны и для  $\eta^5$ -цикlopентадиенильных соединений, однако наличие в инденильных и флуоренильных лигандах конденсированных бензольных колец значительно облегчает эти процессы.

Недавно сообщалось о  $\eta^5 \rightarrow \eta^1$ -перегруппировке карбонильных производных рения [164, 165]. При взаимодействии  $\eta^5$ -инденилтрикарбонилрения с триметилфосфином при комнатной температуре образуется стабильный  $\eta^1$ -инденильный бис-фосфиновый комплекс рения:

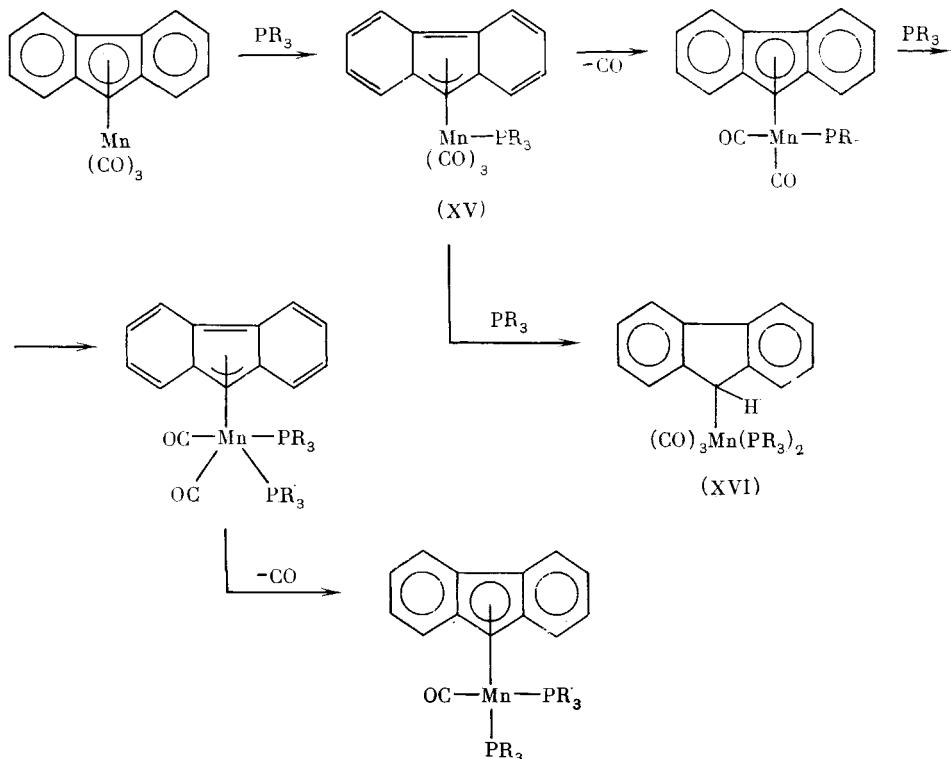


Для промежуточного соединения предлагается структура с  $\eta^3$ -связанным лигандом. Аналогичная перегруппировка описана для  $\eta^5$ -цикlopентадиенилтрикарбонилрения, однако, скорость перегруппировки для  $\eta^5$ -инденильного комплекса в  $10^8$  раз больше, чем для цикlopентадиенильного.  $\eta^5 \rightarrow \eta^1$ -Перегруппировка инденильного лиганда происходит также при действии избытка трет-бутилизоцианата на  $\eta^5$ -инденильный комплекс родия [130].

Обратная  $\eta^1 \rightarrow \eta^5$ -перегруппировка инденильного лиганда наблюдалась при фотохимической реакции комплекса железа [166]:



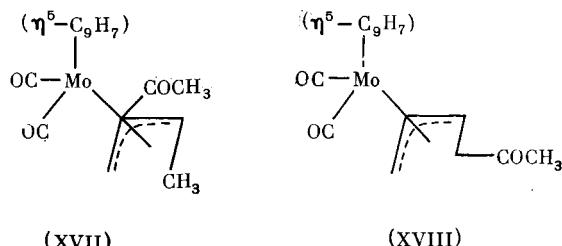
Первый случай  $\eta^5 \rightarrow \eta^1$ -перегруппировки флуоренильного лиганда отмечен при реакции  $\eta^5$ -флуоренилтрикарбонилмарганца с избытком трибутилfosфина [167]:



Предполагается, что перегруппировка идет так же, как и для инденильного лиганда, через промежуточный комплекс (XV) с  $\eta^3$ -типом координации. Строение соединения (XVI) с  $\eta^1$ -флуоренильным лигандом предположено на основании спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

### б) Реакции обмена лигандов в $\eta^5$ -инденильных и $\eta^5$ -флуоренильных комплексах переходных металлов

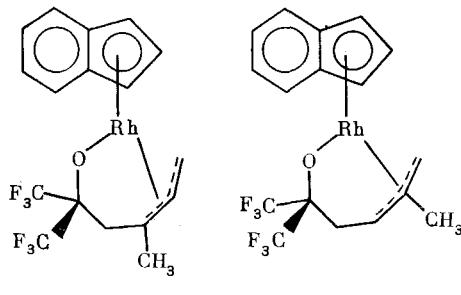
К настоящему времени в литературе накоплен большой материал о влиянии  $\eta^5$ -инденильного лиганда на скорость обмена карбонильных, олефиновых и ацетиленовых групп в  $\pi$ -комплексах переходных металлов при термических реакциях. Еще в 1965 г. замечено, что декарбонилирование  $\eta^5$ -инденильных комплексов молибдена  $\text{RMo}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)$  проходит значительно легче, чем соответствующих цикlopентадиенильных [34]. Впоследствии появились другие работы, где наблюдался ускоряющий эффект  $\eta^5$ -инденильного лиганда. Например, отмечалось, что  $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)_2\text{C}_2]^\oplus\text{BF}_4^\ominus$  реагирует с  $\text{PPh}_3$  [53], а  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$  с бутином-2 [54] быстрее, чем их цикlopентадиенильные аналоги. Установлено также, что происходит более легкое внедрение метиленциклопропана и бутадиена-1,3 по связи  $\text{Mo}-\text{CH}_3$  в  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ , приводящее, с одновременной миграцией терминальной CO-группы, к образованию  $\pi$ -аллильных комплексов (XVII) и (XVIII) соответственно [54]:



Ускоряющее влияние  $\eta^5$ -инденильного лиганда, по сравнению с циклопентадиенильным, проявляется в  $\pi$ -комплексах переходных металлов не только VI, но также VII и VIII групп периодической системы. Особенно много примеров известно для производных родия. Например,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  не реагирует с окисью углерода, а  $\eta^5$ -инденильный аналог быстро взаимодействует с CO при комнатной температуре, давая  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$  с количественным выходом [130]. Высокая реакционная способность  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  проявляется также в значительной легкости обмена этилена на фосфины, циклооктадиен-1,5, 2,3-диметилбутадиен-1,3 [19], метилциклогептан, акрилонитрил, трет-бутилизоцинат, изопрен, циклогексадиен, 1,3,5-циклогептатриен [20, 130]. Подобные реакции неизвестны для аналогичного комплекса с  $\eta^5$ -цикlopентадиенильным лигандом. В комплексах родия  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{RhL}_2$  ( $\text{L}=\text{CO}, \text{PPh}_3$ ) очень легко ( $20^\circ$ , бензол) проходит замещение L на другие лиганды [19]. Соответствующие  $\eta^5$ -цикlopентадиенильные соединения труднодоступны.

