

# Межкольцевые гаптотропные перегруппировки в $\pi$ -комплексах переходных металлов с полиядерными ароматическими лигандами

Ю.Ф.Опруненко

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет  
119899 Москва, Ленинские горы, факс (095)932–0067

Рассмотрены результаты исследований межкольцевых гаптотропных перегруппировок в  $\pi$ -комплексах переходных металлов с полиядерными ароматическими лигандами. Описаны синтез и строение модельных соединений, а также приведена классификация происходящих в них динамических процессов. Проанализированы основные закономерности, механизм и кинетика межкольцевых гаптотропных перегруппировок в этих системах.

Библиография — 143 ссылки.

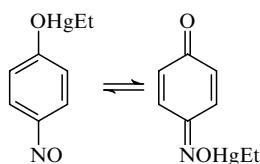
## Оглавление

I. Введение	744
II. Классификация и основные закономерности межкольцевых гаптотропных перегруппировок	746
III. Исследование механизма и кинетики перегруппировок в хромтрикарбонильных комплексах полиядерных аренов	752
IV. Заключение	763

## I. Введение

В молекулах многих элементоорганических (ЭОС) и, в частности, металлоорганических соединений (МОС) протекают разнообразные динамические процессы, обусловленные изменением положения различных группировок в молекуле ЭОС друг относительно друга (вращение, осциллирование с небольшими амплитудами, образование и разрыв агостических связей, инверсия и т.д.). Эти процессы, как правило, вырождены и происходят достаточно быстро, поэтому для их наблюдения используют в основном метод динамического ЯМР (ДЯМР).<sup>1</sup>

Один из наиболее общих для ЭОС и МОС динамических процессов заключается в быстром перемещении элемента (металла) вместе с лигандным окружением из одного положения органического фрагмента в другое. Для этого типа таутомерии в МОС академик А.Н.Несмиянов ввел термин «металлотропная таутомерия» (металлотропия). Он впервые<sup>2</sup> обнаружил металлотропную перегруппировку в нитрозофенольных и хиноксимных соединениях ртути.



**Ю.Ф.Опруненко.** Доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории ядерного магнитного резонанса химического факультета МГУ. Телефон: (095)939–5378, e-mail: yopr@nmr.chem.msu.su

Область научных интересов: элементоорганическая химия, спектроскопия ЯМР.

Дата поступления 4 апреля 2000 г.

Р.Хоффманн<sup>3</sup> распространил понятие «сигматропные перегруппировки» на  $\pi$ -комpleксы переходных металлов и ввел для описания этих процессов термин «гаптотропные» перегруппировки. Проблема металлотропии — одна из важных проблем химии, так как реакционная способность и катализитическая активность МОС в значительной степени определяются соотношением таутомеров.<sup>4</sup>

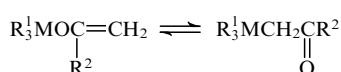
История исследования металлотропной таутомерии насчитывает уже более 40 лет. За это время тщательно изучено множество металлотропных перегруппировок и выдвинут ряд основополагающих представлений, например о двойственной реакционной способности и  $\sigma,\pi$ -сопряжении,<sup>5</sup> о стереохимически нежестких металлоорганических соединениях,<sup>6</sup> о каталитической и внутримолекулярной активации СН-связи,<sup>7</sup> оказавших заметное влияние на развитие общей теории химической связи, катализитического действия и реакционной способности МОС.

Одними из первых были открыты вырожденные  $\sigma,\sigma$ - и  $\pi,\pi$ -перегруппировки в ЭОС и МОС.<sup>8,9</sup> Например, в аллильных комплексах магния,<sup>10</sup> бора<sup>11</sup> и кремния<sup>12</sup> по внутримолекулярному механизму протекают  $\sigma,\sigma$ -перегруппировки ([1,3]-сигматропные перегруппировки в терминологии Будварда – Хоффманна).<sup>13</sup>



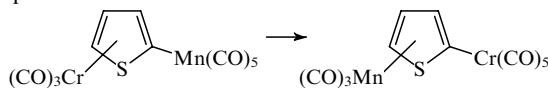
$n = 1, M = Mg; n = 2, M = B; n = 3, M = Si$ .

К этому же типу превращений можно отнести и перегруппировки C- и O-замещенных производных карбонильных соединений, содержащих группы  $MR_3^1$  ( $M = Ge, Sn$ ),<sup>14,15</sup> а также описанную выше нитрозофенол-хиноксимную перегруппировку соединений ртути — первую обнаруженную экспериментально металлотропную перегруппировку.<sup>2</sup>

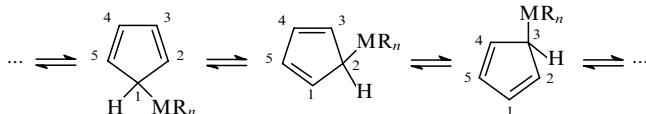


$M = Ge, Sn$ .

При перемещении металлоорганической группы в описанных выше соединениях перестраивается система кратных связей. На основании кросс-экспериментов было показано, что для этих процессов возможен как внутримолекулярный, так и межмолекулярный механизм. Однако в большинстве случаев они протекают внутримолекулярно. Формально  $\sigma,\sigma$ -перегруппировки являются аналогами прототропных перегруппировок в органических соединениях.  $\sigma,\pi$ - и  $\pi,\pi$ -Перегруппировки не имеют подобных аналогов, так как в этом случае при миграции металлоорганической группы меняется характер многоцентровой делокализованной связи. Например, авторы работы<sup>16</sup> обнаружили интересную диотропную  $\sigma,\pi$ -перегруппировку в биядерном комплексе тиофена.

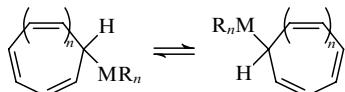


Наиболее изучены [1,5]-сигматропные перегруппировки в циклопентадиенильных и инденильных соединениях многих непереходных и переходных металлов.<sup>17</sup>



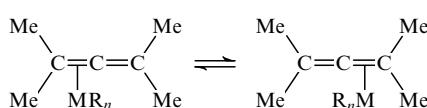
$M = Si, Sn, Ge$ .

Они также обнаружены для циклогептатриенильных<sup>18</sup> и циклононатетраенильных<sup>19</sup> соединений.

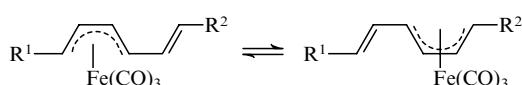


$n = 1, 2$ .

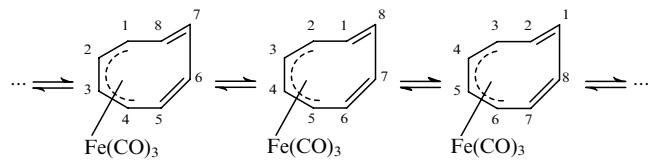
Обычно указанные миграции протекают с довольно низкими активационными барьерами и часто являются вырожденными в том смысле, что молекула переходит сама в себя или в свое зеркальное отражение, поэтому их изучают с использованием метода ДЯМР.<sup>20</sup> Молекулы этого типа могут быть отнесены к «стереохимически нежестким» в терминологии Муттертиса.<sup>21</sup> Коттон<sup>22</sup> для их описания ввел термин «флуктуирующая молекула». Гаптотропные перегруппировки в моноциклических  $\pi$ -комплексах были рассмотрены во многих обзорах и монографиях.<sup>23–25</sup> Для  $\pi$ -комплексов открытых полиенов наиболее изучены перегруппировки в  $\eta^2$ -алленовых<sup>26</sup> и  $\eta^4$ -триеновых<sup>27</sup> производных.



$MR_n = Fe(CO)_4, Fe(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)^+$ .

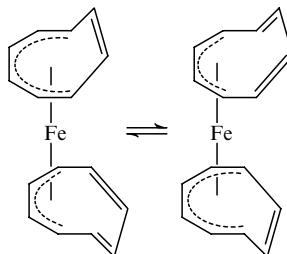


$\pi,\pi$ -Перегруппировки чрезвычайно распространены среди  $\pi$ -комплексов открытых и циклических сопряженных полиенов с переходными металлами, они отличаются большим разнообразием типов.<sup>28</sup>  $\eta^4,\eta^4$ -Перегруппировка железо-трикарбонильного комплекса циклооктатетраэна — один из наиболее характерных примеров. В процессе изомеризации группа  $Fe(CO)_3$  перемещается по системе сопряженных двойных связей лиганда.<sup>29</sup>



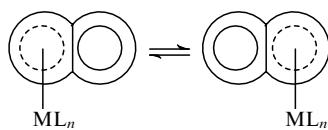
Следует отметить, что гаптотропные перегруппировки осуществляются в тех  $\pi$ -комплексах, в которых  $\pi$ -лиганд имеет несколько возможностей для координации металла и использует эти возможности не полностью, т.е. часть двойных связей не принимает участия в координации.

В ( $\eta^4$ -циклооктатетраен)( $\eta^6$ -циклооктатетраен)железе помимо миграции металла внутри каждого лиганда происходит изменение типа связывания лигандов, т.е.  $\eta^4,\eta^6$ -перегруппировка.<sup>30</sup>



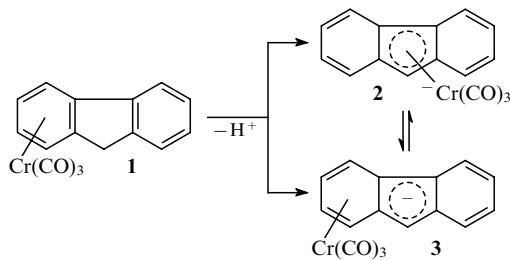
На начальном этапе исследований металлотропию в МОС, включая металлотропные перегруппировки с участием атомов водорода и алкильных групп, изучали в основном в открытых или моноциклических соединениях.<sup>30–34</sup> Значительно позже были обнаружены быстрые в шкале времени ЯМР межкольцевые перегруппировки, например, в никелевых комплексах нафталина<sup>35</sup> и антрацена,<sup>36</sup> а также в феналенильных палладиевых<sup>37</sup> и дibenзолпенталенильных марганцевых комплексах.<sup>38</sup>

С формальной точки зрения перспективными моделями для поиска и обнаружения новых типов гаптотропных перегруппировок являются  $\pi$ -комpleksы переходных металлов (в частности, карбонильные комплексы хрома как наиболее доступные и хорошо изученные) с полиядерными ароматическими нейтральными лигандами (нафтилин, аценафтен, аценафтилен, бифенилен, бифенил, флуорантен и т.д.). В этих системах может протекать межкольцевая гаптотропная перегруппировка (МГП), заключающаяся в миграции переходного металла вместе с лигандным окружением между кольцами полиароматического лиганда.<sup>39</sup>



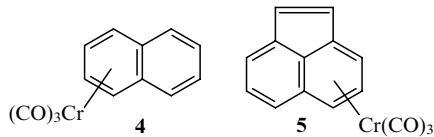
Изучение общих закономерностей протекания МГП имеет важное значение. Исследования МГП помогут глубже понять природу связи переходный металл–лиганд, а также механизмы некоторых катализитических процессов, проходящих в растворах под действием металлокомплексных катализаторов, поскольку МГП являются некоторыми из элементарных стадий в этих процессах.

В 1971 г. Николас и соавт.<sup>40</sup> впервые обнаружили невырожденную МГП. При депротонировании трикарбонил( $\eta^6$ -флуорен)хрома (**1**) в ДМСО *трем*-бутилатом калия был получен трикарбонил( $\eta^5$ -флуоренил)хром (**2**). Авторы предположили, что в образующемся на начальном этапе трикарбонил( $\eta^6$ -флуоренил)хроме (**3**) протекает  $\eta^6,\eta^5$ -перегруппировка. Анион **3** не был зафиксирован спектрально, и детального изучения кинетики и механизма его перехода в изомерный  $\eta^5$ -анион **2** не проводилось.

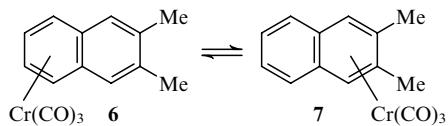


В дальнейшем МГП в  $\eta^6$ -анионе 3 была подробно изучена российскими<sup>41–43</sup> и итальянскими<sup>44</sup> исследователями методами ИК-спектроскопии и ЯМР и для нее были получены кинетические и термодинамические параметры. Найдено, что после депротонирования комплекса 1 основанием образуется  $\eta^6$ -анион 3, который изомеризуется в  $\eta^5$ -анион 2. Эта перегруппировка является обратимой и энтропийно контролируемой. Кинетические и термодинамические параметры ( $E_a = 16.29 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta S^\neq = -19.62 \text{ э.е.}$ ) в значительной степени определяются равновесием между различными ионными парами соответствующих флуоренильных солей (контактными ионными парами (КИП), разделенными ионными парами (РИП) и ионными ассоциатами). Аналогичные  $\eta^6,\eta^5$ -перегруппировки в дальнейшем обнаружены и для комплексов ряда карбо- и гетероциклических аналогов флуорена.<sup>45</sup>

Невырожденные межкольцевые миграции во флуоренильных комплексах довольно хорошо изучены методами стационарной кинетики. Межкольцевые миграции в комплексах нафтилина и родственных незамещенных полиароматических систем являются вырожденными и не могут быть исследованы традиционными методами. В простейших модельных комплексах — трикарбонил( $\eta^6$ -нафтилин)хроме (4),<sup>40,46</sup> а также в родственном ему ( $\eta^6$ -аценафтитилен)трикарбонилхроме (5),<sup>47</sup> — авторы надеялись обнаружить методом ЯМР быстрые переходы группы  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  между эквивалентными кольцами. Образцы нагревали до достаточно высоких температур, однако динамические явления в спектрах не наблюдались, и до середины 1980-х годов не были разработаны методы изучения подобных вырожденных процессов.



Б.Дебзер — сотрудник Нобелевского лауреата Э.О.Фишера — еще в 1966 г. установил,<sup>48</sup> что при температуре 90–110°C в изомерных хромтрикарбонильных  $\pi$ -комплексах 2,3-диметилнафтилина 6 и 7 протекает обратимая  $\eta^6,\eta^6$ -МГП ( $E_a \approx 30 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ). Впервые оба участвующих в перегруппировке комплекса были выделены из реакционной смеси в чистом виде (с помощью дробной перекристаллизации) и идентифицированы.



Однако эти пионерские результаты не были опубликованы и оставались неизвестными химикам-металлоорганикам в течение 17 лет, до того момента, когда они были процитированы в работе<sup>47</sup>.

