

УДК 547.1'13

η^5 -ИНДЕНИЛЬНЫЕ И η^5 -ФЛУОРЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СРАВНЕНИЕ С η^5 -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Лобанова И. А., Зданович В. И.

Рассмотрены и обсуждены данные по синтезу, строению и реакционной способности η^5 -инденильных и η^5 -флуоренильных комплексов переходных металлов. Проведено сравнение с η^5 -циклопентадиенильными аналогами.

Библиография — 187 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

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

I. ВВЕДЕНИЕ

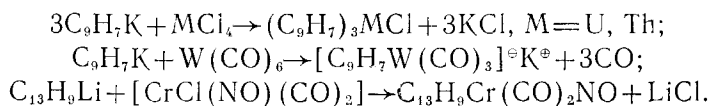
Первый η^5 -инденильный комплекс (*бис*(инденил)железо) [1] получен практически одновременно с ферроценом [2], а *бис*(флуоренил)-цирконийдихлорид — первое соединение с η^5 -флуоренильным лигандом — синтезирован в 1965 г. [3]. Тем не менее химия инденильных и флуоренильных комплексов переходных металлов, в отличие от циклопентадиенильных, в настоящее время еще мало изучена. Однако наличие в η^5 -инденильных и η^5 -флуоренильных комплексах координированного с металлом пятичленного кольца и неkoordinированных 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 $\eta^6, \eta^5, \eta^3, \eta^1$ и поэтому характерны металлотропные перегруппировки, широко изучаемые в настоящее время. η^5 -Инденильные и η^5 -флуоренильные комплексы переходных металлов, вследствие склонности к металлотропным перегруппировкам, проявляют большую реакционную способность по сравнению с циклопентадиенильными 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^5 -ИНДЕНИЛЬНЫХ И η^5 -ФЛУОРЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

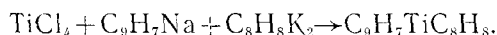
1. Методы синтеза

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

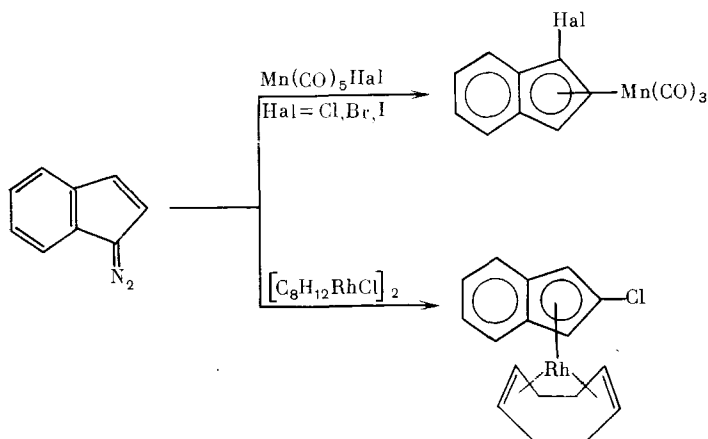
нических соединений или реактивов Гриньяра, с солями, карбонилами или галогенсодержащими комплексами переходных металлов [3—44]:



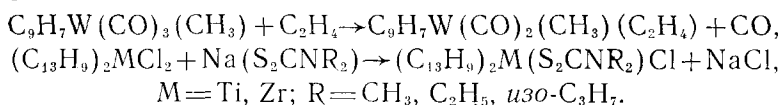
Для получения смешанных инденильных сэндвичевых соединений на соль переходного металла действуют производными щелочных металлов индена и второго лиганда [45—47]:



Оригинальный метод синтеза η^5 -инденильных комплексов с галондным заместителем в π -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 π -донорные лиганды (фосфины, олефины, ацетилены и др.). Этот метод широко применяется и для синтеза не описанных ранее η^5 -инденильных и η^5 -флуоренильных комплексов [35, 38, 50—76]:



Полиметаллические гетероядерные кластеры, содержащие η^5 -инденильный лиганд, получены из высокоресакционноспособных η^5 -инденильных комплексов родия [77—83].

2. Природа связи металл — π -лиганд в η^5 -инденильных и η^5 -флуоренильных комплексах. Стабильность этих соединений

При изучении свойств η^5 -инденильных и η^5 -флуоренильных комплексов переходных металлов неоднократно отмечалось, что эти комплексы менее стабильны, чем η^5 -циклопентадиенильные аналоги [26, 27, 32, 84—86]. По современным представлениям, в связи π -лиганда с металлом участвуют, главным образом, π -электроны лиганда [87]. Следовательно, на прочность связи металл — π -лиганд должны оказывать влияние заместители в π -лиганде, изменяющие его π -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 π -электронной плотности (в том числе отрицательного заряда) в этих

анионах. Можно полагать, что в η^5 -инденильных и η^5 -флуоренильных комплексах переходных металлов, в которых с металлом непосредственно связано только 5-членное кольцо, также существует взаимодействие π -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 — π -лиганд чувствительна к донорным и акцепторным характеристикам заместителей в π -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: η^5 -инденильные производные менее устойчивы, а η^5 -тетрагидроинденильные более устойчивы, чем незамещенный η^5 -циклопентадиенильный аналог. Авторы [84] связывают это с тем, что в η^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 η^5 -тетрагидроинденильных комплексов титана и циркония. Меньшая устойчивость инденильных комплексов, по сравнению с циклопентадиенильными, установлена для соединений металлов VII группы. Так, при взаимодействии η^5 - $C_9H_7Re(CO)_3$ с азотистыми основаниями (пиридином или уротропином) происходит расщепление связи металл — π -лиганд и образование биядерных комплексов с мостиковыми окси- или алкоксигруппами [89]. Напротив, реакции η^5 - $C_5H_5Re(CO)_3$ с этими основаниями приводят лишь к замещению CO-группы на n -донорный лиганд [90].

Дальнейшее ослабление связи π -лиганда с металлом в η^5 -флуоренильных комплексах по сравнению с инденильными обусловлено увеличением числа конденсированных с 5-членным циклом бензольных колец, оттягивающих π -электронную плотность от циклопентадиенильного кольца. Действительно, бис-флуоренильные производные не получены для металлов триады железа, которые образуют наиболее устойчивые бис-циклопентадиенильные 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 η^5 - $C_5H_5Mn(CO)_3$ к η^5 - $C_9H_7Mn(CO)_3$ и η^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 π -лиганд—металл в инденильных, флуоренильных и циклопентадиенильных комплексах была сделана на примере карбонильных производных металлов VII группы $LM(CO)_3$ ($M = Mn, Re$; $L = \eta^5$ - C_5H_5 , η^5 - C_9H_7 , η^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— π -лиганд принято отношение суммы интенсивностей металлсодержащих 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

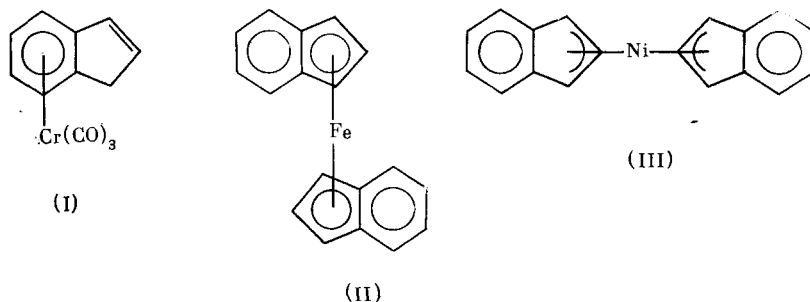
ния металла с π -лигандом значительно уменьшается при переходе от рения к марганцу и заметно понижается в ряду η^5 -циклопентадиенильный $>\eta^5$ -инденильный $>\eta^5$ -флуоренильный комплекс.

3. Строение η^5 -инденильных и η^5 -флуоренильных комплексов переходных металлов

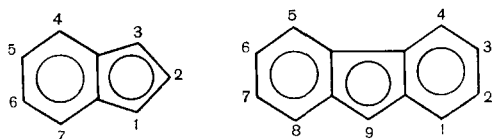
Для π -комплексов индена и флуорена с переходными металлами известны три типа координации: η^6 -координация, как в комплексе (I), η^5 -координация (комплекс (II)) и η^3 -координация (комплекс (III)). Соединение типа (I) относится к π -ареновым комплексам, η^5 - и η^3 -инденильные производные являются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

В настоящем обзоре мы рассматриваем только комплексы с η^5 -координацией в сравнении с их циклопентадиенильными аналогами.

Строение η^1 -инденильных и η^3 -флуоренильных комплексов исследовано методами ИК-спектроскопии [68, 92—94], масс-спектрометрии [95], ЯМР-спектроскопии [96—100] и рентгеноструктурным анализом (РСА) [27, 57, 59, 101—102].