В то время как лишь длительный фотолиз  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$  приводит к двум изомерным кластерам  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Rh}_3(\text{CO})_3$ , причем с низким выходом,  $\eta^5$ -инденилдикарбонилродий при кипячении в гептане селективно и с высоким выходом превращается в тример (IV) [59, 130].

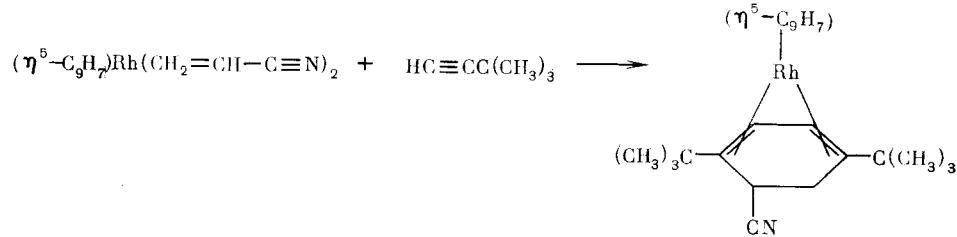
Повышенную реакционную способность проявляют  $\eta^5$ -инденильные комплексы родия с диеновыми лигандами. Так,  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{Rh}$  (изопрен), в отличие от  $\eta^5$ -цикlopентадиенильного аналога, реагирует с  $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$  при комнатной температуре с образованием двух изомерных продуктов (XIX) и (XX) [168]:



(XIX)

(XX)

Примечательны реакции  $\eta^5$ -инденильных комплексов родия  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{RhL}_2$  (*L*-изопрен, акрилонитрил, 2,3-диметилбутадиен-1,3) с алкинами, в результате которых происходит циклизация ацетиленов с олефинами в координационной сфере металла [20, 130]:

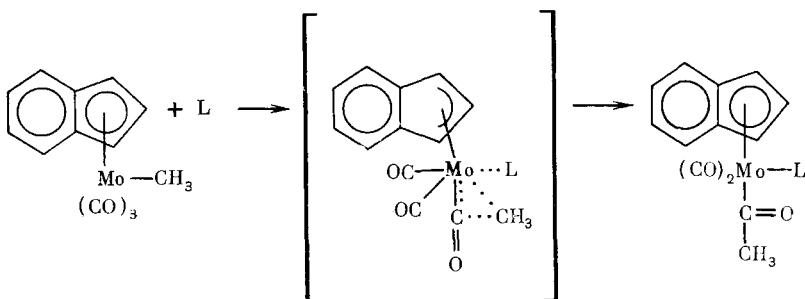


Начальной стадией этой реакции является координация молекулы ацетилена с металлом, которая облегчается скольжением атома родия вдоль плоскости инденильного лиганда [20].

Описано также легкое карбонилирование по связи Fe—CH<sub>3</sub> в комплексах  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{Fe}(\text{CH}_3)(\text{CO})\text{L}$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3$ ) [169].

Примеров ускоряющего влияния  $\eta^5$ -флуоренильного лиганда по сравнению с  $\eta^5$ -инденильным известно значительно меньше. Отмечено, например, что  $\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9\text{Co}[\text{P}(\text{OR})_3]_2$  легче поглощает окись углерода, чем  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{Co}[\text{P}(\text{OR})_3]_2$  [17].

Все описанные выше примеры касались качественного наблюдения ускоряющего влияния  $\eta^5$ -инденильного или  $\eta^5$ -флуоренильного лигандов на скорость реакций лигандного обмена. Первые работы по количественной оценке сравнительной реакционной способности  $\eta^5$ -инденильных и  $\eta^5$ -цикlopентадиенильных комплексов переходных металлов при термических реакциях выполнены в 70-х гг. [170, 171]. Авторы впервые дали объяснение ускоряющего влияния  $\eta^5$ -инденильного лиганда. Они провели кинетическое исследование термических реакций замещения CO-групп на фосфины и фосфиты в комплексах молибдена  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}$  и  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) и показали, что обмен лигандов идет по двум конкурирующим механизмам: ассоциативному и диссоциативному. В обоих случаях наблюдалось значительное ускоряющее влияние  $\eta^5$ -инденильного лиганда по сравнению с цикlopентадиенильным (минимум в десятки и максимум в сотни тысяч раз). При ассоциативном механизме ускоряющий эффект инденильного лиганда обусловлен, по мнению авторов, переходом в  $\pi$ -аллильную систему, что освобождает орбиталь атома молибдена для взаимодействия с нуклеофилом и обеспечивает тем самым более легкое протекание реакции по  $S_N2$ -механизму.

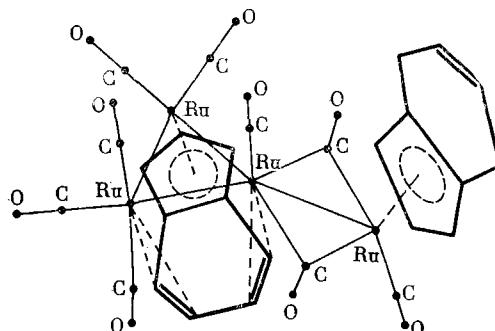


Способность цикlopентадиенильного лиганда координироваться с металлом по  $\pi$ -аллильному типу меньше, так как при изменении  $\eta^5$ - на  $\eta^3$ -координацию в инденильном комплексе 6-членное кольцо сохраняет свою полную резонансную энергию, а в случае цикlopентадиенильного лиганда образуется изолированная двойная связь [170]. Диссоциативный механизм подробно изучен для галогенпроизводных  $\eta^5$ -инденильных и  $\eta^5$ -цикlopентадиенильных комплексов [171]. В этом случае для констант скорости реакции были найдены очень большие изменения при переходе к  $\eta^5$ -инденильным комплексам, причем наблюдалась зависимость констант скорости от природы галогена:

	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{I}$
$k_{\text{отн}}^{10^\circ}$	1	23	614
	$\text{C}_9\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$	$\text{C}_9\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}$	$\text{C}_9\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_3\text{I}$
$k_{\text{отн}}^{10^\circ}$	6600	211 000	3 580 000