В последующие годы изучение МГП в нейтральных и заряженных системах проводили несколько научных коллективов. Основные вклады в развитие этого направления были сделаны исследовательскими группами П.М.Трайчела

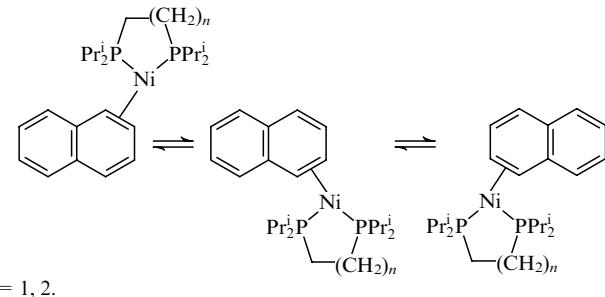
(США), Э.П.Кюндига (Швейцария), А.Чеккона (Италия), К.Элшенбройха (Германия), Т.А.Олбрайта (США), М.Дж.Мак Глинчи (Канада), а также российскими исследователями Ю.А.Устынюком и Н.А.Устынюком.

## II. Классификация и основные закономерности межкольцевых гаптотропных перегруппировок

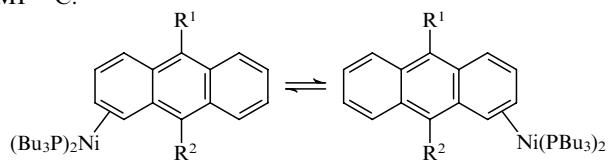
Классификация МГП в настоящее время еще недостаточно хорошо разработана. Мы будем придерживаться классификации МГП по типу связывания металла с лигандром, предложенной Н.А.Устынюком,<sup>43</sup> которая, на наш взгляд, является наиболее логичной и удобной. В соответствии с ней перегруппировка  $3 \rightleftharpoons 2$  является  $\eta^6,\eta^5$ -МГП, а перегруппировка  $6 \rightleftharpoons 7$  —  $\eta^6,\eta^6$ -МГП.

### 1. $\eta^2,\eta^2$ -Перегруппировки в никелевых комплексах нафтилина и антрацена

Этот тип быстрых обратимых вырожденных перегруппировок был сравнительно недавно обнаружен для фосфиновых комплексов никеля(0) с нафтилином<sup>35</sup> и антраценом.<sup>36</sup> При взаимодействии  $[\text{Pr}_2^i\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPr}_2^i]_2\text{Ni}$  ( $n = 2, 3$ ) с нафтилином<sup>49,50</sup> в ТГФ получены комплексы, которые согласно спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$  твердого тела, измеренным с кросс-поларизацией и вращением под магическим углом (КП ВМУ), имеют  $\eta^2$ -структуру. Из двумерных обменных спектров  $^{13}\text{C}$ , измеренных с переносом намагниченности в растворе и в твердом теле, следует, что никельорганическая группа мигрирует между двойными связями как внутри одного шестичленного цикла ( $E_a$  в растворе и в твердом теле равны 6 и 23 ккал·моль $^{-1}$ ), так и между циклами. Миграция между циклами наблюдается только в растворе ( $E_a = 15 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ).



Взаимодействием  $(\text{Bu}_3\text{P})_3\text{Ni}$  с 5-алкил- и 5,10-диалкилантраценами<sup>49</sup> в бензole получены  $\eta^2$ -комpleксы, структура которых была определена на основании спектров КП ВМУ ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

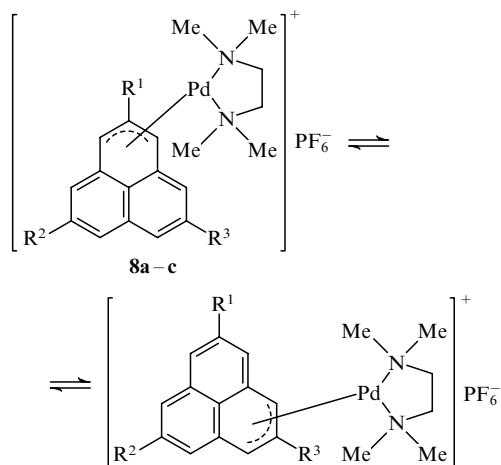


$R^1 = \text{Me}, \text{Et}; R^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}.$

По данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  в растворах этих комплексов в бензоле- $d_6$  протекают быстрые  $\eta^2,\eta^2$ -перегруппировки, при этом металлоорганическая группа «обегает» полилигандский лиганд по периметру. Динамическое поведение данных систем было исследовано с использованием метода переноса спинового насыщения и анализа по полной форме линии (АПФЛ). Показано, что также, как и в комплексах нафтилина, никельорганическая группа мигрирует внутри одного цикла и между концевыми циклами как по внутримолекулярному ( $\Delta H^\neq = 8 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ), так и по межмолекулярному ( $\Delta H^\neq = 20 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) механизмам.

## 2. $\eta^3,\eta^3$ -Перегруппировки в феналенильных комплексах палладия и родия

$\eta^3,\eta^3$ -Перегруппировки наиболее подробно изучены для  $\eta^3$ -феналенильных комплексов. Так, взаимодействие ди- $\mu$ -хлоробис( $\eta^3$ -феналенил)дипалладиевых комплексов, растворенных в ацетоне, с  $N,N,N',N'$ -тетраметилэтилендиамином и  $KPF_6$  приводит к катионным комплексам палладия аллильного типа **8a–c**.<sup>37,51</sup> При  $160^\circ\text{C}$  в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса **8a** наблюдался коллапс сигналов ароматических протонов, что свидетельствует о протекании динамического процесса — гаптотропного сдвига металлоорганической группы между шестичленными кольцами.<sup>37</sup>

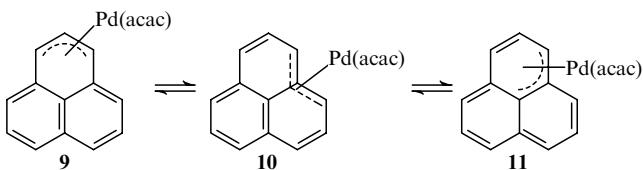


$R^1 = R^2 = R^3 = H$  (**a**);  $R^1 = R^2 = R^3 = Me$  (**b**);  
 $R^1 = Me$ ,  $R^2 = R^3 = H$  (**c**).

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения **8b** также наблюдалась коалесценция сигналов аллильных атомов углерода при  $102^\circ\text{C}$ . В этом комплексе, по-видимому за счет электронного влияния метильных групп, увеличивается скорость гаптотропной перегруппировки и снижается температура начала коалесценции. Из данных АПФЛ сигналов метильных групп в спектре соединений **8b,c** получены следующие активационные параметры (при  $90^\circ\text{C}$ ):

Соединение <b>8</b>	$\Delta H^\ddagger$ , ккал·моль $^{-1}$	$\Delta G^\ddagger$ , ккал·моль $^{-1}$	$\Delta S^\ddagger$ , э.е.	$E_a$ , ккал·моль $^{-1}$
<b>b</b>	$20.9 \pm 0.4$	$21.4 \pm 0.1$	$-1.3 \pm 0.3$	$21.6 \pm 0.4$
<b>c</b>	$23.1 \pm 0.7$	$21.6 \pm 0.1$	$4.1 \pm 1.9$	$23.8 \pm 0.7$

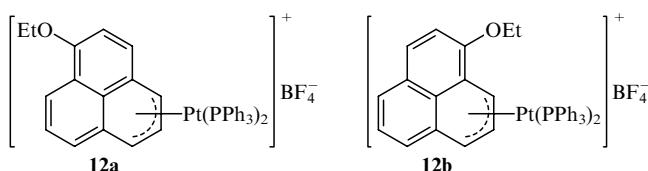
Взаимодействием феналена с  $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$  синтезирован  $\eta^3$ -феналенильный комплекс палладия (выход 90%), дальнейшая обработка которого раствором ацетилацетона в бензоле приводит к  $\eta^3$ -феналенильному комплексу **9** (выход 50%).<sup>52,53</sup> Для комплекса **9** была исследована возможность протекания  $\eta^3,\eta^3$ -МГП.



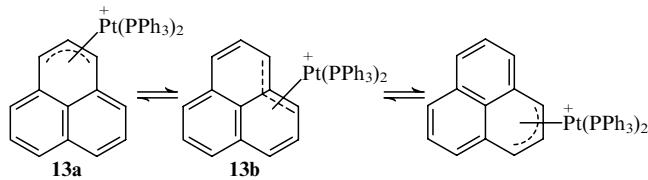
Расчет с использованием расширенного метода Хюккеля (PMX) показал, что структура **10** как возможное переходное состояние менее устойчива, чем структура **11**: разница в их энергиях составляет 1.21 ккал·моль $^{-1}$ . Энергия структуры **9** на 15.77 ккал·моль $^{-1}$  меньше, чем энергия структуры **11**. На основании расчетов был сделан вывод, что межкольцевой

гаптотропный сдвиг должен проходить через переходное состояние **10**. Однако методом ЯМР динамические процессы в комплексе **9** обнаружены не были, хотя для него логично было бы предположить протекание  $\eta^3,\eta^3$ -МГП, как и в аналогичных комплексах **8**.

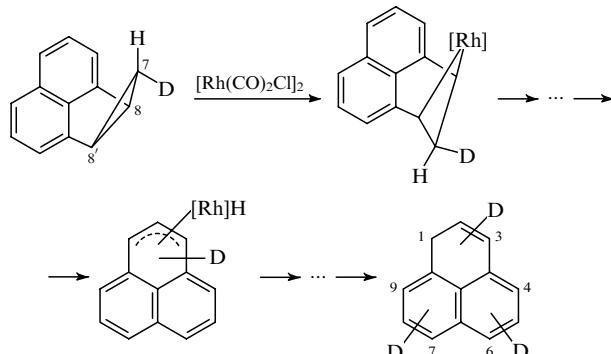
$\eta^3$ -Феналенильные комплексы платины **12a,b** были получены в виде желтых кристаллов реакцией тетрафторбората 1-этоксифеналения с бис(трифенилфосфин)( $\eta^2$ -этилен)платиной (соотношение **12a : 12b** = 10 : 1).<sup>54</sup> Структура комплексов **12a,b** определена методами ЯМР  $^{31}\text{P}$  и РСА, однако их динамическое поведение в растворе не было изучено и не доказана возможность взаимопревращения комплексов **12a** и **12b** за счет МГП.



Расчет с использованием РМХ показал, что межкольцевая гаптотропная перегруппировка в  $\eta^3$ -феналенильном комплексе платины **13a** должна протекать по внутримолекулярному механизму с достаточно низкой энергией активации (20.1 ккал·моль $^{-1}$ ) через переходное состояние **13b**.<sup>55</sup> Найдено, что различие в энергиях комплексов **13a** и **13b** составляет 3.83 ккал·моль $^{-1}$ .

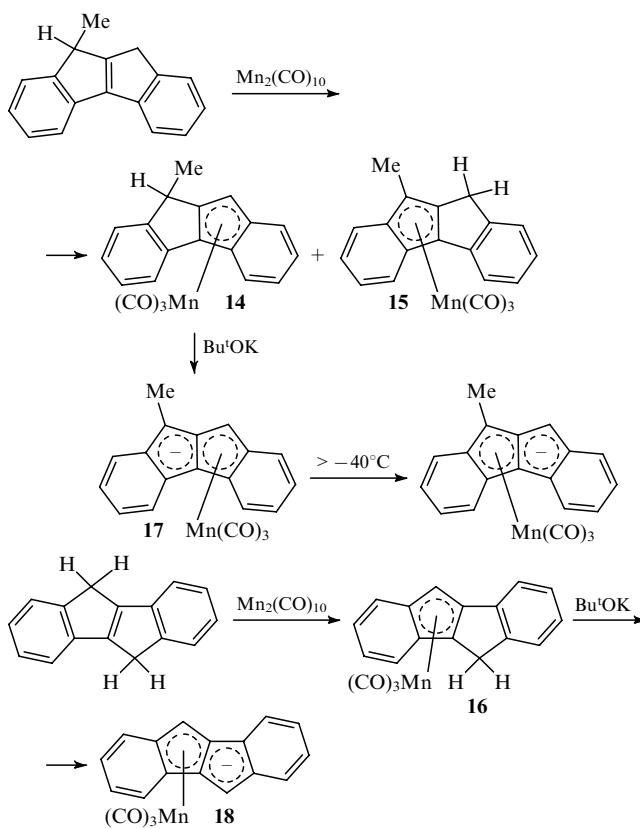


Образование  $\eta^3$ -феналенильного комплекса родия было постулировано в реакции катализитического превращения циклопроп[*a*]аценафтилена в фенален в присутствии комплекса  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ .<sup>56</sup> При введении в исходное вещество, например, в положение 7 дейтериевой метки она статистически распределяется в конечном продукте — феналене — между положениями 1, 3, 4, 6, 7 и 9. Это можно объяснить протеканием в промежуточном  $\eta^3$ -феналенильном комплексе родия  $\eta^3,\eta^3$ -МГП, заключающейся в миграции металлогидридной группы между шестичленными кольцами с «рикошетным» отбрасыванием водорода.

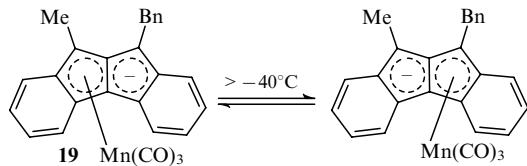


## 3. $\eta^5,\eta^5$ -Перегруппировки в дibenзопенталенильных комплексах марганца

Известен лишь один пример  $\eta^5,\eta^5$ -МГП. Кипячением 9-метилиндено[1,2-*a*]индена или индено[2,1-*a*]индена в додекане с  $Mn_2(\text{CO})_{10}$  в течение 1.5 ч синтезированы изомерные дibenзопенталенильные комплексы **14–16**, которые различаются типом сочленения инденовых фрагментов.<sup>57</sup>



При депротонировании комплексов **14** и **16** трет-бутилата калия образуются комплексы **17** и **18**. При этом в соединении **18** не наблюдалось быстрой в шкале времени ЯМР миграции группы  $\text{Mn}(\text{CO})_3$ , тогда как комплекс **17** и родственный ему бензильный комплекс **19** при температуре выше  $-40^\circ\text{C}$  перегруппировывались (в случае бензильного производного — обратимо) из изомерные  $\eta^5$ -комpleksы.