Существенная информация о типе координации π -лиганда в комплексах переходных металлов может быть получена при изучении спектров ЯМР ^1H и ^{13}C . Это обусловлено тем, что сигналы протонов и ядер углерода ^{13}C в ЯМР-спектрах органических фрагментов, π -координированных с металлом, заметно смещаются в сильное поле, по сравнению с некоординированным органическим соединением. Действительно, в комплексе хрома (I) с η^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*- η^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}C комплекса никеля (III), в котором π -лиганд имеет η^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}C являются хорошим индикатором для определения η^5 - или η^3 -координации π -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 η^5 -координации инденильных лигандов.

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

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

Наиболее полное представление о строении η^5 -инденильных и η^5 -флуоренильных комплексов переходных металлов дает РСА. Первые рентгеноструктурные исследования η^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 $\text{C}-\text{C}$ выравнены (1,43 Å), углы $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 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 η^5 -инденильных комплексов было установлено, что они имеют ряд характерных особенностей, отличающих их от η^5 -циклопентадиенильных аналогов. Для η^5 -инденильных комплексов обнаружено незначительное нарушение планарности π -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 η^5 -координации инденильного лиганда с металлом в сторону η^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» Δ [107—109]. Параметр Δ — длина вектора между центром 5-членного кольца и проекцией на плоскость 5-членного кольца атома металла. Обычно для η^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 π -лиганда составило 0,049 Å, различие в длинах связи $\text{Fe}-\text{C}$ (5-членное кольцо) — 0,08 Å [103].

Сравнение структур комплексов металлов IVB группы $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\cdot\text{M}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{M}=\text{Ti}$, Zr , 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 η^5 -координация инденильного лиганда обнаружена лишь в исключительных случаях. Таким примером является комплекс

$(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Mo}\equiv\text{Mo}(\text{C}_9\text{H}_7\text{-}\eta^5)(\text{CO})$ [112]. Инденильные лиганды в этом комплексе планарны, а их 5-членные кольца практически симметрично связаны с атомами молибдена: различие в длинах связи $\text{Mo}-\text{C}(\text{C}_5\text{H}_5)$ составляет лишь 0,06 Å [112].

Редкий случай сопоставления структур аналогичных η^5 -инденильного, η^5 -флуоренильного и η^5 -циклопентаденильного комплексов представлен в работах [27, 113]. Для $\text{C}_9\text{H}_7\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}$, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}$ и $\text{C}_9\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}$ в основном сходных по строению, отмечено увеличение расстояния между атомом хрома и центром 5-членного кольца в ряду комплексов: η^5 -циклопентаденильный, η^5 -инденильный, η^5 -флуоренильный (1,845, 1,866 и 1,884 Å соответственно), а также уменьшение длин связей $\text{Cr}-\text{N}$ с одновременным увеличением расстояний $\text{Cr}-\text{CO}$ 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: $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{W}(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_2$ [114], $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{V}-(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_2$ [109] и $(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Zr}(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_9)\text{Cl}_2$ [115—116]. В комплексе вольфрама один из инденильных лигандов связан с атомом металла почти симметрично, длина связи $\text{W}-\text{C}$ (5-членное кольцо) колеблется от 2,27 до 2,37 Å, но остается в пределах обычной для комплексов металлов VIB группы. Этот лиганд в целом планарен, длины связей $\text{C}-\text{C}$ (1,41(3) Å) указывают на делокализацию π -электронов по всей ароматической системе. Для второго инденильного лиганда длины связей $\text{W}-\text{C}$ (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 η^3 -координации потерял планарность: его 5-членное кольцо изогнуто под углом 26°. В случае комплекса ванадия также обнаружены большие различия между η^5 - и η^3 -инденильными лигандами. Для η^5 -координированного лиганда длина связи $\text{V}-\text{C}$ (5-членное кольцо) изменяется от 2,261(3) до 2,388(3) Å, «параметр скольжения» Δ равен 0,157. В η^3 -инденильном лиганде диэдральный угол между плоскостями η^3 -аллильного фрагмента и 6-членного цикла составляет 12,0(3)°. Длины связей $\text{V}-\text{C}$ (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 $(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Zr}(\eta^3\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Cl}_2$ — одно из немногих соединений с различно связанными флуоренильными лигандами. Различие в координации флуоренильных лигандов в этом комплексе следует из сравнения средних величин длин связей $\text{Zr}-\text{C}$ (5-членное кольцо). Для одного из лигандов эта величина 2,56(7) Å сравнима с длиной связи, найденной для $(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{ZrCl}_2$; 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 η^5 -координации с атомом металла достигает большей величины, чем в случае комплексов других переходных металлов. В то же время изменения длин связей и планарности инденильного лиганда в этих комплексах являются меньшими, чем для η^3 -координированного инденильного лиганда. Это приводит к тому, что одни авторы относят инденильные комплексы лантанидов и актинидов к η^5 -, а другие авторы к η^3 -производным. Для ряда соединений самария [117], тория [118] и урана [119—122] выполнен РСА. При выборе между η^5 - или η^3 -координацией инденильного лиганда в $[\text{1,4,7-(CH}_3)_3\text{C}_9\text{H}_4]_3\text{UCl}$ авторы работы [120] останавливаются на η^3 -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 циклопентаденильного аналога. Длины связей $\text{U}-\text{C}$ (5-членное кольцо) для мостиковых атомов углерода составляют 2,91 Å, а для не-

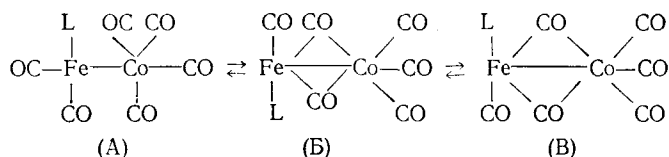
мостиковых 2,72 Å. В аналогичном комплексе тория $[1,4,7-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4]_3 \cdot \text{ThCl}$ длины связей Th—C (5-членное кольцо) для немостиковых атомов углерода колеблются от 2,721(3) до 2,845(4) Å, а в случае мостиковых атомов углерода от 2,931(3) до 2,946(3) Å. Однако на основании этих данных авторы [118] считают, что инденильные лиганды в комплексе тория являются η^3 -связанными и только очень слабое взаимодействие имеет место между металлом и мостиковыми атомами углерода 5-членных колец.

Таким образом, рентгеноструктурные исследования η^5 -инденильных и η^5 -флуоренильных комплексов и аналогичных η^5 -циклопентадиенильных показали, что молекулярные структуры этих соединений во многом близки: η^5 -координированный лиганд — плоский с выравненными C—C-связями, в карбонильных производных длины связей металл—CO и C—O сравнимы. Но, в отличие от η^5 -циклопентадиенильных комплексов, в η^5 -инденильных и η^5 -флуоренильных производных длины связи металла с атомами углерода 5-членного кольца различны: для трех немостиковых атомов углерода в η^5 - C_9H_7 -лиганде длины связей металл—углерод короче по сравнению с двумя мостиковыми. Наблюдается некоторое нарушение планарности η^5 -инденильного и η^5 -флуоренильного лигандов.

4. Стереохимическая нежесткость η^5 -инденильных комплексов

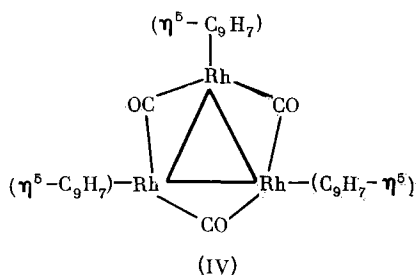
Сравнение аналогичных η^5 -инденильных и η^5 -циклопентадиенильных комплексов переходных металлов позволяет выяснить влияние π -лиганда на физико-химические свойства и реакционную способность, в частности на свойства других лигандов. Природа π -лиганда влияет на динамическое равновесие изомеров и конформеров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

При изучении ИК-спектров комплексов $\pi\text{-LFe(CO)}_2\text{Co(CO)}_4$ ($\text{L} = \text{C}_3\text{H}_3$, $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$, C_9H_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)):

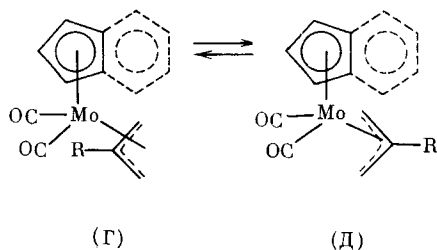


Доля изомера (А) уменьшается с понижением температуры, с увеличением полярности растворителей и в ряду лигандов $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7 > \eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4 > \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ [123]. В твердом состоянии по данным РСА комплекс $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{Fe(CO)}_2\text{Co(CO)}_4$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

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



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



Для η^5 -инденильных производных молибдена при $\text{R}=\text{CH}_3$, Cl , Br равновесие сдвинуто влево, а в случае η^5 -циклопентадиенильных комплексов замещение водородов при центральном атоме углерода π -аллильной группы приводит к смещению равновесия вправо [126]. Аналогичные соединения железа и рутения $\eta^5\text{-LM(CO)}(\pi\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})$ ($\text{M}=\text{Fe}$, Ru ; $\text{L}=\text{C}_5\text{H}_5$, C_9H_7) выделены в виде только одного изомера (Д) [128].