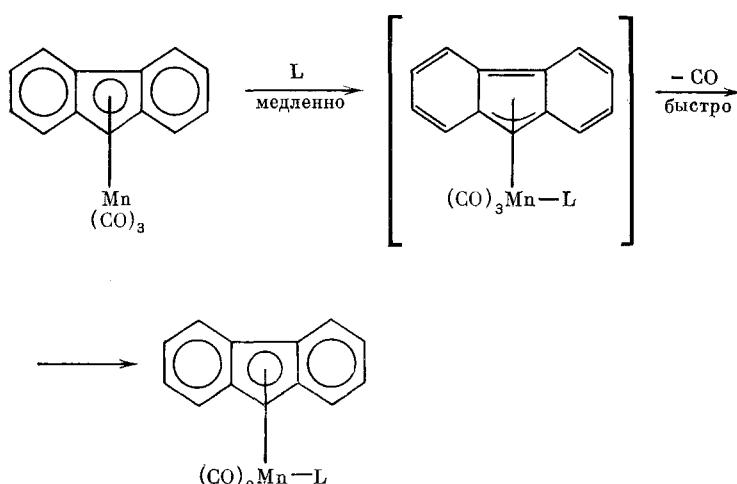
В связи с тем, что частоты поглощения карбонильных групп в ИК-спектрах изоструктурных комплексов  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}$  и  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}$  почти одинаковы, различия в скорости реакции связаны, по мнению авторов, со значительным изменением в стабильности переходного состояния. Предполагается, что стабилизация переходного состояния при диссоциативном механизме достигается за счет частичного связывания бензольного кольца  $\pi$ -лиганда с металлом. Для выяснения роли ароматического 6-члененного кольца было проведено сравнение кинетических данных для  $\eta^5$ -цикlopентадиенильного,  $\eta^5$ -инденильного и  $\eta^5$ -тетрагидроинденильного комплексов молибдена [172] и железа [173]. Оказалось, что параметры активации и константы скорости реакции для тетрагидроинденильного комплекса  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_{11}\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$  и  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$  очень близки; в то же время константа скорости реакции для  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$  в 6000 раз больше, чем в случае  $\eta^5$ -цикlopентадиен-

нильного аналога. Таким образом, гидрированное 6-членное кольцо тетрагидроинденильного лиганда не оказывает влияния на увеличение скорости обмена CO-групп, а  $\pi$ -электронная система конденсированного бензольного кольца участвует в стабилизации переходного состояния. Это косвенно подтверждается синтезом четырехъядерного кластера рутения (XXI), в котором атом металла координирован не только с пятичленным кольцом по  $\eta^5$ -типу, но также с шестичленным циклом инденильного лиганда по  $\eta^2$ ,  $\eta^2$ -диеновому типу [174]:



(XXI)

При дальнейшем развитии работ по кинетическому исследованию термических реакций замещения CO-лигандов в  $\eta^5$ -инденильных комплексах переходных металлов было показано, что скорость реакции инденильных комплексов родия  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{Rh}(\text{CO})_2$  и  $\eta^5\text{-}(\text{CH}_3)_7\text{C}_9\text{Rh}(\text{CO})_2$  с  $\text{PPh}_3$  соответственно в  $3.8 \cdot 10^8$  и в  $6.1 \cdot 10^5$  раза больше, чем в случае  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$  [175, 176]. Склонность атома родия к образованию  $\pi$ -аллильных соединений способствует легкости  $\eta^5 \rightarrow \eta^3$ -переходов при ассоциативном механизме реакции и приводит к очень большому увеличению скорости, что не наблюдается для других металлов. При этом впервые оценен количественный эффект  $\eta^5$ -флуоренильного лиганда по сравнению с  $\eta^5$ -инденильным при термической реакции карбонильных комплексов марганца с фосфинами и фосфитами [167, 176]. Показано, что скорость реакции с  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  в декалине в случае  $\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9\text{Mn}(\text{CO})_3$  в 388 раз больше, чем для  $\eta^5\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$ . Увеличение скорости замещения для  $\eta^5$ -флуоренильного комплекса по сравнению с  $\eta^5$ -инденильным и  $\eta^5$ -цикlopентадиенильным авторы [167] объясняют стабилизацией  $\eta^3$ -интермедиата за счет делокализации  $\pi$ -электронов по всем трем кольцам, т. е. в этом случае имеет место большая энергия делокализации.

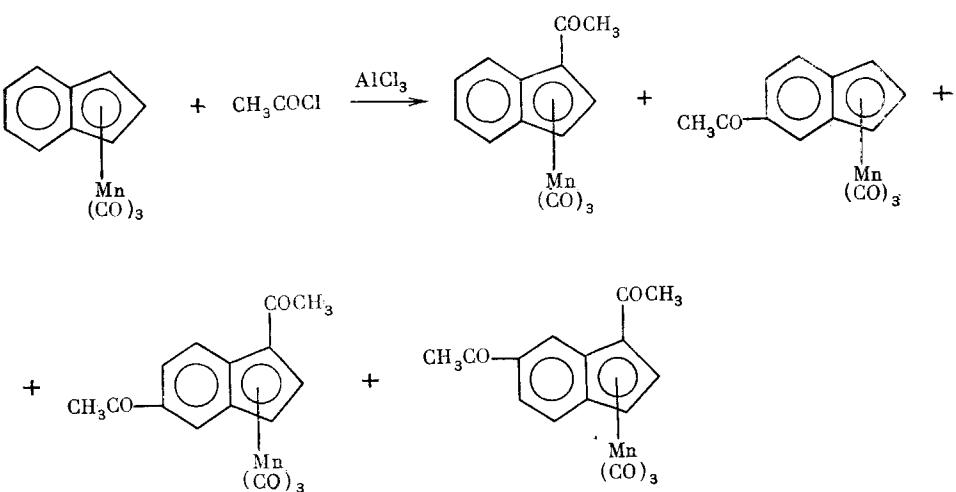


Однако ускоряющий эффект  $\eta^5$ -инденильного и  $\eta^5$ -флуоренильного лигандов проявляется не всегда. Так, при фотохимическом замещении карбонильных групп в комплексах марганца на трифенилфосфин такой эффект не обнаружен [177]. Константы скорости для комплексов  $LMn(CO)_3$ , где  $L = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ,  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$  и  $\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9$ , равны  $6.0 \cdot 10^{-3}$ ,  $5.2 \cdot 10^{-3}$  и  $3.8 \cdot 10^{-3}$  мин $^{-1}$  соответственно.

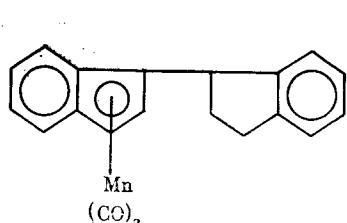
г) Реакции замещения водорода в  $\eta^5$ -индениль- и  $\eta^5$ -флуоренилтрикарбонильных комплексах марганца и рения

Реакции замещения водорода в  $\pi$ -лиганде нейтральных  $\eta^5$ -инденильных и  $\eta^5$ -флуоренильных комплексов переходных металлов мало изучены. В 1964 г. сообщалось о попытке бензоилирования  $\eta^5$ -цикlopентадиенил( $\eta^5$ -инденил) железа хлористым бензоилом в присутствии  $AlCl_3$ , а также о металлизации его  $n$ -бутиллитием [47]. Однако ацилирование привело к разложению комплекса, а действие  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  с последующей обработкой  $D_2\text{O}$  к выделению недейтерированного исходного соединения.