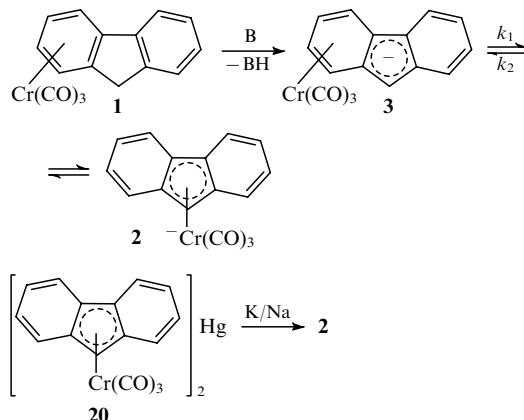


Различия в поведении комплексов **17**–**19** были объяснены на основании анализа полученных из расчетов INDO узловых свойств и энергий высших занятых  $\pi$ -МО дibenзопенталенильных комплексов **17** и **18**.<sup>43</sup>

#### 4. $\eta^6, \eta^5$ -Перегруппировки во флуоренильных комплексах хрома

$\eta^6, \eta^5$ -Межкольцевые гаптотропные перегруппировки детально исследованы на примере инденильных и флуоренильных комплексов переходных металлов подгруппы хрома и железа. Например, изомеризация в анионных комплексах таких лигандов, как инден, флуорен, их производные с различными заместителями в пятичленных и шестичленных колышах, гетероциклические аналоги флуорена, подробно рассмотрена в обзорах<sup>41–43</sup>. В настоящей работе мы лишь кратко обсудим и дополним эти данные. Так, трикарбонил( $\eta^6$ -флуорен)хром (**1**) легко депротонируется различными основаниями, такими как фосфораны (например,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ ), протонные губки, растворы щелочных металлов в гексаметилфосфорамиде (ГМФА),  $\text{BuLi}$ ,  $\text{Bu}^t\text{OM}$  ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ),<sup>58</sup> в ТГФ, эфире, ГМФА, диоксане и в некоторых других полярных растворителях. При этом сначала лишь при достаточно низких температурах образуется анион **3**, в котором металл сохраняет свое положение в шестичленном цикле. При температурах выше  $-20^\circ\text{C}$

$\eta^6$ -форма **3** с заметной скоростью перегруппировывается в  $\eta^5$ -форму **2**. Это объясняет тот факт, что Николасу и соавт.<sup>40</sup> не удалось зарегистрировать анион **3** при комнатной температуре после депротонирования нейтрального комплекса **1**.



В — основание.

Изомерный  $\eta^5$ -анион **2** генерирували также в чистом виде независимым способом — восстановлением симметричного рутутного производного **20** калийнатриевым сплавом в эфирных растворителях.

Соли изомерных анионов **2** и **3**, согласно данным ИК-спектроскопии, существуют в растворах в виде равновесных смесей КИП и РИП (табл. 1, 2).<sup>59–62</sup> Высокая характеристичность полос поглощения в ИК-спектрах этих солей в области валентных колебаний  $\nu_{\text{CO}}$  фрагмента  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  позволяет получить сведения о типе ионных пар и предположить место локализации в них катиона. В частности, в ИК-спектре КИП, образованной анионом **3**, не наблюдается расщепления полосы *E* антисимметричных колебаний. Таким образом, можно сделать вывод, что в этой ионной паре катион локализован над плоскостью пятичленного цикла аниона в *транс*-положении по отношению к атому хрома.

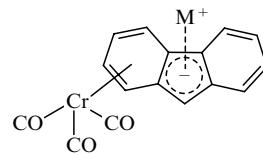


Таблица 1. ИК-спектры солей  $\eta^6$ -аниона **3** ( $\nu_{\text{CO}}$ ).

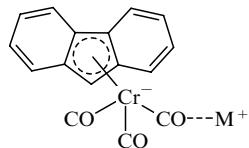
Катион	Раство-	Сольватирую-	$\nu_A$ ,	$\nu_E$ ,	Тип ион-
	ритель	щая добавка	$\text{см}^{-1}$	$\text{см}^{-1}$	пары
$\text{Li}^+$	ТГФ	—	1927	1820, 1839	РИП
	ГМФА	—	1928	1820, 1844	РИП
$\text{Na}^+$	ТГФ	—	1925	1812, 1835	РИП
	ГМФА	—	1928	1820, 1844	РИП
$\text{K}^+$	ТГФ	ДЦГ18К6	1925	1821, 1840	РИП
	ГМФА	—	1927	1817, 1841	РИП
$\text{Rb}^+$	ТГФ	[2.2.2]-Криптанд	1905	1822, 1842	РИП
	ГМФА	—	1930	1840	КИП
$\text{Cs}^+$	ТГФ	—	1928	1819, 1843	РИП
	ГМФА	[2.2.2]-Криптанд	1927	1820, 1844	РИП
$\text{Bu}_4\text{N}^+$	ТГФ	—	1929	1840	КИП
	ГМФА	—	1927	1821, 1843	РИП
$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{Me}$	ТГФ	[2.2.2]-Криптанд	1928	1821, 1843	РИП
	ГМФА	—	1924	1829	КИП
	ТГФ	—	1927	1832	КИП
	ГМФА	ДЦГ18К6	1927	1820, 1842	РИП

Примечание. ДЦГ18К6 — дициклогексил-18-краун-6.

Таблица 2. ИК-спектры солей  $\eta^5$ -аниона 2 (vco).

Катион	Раство-	Сольватирую-	$v_A$ ,	$v_E$ ,	Тип ион-
	ритель	щая добавка	см $^{-1}$	см $^{-1}$	ной пары
Li $^+$	ТГФ	—	1915	1733, 1820	КИП
	ГМФА	—	1904	1799	РИП
Na $^+$	ТГФ	—	1907	1762, 1811	КИП
	ГМФА	—	1904	1798	РИП
K $^+$	ТГФ	ДЦГ18К6	1903	1800	РИП
	ТГФ	—	1905	1766, 1807	КИП
	ГМФА	—	1904	1798	РИП
Rb $^+$	ТГФ	[2.2.2]-Криптанд	1905	1800	РИП
	ТГФ	—	1904	1766, 1804	КИП
	ГМФА	—	1904	1798	РИП
Cs $^+$	ТГФ	[2.2.2]-Криптанд	1905	1800	РИП
	ТГФ	—	1904	1778, 1798	КИП
	ГМФА	—	1904	1789	РИП
Bu $_4^N$ $^+$	ТГФ	[2.2.2]-Криптанд	1905	1800	РИП
	Ph $_3P^+Me$	ТГФ	—	1903	1778, 1798
Ph $_3P^+Me$	ТГФ	—	1905	1802	КИП

В контактной ионной паре, образованной анионом 3, вследствие сильного электростатического взаимодействия катион – анион в КИП отрицательный заряд в кольце существенно уменьшается. В связи с этим сохраняется симметрия  $C_{3v}$  фрагмента Cr(CO) $_3$  и полоса  $E$  вырождена (см. табл. 1). Напротив, в ИК-спектрах КИП, образованной анионом 2, отчетливо проявляется расщепление полосы  $E$ , величина которого зависит от природы катиона (см. табл. 2). Подобное расщепление указывает на то, что противоион координирован по кислороду одной из CO-групп.



Из анионов 2 и 3 и объемных катионов с высокой делокализацией заряда, таких как Rb $^+$ , Cs $^+$ , Bu $_4^N$  $^+$  и Ph $_3P^+Me$ , получаются в основном КИП.

$\eta^6,\eta^5$ -Межкольцевая гаптотропная перегруппировка аниона 3 в анион 2 и обратная перегруппировка были изучены методами ЯМР $^1H$  (см.<sup>44,60,63</sup>) и ИК-спектроскопии.<sup>59,64</sup> Для них были получены значения констант равновесия ( $K_{\text{равн}}$ ) и констант скоростей прямой ( $k_1$ ) и обратной ( $k_2$ ) реакции (табл. 3, 4). Из значений  $K_{\text{равн}}$  (см. табл. 3) видно, что положение металлотропного  $\eta^6,\eta^5$ -равновесия, исследованного для широкого круга систем, очень чувствительно к структуре ионных пар. Термодинамические данные, приве-

Таблица 3. Константы равновесия  $\eta^6,\eta^5$ -МГП солей анионов 2 и 3.

Катион	Раство-	Тип равновесия 3 $\rightleftharpoons$ 2	$K_{\text{равн}} = 2k_1/k_2$
Li $^+$	ГМФА	РИП $\rightleftharpoons$ РИП	5.40
	ТГФ	РИП $\rightleftharpoons$ РИП	см. <sup>b</sup>
Na $^+$	ГМФА	РИП $\rightleftharpoons$ РИП	5.00
	ТГФ	РИП $\rightleftharpoons$ РИП	13.7
K $^+$	ГМФА	РИП $\rightleftharpoons$ РИП	4.92
	ТГФ	РИП $\rightleftharpoons$ РИП	14.3
Rb $^+$	ТГФ <sup>a</sup>	РИП $\rightleftharpoons$ РИП	4.40
	ТГФ	КИП $\rightleftharpoons$ КИП	5.0
Cs $^+$	ТГФ <sup>a</sup>	РИП $\rightleftharpoons$ РИП	4.60
	ТГФ	КИП $\rightleftharpoons$ КИП	1.40
Ph $_3P^+Me$	ТГФ	КИП $\rightleftharpoons$ КИП	3.40

<sup>a</sup> Сольватирующая добавка — ГМФА. <sup>b</sup> Раствор литиевой соли аниона 3 в ТГФ неустойчив, поэтому  $K_{\text{равн}}$  не была определена.

Таблица 4. Константы скорости и равновесия перегруппировки 3  $\rightleftharpoons$  2.<sup>59</sup>

T, K	$k_1 \cdot 10^{-4}, \text{с}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^{-4}, \text{с}^{-1}$	$K_{\text{равн}} = 2k_1/k_2 (\text{см.}^{\text{a}})$
ТГФ			
273	1.11	0.2	11.1
280	1.22	0.21	11.62
288.5	4.0	0.63	12.7
298	8.9	1.28	13.9
301	17.1	2.4	14.3
ТГФ с добавкой ДЦГ18К6			
273	0.62	0.4	3.1
285.5	2.75	1.12	4.91
298	18.5	6.86	5.4

<sup>a</sup> В работе<sup>59</sup> не была учтена возможность протекания перегруппировки 3  $\rightleftharpoons$  2 в обоих направлениях, поэтому приведены уточненные значения  $K_{\text{равн}}$  для дважды вырожденного процесса.

денные ниже, свидетельствуют, что эти  $\eta^6,\eta^5$ -МГП — энтропийно контролируемые процессы. Многие реакции с участием ионных пар являются энтропийно контролируемыми, что объясняется координацией нескольких молекул растворителя в РИП вокруг катиона («сольватная шуба»), приводящей к значительному уменьшению энтропии для этого состояния.<sup>62</sup> Ниже приведены активационные параметры перегруппировки 3  $\rightleftharpoons$  2 в ТГФ в присутствии и в отсутствие сольватирующей добавки (ДЦГ18К6).

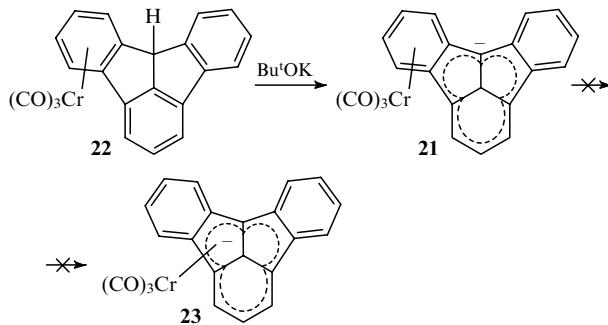
Раство-	$E_a$ , ккал · моль $^{-1}$	$\Delta H^\ddagger$ , ккал · моль $^{-1}$	$\Delta S^\ddagger$ , э.е.
ТГФ	$16.3 \pm 2.18$	$15.7 \pm 2.04$	$-19.6 \pm 2.55$
ТГФ + ДЦГ18К6	$21.9 \pm 2.13$	$21.3 \pm 2.10$	$0.2 \pm 0.02$

Использование кросс-экспериментов показало, что при умеренных температурах  $\eta^6,\eta^5$ -МГП в анионах 2 и 3 происходят внутримолекулярно без отрыва хромтикарбонильной группы и перехода ее в раствор с образованием комплекса с растворителем (например, с ТГФ).<sup>41</sup>

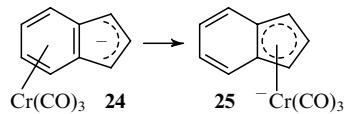
## 5. Перегруппировки в анионных хромтикарбонильных $\eta^6$ - и $\eta^5$ -комплексах карбо- и гетероциклических аналогов флуорена

Переход от незамещенного хромтикарбонильного комплекса флуорена к его карбо- и гетероциклическим аналогам позволяет существенно расширить круг систем, в которых реализуются  $\eta^6,\eta^5$ -МГП, а также изучить влияние на эти процессы электронных и стерических эффектов заместителей и гетероатомов.<sup>65</sup> Введение гетероатома или заместителя в одно из ядер  $\pi$ -лиганды существенно меняет его электронную плотность. Термодинамическая устойчивость изомера, в котором металлоорганическая группа связана с ядром с большей электронной плотностью, возрастает. Соответственно, возрастает доля этого изомера в равновесной смеси. В случае карбоциклических аналогов флуорена, замещенных в положение 9 (9-метил-, 9-*трем*-бутил-, 9-фенилфлуорен), соотношение  $\eta^5$ - и  $\eta^6$ -изомеров зависит от электронного и стерического влияния заместителя. Донорное влияние метильной группы приводит к увеличению электронной плотности в пятичленном кольце флуоренил-аниона и, соответственно, к увеличению доли  $\eta^5$ -изомера ( $K_{\text{равн}} = [\eta^5]/[\eta^6] = 10$ ). Напротив, фенильный заместитель как акцептор уменьшает электронную плотность в пятичленном кольце и долю  $\eta^5$ -изомера в равновесной смеси ( $K_{\text{равн}} = [\eta^5]/[\eta^6] = 0.35$ ). Трикарбонил( $\eta^6$ -флуораденил)-хром (21), образующийся при депротонировании комплекса

флуорадена **22**, не перегруппировывается в  $\eta^5$ -анион **23**.<sup>66</sup> Это объясняется тем, что отрицательный заряд делокализуется между двумя пятичленными циклами и сопряженным с ним шестичленным циклом.

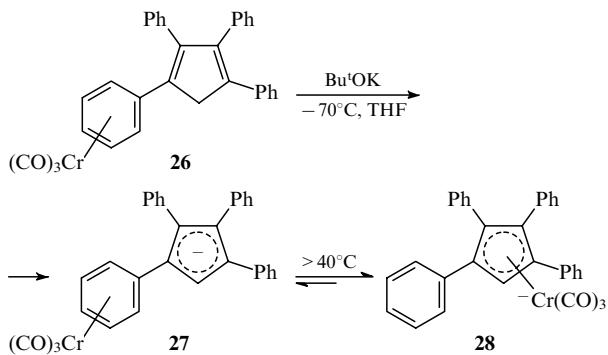


Напротив, в ( $\eta^6$ -инденил)трикарбонилхроме (**24**) делокализация отрицательного заряда в пятичленном кольце меньше, чем у флуоренильного аналога, поэтому анион **24** в ТГФ уже при температурах выше  $-40^\circ\text{C}$  целиком перегруппировывается в  $\eta^5$ -изомер **25**. Скорость  $\eta^6,\eta^5$ -МГП **24**  $\rightarrow$  **25** заметно выше, чем скорость МГП **3**  $\rightarrow$  **2**.