При изучении температурной зависимости спектров ЯМР ^1H комплексов родия $\text{LRh(C}_2\text{H}_4)_2$ ($\text{L}=\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$) обнаружено заметное влияние π -лиганда на барьер вращения этилена [19, 130]. Барьер вращения этиленового лиганда в η^5 -инденильном соединении ($10,5 \pm 0,4$ ккал/моль) значительно ниже, чем в η^5 -циклопентадиенильном ($15,0 \pm 0,2$ ккал/моль). Температура коалесценции для первого комплекса -90° , а для последнего — -19° [19]. Авторы [19] проводят параллель между более низким барьером вращения олефина в η^5 -инденильном комплексе и большей легкостью замещения C_2H_4 группы в этом соединении по сравнению с $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh(C}_2\text{H}_4)_2$.

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

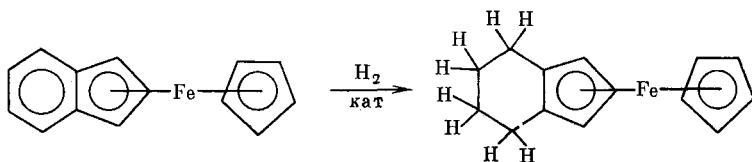
Однако влияние инденильного лиганда проявляется не всегда. Например, спектры ЯМР ^1H этиленовых и ацетиленовых комплексов вольфрама $\text{LW(CO)}_2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$ и $\text{LW(CO)}(\text{CH}_3)(\text{CH}\equiv\text{CR})$ ($\text{L}=\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$; $\text{R}=\text{H}$, CH_3), хотя и проявляют температурную зависимость, что по-видимому, связано с затрудненным вращением π -олефинового и π -ацетиленового лигандов вокруг связи металл—лиганд, но барьеры вращения для η^5 -циклопентадиенильных и η^5 -инденильных соединений приблизительно равны [35, 52, 53, 131]. В отличие от соединений вольфрама, в катионных комплексах железа $[\text{LFe(CO)}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]^+\text{BF}_4^-$ ($\text{L}=\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$) имеет место свободное вращение этиленовой группы независимо от природы π -лиганда [129].

В некоторых работах было проведено качественное сравнение барьеров вращения η^5 -инденильного и η^5 -циклопентадиенильного лигандов в аналогичных комплексах. Так, в π -аллильных комплексах молибдена $\eta^5\text{-LMo(CO)}_2(\pi\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})$ ($\text{L}=\text{C}_5\text{H}_5$, C_9H_7) η^5 -координированный лиганд свободно вращается вокруг связи Mo-L , однако барьер вращения инденильного лиганда выше, чем циклопентадиенильного. Вследствие этого для инденильных комплексов существует предпочтительная конформация с ориентацией 6-членного кольца над π -аллильным лигандом [216]. Затрудненное вращение η^5 -инденильного лиганда обнаружено и в случае биядерного комплекса $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Rh(CO)}_3\text{Cr(CO)}[(\text{CH}_3)_3\text{C}_5\text{H}_5]$ при изучении температурной зависимости спектров ЯМР ^{13}C [132].

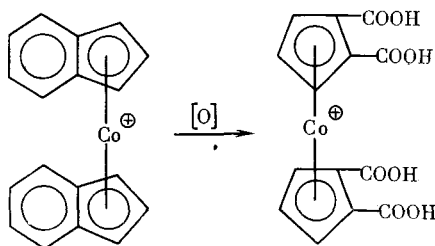
5. Химические свойства

а) Восстановление и окисление η^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 π -лиганда, что, по-видимому, свидетельствует об олефиновой природе этих связей.



В отличие от инденильных комплексов, гидрирование 6-членных колец флуоренильных лигандов в $(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9)(\eta^3\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{ZrCl}_2$ осуществить не удалось [32]. Известен также пример окисления 6-членного некоординированного с металлом цикла при действии перманганата калия на катионный комплекс кобальта [135]:



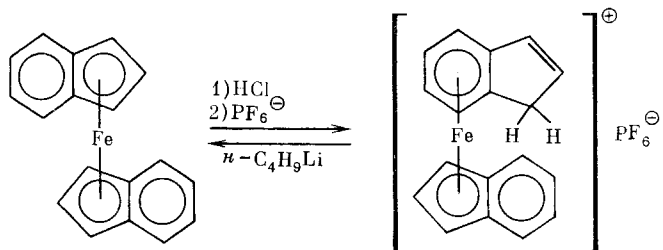
Окислительно-восстановительные процессы в η^5 -инденильных и η^5 -флуоренильных комплексах были изучены также электрохимическими методами. Большинство этих работ показывает, что конденсированные 6-членные кольца в η^5 -инденильных и η^5 -флуоренильных лигандах обладают электроноакцепторными свойствами, уменьшая электронную плотность на металле. Так, замена η^5 -циклопентадиенильного лиганда на η^5 -инденильный заметно понижает потенциал восстановления солей кобальтиция: $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$, $-1,16$ 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 дурохином: $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{RH}$ (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 $\eta^5\text{-LTi}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)$ ($\text{L}=\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$, C_5H_5 , C_9H_7 , C_{13}H_9) авторы сделали вывод, что влияние 6-членных конденсированных колец в этих комплексах противоположно влиянию 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 η^5 -циклопентадиенильного лиганда на η^5 -инденильный, так же как введение электронодонорных заместителей в π -лиганд, облегчает окисление центрального атома металла [138].

б) Металлотропные перегруппировки

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

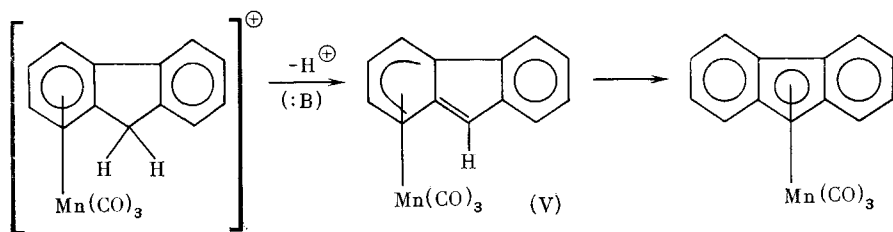
няя при этом характер связывания с π -лигандом. Эти металлотропные перегруппировки характерны для инденильных и флуоренильных комплексов.

О первом примере такой межкольцевой перегруппировки сообщалось в 1971 г. [139]. Одновременно при исследовании взаимодействия бис(инденил)железа с эфиром трехфтористого бора обнаружена аналогичная перегруппировка [140]. В 1976 г. изучено протонирование бис(инденил)железа и инденил(циклопентадиенил)железа [141]. Под действием CF_3COOH и HCl происходило перемещение атома железа в η^5 -инденильных комплексах от 5-членного кольца к 6-членному и были получены η^6 -инденовые комплексы железа.

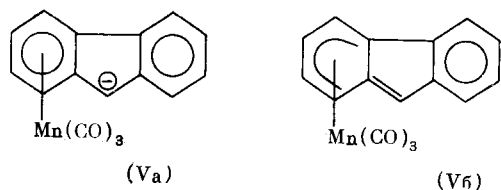


Для выяснения стереохимии реакции протонирования авторы исследовали взаимодействие $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Fe}$ с DCl и $(\eta^5\text{-1,1,3,3-C}_9\text{H}_3\text{D}_4)_2\text{Fe}$ с HCl . Анализ спектров ЯМР ^1H продуктов, полученных в этих реакциях, показал, что протонирование проходит 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 η^6 -инденового комплекса *n*-бутиллитием приводила к регенерированию $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Fe}$ с выходом 23%. Изучение депротонирования соединений, частично меченных дейтерием, и анализ масс-спектров полученных продуктов позволили авторам сделать вывод о нестереоспецифичности реакции депротонирования. В литературе описаны также примеры металлотропных перегруппировок π -комплексов других металлов VIII группы, например родия и иридия [142—144].