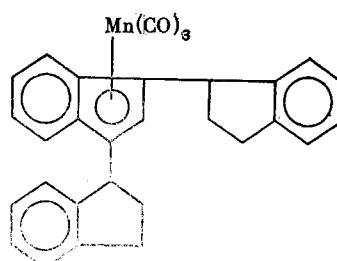
В 1982—1985 гг. опубликован ряд работ [178—180], посвященных изучению реакций электрофильного и протофильтного замещения в  $\eta^5$ -инденильных и  $\eta^5$ -флуоренильных лигандах комплексов марганца и рения. Показано, что при взаимодействии  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7Mn(CO)_3$  с избытком  $CH_3COCl$  в присутствии  $AlCl_3$  в хлористом метилене замещение водорода на  $COCH_3$  проходит как в 5-членном, так и в 6-членном кольце  $\eta^5$ -инденильного лиганда [178]:



Аналогично, при изотопном обмене водорода  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7Mn(CO)_3$  действием смеси кислот  $CF_3COOD$  и  $D_2SO_4$  в  $CH_2Cl_2$  замена водорода на дейтерий происходит в обоих кольцах  $\pi$ -лиганды, хотя замещение в 5-членном цикле преобладает. При этой реакции были выделены, кроме дейтерированного исходного, также комплексы (XXII) и (XXIII), содержащие дейтерий. Эти комплексы, по-видимому, образуются в результате алкилирова-



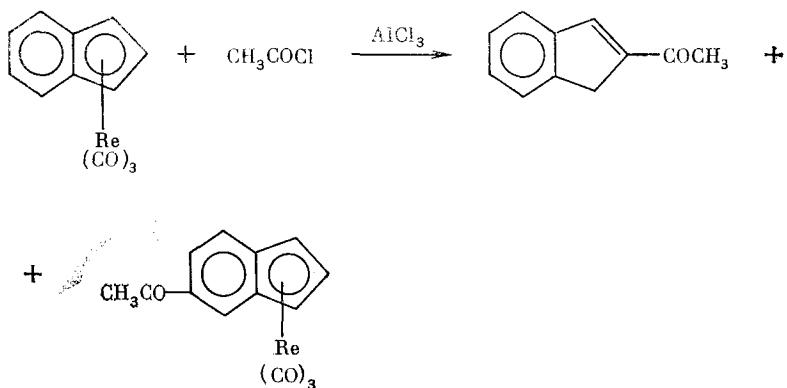
(XXII)



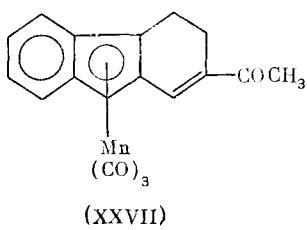
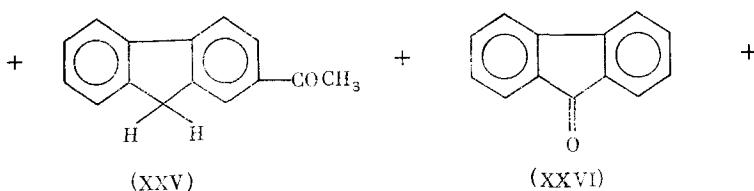
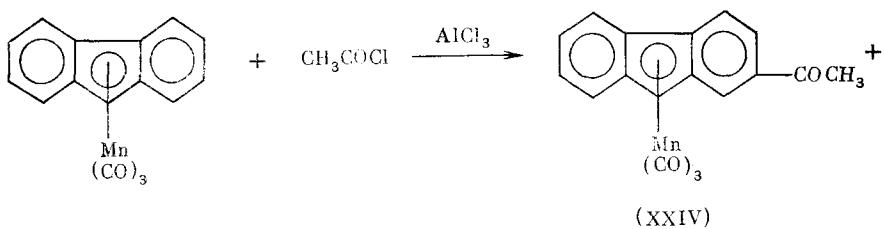
(XXIII)

ния исходного соединения протонированным в кислой среде инденом, возникающим при расщеплении связи металла — π-лиганд. Для сравнения реакционной способности  $\eta^5$ -инденильного и  $\eta^5$ -цикlopентадиенильного лигандов проведено конкурирующее ацетилирование  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$  и  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  [180]. В результате установлено, что реакционная способность  $\eta^5$ -инденильного лиганда в целом значительно выше, чем  $\eta^5$ -цикlopентадиенильного. Однако если сравнить реакционную способность только 5-члененного кольца  $\eta^5$ -инденильного лиганда с реакционной способностью  $\eta^5$ -цикlopентадиенильного, то различия незначительны.

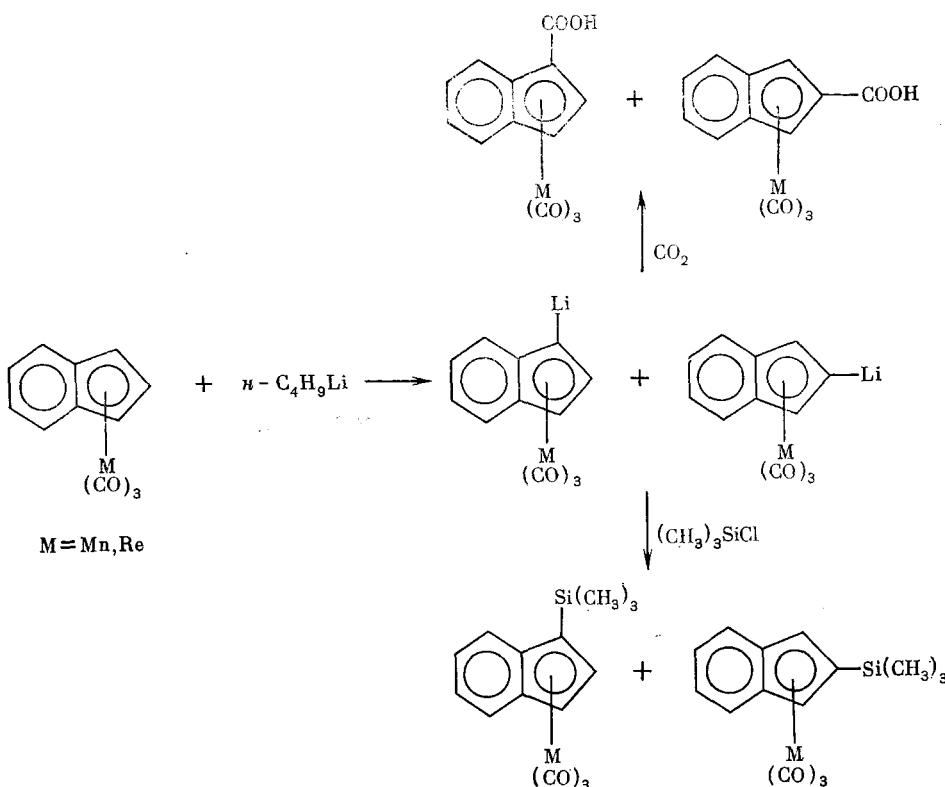
Ацетилирование  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$  в отличие от  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  и  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$  [4] протекает, главным образом, с отрывом  $\pi$ -лигандов. Так, при действии хлористого ацетила в присутствии  $\text{AlCl}_3$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  выделен комплекс  $(5\text{-CH}_3\text{COC}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3$  (5%) и 2-ацетилиден (17%) [178].