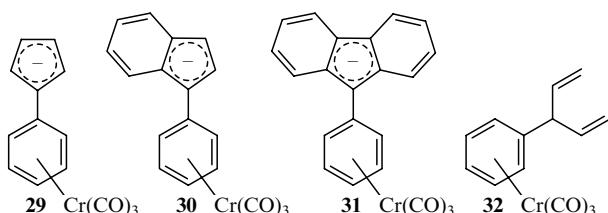


Фенильный заместитель в пятичленном кольце комплекса **24** (так же как и в 9-фенилфлуоренильном комплексе) уменьшает в нем электронную плотность и равновесие смещается в сторону образования  $\eta^6$ -аниона.<sup>43</sup>

Взаимодействием тетрафенилцикlopентадиена с Ру<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> в условиях реакции Офеле получен<sup>67</sup> трикарбонил[ $(\eta^6$ -1-фенил)-2,3,4-трифенилцикlopентадиен]хром (**26**) — неаннелированный открытый аналог ( $\eta^6$ -инденил)трикарбонилхрома. Изучены его депротонирование, приводящее к  $\eta^6$ -аниону **27**, и способность хромтрикарбонильной группы перемещаться из шести- в пятичленное кольцо с образованием  $\eta^5$ -аниона **28**.



Чеккон с соавт. изучил необратимые  $\eta^6,\eta^5$ -МГП в фенилцикlopентадиенильных (**29**), 1-фенилинденильных (**30**) и 9-фенилфлуоренильных (**31**) комплексах хрома,<sup>68</sup> а также перегруппировку в очень интересной открытой фенилпента-диенильной системе **32**.<sup>69</sup>



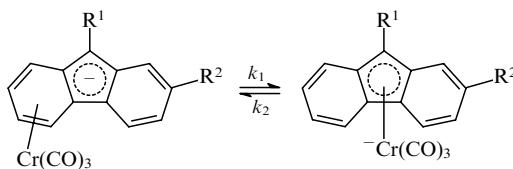
Ниже приведены активационные параметры и константы скорости ( $k$ )  $\eta^6,\eta^5$ -МГП в анионах **29**–**31**.

$T, \text{K}$	325	332	337	342
$k \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$	$1.03 \pm 0.03$	$2.32 \pm 0.01$	$3.85 \pm 0.02$	$6.21 \pm 0.02$

$T, \text{K}$	324	325	341	346
$k \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$	$1.3 \pm 0.02$	$4.32 \pm 0.02$	$7.86 \pm 0.03$	$12.5 \pm 0.2$

$T, \text{K}$	338	343	348	353
$k \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$	$1.08 \pm 0.01$	$1.84 \pm 0.01$	$3.15 \pm 0.06$	$5.20 \pm 0.06$

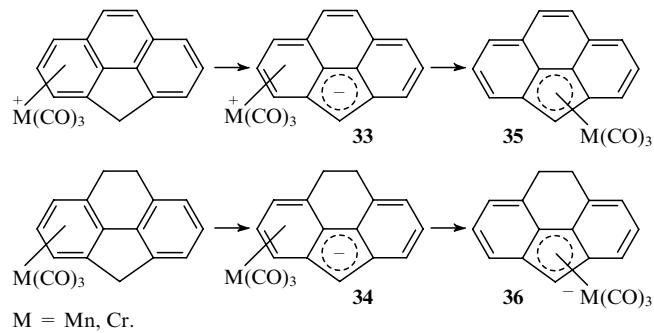
Получены<sup>64</sup> кинетические параметры (298 К)  $\eta^6,\eta^5$ -МГП в 2-ацетил-, 9-метил- и 9-фенилфлуоренильных комплексах хрома.



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

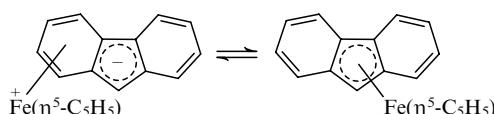
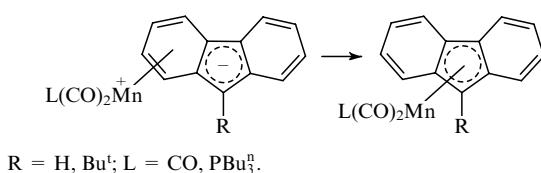
$R^1$	$R^2$	$K_{\text{равн}}$	$k_1 \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$
H	H	6.37	4.0	0.63
Me	H	5.73	5.82	1.02
H	COMe	3.03	5.76	1.9

Мак Глинчи и соавт.<sup>70</sup> изучали перегруппировку цвиттерионного марганецтрикарбонильного и анионного хромтрикарбонильного комплексов весьма интересного лиганда — 4Н-цикlopента(фенантрена), — а также соответствующего гидрированного лиганда. Возможные пути протекания этой перегруппировки и переходные состояния были исследованы экспериментально, а также теоретически с помощью РМХ.  $\eta^6,\eta^5$ -Межкольцевая гаптотропная перегруппировка как для марганцевого, так и для хромового комплексов **33** полностью конденсированного лиганда протекает значительно быстрее, чем для анионов **34**, полученных из гидрированного комплекса.  $\eta^6$ -Анионы **33** кинетически устойчивы при температурах ниже  $-40^\circ\text{C}$ ; при более высоких температурах они перегруппировываются в  $\eta^5$ -анионы **35**, тогда как перегруппировки гидрированных анионов **34** в анионы **36** происходят при температурах выше комнатной. Авторы объяснили это сохранением устойчивой нафтиловиновой системы ароматического аниона в ходе МГП.

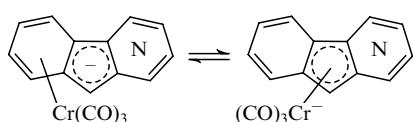


$M = \text{Mn, Cr.}$

Изучены относительно быстрые межкольцевые  $\eta^6,\eta^5$ -перегруппировки во флуоренильных комплексах марганца,<sup>71</sup> железа,<sup>72</sup> молибдена и вольфрама.<sup>73</sup> Показано, что  $E_a$  этих процессов в значительной степени зависит от природы переходного металла, значения  $\Delta H^\ddagger$  находятся в интервале 24–25 ккал·моль<sup>-1</sup>, а  $\Delta S^\ddagger$  — от 2 до  $-1.6$  э.е. Перегруппировки комплексов марганца являются необратимыми.<sup>71</sup>



Для азафлуоренильных систем с использованием метода INDO показано,<sup>43, 74</sup> что введение электроотрицательного атома азота в шестичленное кольцо приводит к уменьшению электронной плотности в пятичленном кольце по сравнению с флуоренильной системой, т.е. при протекании МГП уменьшается доля  $\eta^5$ -изомера.



В хромтрикарбонильных карбазолильных и индолильных комплексах  $\eta^6, \eta^5$ -МГП не протекают, что трудно объяснить в рамках описанного выше упрощенного подхода, так как электронная плотность в пятичленном кольце этих соединений весьма велика. По-видимому, отсутствие перегруппировок связано с тем, что в пириролил-, индолил- и карбазолил-анионах пара электронов при атоме азота занимает МО, ортогональную  $\pi$ -МО циклической системы, в то время как в циклопентадиенил-, инденил- и флуоренил-анионах пара электронов при атоме углерода включена в  $\pi$ -МО, участвующую в связывании металла.

Ряд обобщающих работ<sup>74–79</sup> посвящен экспериментальному исследованию структуры и свойств изомерных  $\eta^6$ - и  $\eta^5$ -флуоренильных комплексов и их аналогов, а также определению механизма  $\eta^6, \eta^5$ -МГП. Из анализа приведенного выше материала следует, что структура  $\pi$ -лиганды, природа металла и его лигандное окружение оказывают существенное влияние на положение металлотропного равновесия, причем место локализации металлоорганической группы в значительной степени зависит от электронной плотности в пятичленном кольце. Вероятно, определение энталпий изомерных комплексов и переходных состояний с привлечением квантово-химических расчетов высокого уровня повысит точность предсказания результатов МГП.<sup>80</sup>

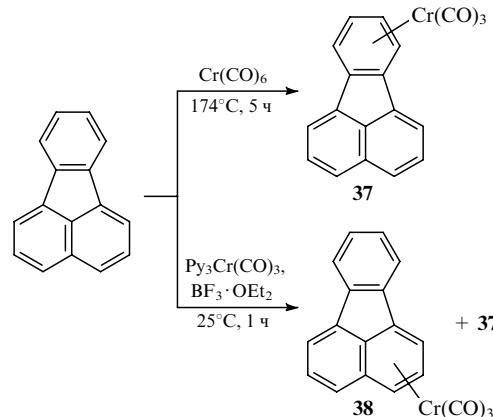
## 6. $\eta^6, \eta^6$ -Перегруппировки в хромтрикарбонильных комплексах нафтилина и его аналогов

Как было показано в работе Дебзера,<sup>48</sup> изомеризация хромтрикарбонильных комплексов 2,3-диметилнафтилина, являющаяся первым описанным в литературе примером  $\eta^6, \eta^6$ -МГП, протекает медленно с достаточно высоким активацационным барьером. Исследования Николаса,<sup>40</sup> Кюндига<sup>46</sup> и Олбрайта<sup>47</sup> косвенно подтвердили этот результат. Авторы потерпели неудачу, пытаясь обнаружить гаптотропную перегруппировку в хромтрикарбонильных комплексах  $\eta^6$ -нафтилина и  $\eta^6$ -аценафтилена методом ДЯМР, нагревая до 140°C образцы в датчике ЯМР-спектрометра. Аналогичным образом, при относительно высоких температурах не удалось зафиксировать быструю в шкале времени ЯМР межкольцевую перегруппировку в некоторых других комплексах нафтилина, например  $[(\eta^6-C_{10}H_8)Ir(\eta^5-C_5Me_5)]^{2+}$  (70°C,  $CF_3CO_2H$ )<sup>77</sup> и  $(\eta^6-C_{10}H_8)_2Cr$  (130°C,  $C_6D_6$ ).<sup>46</sup>

В связи с этим единственной возможной стратегией при изучении  $\eta^6, \eta^6$ -перегруппировок в  $\pi$ -комплексах нафтилина

оказалось снятие вырождения в этих системах, т.е. использование несимметрично замещенных соединений, которые затем исследовали методами стационарной кинетики. Такой подход окончательно сформировался лишь к середине 1980-х годов.<sup>81–84</sup> На начальном этапе были разработаны региоселективные методы синтеза хромтрикарбонильных комплексов замещенных нафтилинов, содержащих заместитель метку в определенном положении координированного или некоординированного кольца нафтилового лиганда.

Замещенные нафтилины способны образовывать хромтрикарбонильные комплексы при нагревании с  $Cr(CO)_6$ ,<sup>85</sup> в том числе в присутствии полярных добавок<sup>86</sup> в качестве катализаторов. Например, кипячение  $Cr(CO)_6$  с нафтилином в декалине в присутствии этилформиата с выходом 88% приводит к  $(\eta^6-C_{10}H_8)Cr(CO)_3$ .<sup>87</sup> Хромтрикарбонильные комплексы замещенных нафтилинов образуются также в реакциях лиганда с  $(NH_3)_3Cr(CO)_3$  (реакция Рауша<sup>88</sup>) и с системой  $Py_3Cr(CO)_3 \cdot BF_3 \cdot OEt_2$  (реакция Офеле<sup>89, 90</sup>). Так, взаимодействием флуорантена с  $Cr(CO)_6$  в условиях термодинамического контроля получен  $\eta^6$ -комплекс **37**, в котором группа  $Cr(CO)_3$  находится в бензольном ядре.<sup>91</sup> Синтез с использованием системы  $Py_3Cr(CO)_3 \cdot BF_3 \cdot OEt_2$  приводит к комплексу **38**, в котором группа  $Cr(CO)_3$  локализована в нафтилиновом фрагменте. Также в этой реакции образуется небольшая примесь (< 5%) соединения **37**, легко отделяемого от комплекса **38** перекристаллизацией.



Предложен удобный альтернативный метод синтеза замещенных нафтилинов, заключающийся в переносе хромтрикарбонильной группы от легкодоступного  $(\eta^6-C_{10}H_8)Cr(CO)_3$  на другой полiarоматический лиганд.<sup>46</sup> Результат реакции комплексообразования зависит от того, в условиях какого контроля — кинетического или термодинамического — она протекает, что может быть использовано в препаративных целях. Однако в общем случае при применении любого из методов синтеза комплексов монозамещенных нафтилинов образуются смеси обоих возможных изомеров **39** и **40** с хромтрикарбонильной группой как в замещенном, так и в незамещенном ядрах.

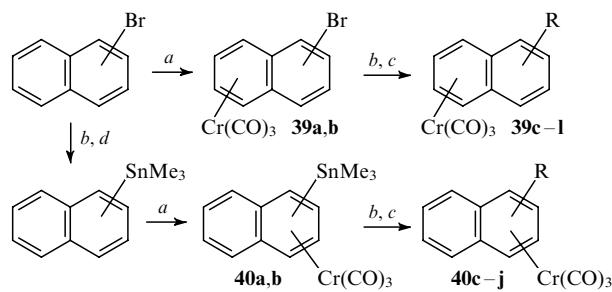


Для комплексов с алкильными заместителями соотношение изомеров **39**:**40** близко к 1; их можно разделить хроматографически (методами тонкослойной хроматографии или ВЭЖХ<sup>92</sup>). Показано,<sup>93</sup> что очень высокая региоселективность в реакции Офеле наблюдается в тех случаях, когда заместитель обладает отчетливо выраженнымами электроноакцепторными или электронодонорными свойствами. Такое поведение хорошо согласуется с результатами расчета в

рамках теории функционала плотности (DFT) относительных энергий изомерных хромтрикарбонильных комплексов монозамещенных нафталинов.<sup>80</sup>

Так, в условиях реакции Офеле комплексы типа **39** преимущественно образуются при R = Br, а при R = SiMe<sub>3</sub> и особенно SnMe<sub>3</sub> основным продуктом являются комплексы типа **40**. При тщательном подборе условий удается добиться вполне удовлетворительных выходов (50% и выше).

Наиболее общим и универсальным подходом к региоселективному синтезу замещенных комплексов **39** или **40** может служить следующая последовательность реакций. Первоначально 1- и 2-бром- или 1- и 2-триметилстанилнафталины по реакции Офеле превращают в соответствующие хромтрикарбонильные комплексы **39a,b** или **40a,b**.