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



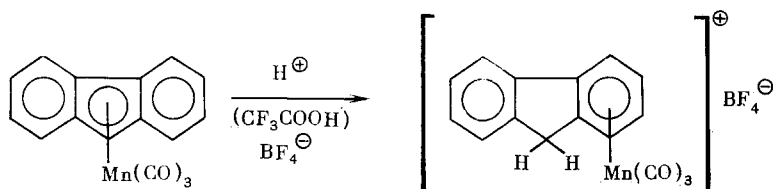
Образующийся первоначально комплекс $\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_9\text{Mn}(\text{CO})_3$ (V) переходил при нагревании в термодинамически более устойчивый $\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9\text{Mn}(\text{CO})_3$. Для соединения (V) предложены сначала две граничные структуры: цвистер-ионная (Va) и метиленциклогексадиенильная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



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

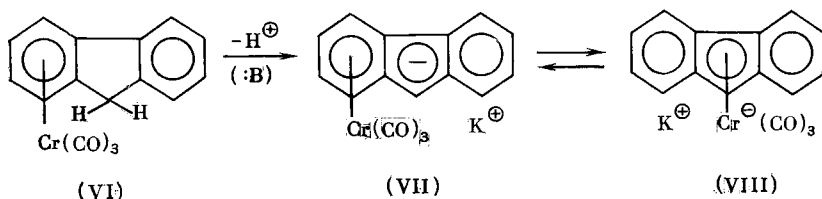
ных [147]. Теоретические расчеты, проведенные для $\eta^6 \rightarrow \eta^5$ -перегруппировки флуоренильных комплексов марганца, показали, что η^6 -изомер менее стабилен, чем η^5 -изомер, а энергия активации перегруппировки составляет 25 ккал/моль [148]. Впоследствии кинетические исследования $\eta^6 \rightarrow \eta^5$ -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 $\eta^6\text{-}трет\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Mn} \cdot (\text{CO})_3$ подтвердили эти квантовохимические расчеты [149]. Так как энергии 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 СО-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 η^5 -флуоренилтрикарбонилмарганца трифторуксусной кислотой [150]:

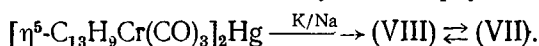


В этом случае протон кислоты, по-видимому, присоединяется непосредственно к флуоренильному лиганду. В η^5 -инденилтрикарбонильных комплексах марганца и рения аналогичная $\eta^5 \rightarrow \eta^6$ -перегруппировка наблюдается только при действии более сильных кислот— HFSO_3 и $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$, 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 $[\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_{10}\text{Mn}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-}h)_3]^+\text{X}^-$, 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 VIб 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 таутомерии, когда в равновесии находятся как исходный комплекс, так и продукт его металлотропной перегруппировки. Действие избытка *трет*-бутилата калия на $\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_9\text{Cr}(\text{CO})_3$ (VI) в ТГФ при -70° 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° , а равновесие достигалось за 1 ч при 25° .



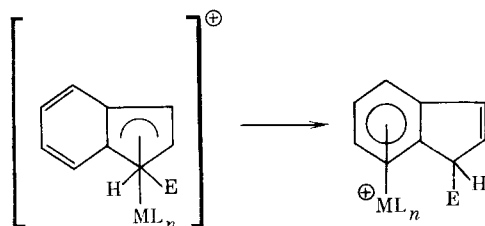
Равновесную смесь того же состава получали из ртутного производного:



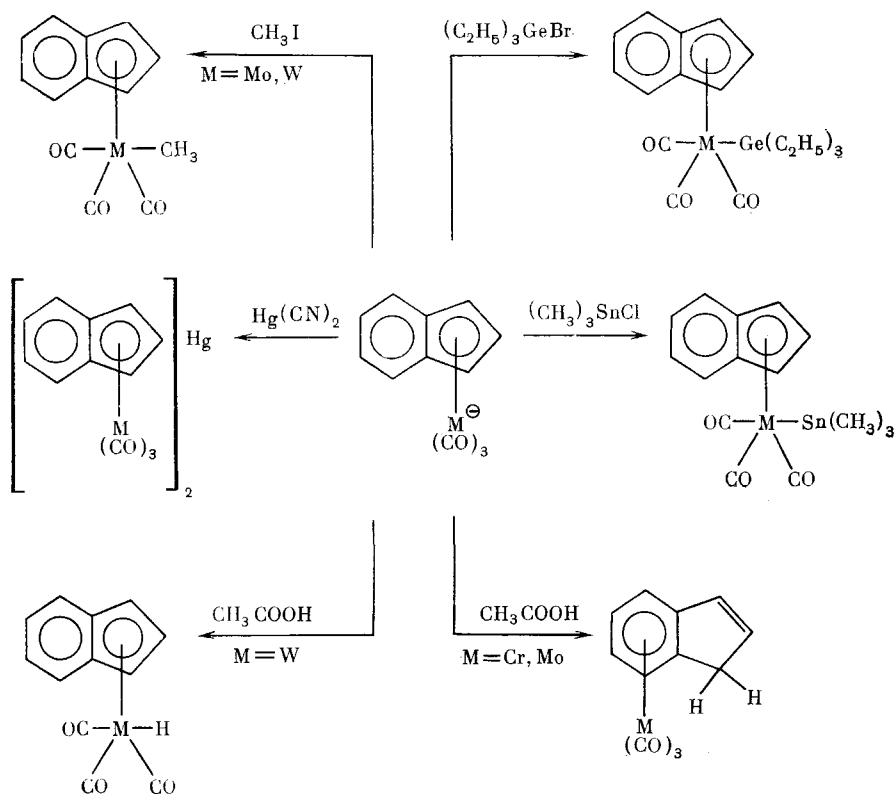
Кинетика этой равновесной перегруппировки изучена методами ИК-, а также ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопии [152—156]. Константа равновесия, как было установлено, зависит от природы катиона, растворителя и концентрации соединений. Показано также, что перегруппировка протекает по внутримолекулярному механизму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

В противоположность η^5 -флуоренхромтрикарбонилу, депротонирование η^6 -флуоренмолибдентрикарбонила и η^6 -инденхромтрикарбонила 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].

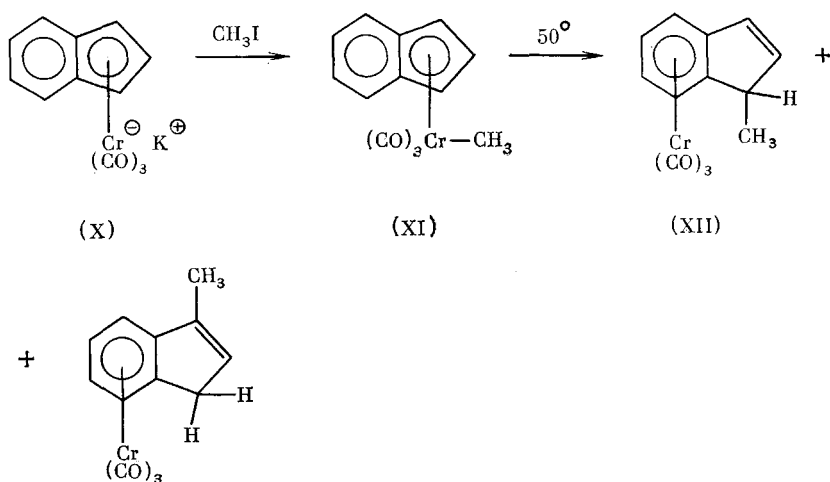
Исследование реакций η^5 -инденильного и η^5 -флуоренильного анионов металлов VIБ группы с электрофильными реагентами продемонстрировало отличие этих производных от η^5 -циклопентадиенильных аналогов. Это связано, главным образом, с тем, что полициклические системы, в отличие от η^5 -циклопентадиенильных,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



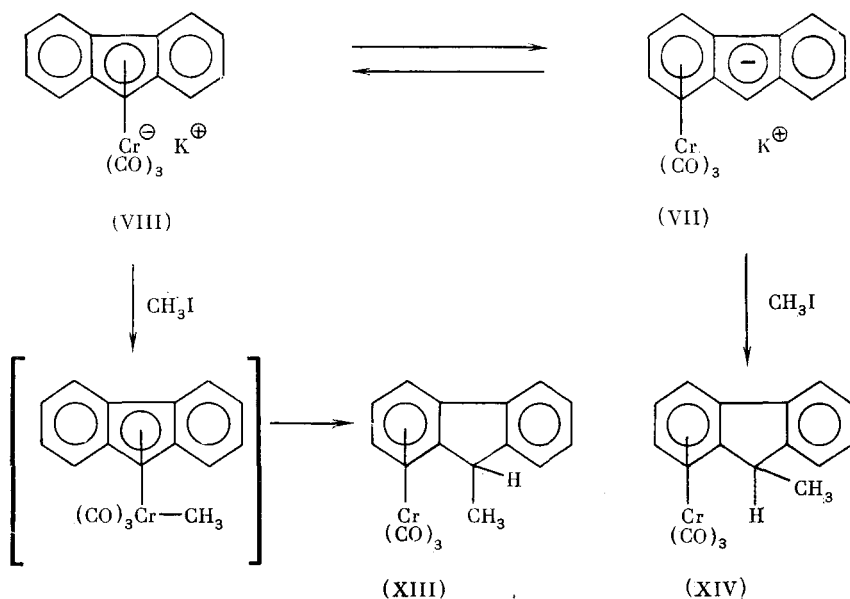
Природа металла и реагента заметно влияют на направление реакций η^5 -инденильных анионов металлов VIБ группы с электрофилами, определяя возможность $\eta^5 \rightarrow \eta^6$ -перегруппировок [33, 160]:



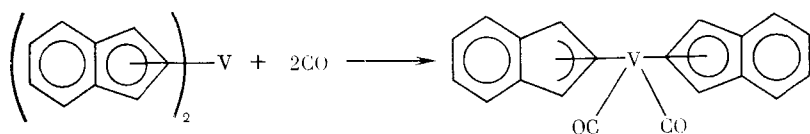
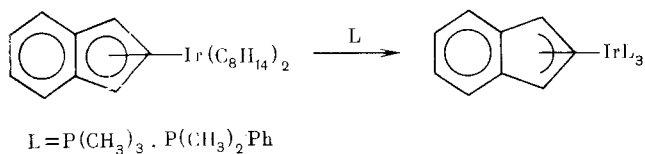
Как правило, для производных хрома термодинамически более предпочтительны η^6 -структуры. Стабильность η^5 -соединений повышается в ряду $\text{Cr} < \text{Mo} < \text{W}$ [33]. Авторы подробно исследовали стереохимию взаимодействия аниона $\eta^6\text{-C}_9\text{H}_7\text{Cr}(\text{CO})_3^\ominus$ (X) 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 CH_3I , которая, как показано, идет по «рикошетному механизму» (соединение (XI) выделено и охарактеризовано), приводит к *эндо*-изомеру (XII) [33, 159]:



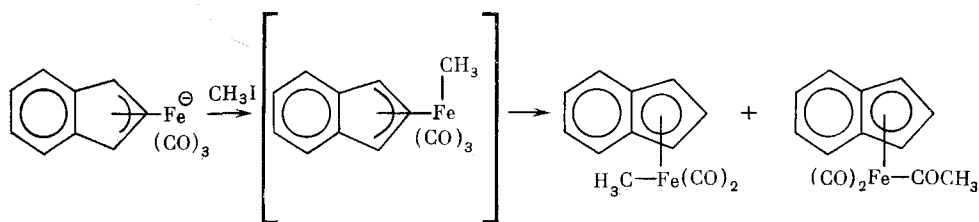
Взаимодействие таутомеров (VII) и (VIII) с CH_3I идет по двум различным механизмам, стереоселективно, с образованием изомеров (XIII) и (XIV) [153, 160, 161]:



В 1986 г. опубликованы первые примеры $\eta^5 \rightarrow \eta^3$ -перегруппировок инденильных комплексов в ходе реакций лигандного обмена [109, 162]:

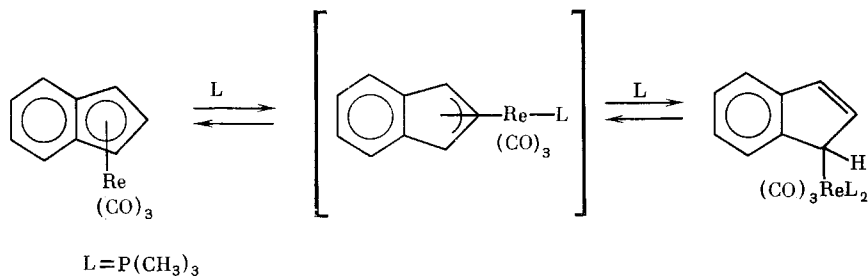


В 1987 г. описана $\eta^3 \rightarrow \eta^5$ -перегруппировка при реакции анионного комплекса железа с CH_3I [163]:



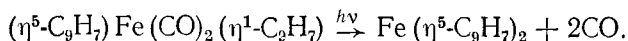
Для η^5 -инденильных и η^5 -флуоренильных комплексов переходных металлов известны также $\eta^5 \rightarrow \eta^1$ -металлотропные перегруппировки, когда существенно изменяется тип связывания лиганда с металлом. Лиганд, координированный ранее с металлом за счет π -электронов полициклической системы, образует связь с металлом за счет σ -электронов одного из углеродных атомов. Подобные перегруппировки описаны и для η^5 -циклопентадиенильных 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 η^5 -инденилтрикарбонилрения с триметилфосфином при комнатной температуре образуется стабильный η^1 -инденильный бис-фосфиновый комплекс рения:

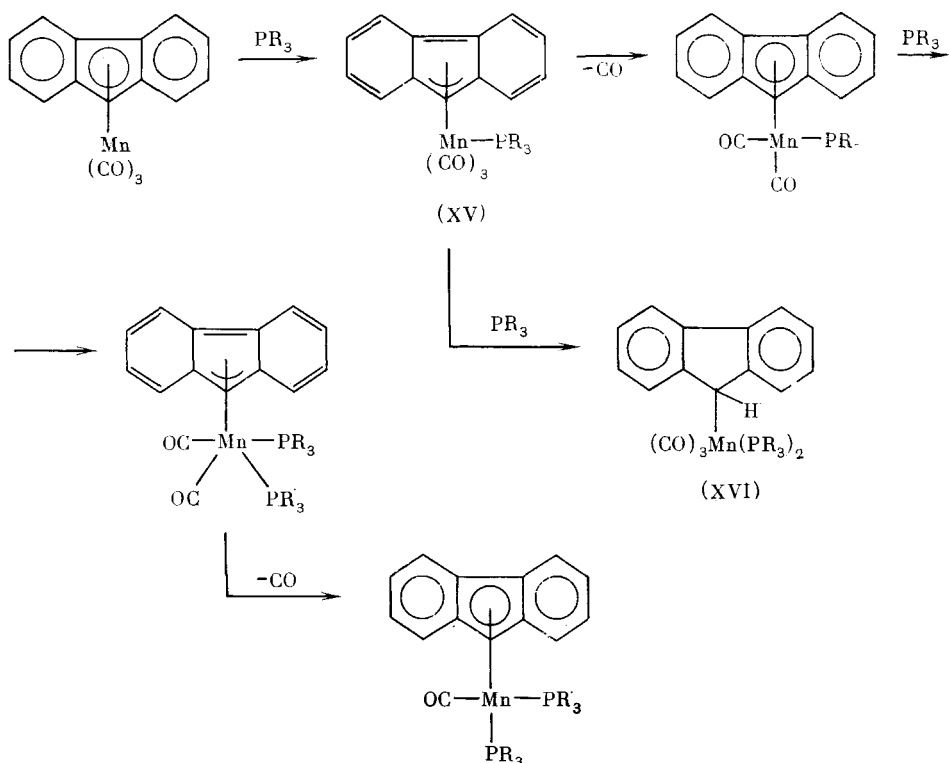


Для промежуточного соединения предлагается структура с η^3 -связанным лигандом. Аналогичная перегруппировка описана для η^5 -циклопентадиенилтрикарбонилрения, однако, скорость перегруппировки для η^5 -инденильного комплекса в 10^8 раз больше, чем для циклопентадиенильного. $\eta^5 \rightarrow \eta^1$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

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



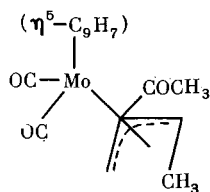
Первый случай $\eta^5 \rightarrow \eta^1$ -перегруппировки флуоренильного лиганда отмечен при реакции η^5 -флуоренилтрикарбонилмарганца с избытком трибутилфосфина [167]:



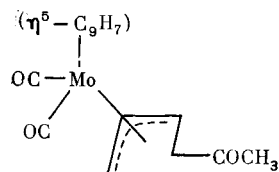
Предполагается, что перегруппировка идет так же, как и для инденильного лиганда, через промежуточный комплекс (XV) с η^3 -типом координации. Строение соединения (XVI) с η^1 -флуоренильным лигандом предположено на основании спектра ЯМР ^{13}C .