В случае  $\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8\text{Mn}(\text{CO})_3$  ацетилирование проходит только по 6-членному кольцу  $\pi$ -лиганда и также сопровождается разрывом связи металл —  $\pi$ -лиганд. Образуются ацилированный комплекс (XXIV) (40%), продукты отщепления  $\pi$ -лиганда (XXV), (XXVI) и частично гидрированный комплекс (XXVII) (6%):



Металлирование  $\eta^5$ -инденильных комплексов марганца и рения *n*-бутиллитием в ТГФ идет только по 5-членному кольцу инденильного лиганда с образованием смеси 1- и 2-изомеров [179]:



Для количественной оценки сравнительной реакционной способности  $\eta^5$ -инденильных и  $\eta^5$ -цикlopентадиенильных комплексов авторы [180] провели конкурирующее металлирование *n*-бутиллитием смесей следующих пар соединений:  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{MnCO}_3$  и  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ ;  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_3$  и  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$ ;  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$  и  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_3$ ;  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  и  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$ . Было установлено, что  $\eta^5$ -инденильные комплексы несколько более реакционноспособны, чем соответствующие  $\eta^5$ -цикlopентадиенильные, хотя различия незначительны. Оказалось также, что комплексы рения металлируются гораздо легче, чем комплексы марганца, что объясняется большей склонностью соединений рения к реакциям протофильтного замещения [180].

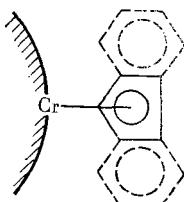
#### д) Каталитические свойства $\eta^5$ -инденильных и $\eta^5$ -флуоренильных комплексов переходных металлов

«Координационная гибкость»  $\eta^5$ -инденильного и  $\eta^5$ -флуоренильного лигандов, приводящая к ускорению реакций лигандного обмена в комплексах переходных металлов, может быть важна при их использовании в качестве гомогенных катализаторов химических процессов, где существенна лабильность лигандов при атоме металла.

В ряде работ сообщалось о каталитической активности  $\eta^5$ -инденильных комплексов переходных металлов. Например, взаимодействие  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  с избытком ацетиленов приводит к каталитической циклопримеризации 3,3-диметилбутина-1 в 1,2,4-три-*трит*-бутилбензол, а бутина-2 — в гексаметилбензол [130]. Кроме того,  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  является катализатором изомеризации аллилтриметилсиланов в *транс*-пропенилтриметилсиланы [181]. Биядерные кластеры родия с инденильными лигандами также являются эффективными катализаторами три-

меризации ацетиленов [182]. Отмечалась высокая катализическая активность  $\eta^5$ -инденильных производных металлов IVB группы  $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{M}$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) при полимеризации  $\alpha$ -олефинов [183].

Проведены исследования каталитических свойств, нанесенных на силикагель бис(инденил)- и бис(флуоренил)хрома [184]. Эти комплексы так же, как хромоцен, показали каталитическую активность в реакции полимеризации этилена. Считают, что полимеризация идет по анионному механизму и активным центром катализатора является хромовый центр (XXVIII):



Отмечают повышенную термическую стабильность инденильного катализатора по сравнению с циклопентадиенильным. В патентах [185, 186] указывается, что  $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$  и  $\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9\text{Mn}(\text{CO})_3$ , как и  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ , могут быть использованы в качестве антидетонаторов. Показано, что  $\eta^5$ -инденильные и  $\eta^5$ -флуоренильные производные титана  $\text{L}_2\text{TiCl}_2$  ( $\text{L}=\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$ ,  $\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9$ ) так же, как  $\eta^5$ -цикlopентадиенильный аналог, проявляют противораковую активность [187].

### III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, рассмотренные выше данные свидетельствуют о том, что  $\eta^5$ -инденильные и  $\eta^5$ -флуоренильные комплексы переходных металлов при их большом сходстве с циклопентадиенильными аналогами имеют ряд характерных особенностей. Так, прочность связи  $\pi$ -лиганд — металл изменяется в ряду:  $\eta^5$ -цикlopентадиенил  $>$   $\eta^5$ -инденил  $>$   $\eta^5$ -флуоренил, что приводит к уменьшению стабильности инденильных и флуоренильных соединений. Кроме того, для  $\eta^5$ -инденильных и  $\eta^5$ -флуоренильных комплексов наблюдается некоторое искажение  $\eta^5$ -типа координации, что находит отражение в различии длин связей металла с атомами углерода 5-членного кольца. В случае  $\eta^5$ -инденильных и  $\eta^5$ -флуоренильных производных под действием некоторых реагентов наблюдается изменение типа связывания с переходным металлом от  $\eta^5$ - к  $\eta^6$ -,  $\eta^3$ - $\eta^1$ -координации, т. е. для них характерны внутримолекулярные металлотропные перегруппировки. Особый интерес с практической точки зрения может представлять тот факт, что скорости термических реакций лигандного обмена  $\eta^5$ -инденильных и  $\eta^5$ -флуоренильных комплексов на несколько порядков превышают скорости реакций  $\eta^5$ -цикlopентадиенильных соединений.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Fischer E. O., Seus D. // Z. Naturforsch. 1953. B. 8. S. 694.
2. Kealy T. J., Pauson P. L. // Nature. 1951. № 4285. V. 168. P. 1039.
3. Samuel E., Setton R. // J. Organometal. Chem. 1965. V. 4. P. 156.
4. Fischer E. O., Fellmann W. // Ibid. 1963. V. 1. P. 191.
5. Fischer E. O., Seus D., Jira R. // Z. Naturforsch. 1953. B. 8. S. 692.
6. Pauson P. L., Wilkinson G. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 2024.
7. Abel E. W., Moorhouse S. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1971. V. 10. P. 339.
8. Wolczanski P. T., Bercaw J. E. // Organometallics. 1982. V. 1. P. 793.
9. Wild F. R. P., Zsolnai L., Huttner G., Brintzinger H. H. // J. Organometal. Chem. 1982. V. 232. P. 233.
10. Goffart J., Duysckaerts G. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1978. V. 14. № 1. P. 15.
11. Samuel E., Alt H. G., Hrcic D. C., Rausch M. D. // J. Organometal. Chem. 1976. V. 113. P. 331.
12. Herberhold M., Bernhagen W. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1976. V. 15. P. 617.
13. Lanbereau P. G., Ganguly L., Burns J. H. et al. // Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 2274.
14. Tsutsui M., Gysling H. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 3175.
15. Tsutsui M., Gysling H. J. // Ibid. 1968. V. 90. P. 6880.