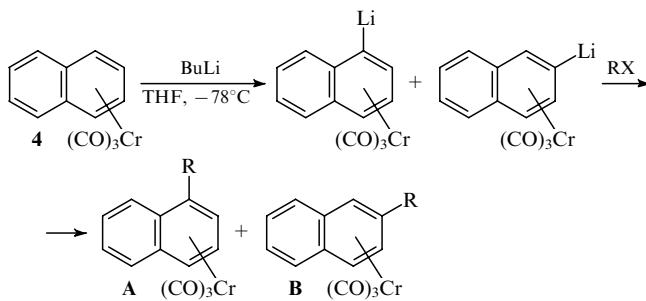
**39:** R = 1-Br (**a**), 2-Br (**b**), 1-D (**c**), 2-D (**d**), 1-Me (**e**), 2-Me (**f**), 1-SiMe<sub>3</sub> (**g**), 2-SiMe<sub>3</sub> (**h**), 1-SnMe<sub>3</sub> (**i**), 2-SnMe<sub>3</sub> (**j**), 1-Cl (**k**), 2-Cl (**l**);

**40:** R = 1-SnMe<sub>3</sub> (**a**), 2-SnMe<sub>3</sub> (**b**), 1-D (**c**), 2-D (**d**), 1-Me (**e**), 2-Me (**f**), 1-SiMe<sub>3</sub> (**g**), 2-SiMe<sub>3</sub> (**h**), 1-Cl (**i**), 2-Cl (**j**);

a) Py<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O-BF<sub>3</sub>; b) BuLi; c) RX; d) Me<sub>3</sub>SnCl.

Эти комплексы при взаимодействии с BuLi в эфире при -70°C легко обменивают заместители Br или SnMe<sub>3</sub> на литий. Полученные литийорганические соединения в этих условиях не разлагаются и не изомеризуются. Далее они вступают в реакции с различными электрофильными реагентами, давая с выходами от 50 (в случае R = Cl) до 90% (в случае R = D) комплексы **39c-l** или **40c-j**. Как оказалось, реакцию необходимо проводить в эфире, так как в ТГФ она в значительной степени осложнена внутримолекулярным и межмолекулярным Li-H-обменом (см. ниже).<sup>94</sup>

Один из способов избирательного введения заместителя в координированное ядро — прямое металлизование трикарбонил( $\eta^6$ -нафталин)хрома (**4**) с последующей обработкой образующегося литийорганического соединения электрофильными реагентами.<sup>95</sup> Известно, что координация с хромтрикарбонильной группой значительно повышает кислотность протонов арина (величины  $pK_a$  уменьшаются на 6–7 единиц<sup>95</sup>). При использовании в качестве металлизирующего агента BuLi в ТГФ при -78°C реакция протекает неселективно как в положение 1, так и в положение 2 координированного ядра, и после взаимодействия с электрофилами образуется смесь комплексов.

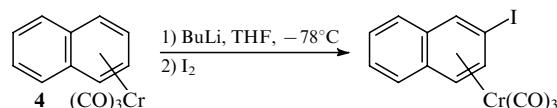


RX = D<sub>2</sub>O, MeI, Me<sub>3</sub>SiCl, Me<sub>3</sub>SnCl.

Соотношение изомеров **A** и **B** в смеси, если при генерировании литиевых солей поддерживать температуру не выше -78°C, зависит от природы заместителя.

RX	Общий выход, %	Соотношение <b>A : B</b>
D <sub>2</sub> O	87	0.80
MeI	66	0.56
Me <sub>3</sub> SnCl	74	0.44
Me <sub>3</sub> SiCl	45	0.31

Только в случае взаимодействия литиевых солей с I<sub>2</sub> замещение протекает региоселективно в положение 2 (выход 20%).



Авторы работы<sup>83</sup> показали, что замена BuLi на пространственно затрудненный 2,2,6,6-тетраметилпиперидиллитий позволяет проводить региоселективное металлизование трикарбонил( $\eta^6$ -нафталин)хрома. При этом образуются продукты замещения исключительно в положение 2, что может быть обусловлено возникновением стерических препятствий при электрофильной атаке положения 1.

### III. Исследование механизма и кинетики перегруппировок в хромтрикарбонильных комплексах полиядерных аренов

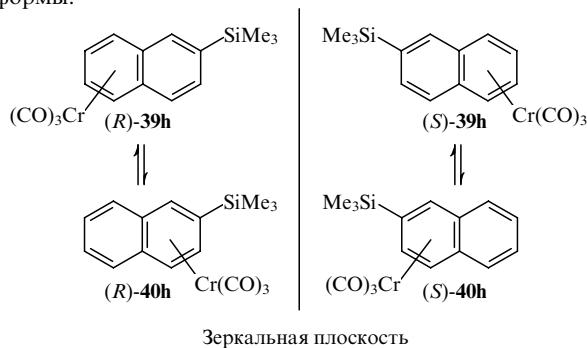
Исключительно важной проблемой при исследовании любого химического процесса является установление его механизма. Для МГП в хромтрикарбонильных комплексах полиядерных аренов важно определить, по какому механизму идет реакция: по внутримолекулярному или же по межмолекулярному диссоциативному. В первом случае перемещение группы Cr(CO)<sub>3</sub> вдоль плоскости лиганда происходит без разрыва связей с ним, во втором — группа Cr(CO)<sub>3</sub> отрывается от одного кольца лиганда и переходит в раствор, далее она может координироваться с молекулами растворителя, содержащего гетероатом, и затем присоединяется к другому кольцу этого же или иного лиганда. Возможны также и бимолекулярные реакции комплексов (как между собой,<sup>96</sup> так и со свободными лигандами, образовавшимися при термической деструкции комплексов), при протекании которых хромтрикарбонильная группа меняет свое положение в лиганде, т.е. МГП может проходить по межмолекулярному обменному механизму.

Ранее внутримолекулярный механизм  $\eta^6,\eta^5$ -МГП в изомерных флуоренильных комплексах **2** и **3** подтверждался с помощью кросс-экспериментов.<sup>42,43</sup> Аналогичный подход был применен и для изучения механизма  $\eta^6,\eta^6$ -МГП в хромтрикарбонильных комплексах производных нафталина. Для этого исследовали<sup>93</sup> перераспределение хромтрикарбонильной группы между нафталином и пердейтеронафталином. Обнаружено, что даже длительное нагревание (90°C, > 40 ч) комплекса **39e** с пердейтеронафталином в абсолютном декане не приводит к «пересадке» хромтрикарбонильной группы на пердейтеронафталин. Комплекс ( $\eta^6\text{-C}_{10}\text{D}_8$ )Cr(CO)<sub>3</sub> не образуется, хотя в этих условиях проходит МГП **39e** ⇌ **40e**. Нагревание ( $\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8$ )Cr(CO)<sub>3</sub> в присутствии пердейтеронафталина при 130°C (т.е. при температуре гораздо более высокой, чем требуется для протекания МГП с заметной скоростью) в течение 6 ч приводило, согласно данным масс-спектрометрии с химической ионизацией, к появлению лишь небольшого количества (< 5%) ( $\eta^6\text{-C}_{10}\text{D}_8$ )Cr(CO)<sub>3</sub>.<sup>93</sup> Однако при использовании в качестве растворителя производных бензола, которые координируют

хромтрикарбонильную группу гораздо лучше, чем полиядерные ароматические соединения, уже при 90–130°C наблюдалась «пересадка» группы Cr(CO)<sub>3</sub> на моноциклический арен и образовывалось до 20% моноциклического комплекса. Полный обмен нафтилина на моноциклический арен происходит лишь при нагревании ( $\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$  в незамещенном бензole (140°C, 6 ч).

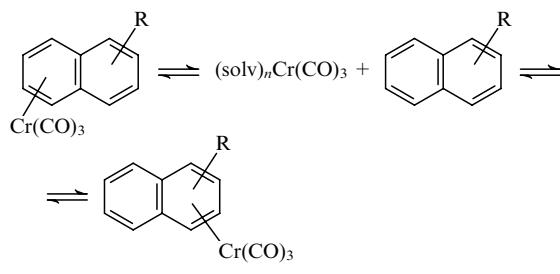
Таким образом, исследования, выполненные для комплексов нафтилина еще до обнаружения в них МГП, показали, что изомеризации в этих комплексах могут протекать как по внутримолекулярному, так и по межмолекулярному механизму в зависимости от природы растворителя. В дальнейшем наиболее убедительные доказательства того, что МГП в хромтрикарбонильных комплексах монозамещенных нафтилинов протекают внутримолекулярно, получены с использованием энантиомерно чистых соединений.

В связи с тем, что хиральные металлоорганические соединения применяются в асимметрическом синтезе и катализе, они вызывают все больший интерес у химиков-металлооргаников.<sup>97</sup> И хотя использование хиральных соединений для исследования механизмов чисто органических реакций давно стало классическим методом, впервые такой подход к исследованию механизма МГП был применен относительно недавно.<sup>98</sup> С целью определения механизма  $\eta^6,\eta^6$ -МГП в обладающих планарной хиральностью хромтрикарбонильных комплексах производных нафтилина была исследована возможность сохранения или потери оптической активности их индивидуальными энантиомерами в ходе перегруппировки. Если  $\eta^6,\eta^6$ -МГП протекает по внутримолекулярному механизму, оптическая активность должна сохраняться, и изомерные комплексы, например **39h** и **40h** (для которых этот процесс был изучен наиболее полно), будут присутствовать в равновесной смеси только либо как *R*-формы, либо как *S*-формы.



Зеркальная плоскость

Если перегруппировка протекает по диссоциативному или обменному межмолекулярному механизму, то индивидуальный энантиомер должен подвергаться рацемизации вследствие равновероятной атаки арена с разных сторон хромтрикарбонильной группой: или свободной («горячей»), или  $\sigma$ -связанной с содержащей гетероатом молекулой растворителя, или  $\pi$ -связанной с молекулой растворителя, не содержащей гетероатом (бензол, толуол). В этом случае оба изомерных комплекса, содержащих группу  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  в замещенном и незамещенном кольцах, должны присутствовать в равновесной смеси в виде как *R*-, так и *S*-формы.



solv = THF, PhH, PhMe.

**Таблица 5.** Данные по разделению энантиомеров хромтрикарбонильных комплексов производных нафтилина методом ВЭЖХ на колонке Chiracel OD.

Комплекс <b>39</b>	$t_1$ , мин	$t_2$ , мин	$\alpha$	Комплекс <b>40</b>	$t_1$ , мин	$t_2$ , мин	$\alpha$
<b>l</b>	13.32	14.00	1.07	<b>j</b>	9.65	10.35	1.11
<b>f</b>	11.30	11.30	1.00	<b>f</b>	11.53	12.32	1.09
<b>h</b>	7.33	8.66	1.33	<b>h</b>	6.00	14.66	4.27
<b>j</b>	8.65	10.64	1.37	<b>b</b>	6.53	20.00	5.23
<b>k</b>	12.00	17.37	1.62	<b>i</b>	10.00	14.30	1.65
<b>e</b>	12.2	14.69	1.28	<b>e</b>	11.66	18.00	1.76
<b>i</b>	7.34	8.00	1.16	<b>a</b>	8.53	15.20	2.29
<b>g</b>	6.26	8.06	1.62	<b>g</b>	6.66	9.35	1.81

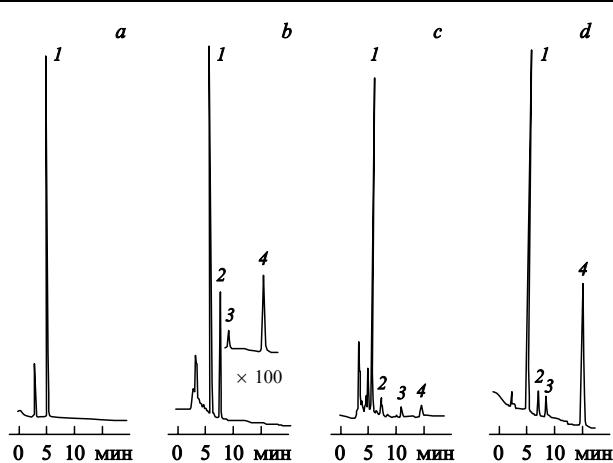
**Примечание.** Скорость потока подвижной фазы (*n*-гексан – пропан-2-ол в соотношении 9:1 по объему) 1.0 мл·мин<sup>-1</sup>.

Некоторые планарно-хиральные хромтрикарбонильные комплексы замещенных нафтилинов можно разделить с использованием метода ВЭЖХ на оптической колонке Chiracel OD (Daicel, Япония).<sup>99</sup> Как было показано ранее,<sup>100</sup> эта колонка, в которой носитель представляет собой модифицированную целлюлозу, чрезвычайно эффективна для разделения энантиомеров комплексов переходных металлов, в том числе хромтрикарбонильных комплексов аренов.<sup>101</sup> Для ряда комплексов монозамещенных нафтилинов достигнуто очень высокое значение фактора селективности разделения  $\alpha$

$$\alpha = \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0},$$

где  $t_0$  — время удерживания неудерживаемого вещества (3.35 мин),  $t_1$  и  $t_2$  — времена удерживания энантиомеров, которые элюируются соответственно первым и вторым. Например, для комплекса **40b** селективность составила 5.23! Полученные результаты приведены в табл. 5.

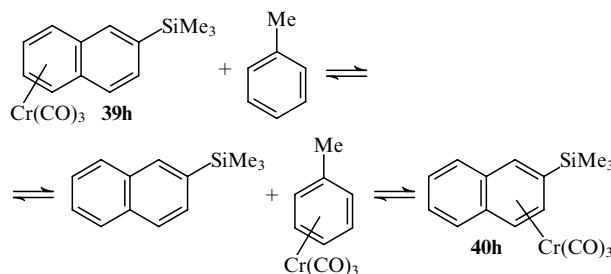
Для выяснения механизма МГП в хромтрикарбонильных комплексах монозамещенных нафтилинов **39h** и **40h** исследовали возможность сохранения оптической активности их энантиомерами в ходе перегруппировки (85°C,  $\text{C}_6\text{F}_6$  или толуол, а также  $\text{C}_6\text{F}_6$  с добавкой 5% ТГФ). Была получена хроматограмма (рис. 1, *a*) одного из энантиомеров комп-



**Рис. 1.** Хроматограммы (ВЭЖХ на колонке Chiracel OD) энантиомера **39h** в  $\text{C}_6\text{F}_6$  без нагревания (*a*) и с нагреванием при 85°C в течение 4 ч в  $\text{C}_6\text{F}_6$  (*b*), толуоле (*c*) и в системе  $\text{C}_6\text{F}_6$ –ТГФ (95:5) (*d*). Пики 1, 4 — энантиомеры **39h**, пики 2, 3 — энантиомеры **40h**. Интегральные интенсивности пиков 1 и 4, 2 и 3 на хроматограмме *d* равны.

лекса **39h** в  $C_6F_6$ . (Следует заметить, что определение абсолютной конфигурации (например, методом РСА) ни для одного из выделенных комплексов не проводили.) По мере протекания МГП ( $C_6F_6$ ,  $85^\circ\text{C}$ , 40 ч) на хроматограмме появлялись два интенсивных пика, один из которых соответствовал энантиомеру **39h** (пик 1), а другой — энантиомеру **40h** (пик 2), т.е. наблюдалось равновесие  $39h \rightleftharpoons 40h$  ( $K_{\text{равн}} = [40h]/[39h] = 17.26$ ). Доля энантиомеров **39h** (пик 3) и **40h** (пик 4) с другой конфигурацией составляла  $\leq 1\%$  (рис. 1, б). Аналогичные результаты были получены при проведении МГП  $39h \rightleftharpoons 40h$  в декане.