в) Реакции обмена лигандов в η^5 -инденильных и η^5 -флуоренильных комплексах переходных металлов

К настоящему времени в литературе накоплен большой материал о влиянии η^5 -инденильного лиганда на скорость обмена карбонильных, олефиновых и ацетиленовых групп в π -комплексах переходных металлов при термических реакциях. Еще в 1965 г. замечено, что декарбонилирование η^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 η^5 -инденильного лиганда. Например, отмечалось, что $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)_2\text{C}_2]^+\text{BF}_4^-$ реагирует с 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 метилениклопропана 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 π -аллильных комплексов (XVII) и (XVIII) соответственно [54]:



(XVII)

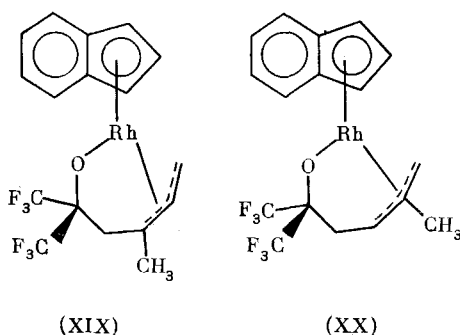


(XVIII)

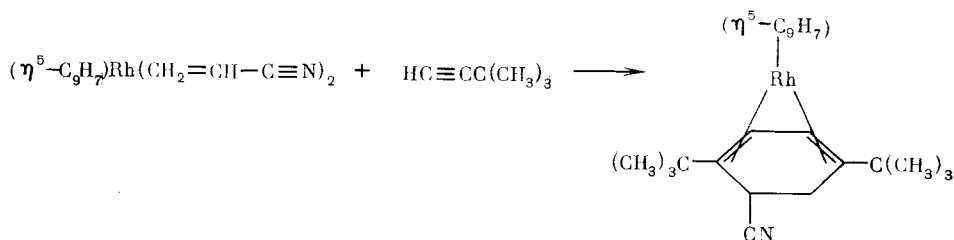
Ускоряющее влияние η^5 -инденильного лиганда, по сравнению с циклопентадиенильным, проявляется в π -комплексах переходных металлов не только VI, но также VII и VIII групп периодической системы. Особенно много примеров известно для производных родия. Например, η^5 -C₅H₅Rh(C₂H₄)₂ не реагирует с окисью углерода, а η^5 -инденильный аналог быстро взаимодействует с CO при комнатной температуре, давая η^5 -C₉H₇Rh(CO)₂ с количественным выходом [130]. Высокая реакционная способность η^5 -C₉H₇Rh(C₂H₄)₂ проявляется также в значительной легкости обмена этилена на фосфины, циклооктадиен-1,5, 2,3-диметилбутадиен-1,3 [19], метилциклопропан, акрилонитрил, *трет*-бутилизотиоцианат, изопрен, циклогексадиен, 1,3,5-циклогептатрисн [20, 130]. Подобные реакции неизвестны для аналогичного комплекса с η^5 -циклопентадиенильным лигандом. В комплексах родия η^5 -C₉H₇RhL₂ (L=CO, PPh₃) очень легко (20°, бензол) проходит замещение L на другие лиганды [19]. Соответствующие η^5 -циклопентадиенильные соединения труднодоступны.

В то время как лишь длительный фотолиз η^5 -C₅H₅Rh(CO)₂ приводит к двум изомерным кластерам (η^5 -C₅H₅)₃Rh₃(CO)₃, причем с низким выходом, η^5 -инденилдикарбонилродий при кипячении в гептане селективно и с высоким выходом превращается в тример (IV) [59, 130].

Повышенную реакционную способность проявляют η^5 -инденильные комплексы родия с диеновыми лигандами. Так, η^5 -C₉H₇Rh (изопрен), в отличие от η^5 -циклопентадиенильного аналога, реагирует с (CF₃)₂CO при комнатной температуре с образованием двух изомерных продуктов (XIX) и (XX) [168]:



Примечательны реакции η^5 -инденильных комплексов родия η^5 -C₉H₇RhL₂ (L-изопрен, акрилонитрил, 2,3-диметилбутадиен-1,3) с алкинами, в результате которых происходит циклизация ацетиленов с олефинами в координационной сфере металла [20, 130]:

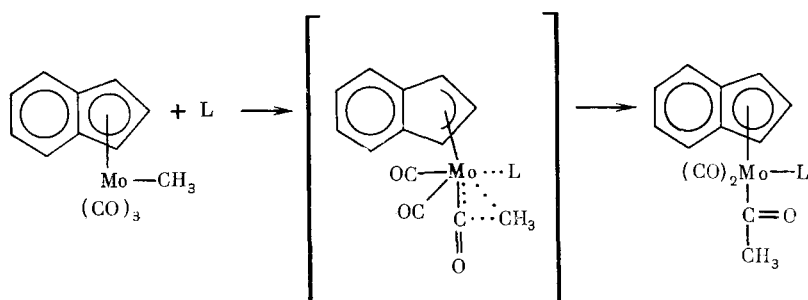


Начальной стадией этой реакции является координация молекулы ацетилена с металлом, которая облегчается скольжением атома родия вдоль плоскости инденильного лиганда [20].

Описано также легкое карбонилирование по связи Fe—CH₃ в комплексах η^5 -C₉H₇Fe(CH₃)(CO)L (L=CO, PPh₃) [169].

Примеров ускоряющего влияния η^5 -флуоренильного лиганда по сравнению с η^5 -инденильным известно значительно меньше. Отмечено, например, что η^5 -C₁₃H₉Co[P(OR)₃]₂ легче поглощает окись углерода, чем η^5 -C₉H₇Co[P(OR)₃]₂ [17].

Все описанные выше примеры касались качественного наблюдения ускоряющего влияния η^5 -инденильного или η^5 -флуоренильного лигандов на скорость реакций лигандного обмена. Первые работы по количественной оценке сравнительной реакционной способности η^5 -инденильных и η^5 -циклопентадиенильных комплексов переходных металлов при термических реакциях выполнены в 70-х гг. [170, 171]. Авторы впервые дали объяснение ускоряющего влияния η^5 -инденильного лиганда. Они провели кинетическое исследование термических реакций замещения CO-групп на фосфины и фосфиты в комплексах молибдена η^5 -C₉H₇Mo(CO)₃X и η^5 -C₅H₅Mo(CO)₃X (X=CH₃, Cl, Br, I) и показали, что обмен лигандов идет по двум конкурирующим механизмам: ассоциативному и диссоциативному. В обоих случаях наблюдалось значительное ускоряющее влияние η^5 -инденильного лиганда по сравнению с циклопентадиенильным (минимум в десятки и максимум в сотни тысяч раз). При ассоциативном механизме ускоряющий эффект инденильного лиганда обусловлен, по мнению авторов, переходом в π -аллильную систему, что освобождает орбиталь атома молибдена для взаимодействия с нуклеофилом и обеспечивает тем самым более легкое протекание реакции по S_N2-механизму.

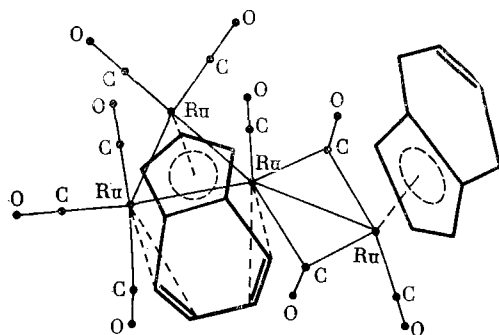


Способность циклопентадиенильного лиганда координироваться с металлом по π -аллильному типу меньше, так как при изменении η^5 - на η^3 -координацию в инденильном комплексе 6-членное кольцо сохраняет свою полную резонансную энергию, а в случае циклопентадиенильного лиганда образуется изолированная двойная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

	C ₅ H ₅ Mo(CO) ₃ Cl	C ₅ H ₅ Mo(CO) ₃ Br	C ₅ H ₅ Mo(CO) ₃ I
$k_{\text{отн}}^{10^\circ}$	1	23	614
	C ₉ H ₇ Mo(CO) ₃ Cl	C ₉ H ₇ Mo(CO) ₃ Br	C ₉ H ₇ Mo(CO) ₃ I
$k_{\text{отн}}^{10^\circ}$	6600	211 000	3 580 000

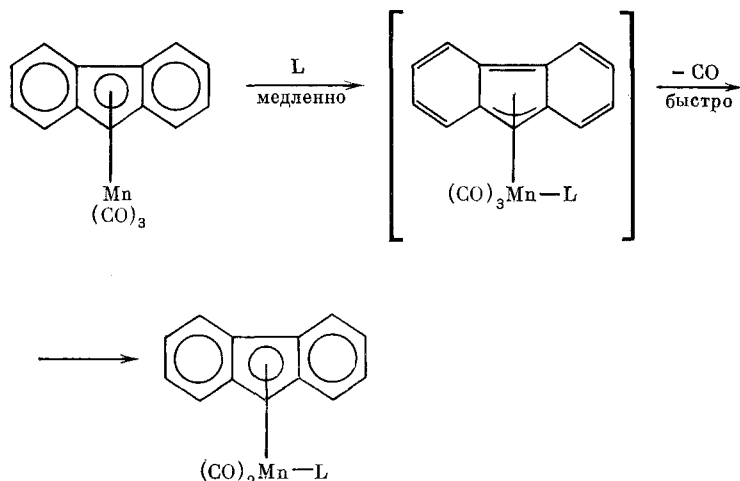
В связи с тем, что частоты поглощения карбонильных групп в ИК-спектрах изоструктурных комплексов η^5 -C₉H₇Mo(CO)₃X и η^5 -C₅H₅Mo(CO)₃X почти одинаковы, различия в скорости реакции связаны, по мнению авторов, со значительным изменением в стабильности переходного состояния. Предполагается, что стабилизация переходного состояния при диссоциативном механизме достигается за счет частичного связывания бензольного кольца π -лиганда с металлом. Для выяснения роли ароматического 6-членного кольца было проведено сравнение кинетических данных для η^5 -циклопентадиенильного, η^5 -инденильного и η^5 -тетрагидроинденильного комплексов молибдена [172] и железа [173]. Оказалось, что параметры активации и константы скорости реакции для тетрагидроинденильного комплекса η^5 -C₉H₁₁Mo(CO)₃Cl и η^5 -C₅H₅Mo(CO)₃Cl очень близки; в то же время константа скорости реакции для η^5 -C₉H₇Mo(CO)₃Cl в 6000 раз больше, чем в случае η^5 -циклопентади-