16. Osiechi J. H., Hoffman G. J., Hollis D. P.//J. Organometal. Chem. 1965. V. 3. P. 107.
17. Diversi P., Giusti A., Ingrosso G., Lucherini A.//ibid. 1981. V. 205. P. 239.
18. Kaushik N. K., Sodhi G. S., Sangari H. S., Chhatwal G. R.//J. Inst. Chem. (India). 1980. V. 52. P. 259—262.
19. Eshtiagh-Hosseini H., Nixon J. F.//J. Less Commons. Met. 1978. V. 61. P. 107—121.
20. Caddy P., Green M., O'Brien E. et al.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980. P. 962.
21. Кашин А. Н., Бакунин В. Н., Белецкая И. П., Рейтова О. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 1693.
22. Bordwell F. G., Drucker G. E., Fried H. E.//J. Org. Chem. 1981. V. 46. P. 632.
23. Berghus K., Hamsen A., Rensing A. et al.//Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1981. V. 20. P. 117.
24. Хандарова В. С., Губин С. П.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 1898.
25. Wild F. R. W. P., Wasincionek M., Huttner G., Bräntzinger H. H.//J. Organometal. Chem. 1985. V. 283. P. 63.
26. King R. B., Efraty A.//Ibid. 1970. V. 23. P. 527.
27. Atwood J. L., Shakir R., Malito J. T. et al.//Ibid. 1979. V. 165. P. 65.
28. Sharma A. K., Kaushik N. K.//Acta chim. Acad. sci. hung. 1984. V. 116. P. 361.
29. Nigam S. N., Rastogi M. K., Multani R. K.//Indian J. Chem. Sect. A. 1978. V. 16. P. 362.
30. Anand S. P., Multani R. K., Jain B. D.//Curr. Sci. 1968. V. 37. P. 487.
31. Veldman M. E. E., van Oven H. O.//J. Organometal. Chem. 1975. V. 84. P. 247.
32. Samuel E.//Bull. Soc. chim. France. 1966. P. 3548.
33. Nesmeyanov A. N., Ustyynuk N. A., Makarova L. G. et al.//J. Organometal. Chem. 1978. V. 154. P. 45.
34. King R. B., Bisnette M. B.//Inorg. Chem. 1965. V. 4. P. 475.
35. Alt H. G.//Z. Naturforsch. 1977. B. 32. S. 1139.
36. Анисимов К. Н., Колобова Н. Е., Хандожко В. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. С. 2843.
37. Leppard D. G., Hansen H.-J., Bachmann K., Philipsborn W. V.//J. Organometal. Chem. 1976. V. 110. P. 359.
38. McCleverty J. A.//Ibid. 1976. V. 119. P. 261.
39. King R. B., Stone F. G. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 4557.
40. Пат. 1159949 ФРГ//С. А. 1963. V. 60. 12057.
41. Устинюк Н. А., Новикова Л. Н., Зворыкин В. Э.//Тез. докл. III Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. Уфа, 1985. № 163. С. 60.
42. Колобова Н. Е., Зданович В. И., Лобанова И. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 1651—1653.
43. Зданович В. И., Лобанова И. А., Колобова Н. Е.//Там же. 1984. С. 2149.
44. Oro L. A., Ciciano M. A., Campo M. et al.//J. Organometal. Chem. 1985. V. 289. P. 117.
45. Goffart J., Duyckaerts G.//Ibid. 1975. V. 94. P. 29.
46. King R. B., Bisnette M. B.//Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1963. V. 2. P. 400.
47. King R. B., Bisnette M. B.//Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 796.
48. Qutinn S., Shaver A.//Inorg. Chim. acta. 1981. V. 50. P. 141.
49. Herrmann W. A., Reiter B., Huber M.//J. Organometal. Chem. 1977. V. 139. P. C4.
50. Bottrell M., Green M.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977. P. 2365.
51. Alt H., Schwärzle J. A.//J. Organometal. Chem. 1978. V. 162. P. 45.
52. Alt H. G., Schwärzle J. A.//Ibid. 1978. V. 153. P. C7.
53. Allen S. R., Baker P. K., Barnes S. G. et al.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981. P. 873.
54. Bottrell M., Green M.//Ibid. 1979. P. 820.
55. Hart-Davis A. J., White C., Mawby R. J.//Inorg. Chim. acta. 1970. V. 4. P. 431.
56. Brunner H., Vogt H.//J. Organometal. Chem. 1980. V. 191. P. 181.
57. Al-Obaidi Y. N., Green M., White N. D.//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1981. P. 494.
58. Al-Obaidi Y. N., Baker P. K., Green M. et al.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981. P. 2321.
59. Al-Obaidi Y. N., Green M., White N. D., Taylor G. E.//Ibid. 1982. P. 319.
60. Allen S. R., Green M., Orpen A. G., Williams I. D.//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1982. P. 826.
61. Goffart J., Michel G., Gilbert B. P., Duyckaerts G.//Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1978. V. 14. P. 393.
62. Goffart J., Gilbert B., Duyckaerts G.//Ibid. 1977. V. 13. P. 189.
63. Sodhi G. S., Kaushik N. K.//Ibid. 1981. V. 17. P. 211.
64. Sharma A. K., Kaushik N. K. I.//J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. V. 43. P. 3024.
65. Sengupta S. K., Kumar S.//Acta chim. Acad. sci. hung. 1981. V. 108. P. 43.
66. Samuel E., Rausch M. D.//J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 6263.
67. Sharma A. K., Kaushik N. K.//Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 1981. V. 11. P. 685.
68. Charma A. S., Kaushik N. K.//Acta chim. Acad. sci. hung. 1981. V. 108. P. 395.
69. Kaushik N. K., Singh R. P., Sangari H. S., Sodhi G. S.//Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 1980. V. 10. P. 617.
70. Hari S. C., Arora R. S., Multani R. K.//J. Institution Chemists (India). 1981. V. 53. P. 293.
71. Sodhi G. S., Sangari H. S., Kaushik N. K.//Proc. Indian. Acad. Sci. Chem. Sci. 1982. V. 91. P. 289.
72. Sodhi G. S., Kaushik N. K.//Acta chim. Acad. sci. hung. 1982. V. 111. P. 207.