Отсутствие рацемизации доказывает, что в инертных несольватирующих растворителях МГП происходит внутримолекулярно, без участия диссоциативных и обменных процессов. При этом группа  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  «скользит» вдоль плоскости  $\pi$ -лиганды, не теряя с ним связи. Однако в чистом толуоле в тех же условиях степень рацемизации составляет  $\sim 20\%$  (рис. 1, с), т.е. в ароматических растворителях МГП происходит с некоторым участием обменного межмолекулярного механизма.



В тех же условиях, но в  $C_6F_6$  с добавкой 5% ТГФ происходит практически полная рацемизация комплексов **39h** и **40h** ( $\geq 75\%$ ) (рис. 1, д). Для некоторых других комплексов подобный результат был достигнут при добавлении в  $C_6F_6$  10% дибутилового эфира. Таким образом, в присутствии сольватирующих растворителей термически индуцированная  $\eta^6,\eta^6$ -МГП в хромтрикарбонильных комплексах производных нафталина происходит в основном по диссоциативному межмолекулярному механизму.

Использование хиральных комплексов весьма перспективно для выяснения тонких деталей механизма металлоорганических реакций, в частности МГП. Например, изучение рацемизации некоторых комплексов в ходе их перегруппировки позволяет получить кинетические и термодинамические параметры МГП в том случае, если их нельзя получить другими методами.

Авторы работы<sup>47</sup> на основании расчетов с помощью РМХ предположили, что наличие экзоциклической двойной связи должно значительно облегчать  $\eta^6,\eta^6$ -МГП в хромтрикарбонильном комплексе аценафтилена **5**. Они попытались обнаружить вырожденную  $\eta^6,\eta^6$ -МГП с помощью метода ДЯМР, нагревая комплекс **5** в дейтеродекалине до  $160^\circ\text{C}$ . Однако уширения линий вследствие миграции хромтрикарбонильной группы между эквивалентными шестичленными кольцами не наблюдалось. По-видимому, величина активационного барьера такова, что эту перегруппировку нельзя изучать методом ДЯМР. Тем не менее она может быть исследована и без введения в координированное кольцо заместителя-метки. Комплекс **5** можно разделить на энантиомеры, и в ходе МГП каждый из энантиомеров должен рацемизоваться, что в принципе позволяет определить константу скорости перегруппировки как константу скорости рацемизации.

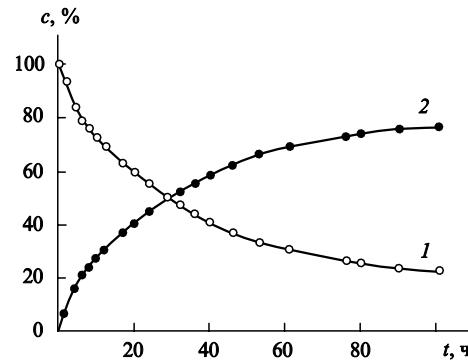
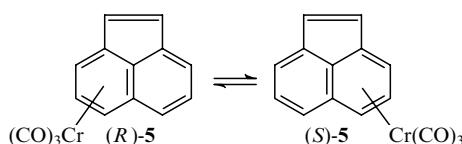


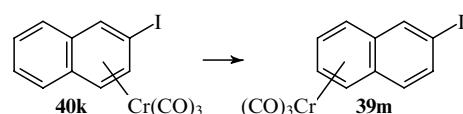
Рис. 2. Кинетические кривые изомеризации хромтрикарбонильных комплексов 1-триметилсилилнафталина **39g** (1) и **40g** (2) (исходя из **39g**).

### 1. $\eta^6,\eta^6$ -Перегруппировки в хромтрикарбонильных комплексах производных нафталина

Для ряда хромтрикарбонильных комплексов монозамещенных нафталинов методом ЯМР была исследована кинетика МГП, которую проводили в  $C_6F_6$  при  $85^\circ\text{C}$ .<sup>94</sup> Для дейтерий-содержащих комплексов **39c,d** и **40c,d** изучали спектры ЯМР  $^2\text{H}\{^1\text{H}\}$ , а для остальных комплексов **39** и **40** — спектры ЯМР  $^1\text{H}$ . Сигналы в спектрах ЯМР многократно интегрировали и усредняли.

Кинетические исследования показали, что полученные параметры хорошо воспроизводятся для пар комплексов, различающихся положением группы  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ , и не зависят от того, какой из изомеров выбран исходным. Типичный вид кинетических кривых для пары комплексов **39g** и **40g** приведен на рис. 2.

Показано, что в отличие от остальных хромтрикарбонильных комплексов замещенных нафталинов комплекс с 2-иоднафталином **40k** необратимо перегруппировывается в изомерный комплекс **39m**, однако вследствие неустойчивости обоих комплексов во всех изученных растворителях при повышенных температурах кинетические параметры перегруппировки измерить не удалось.



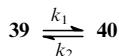
Отметим, что для всех остальных соединений не наблюдалось сколько-нибудь заметной деструкции и появления в

Таблица 6. Константы скорости, равновесия и свободные энергии активации МГП в комплексах **39** ( $C_6F_6$ ,  $85^\circ\text{C}$ ).<sup>94</sup>

Комплекс	$k_1 \cdot 10^5$ , $\text{с}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^5$ , $\text{с}^{-1}$	$K_{\text{равн}}$	$\Delta G^\ddagger(358)$ , $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$
<b>39e</b>	$0.90 \pm 0.01$	$0.51 \pm 0.02$	1.77	$29.4 \pm 0.6$
<b>39f</b>	$1.82 \pm 0.10$	$1.01 \pm 0.10$	1.80	29.2 <sup>a</sup>
<b>39f</b>	$3.02 \pm 0.24$	$1.45 \pm 0.07$	2.09	$28.5 \pm 1.2$
<b>39g</b>	$2.40 \pm 0.02$	$0.50 \pm 0.02$	4.80	$28.7 \pm 0.7$
<b>39h</b>	$1.93 \pm 0.03$	$0.11 \pm 0.01$	17.26	$29.1 \pm 0.6$
<b>39i</b>	$0.70 \pm 0.01$	$0.14 \pm 0.01$	5.00	$29.5 \pm 0.5$
<b>39j</b>	$2.24 \pm 0.04$	$0.17 \pm 0.01$	13.26	$28.8 \pm 0.7$
<b>39k</b>	$0.15 \pm 0.01$	$4.36 \pm 0.06$	0.034	$30.6 \pm 0.4$
<b>39l</b>	$0.40 \pm 0.01$	$3.46 \pm 0.06$	0.12	$30.2 \pm 0.8$

<sup>a</sup> Вычисления были сделаны на основании данных работы<sup>83</sup>, растворитель — циклогексан- $d_{12}$ .

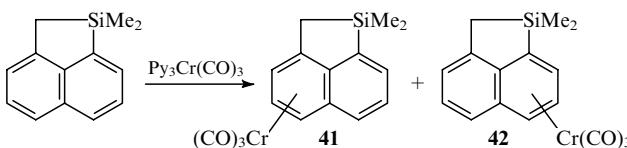
реакционных смесях свободных лигандов. Во всех случаях для перегруппировок



с высокой точностью выполнялась модель обратимой реакции первого порядка. Кинетические и термодинамические параметры перегруппировок в растворах комплексов **39** в  $C_6F_6$  представлены в табл. 6.

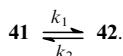
## 2. $\eta^6,\eta^6$ -Перегруппировки в хромтрикарбонильных комплексах родственных нафталину лигандов

Изучена кинетика перегруппировок в родственных нафталиновым изомерным хромтрикарбонильным комплексах  $\eta^6$ -диметилсилаценафтина **41** и **42**. Комpleксы **41** и **42** получены с выходом 76% по реакции Офеле из диметилсилаценафтина.<sup>102</sup>



Соотношение продуктов **41** : **42** равно 1 : 6, т.е., как обсуждалось выше, хромтрикарбонильная группа стремится занять место в кольце, содержащем электронодонорный заместитель. Комплексы **41** и **42** в условиях ТСХ имеют практически одинаковую подвижность, поэтому их разделяли с использованием метода ВЭЖХ.

Кинетически менее устойчивый комплекс **41** в  $C_6F_6$  при 75–130°C перегруппировывается в термодинамически более устойчивый комплекс **42**.



Содержание комплекса **42** в равновесной смеси превышает 70%, что позволяет измерить большое количество точек на зависимости концентрации от времени и тем самым увеличить точность и надежность получаемых данных. Кинетические данные, измеренные для прямого и обратного процессов, хорошо согласуются между собой.<sup>103</sup>

Измерения относительных концентраций комплексов **41** и **42** проводили путем многократного интегрирования с последующим усреднением хорошо разрешенных сигналов протонов метильных групп в спектрах ЯМР  $^1H$ . Температуры измерения находились в интервале 105–118°C, поскольку ниже 100°C скорость МГП была очень мала, а выше 118°C наблюдалось разложение комплексов (в спектре появлялся сигнал протонов метильных групп лиганда при 0.52 м.д.). Зависимость концентрации изомера **42** от времени (*t*) рассчитывали по формуле для обратимой реакции первого порядка<sup>104</sup>

$$\ln\left(\frac{A_0 - A_e}{A_t - A_e}\right) = (k_1 + k_2)\Delta t,$$

где  $A_e$ ,  $A_0$ ,  $A_t$  — соответственно равновесная, начальная и текущая концентрации комплекса **42**. Полученные линейные кинетические уравнения обрабатывали с помощью метода наименьших квадратов. На рис. 3 приведены кинетические зависимости в указанном интервале температур, а в табл. 7 — значения констант скоростей прямой и обратной реакций **41** ⇌ **42**. Ниже приведены активационные параметры этой перегруппировки.

Реакция	$E_a$ , ккал·моль $^{-1}$	$\Delta H^\ddagger$ , ккал·моль $^{-1}$	$\Delta S^\ddagger$ , э.е.	$\Delta G^\ddagger$ , ккал·моль $^{-1}$
<b>41</b> → <b>42</b>	$26.9 \pm 0.8$	$26.1 \pm 0.8$	$-8.1 \pm 0.2$	$30.0 \pm 1.0$
<b>42</b> → <b>41</b>	$26.7 \pm 0.8$	$25.9 \pm 0.8$	$-10.4 \pm 0.2$	$30.5 \pm 1.0$

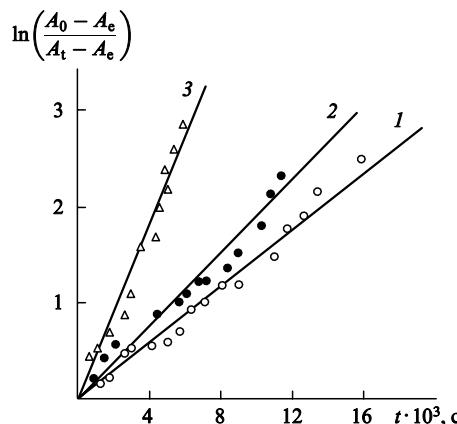


Рис. 3. Кинетические зависимости первого порядка, полученные для МГП в хромтрикарбонильных  $\eta^6$ -комплексах диметилсилаценафтина **41** и **42** (исходя из **41**) при 105 (1), 110 (2) и 118°C (3).

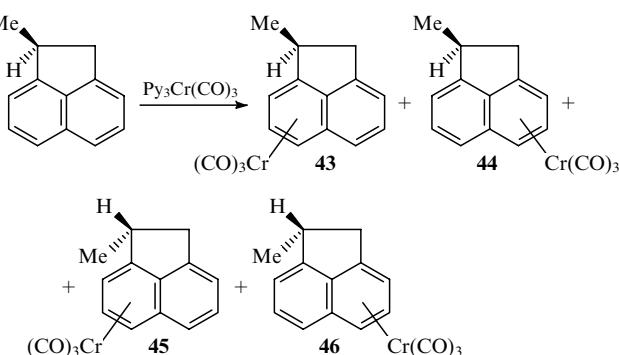
Таблица 7. Константы скоростей МГП в хромтрикарбонильных комплексах  $\eta^6$ -диметилсилаценафтина **41** и **42**.

Константа скорости, $s^{-1}$	Температура, °C			
	85	105	110	118
$k_1 \cdot 10^{-5}$	$1.15 \pm 0.10^a$	$11.8 \pm 0.4$	$14.0 \pm 1.2$	$37.3 \pm 1.1$
$k_2 \cdot 10^{-5}$	$0.64 \pm 0.06^a$	$5.1 \pm 0.2$	$5.80 \pm 0.5$	$7.68 \pm 0.8$

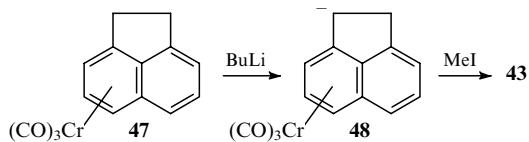
<sup>a</sup> Значения констант скоростей были рассчитаны с учетом полученных термодинамических параметров.

Полученные данные хорошо согласуются с описанными в литературе для родственных систем, в частности для хромтрикарбонильных комплексов метил-<sup>83</sup> и метоксинафтилов.<sup>84</sup> Результаты исследований четко указывают на отсутствие вклада межмолекулярного диссоциативного механизма в изученную МГП. Это подтверждают и относительно небольшие отрицательные величины энтропий активации как прямой, так и обратной реакций, так как обычно диссоциативные процессы характеризуются более высокими отрицательными значениями  $\Delta S^\ddagger$  (см. <sup>61</sup>).

Изучены <sup>105, 106</sup>  $\eta^6,\eta^6$ -МГП ряда других хромтрикарбонильных комплексов родственных нафталину соединений в обезгаженном абсолютном декане, являющимся инертным несolvатирующим растворителем. Например, в условиях реакции Офеле из 1-метилаценафтина<sup>105</sup> с общим выходом 37% получены четыре возможных изомерных хромтрикарбонильных  $\eta^6$ -комплекса **43**–**46** (два с экзо-конфигурацией метильной группы, два с эндо-конфигурацией), соотношение **43** : **44** : **45** : **46** = 1 : 1 : 0.8 : 0.7. Комплексы **43** и **44** выделены индивидуально с использованием ВЭЖХ; соединения **45** и **46** разделить не удалось, однако была получена их смесь, обогащенная изомером **45** (**45** : **46** = 3 : 1).

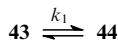


Индивидуальный комплекс **43** получен при депротонировании ( $\eta^6$ -аценафтен)трикарбонилхрома (**47**) и последующем взаимодействии образовавшегося аниона **48** с MeI.