нильного аналога. Таким образом, гидрированное 6-членное кольцо тетрагидроинденильного лиганда не оказывает влияния на увеличение скорости обмена CO-групп, а π -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 η^5 -типу, но также с шестичленным циклом инденильного лиганда по η^2, η^2 -диеновому типу [174]:



(XXI)

При дальнейшем развитии работ по кинетическому исследованию термических реакций замещения CO-лигандов в η^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 $\eta^5\text{-(CH}_3)_7\text{C}_9\text{Rh}(\text{CO})_2$ с 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 π -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 η^5 -флуоренильного лиганда по сравнению с η^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 $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$. Увеличение скорости замещения для η^5 -флуоренильного комплекса по сравнению с η^5 -инденильным и η^5 -циклопентадиенильным авторы [167] объясняют стабилизацией η^3 -интермедиата за счет делокализации π -электронов по всем трем кольцам, т. е. в этом случае имеет место большая энергия делокализации.

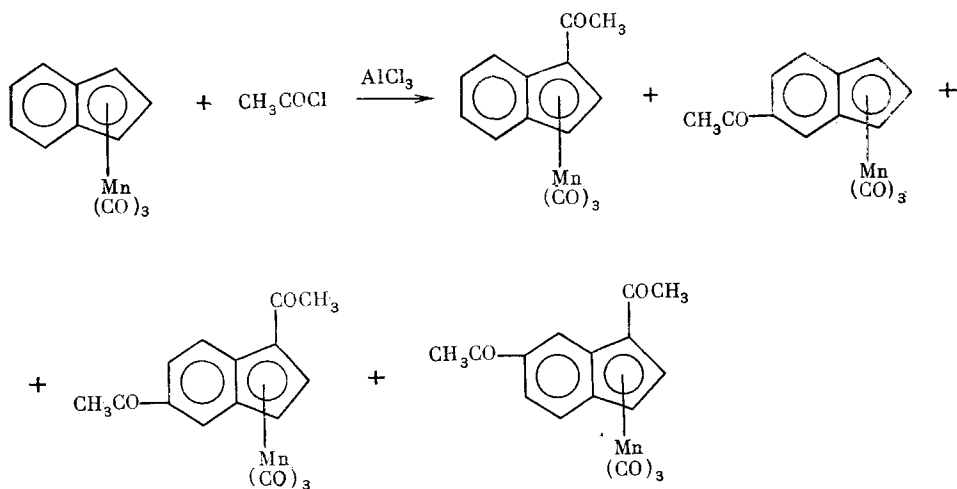


Однако ускоряющий эффект η^5 -инденильного и η^5 -флуоренильного лигандов проявляется не всегда. Так, при фотохимическом замещении карбонильных групп в комплексах марганца на трифенилфосфин такой эффект не обнаружен [177]. Константы скорости для комплексов $\text{LMn}(\text{CO})_3$, где $\text{L} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$ и $\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9$, равны $6,0 \cdot 10^{-3}$, $5,2 \cdot 10^{-3}$ и $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ соответственно.

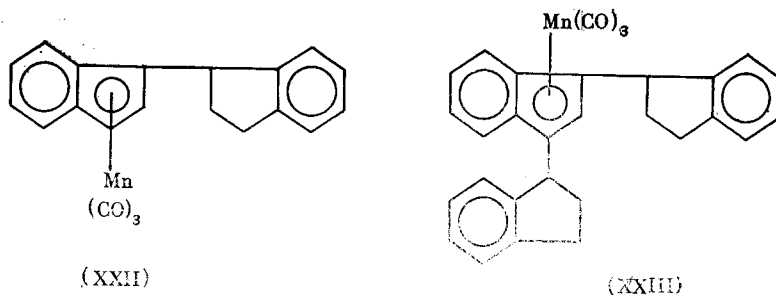
г) Реакции замещения водорода в η^5 -инденил- и η^5 -флуоренилтрикарбонильных комплексах марганца и рения

Реакции замещения водорода в π -лиганде нейтральных η^5 -инденильных и η^5 -флуоренильных комплексов переходных металлов мало изучены. В 1964 г. сообщалось о попытке бензоилирования η^5 -циклопентадиенил (η^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_2O к выделению недеитерированного исходного соединения.

В 1982—1985 гг. опубликован ряд работ [178—180], посвященных изучению реакций электрофильного и протофильного замещения в η^5 -инденильных и η^5 -флуоренильных лигандах комплексов марганца и рения. Показано, что при взаимодействии $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$ с избытком CH_3COCl в присутствии AlCl_3 в хлористом метиле замещение водорода на COCH_3 проходит как в 5-членном, так и в 6-членном кольце η^5 -инденильного лиганда [178]:



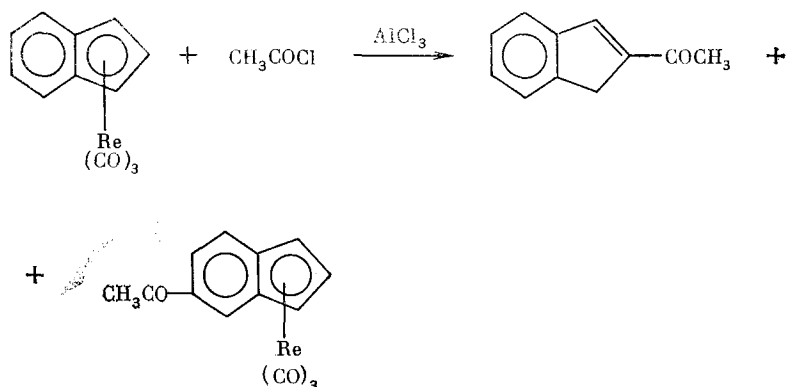
Аналогично, при изотопном обмене водорода $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$ действием смеси кислот CF_3COOD и D_2SO_4 в CH_2Cl_2 замена водорода на дейтерий происходит в обоих кольцах π -лиганда, хотя замещение в 5-членном цикле преобладает. При этой реакции были выделены, кроме дейтерированного исходного, также комплексы (XXII) и (XXIII), содержащие дейтерий. Эти комплексы, по-видимому, образуются в результате алкилирования



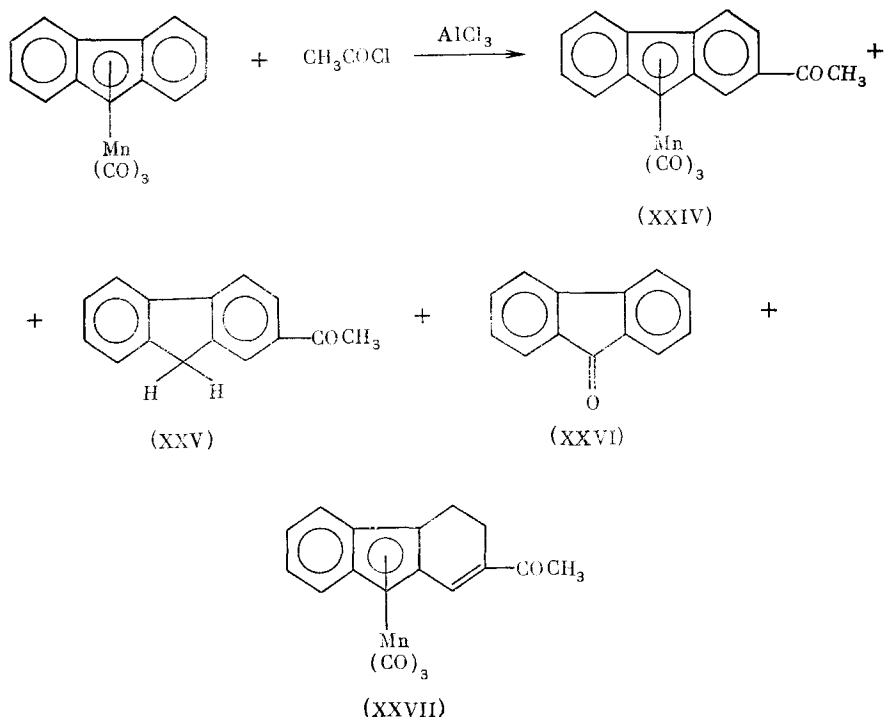
ния исходного соединения протонированным в кислой среде инденом, возникающим при расщеплении связи металл — π -лиганд.