73. Sodhi G. S., Sharma A. K., Kaushik N. K.//*Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 1982. V. 12. P. 947.
74. Kaushik N. K., Sharma A. K., Sodhi G. S.//*Indian J. Chem. Sect. A*. 1981. V. 20. P. 847.
75. Lehmkohl H., Schwickardi R.//*J. Organometal. Chem.* 1986. V. 303. P. C43.
76. Kool L. B., Rausch M. D., Alt H. G. et al.//*Ibid.* 1986. V. 297. P. 159.
77. Chetcuti M., Green M., Howard J. A. K. et al.//*J. Chem. Soc. Chem. Communns.* 1980. P. 1057.
78. Chetcuti M. J., Green M., Jeffery J. C. et al.//*Ibid.* 1980. P. 948.
79. Jeffery J. C., Sambale C., Schmidt M. F., Stone F. G. A.//*Organometallics*. 1982. V. 1. P. 1597.
80. Green M., Jeffery J. C., Perter S. J. et al.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982. P. 2475.
81. Barr R. D., Green M., Marsden K. et al.//*Ibid.* 1983. P. 507.
82. Bruce M. J.//*Organometal. Chem.* 1985. V. 283. P. 339.
83. Abad J. A., Bateman L. W., Jeffery J. C. et al.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983. P. 2075.
84. Pauson P. L.//*Quart. Rev.* 1955. V. 9. P. 391.
85. Samuel E.//*J. Organometal. Chem.* 1969. V. 19. P. 87.
86. Birdwhistell R., Hackett P., Manning A. R.//*Ibid.* 1978. V. 157. P. 239.
87. Губин С. П., Волькенай Н. А., Макарова Л. Г., Юрьева Л. П.//*Методы элементоорганической химии. π-Комплексы переходных металлов с диенами, аренами, соединениями с σ-связью М—С.* М.: Наука, 1976. С. 128.
88. Vos H. W., Mac Lean C., Velthorst N. H.//*J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*. 1976. V. 72. P. 63.
89. Колобова Н. Е., Зданович В. И., Лобанова И. А. и др.//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1984. С. 945.
90. Несмиянов А. Н., Колобова Н. Е., Макаров Ю. В. и др.//*Там же.* 1976. С. 629.
91. Сизой В. Ф., Семенов В. А., Зданович В. И. и др.//*Там же.* 1985. С. 2153.
92. Goffart J., Fuger J., Gilbert B. et al.//*Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1975. V. 11. P. 569.
93. Goffart J., Piré-Meunier J., Duyckaerts G.//*Ibid.* 1980. V. 16. P. 233.
94. Samuel E., Bigorgue M.//*J. Organometal. Chem.* 1969. V. 19. P. 9.
95. King R. B.//*Can. J. Chem.* 1969. V. 47. P. 559.
96. Fritz H. P., Kreiter C. G.//*J. Organometal. Chem.* 1965. V. 4. P. 198.
97. Köhler P.//*Chem. Ber.* 1974. B. 107. S. 570.
98. Strunin B. N., Bakhtutov V. I., Vasylukova N. I. et al.//*J. Organometal. Chem.* 1983. V. 246. P. 169.
99. Greaney M. A., Merola J. S., Halbert T. R.//*Organometallics*. 1985. V. 4. P. 2057.
100. Samuel E., Rausch M. D.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1973. V. 95. P. 6263.
101. Trotter J.//*Acta Crystallogr.* 1958. V. 11. P. 355.
102. Webb N. C., Marsh R. E.//*Ibid.* 1967. V. 22. P. 382.
103. Treichel P. M., Johnson J. W., Calabrese J. C.//*J. Organometal. Chem.* 1975. V. 88. P. 215.
104. Novan M. B., Atwood J. L., Bernal I., Herrmann W. A.//*Ibid.* 1979. V. 179. P. 403.
105. Aleksandrov C. G., Gubin S. P., Khandkarova V. S., Struchkov Y. T.//*Ibid.* 1970. V. 25. P. 243.
106. Mawby A., Pringle C. E.//*J. Inorg. Nucl. Chem.* 1972. V. 34. P. 525.
107. Faller J. W., Grabtree R. H., Habib A.//*Organometallics*. 1985. V. 4. P. 929.
108. Brammer L., Green M., Orpen A. G., Paddick K. E.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986. P. 637.
109. Kowaleski R. M., Rheingold A. L., Troglar W. C., Basolo F.//*J. Amer. Soc.* 1986. V. 108. P. 2460.
110. Jonas K., Rüsseler W., Krüger C., Raabe E.//*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984. V. 25. P. 928.
111. Atwood J. L., Hunter W. E., Hrcic D. C. et al.//*Inorg. Chem.* 1975. V. 14. P. 1757.
112. Greaney M. A., Merola J. S., Habbert T. R.//*Organometallics*. 1985. V. 4. P. 205.
113. Shakin R., Atwood J. L.//*Acta Crystallogr. B*. 1981. V. 37. P. 1656.
114. Nesmeyanov A. N., Ustynguk N. A., Makarova L. G. et al.//*J. Organometal. Chem.* 1978. V. 159. P. 189.
115. Kowalc C., Walles P. C., Weigold H., Wunderlich J. A.//*J. Chem. Soc. Chem. Communns.* 1974. P. 993.
116. Kowalc C., Wunderlich J. A.//*Acta Crystallogr. B*. 1976. V. 32. P. 820.
117. Atwood J. L., Burn J. H., Laubereau P. G.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1973. V. 95. P. 1830.
118. Spirlet M. R., Rebington J., Goffart J.//*Acta Crystallogr. B*. 1982. V. 38. P. 2460.
119. Burns J. H., Laubereau P. G.//*Inorg. Chem.* 1971. V. 10. P. 2789.
120. Goffart J., Desreux J. F., Gilbert B. F. et al.//*J. Organometal. Chem.* 1981. V. 209. P. 281.
121. Meunier-Piret J., Declercq J. P., German G., van Meersche I. M.//*Bull. Soc. chim. Belg.* 1980. V. 89. P. 121.
122. Meunier-Piret J., German G., Declercq J. P., van Meersche I. M.//*Ibid.* 1980. V. 89. P. 241.
123. Manning A. R.//*J. Chem. Soc. A*. 1971. P. 2321.
124. Stephens F. S.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974. P. 13.
125. Faller J. W., Anderson A. S., Jakubowski A.//*J. Organometal. Chem.* 1971. V. 27. P. C47.
126. Faller J. W., Chin-Chun Chen, Matina M. J., Jakubowski A.//*Ibid.* 1973. V. 52. P. 361.