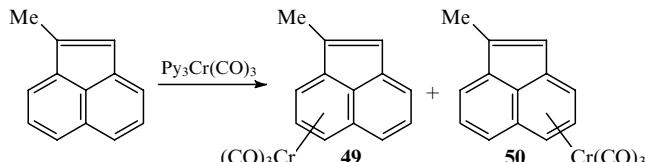
Электроноакцепторная хромтрикарбонильная группа значительно повышает кислотность протонов, связанных с  $sp^3$ -гибридизованными атомами углерода, и депротонирование протекает региоселективно, только по той группе  $\text{CH}_2$ , которая ближе к замещенному кольцу. Взаимодействие аниона **48** с MeI проходит стереоселективно, метильная группа атакует отрицательно заряженный атом углерода со стороны, противоположной объемной хромтрикарбонильной группе. Невысокий выход (23%) целевого продукта **43** указывает на то, что анион **48** довольно неустойчив и разлагается с образованием, вероятно, соответствующего карбаниона. Это согласуется с тем фактом, что из реакционной смеси в значительном количестве был выделен 1-метил-аценафтен. Ранее стерео- и региоселективность подобных реакций была доказана для производных флуорена<sup>78</sup> и индена<sup>79</sup> с использованием ЯМР  $^1\text{H}$  (ASIS-эффект), а также PCA. В случае комплекса **43** облучение метильного мультиплета в эксперименте по измерению ядерного эффекта Оверхаузера (ЯЭО) приводит к росту интенсивности соответствующего дублета протонов координированного ядра, что доказывает расположение метильной группы вблизи последнего. Кроме того, среди сигналов протонов метильных групп комплексов **43–46** сигнал протонов метильной группы комплекса **43** находится в наиболее сильном поле, что на основании ASIS-эффекта<sup>70,79</sup> доказывает его экзо-стабильную.

$\eta^6,\eta^6$ -Межкольцевая гаптотропная перегруппировка

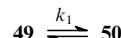


протекает при температуре 90°C в растворе декана с заметной скоростью ( $k_1 = 1.00 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ,  $K_{\text{равн}} = 1.13$ ,  $\Delta G^\#(363) = 29.7 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) с сохранением экзо-конфигурации метильной группы. Перегруппировка комплексов **45** и **46** в тех же условиях протекает с сохранением эндо-конфигурации метильной группы. Процесс изомеризации контролировали с помощью ВЭЖХ. При добавлении к декану 10% ТГФ образуется смесь всех четырех возможных пространственных изомеров, независимо от того, какой из изомеров был взят как исходное соединение. Это однозначно указывает на то, что в несolvатирующем растворителе перегруппировка идет по внутримолекулярному механизму, а в присутствии сольватирующего растворителя — по межмолекулярному.<sup>105</sup> Полученные результаты согласуются с данными исследований по сохранению в ходе  $\eta^6,\eta^6$ -МГП оптической активности энантиомерно чистыми хромтрикарбонильными комплексами производных нафтилина, которые были выполнены позднее.<sup>98</sup>

Исследована<sup>106</sup>  $\eta^6,\eta^6$ -МГП в изомерных хромтрикарбонильных комплексах метилаценафтилена **49** и **50**. Смесь этих комплексов с общим выходом 78% была получена по реакции Офеле (соотношение **49**:**50** = 45:55), соединения **49** и **50** выделены в чистом виде с использованием ВЭЖХ.



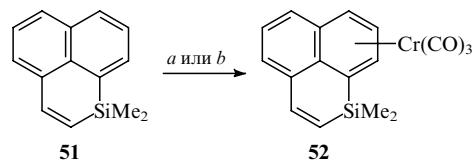
Необходимость изучать МГП метилированных производных хромтрикарбонильных комплексов аценафтилена объясняется тем обстоятельством, что ввести с помощью металлизации заместитель-метку непосредственно в шестичленный цикл ( $\eta^6$ -аценафтилен)трикарбонилхрома (**5**)<sup>107</sup> (как это было сделано для трикарбонил( $\eta^6$ -нафтилин)-хрома) не удалось. Процесс изомеризации



в растворе декана при 90°C контролировали с помощью ВЭЖХ и ЯМР. Перегруппировка протекает несколько быстрее ( $k_1 = 2.29 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ,  $K_{\text{равн}} = 1.18$ ,  $\Delta G^\#(363) = 29.1 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ), чем в случае аналогичных аценафтеновых или нафтиловых комплексов. Это согласуется с результатами теоретического анализа.<sup>47</sup> Авторы рассчитали поверхности потенциальной энергии с помощью PMX и показали, что наличие экзоциклической двойной связи в поляротипическом лиганде должно приводить к уменьшению активационного барьера МГП.

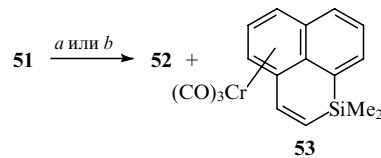
1,1-Диметил-1-силафенален (**51**) также содержит экзоциклическую двойную связь и два различающихся ароматических фрагмента для координации с переходным металлом. Поэтому для соответствующих изомерных хромтрикарбонильных комплексов также можно было ожидать легкого протекания  $\eta^6,\eta^6$ -МГП.

Исследован<sup>108</sup> состав продуктов реакции 1,1-диметил-1-силафеналена (**51**) с карбонилами хрома в различных условиях и обнаружено, что при взаимодействии соединения **51** с  $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  в кипящем диоксане или с  $(\text{MeCN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  в кипящем ТГФ образуется только один комплекс **52**. По данным ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  хромтрикарбонильная группа в комплексе **52** координирована по кремнийзамещенному кольцу.



a)  $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ , диоксан, 100°C, 42%;  
b)  $(\text{MeCN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ , ТГФ, 64°C, 6%.

Образование обоих возможных изомеров **52** и **53** происходит лишь при снижении температуры синтеза. Взаимодействие соединения **51** с  $(\text{MeCN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  при 34°C приводит к смеси комплексов **52** и **53** с суммарным выходом  $\leq 1\%$ , проведение реакции при 0°C с использованием  $\text{Py}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  дает смесь изомеров с выходом 54%, с преобладанием в ней комплекса **53**.



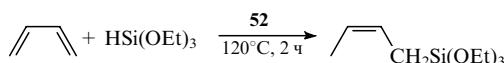
a)  $(\text{MeCN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ , 34°C, 1% (**52**:**53** = 3:2);  
b)  $(\text{Py})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ , 0°C, 1 ч, 54% (**52**:**53** = 2:3).

Это еще один пример влияния термодинамических и кинетических факторов на образование хромтрикарбонильных комплексов с полиядерными ароматическими лигандами.

Комpleксы **52** и **53** были идентифицированы методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , а также масс-спектрометрии. Комплекс **53** (в отличие от комплекса **52**) неустойчив в условиях ТСХ и поэтому не был выделен индивидуально. Он разлагается при хранении смеси комплексов даже в твердом виде.

При нагревании смеси комплексов **52** и **53** в системе  $C_6F_6-C_6D_{12}$  или в гептане до  $90^{\circ}C$  в течение 5 ч соединение **53** полностью перегруппировывается в термодинамически более устойчивый комплекс **52**. Отсутствие в реакционной смеси следов свободного лиганда, а также сам факт протекания перегруппировки в неполярных средах свидетельствуют о внутримолекулярном механизме МГП. Ни в одном из экспериментов не наблюдалось обратной перегруппировки **52** → **53**.

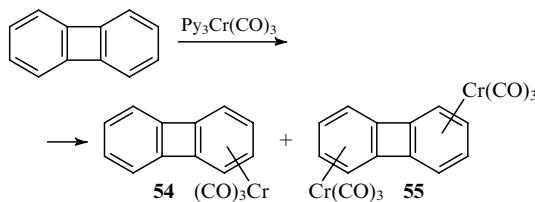
Перегруппировка силафеналеновых комплексов протекает в более мягких условиях, чем перегруппировка силааценафтеновых комплексов. Это свидетельствует об уменьшении энергии активации процесса, хотя в данном случае константу скорости специально не оценивали. Следует отметить, что в случае комплексов силафеналена **52** и **53** и силааценафтина **41** и **42** термодинамически более устойчивым является тот изомер, в котором хромтрикарбонильная группа координирована по кремнийзамещенному кольцу. Комплекс **52** является катализатором реакции гидросилилирования бутадиена: каталитическое действие достигается при добавлении 0.2% соединения **52** к эквимольной смеси диена и силана.<sup>109</sup> Отличительная особенность реакции — ее регио- и стереоспецифичность. Единственный продукт гидросилилирования — (*Z*)-1-триэтооксилилбут-2-ен — образуется с выходом более 90%. Его строение установлено на основании спектров ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$ .<sup>109</sup>



Каталитическую активность хромтрикарбонильных комплексов поликлинических аренов (нафталина, фенантрена, антрацена) в реакциях гидрирования сопряженных диенов и ацетиленов, изомеризации диенов, присоединения  $CCl_4$  к алкинам по Харашу и т.д. связывают со способностью хромтрикарбонильной группы,  $\eta^6$ -связанной с ареновым кольцом, менять тип связывания с образованием  $\eta^4$ -интермедиата.<sup>110</sup>

### 3. $\eta^6,\eta^6$ -Перегруппировки в хромтрикарбонильных комплексах бифенилена

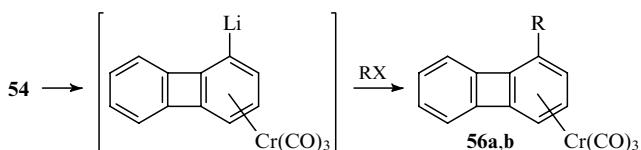
Хромтрикарбонильные комплексы бифенилена — весьма интересные объекты для изучения  $\eta^6,\eta^6$ -МГП.  $\eta^6$ -Моноядерный (**54**) и  $\eta^6$ -биядерный (**55**) хромтрикарбонильные комплексы бифенилена синтезированы по реакции Офеле (суммарный выход 66%, **54**:**55** = 15.5:1).<sup>106</sup> Индивидуальные комплексы выделены из смеси с помощью ТСХ.



Ранее авторы работ<sup>111,112</sup> получили комплексы **54** и **55** в близком соотношении взаимодействием бифенилена с  $(NH_3)_3Cr(CO)_3$  в кипящем диоксане. Предполагают, что биядерный комплекс **55**, как и сходный по структуре биядерный комплекс флуорена,<sup>78</sup> имеет *транс*-расположение группы  $Cr(CO)_3$ , поскольку такое строение установлено по данным РСА для бифенилевого биядерного комплекса молибдена  $\eta^6,\eta^6-C_{12}H_8[Mo(CO)_3]_2$ .<sup>113</sup>

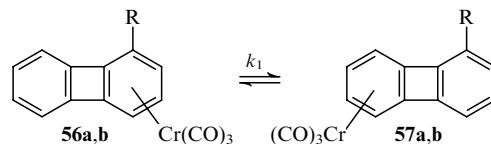
Для направленного введения заместителей в координированное ядро был использован тот же прием, что и в случае трикарбонил( $\eta^6$ -нафталин)хрома. Реакция металлизации комплекса **54** бутиллитием в ТГФ протекает регио- и стереоспецифично, и образуются комплексы **56a,b**, в которых заме-

ститель-метка содержится исключительно в положении 1 координированного ядра.



$R = D$  (a),  $Me$  (b).

$\eta^6,\eta^6$ -Межкольцевые гаптотропные перегруппировки в хромтрикарбонильных комплексах 1-замещенных бифенилов **56a,b**, в которых лиганд, согласно данным РСА, — плоский, — протекают медленнее, чем в соответствующих комплексах монозамещенных нафталинов. Так, при нагревании комплексов **56a,b** в декане изомеры **57a,b** зафиксированы начиная лишь со  $100^{\circ}C$ , а с заметной скоростью МГП протекает при  $120^{\circ}C$ . В ходе перегруппировки хромтрикарбонильная группа перемещается между неэквивалентными шестичленными кольцами.

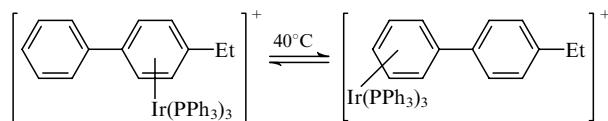


$R = D$  (a),  $Me$  (b).

Равновесие для дейтериевых комплексов **56a** и **57a** в декане, согласно данным ЯМР  $^2D$  устанавливается при  $120^{\circ}C$  в течение 6 ч ( $k_1 = 4.79 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ,  $K_{\text{равн}} = 1.00$ ,  $\Delta G^\ddagger(393) = -31.00 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ), для метильных комплексов **56b** и **57b**  $\eta^6,\eta^6$ -МГП протекает несколько медленнее ( $k_1 = 3.41 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ,  $K_{\text{равн}} = 1.10$ ,  $\Delta G^\ddagger(393) = 31.25 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ).

### 4. Синтез хромтрикарбонильных комплексов замещенных бифенилов и исследование механизма и кинетики перегруппировок в этих комплексах

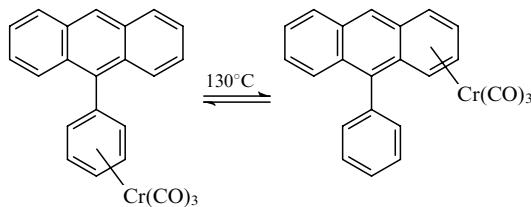
До середины 1980-х годов в литературе практически отсутствовали сведения о МГП в комплексах, в которых би- или поликлинический лиганд представляет собой открытую систему. Простейшей модельной системой являются комплексы бифенила.<sup>114–116</sup> В настоящее время получены также ее более сложные аналоги — хромтрикарбонильные комплексы 1,3,5-трифенилбензола,<sup>117</sup> трифенилена,<sup>118</sup> 9-фенилантрацена,<sup>119</sup> 9,10-дигидрофенантрена,<sup>120</sup> силаоксафенантрена,<sup>121</sup> 9,9-диметил-9-силафлуорена,<sup>122</sup> флуорена,<sup>74</sup> карбазола<sup>74</sup> и флуорантина.<sup>91,123</sup> Методы введения заместителя-метки в хромтрикарбонильные комплексы производных бифенила мало разработаны. (Описан<sup>124</sup> только один способ введения метки в ( $\eta^6$ -бифенил)трикарбонилхром — взаимодействием его станинилированного производного с бутиллитием.) Кроме того, до 1985 г. было известно лишь два примера перегруппировок в комплексах бифенила и его производных с переходными металлами. В работе<sup>125</sup> со ссылкой на диссертацию<sup>126</sup> описана МГП в этилбифенильном комплексе иридия.



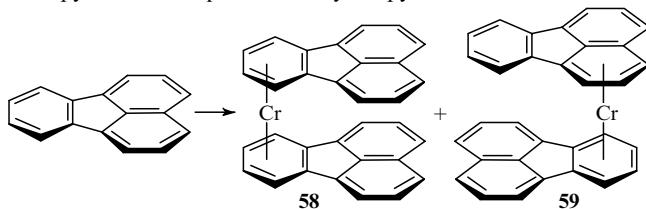
Реакция протекает в мягких условиях ( $40^{\circ}C$ ), равновесное соотношение изомеров равно 1 : 1.