Для сравнения реакционной способности η^5 -инденильного и η^5 -циклопентадиенильного лигандов проведено конкурирующее ацетилирование η^5 -C₉H₇Mn(CO)₃ и η^5 -C₅H₅Mn(CO)₃ [180]. В результате установлено, что реакционная способность η^5 -инденильного лиганда в целом значительно выше, чем η^5 -циклопентадиенильного. Однако если сравнить реакционную способность только 5-членного кольца η^5 -инденильного лиганда с реакционной способностью η^5 -циклопентадиенильного, то различия незначительны.

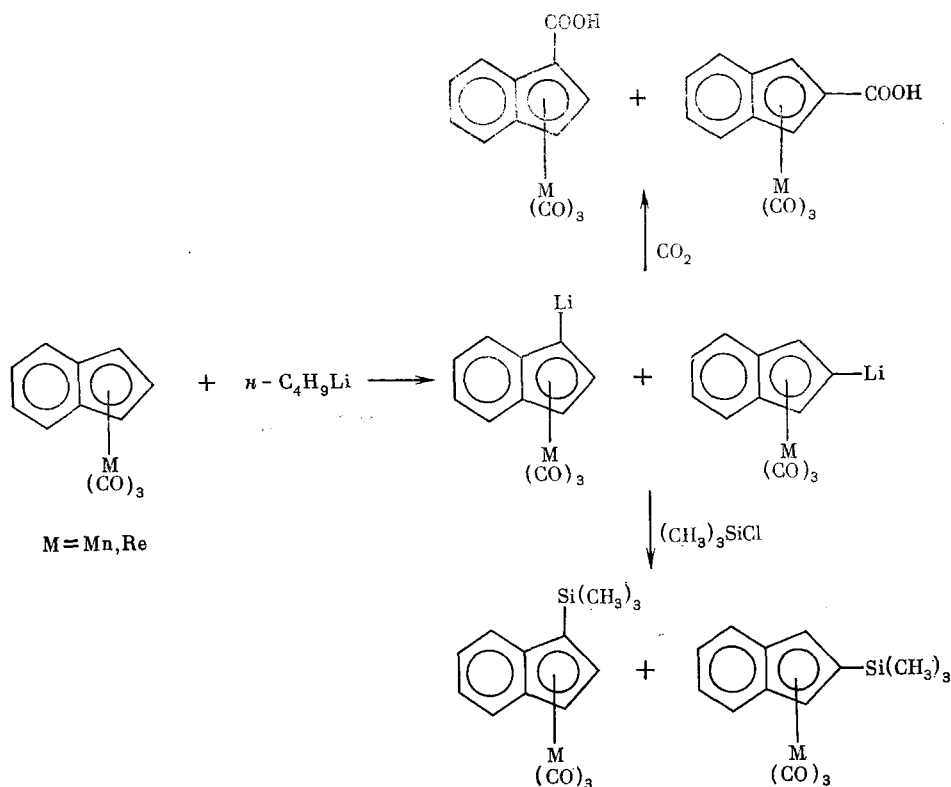
Ацетилирование η^5 -C₉H₇Re(CO)₃ в отличие от η^5 -C₉H₇Mn(CO)₃ и η^5 -C₅H₅Re(CO)₃ [4] протекает, главным образом, с отрывом π -лиганда. Так, при действии хлористого ацетила в присутствии AlCl₃ в CH₂Cl₂ выделен комплекс (5-CH₃COC₅H₆)Re(CO)₃ (5%) и 2-ацетилинден (17%) [178]:



В случае η^5 -C₁₃H₉Mn(CO)₃ ацетилирование проходит только по 6-членному кольцу π -лиганда и также сопровождается разрывом связи металл — π -лиганд. Образуются ацилированный комплекс (XXIV) (40%), продукты отщепления π -лиганда (XXV), (XXVI) и частично гидрированный комплекс (XXVII) (6%):



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

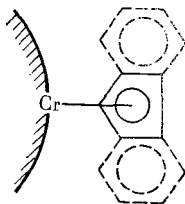
д) Каталитические свойства η^5 -инденильных и η^5 -флуоренильных комплексов переходных металлов

«Координационная гибкость» η^5 -инденильного и η^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 существенно лабильность лигандов при атоме металла.

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

меризации ацетиленов [182]. Отмечалась высокая каталитическая активность η^5 -инденильных производных металлов IVB группы $(\eta^5-C_9H_7)_2M$ ($M=Ti, Zr, Hf$) при полимеризации α -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 $\eta^5-C_9H_7Mn(CO)_3$ и $\eta^5-C_{13}H_9Mn(CO)_3$, как и $\eta^5-C_5H_5Mn(CO)_3$, могут быть использованы в качестве антидетонаторов. Показано, что η^5 -инденильные и η^5 -флуоренильные производные титана L_2TiCl_2 ($L=\eta^5-C_9H_7, \eta^5-C_{13}H_9$) так же, как η^5 -циклопентадиенильный аналог, проявляют противораковую активность [187].

III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, рассмотренные выше данные свидетельствуют о том, что η^5 -инденильные и η^5 -флуоренильные комплексы переходных металлов при их большом сходстве с циклопентадиенильными аналогами имеют ряд характерных особенностей. Так, прочность связи π -лиганд — металл изменяется в ряду: η^5 -циклопентадиенил $>$ η^5 -инденил $>$ η^5 -флуоренил, что приводит к уменьшению стабильности инденильных и флуоренильных соединений. Кроме того, для η^5 -инденильных и η^5 -флуоренильных комплексов наблюдается некоторое искажение η^5 -типа координации, что находит отражение в различии длин связей металла с атомами углерода 5-членного кольца. В случае η^5 -инденильных и η^5 -флуоренильных производных под действием некоторых реагентов наблюдается изменение типа связывания с переходным металлом от η^5 - к η^6 -, η^3 - η^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 η^5 -инденильных и η^5 -флуоренильных комплексов на несколько порядков превышают скорости реакций η^5 -циклопентадиенильных 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., Duyckaerts G. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1978. V. 14. № 1. P. 15.
11. Samuel E., Alt H. G., Hrncir 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. Lanbureau 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. Eshtiaq-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., Рейтов 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. Хандкарова В. С., Губин С. П.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 1898.
25. Wild F. R. W. P., Wasincione M., Huttner G., Brintzinger 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 Oyen H. O.//J. Organometal. Chem. 1975. V. 84. P. 247.
32. Samuel E.//Bull. Soc. chim. France. 1966. P. 3548.
33. Nesmeyanov A. N., Ustynyuk 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. Устынюк 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. Quinn 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. Bottrill 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. Bottrill 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. Commun. 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. Commun. 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., Multan 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. Lehmkühl 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. Commun. 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.//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., Волькенану Н. А., Макарова Л. Г., Юрьева Л. П.//Методы элементо-органической 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. Несмеянов 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., Piret-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., Bakhtmutov V. I., Vasyukova N. I. et al.//J. Organometal. Chem. 1983. V. 246. P. 169.
99. Greany 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., Trogler 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. 23. P. 928.
111. Atwood J. L., Hunter W. E., Hrnec D. C. et al.//Inorg. Chem. 1975. V. 14. P. 1757.
112. Greaney M. A., Merola J. S., Halbert T. R.//Organometallics. 1985. V. 4. P. 2057.
113. Shakir R., Atwood J. L.//Acta Crystallogr. B. 1981. V. 37. P. 1656.
114. Nesmeyanov A. N., Ustynyuk N. A., Makarova L. G. et al.//J. Organometal. Chem. 1978. V. 159. P. 189.
115. Kowala C., Wallis P. C., Weigold H., Wunderlich J. A.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974. P. 993.
116. Kowala 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. Spirllet M. R., Rebigan J., Goffart J.//Acta Crystallogr. B. 1982. V. 38. P. 2400.
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.: ИХЭОС 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. Commun.* 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., Hafner 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. *Treicher P. M., Fiozzani 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. *Несмеянов А. Н., Опруненко Ю. Ф., Устынюк Н. А., Локшин Б. В.*//*Изв. АН СССР, Сер. хим.* 1979. С. 1942.
153. *Устынюк Н. А., Устынюк Ю. А., Несмеянов А. Н.*//*Докл. АН СССР.* 1980. Т. 255.
154. *Ceccon 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., Zvozykin 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., Culter 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 T. 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. Commun.* 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. Commun.* 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. Commun.* 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. 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.

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