127. Faller J. W., Jakubowski A.//*Ibid.* 1971. V. 31. P. C75.  
 128. Faller J. W., Johnson B. V., Dryja T. P.//*Ibid.* 1974. V. 65. P. 395.  
 129. Faller J. W., Johnson B. V. et al.//*Ibid.* 1975. V. 88. P. 101.  
 130. Caddy P., Green M., O'Brien E. et al.//*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1977. V. 16. P. 648.  
 131. Alt H.//*J. Organometal. Chem.* 1977. V. 127. P. 349.  
 132. Burr R. D., Green M., Marder T. B., Stone F. G. A.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984. P. 1261.  
 133. Fischer E. O., Seus D.//*Z. Naturforsch.* 1954. B. 9. S. 381.  
 134. Hallam B. F., Pauson P. L.//*J. Chem. Soc.* 1958. P. 646.  
 135. Fischer E. O., Herberich G. E.//*Chem. Ber.* 1961. B. 94. S. 1517.  
 136. Хандкарова В. С. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1970.  
 137. Samuel E., Guery D., Vedel J.//*J. Organometal. Chem.* 1984. V. 263. P. C43.  
 138. Treichel P. M., Johnson J. M., Wagner K. F.//*Ibid.* 1975. V. 88. P. 227.  
 139. Nicholas K. M., Kerber R. C., Stiefel E. J.//*Inorg. Chem.* 1971. V. 10. P. 1519.  
 140. Lee C. C., Sutherland R. G., Thomson B. J.//*J. Chem. Soc. Chem. Communns.* 1971. P. 1071.  
 141. Treichel P. M., Johnson J. W.//*J. Organometal. Chem.* 1975. V. 88. P. 207.  
 142. White C., Thompson S. J., Maiteis P. M.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977. P. 1654.  
 143. Bickert P., Hafuer K.//*Tetrahedron Lett.* 1982. V. 23. P. 2308.  
 144. Salzer A., Täschler C.//*J. Organometal. Chem.* 1986. V. 294. P. 261.  
 145. Treichel P. M., Johnson J. W.//*Inorg. Chem.* 1977. V. 16. P. 749.  
 146. Johnson J. W., Treichel P. M.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 1427.  
 147. Treichel P. M., Fivizzani K. P., Haller K. J.//*Organometallics.* 1982. V. 1. P. 931.  
 148. Albright T. A., Hoffmann P., Hoffmann R. et al.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 3396.  
 149. Rerek M. E., Basolo F.//*Organometallics.* 1984. V. 3. P. 647.  
 150. Yezernitskaya M. G., Lokshin B. V., Zdanovich V. I. et al.//*J. Organometal. Chem.* 1982. V. 234. P. 329.  
 151. Yezernitskaya M. G., Lokshin B. V., Zdanovich V. I. et al.//*Ibid.* 1985. V. 282. P. 363.  
 152. Несмиянов А. Н., Опруненко Ю. Ф., Устинюк Н. А., Локшин Б. В.//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1979. С. 1942.  
 153. Устинюк Н. А., Устинюк Ю. А., Несмиянов А. Н.//*Докл. АН СССР.* 1980. Т. 255.  
 154. Ceccan A., Gambaro A., Agostini G., Venzo A.//*J. Organometal. Chem.* 1981. V. 217.  
 155. Ustynyuk N. A., Lokshin B. V., Oprunenko Yu. F. et al.//*Ibid.* 1980. V. 202. P. 279.  
 156. Oprunenko Yu. F., Luzikov Yu. N., Ustynyuk Yu. A., Ustynyuk N. A.//*Ibid.* 1982. V. 231. P. 137.  
 157. Ustynyuk N. A., Novikova L. N., Oprunenko Yu. F. et al.//*Ibid.* 1984. V. 277. P. 75.  
 158. Novikova L. N., Ustynyuk N. A., Zvorykin V. E. et al.//*Ibid.* 1986. V. 292. P. 237.  
 159. Nesmeyanov A. N., Ustynyuk N. A., Novikova L. N. et al.//*Ibid.* 1982. V. 226. P. 239.  
 160. Nesmeyanov A. N., Ustynyuk N. A., Novikova L. N. et al.//*Ibid.* 1980. V. 184. P. 63.  
 161. Ustynyuk N. A., Novikova L. N., Belski V. K. et al.//*Ibid.* 1985. V. 294. P. 31.  
 162. Merola J. S., Kacmarik N. T., van Engen D.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1986. V. 108.  
 163. Forschner Th. C., Cutler A. R., Kullnig R. K.//*Organometallics.* 1986. V. 6. P. 889.  
 164. Casey C. P., O'Connor J. M., Jones W. D., Haller K. J.//*Ibid.* 1983. V. 2. P. 535.  
 165. Casey Ch. P., O'Connor J. M.//*Ibid.* 1985. V. 4. P. 384.  
 166. Belmont J. A., Wrighton M. S.//*Ibid.* 1986. V. 5. P. 1421.  
 167. Ji L. N., Rerek M. E., Basolo F.//*Ibid.* 1984. V. 3. P. 740.  
 168. Caddy P., Green M., Howard J. A. K. et al.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981. P. 400.  
 169. Forschner Th. C., Cutler A. R.//*Organometallics.* 1985. V. 4. P. 1247.  
 170. Hart-Davis A. J., Mawby R. J.//*J. Chem. Soc. A.* 1969. P. 2403.  
 171. Hart-Davis A. J., Mawby R. J.//*Inorg. Chim. acta.* 1970. V. 4. P. 441.  
 172. White C., Mawby R. J.//*J. Chem. Soc. A.* 1971. P. 940.  
 173. Jones D. J., Mawby R. J.//*Inorg. Chim. acta.* 1972. V. 6. P. 157.  
 174. Eisenstadt A., Florow F., Efraty A.//*J. Chem. Soc. Chem. Communns.* 1982. P. 642.  
 175. Rerek M. E., Basolo F.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 5908.  
 176. Rerek M. E., Ji L.-N., Basolo F.//*J. Chem. Soc. Chem. Communns.* 1983. P. 1208.  
 177. Зданович В. И., Езерницкая М. Г., Лобанова И. А. и др.//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1981. С. 685.  
 178. Лобанова И. А., Зданович В. И., Колобова Н. Е.//*Там же.* 1982. С. 2606.  
 179. Лобанова И. А., Зданович В. И., Колобова Н. Е., Петровский П. В.//*Там же.* 1983. С. 684.  
 180. Lobanova I. A., Zdanovich V. I., Petrovskii P. V., Kolobova N. E.//*J. Organometal. Chem.* 1985. V. 292. P. 395.  
 181. Fitch J. W., Westmoreland D.//*Ibid.* 1984. V. 268. P. 269.  
 182. Caddy P., Green M., Smart L. E., White N.//*J. Chem. Soc. Chem. Communns.* 1978. P. 839.  
 183. Alt H., Rausch M. D.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1974. V. 96. P. 5936.  
 184. Karol F. J., Munn W. L., Goeke G. L. et al.//*J. Polym. Sci. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. A.* 1978. V. 16. P. 771.  
 185. Пат. 872820. Великобритания//С. А. 1958. V. 56. P. 6250.  
 186. Пат. 3112789 США//С. А. 1963. V. 60. 3936.  
 187. Köpf-Maier P., Kahl W., Klouras N. et al.//*Eur. J. Med. Chem.-Chim. Therap.* 1981. V. 16. № 3. P. 175.