Изомеризация хромтрикарбонильных комплексов 9-фенилантрацена<sup>119</sup> протекает в более жестких условиях (дигидриловый эфир,  $130^{\circ}C$ ). Хромтрикарбонильная группа последовательно мигрирует сначала по системе бифенила, а

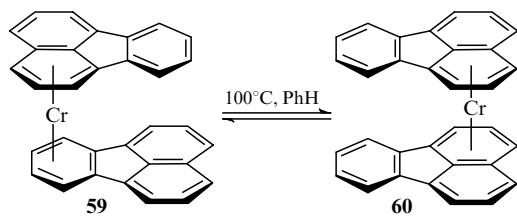
затем — по конденсированной системе в периферийные кольца.<sup>119</sup> Не совсем понятно, по какому механизму протекает эта перегруппировка. И хотя авторы предполагают, что он является межмолекулярным, без специальных исследований это утверждение представляется спорным.



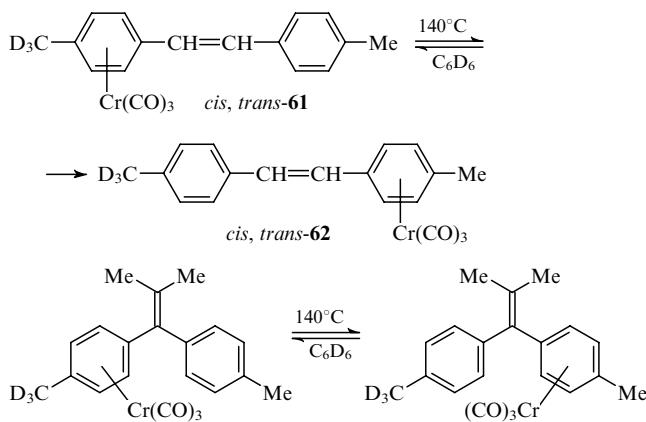
Недавно был описан первый пример  $\eta^6,\eta^6$ -МГП в сэндвичевых комплексах хрома.<sup>127</sup> Показано, что в условиях парофазного синтеза ( $350^\circ\text{C}$ ) из флуорантена и паров металла образуется основной продукт **58**, в котором атом хрома локализован в бензольных кольцах и, кроме того, — изомерный комплекс **59**, в котором один из лигандов координируется по «нафталиновому» ядру.



Длительное нагревание изомера **59** в дейтериобензоле при  $100^\circ\text{C}$  в течение нескольких дней приводит к обратимой перегруппировке в комплекс **60**, в котором оба лиганды координированы по «нафталиновому» ядру, т.е. протекает  $\eta^6,\eta^6$ -МГП бифенильного типа.



Обнаружена миграция группы  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  в родственных бифенилу открытых системах, а именно, в хромтрикарбонильных комплексах дифенилалканов  $[(\eta^6\text{-Ph})\text{Cr}(\text{CO})_3](\text{CH}_2)_n\text{Ph}$  ( $n = 1 - 4$ ), несимметрично замещенных *цикло*- и *транс*-стильбенов, а также 1,1-диарилэтиленов.<sup>128,129</sup> В комплексах замещенных стилюбенов (**61** и **62**) и диарилэтиленов группа  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  при  $140^\circ\text{C}$  мигрирует между кольцами, содержащими метильную и  $\text{CD}_3$ -группы.

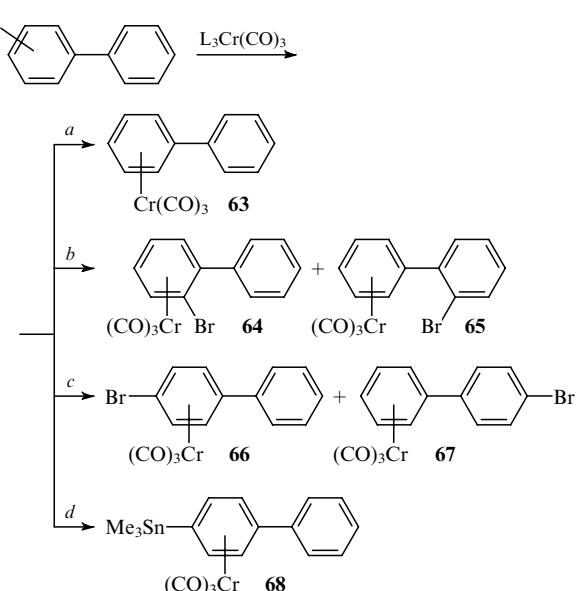


Перегруппировка по внутримолекулярному механизму проходит заметно быстрее, чем по диссоциативному, о чем свидетельствует незначительное количество продуктов замещения лиганда в этих комплексах на «лиганд-перехватчик».

Для *цикло*- и *транс*-изомеров стилюбеновых комплексов были определены константы скорости МГП при  $140^\circ\text{C}$ . Для перехода **61** → **62** по внутримолекулярному механизму они равны  $4.20 \cdot 10^{-5}$  и  $6.95 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  соответственно для *транс*- и *цикло*-изомеров. Константы скорости обмена по диссоциативному механизму существенно меньше —  $0.18 \cdot 10^{-5}$  и  $0.066 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  соответственно.

### а. Синтез хромтрикарбонильных комплексов замещенных бифенилов

Только после 1985 г. был достигнут прогресс в синтезе меченых по одному из колец хромтрикарбонильных комплексов производных бифенила. Для этого использовали незначительно модифицированные известные методики, разработанные в основном для синтеза хромтрикарбонильных комплексов моноциклических аренов. Взаимодействие лигандов (бифенил, 2- и 4-бром-, 4-триметилстанилбифенилы) с карбонилами хрома  $\text{L}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  ( $\text{L} = \text{CO},^{130} \text{NH}_3,^{87} \text{Py};^{88} \text{L}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_8$  (см.<sup>46</sup>)) с умеренными выходами (30–40%) приводит к комплексам **63**–**68**.<sup>131</sup>



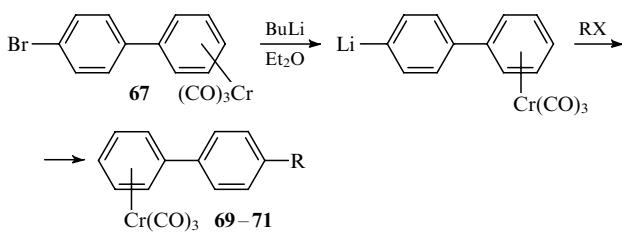
*a)*  $\text{L} = \text{CO}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{Bu}_2\text{O} : \text{THF} = 1 : 6$ ,  $140^\circ\text{C}$ , 4 ч; *b*)  $\text{L} = \text{CO}$ ,  $\text{R} = 2\text{-Br}$ ,  $\text{Bu}_2\text{O} : \text{THF} = 1 : 5$ ,  $140^\circ\text{C}$ , 5 ч; *c*)  $\text{L} = \text{CO}$ ,  $\text{R} = 4\text{-Br}$ ,  $\text{Bu}_2\text{O} : \text{THF} = 1 : 7$ ,  $140^\circ\text{C}$ , 7 ч; *d*)  $\text{L} = \text{NH}_3$ ,  $\text{R} = 4\text{-SnMe}_3$ , диоксан,  $100^\circ\text{C}$ , 2 ч.

В зависимости от природы заместителя в лиганде, его положения и типа используемого в реакции карбонила хрома образуются либо оба возможных изомера, либо только один. Так, взаимодействие 4-триметилстанилбифенила с  $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  приводит исключительно к комплексу **68**. За счет сильных электронодонорных свойств триметилстанильной группы происходит увеличение электронной плотности в замещенном ядре, и группа  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  координирует именно это ядро. Аналогичным образом при взаимодействии 2- или 4-бромбифенилов с  $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  в условиях реакции Рауша (диоксан,  $100^\circ\text{C}$ , 2 ч) образуются только комплексы **65** или **67**, содержащие группу  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  в незамещенном ядре вследствие акцепторных свойств брома (кинетический контроль). Многочасовое нагревание бромопроизводных **65** или **67** с  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  в смеси дубутолового эфира и ТГФ при  $140^\circ\text{C}$  (термодинамический контроль) дает смесь изомеров **64** и **65** или **66** и **67**, правда, с преобладанием комплекса, содержащего бром в некоординированном ядре.

И хотя изомеры удается достаточно легко разделить с помощью ТСХ, этот метод не может считаться препаративным для синтеза комплексов, содержащих галоген в координированном ядре.

Анализ полученных данных позволяет утверждать, что исходя из бром- и триметилстанильных производных бифенила в условиях реакции Рауша можно селективно получать соответствующие индивидуальные комплексы, содержащие заместитель в координированном или в некоординированном кольцах. Далее, бром или группу  $\text{SnMe}_3$  могут быть сначала замещены на литий взаимодействием с  $\text{BuLi}$ , а затем — на заместитель R при взаимодействии литиевых производных с электрофильными реагентами RX.

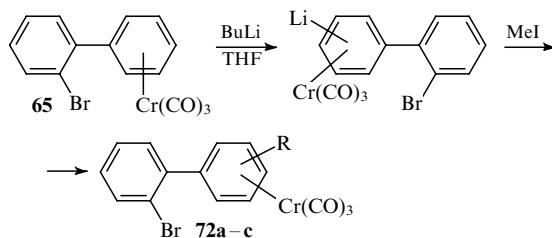
Селективный синтез хромтрикарбонильных комплексов замещенных бифенилов с использованием реакции обмена брома на литий в целом аналогичен методу, который применяли для синтеза производных нафтилина. Реакция комплекса 67, содержащего хромтрикарбонильную группу в незамещенном кольце, с  $\text{BuLi}$  в абсолютном эфире при  $-78^\circ\text{C}$  приводит к обмену Br на Li. Литиевое производное устойчиво при низких температурах и при  $0^\circ\text{C}$  достаточно гладко взаимодействует с электрофилами ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ ,  $\text{MeI}$  и др.), давая селективно меченные комплексы 69–71, которые содержат метку в положении 4 некоординированного ядра.<sup>131</sup>



$\text{RX} = \text{D}_2\text{O}, \text{Me}_3\text{SnCl}, \text{MeI}; \text{R} = \text{D (69), Me (70), Me}_3\text{Sn (71)}$ .

Попытки тем же способом получить соответствующие комплексы, меченные в положение 2 некоординированного ядра, исходя из соединения 65, не увенчались успехом даже при повышении температуры до комнатной. Это, по-видимому, обусловлено пространственными препятствиями, затрудняющими обмен Br на Li.

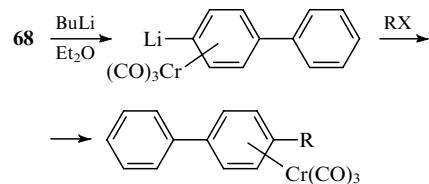
Следует отметить, что для проведения этой реакции, как и в случае комплексов нафтилина, в качестве растворителя необходимо использовать эфир, так как в ТГФ прямое металлирование координированного ядра протекает быстрее, чем обмен Br на Li. Так, взаимодействие производного 65 с  $\text{BuLi}$  в ТГФ и последующее гашение реакционной смеси метилиодидом приводят к комплексам 72a–c (72a : 72b : 72c = 13 : 57 : 30). Пониженное содержание комплекса 72a в смеси можно объяснить возникновением стерических затруднений либо на стадии металлирования, либо, что менее вероятно, на стадии взаимодействия литиевых производных с MeI.



$\text{R} = 2\text{-Me (a), 3-Me (b), 4-Me (c)}$ .

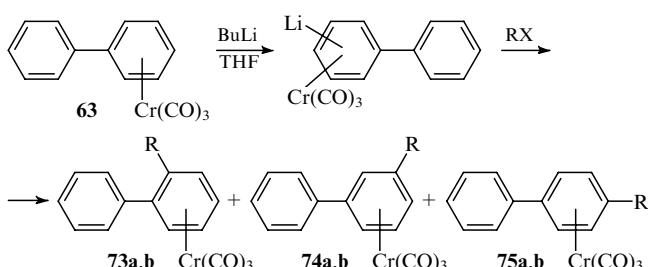
Реакцию обмена группы  $\text{Me}_3\text{Sn}$  на литий в бифенильных комплексах 68 не проводили. Однако по аналогии с соответствующими комплексами нафтилина этим способом,

вероятно, могут быть получены комплексы, селективно замещенные по координированному ядру.



$\text{RX} = \text{D}_2\text{O}, \text{MeI}, \text{Me}_3\text{SiCl}$  и т.д.

Описан синтез хромтрикарбонильных комплексов замещенных бифенилов прямым металлированием ( $\eta^6$ -бифенил)-трикарбонилхрома. Так, при взаимодействии комплекса 63 с  $\text{BuLi}$  в ТГФ происходит металлирование координированного ядра. Далее реакция образующихся литиевых производных с электрофилом RX при  $-78^\circ\text{C}$  приводит к смеси всех трех возможных изомеров.<sup>131</sup>

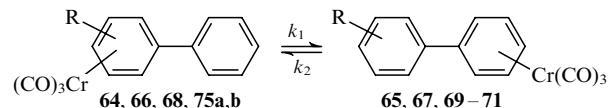


$\text{R} = \text{D (a), Me (b)}$ .

Например, при взаимодействии литиевых производных при  $-78^\circ\text{C}$  с  $\text{D}_2\text{O}$  или  $\text{MeI}$  по данным ЯМР  $^{2}\text{D}$  получены смеси дейтерированных комплексов 73a–75a (общий выход 84%, 73a : 74a : 75a = 10 : 65 : 25) или метилпроизводных 73b–75b (общий выход 17.5%, 73b : 74b : 75b = 12 : 58 : 30). Соотношения изомеров дейтеро- и метилпроизводных достаточно близки, что не позволяет корректно обсуждать влияние на их образование кинетического и термодинамического контроля. При выдерживании реакционной смеси в течение 1 ч при  $0^\circ\text{C}$  и последующем ее гашении  $\text{MeI}$  образуется только изомер 73b. Очевидно, что 2-литиевое производное является термодинамически наиболее устойчивым и преимущественно образуется за счет обмена H на Li. В целом в препаративном отношении метод синтеза на основе металлирования координированного кольца в комплексе 63 уступает описанным выше методам (см. раздел III.1.6). Тем не менее использование всех разработанных методов синтеза позволяет получать разнообразные хромтрикарбонильные комплексы замещенных бифенилов. Следует отметить, что в общем случае эти подходы применимы к любым полиарomaticким аренам.

## 6. Исследование перегруппировок в хромтрикарбонильных комплексах замещенных бифенилов

Для всех синтезированных хромтрикарбонильных комплексов замещенных бифенилов была изучена возможность протекания МГП при их нагревании в интервале температур 140–174°C в течение 4–20 ч в абсолютном обескислороженном декане.<sup>131</sup>



$\text{R} = 4\text{-SnMe}_3$  (68, 71), 2-Br (64, 65), 4-Br (66, 67), 4-D (69, 75a), 4-Me (70, 75b).

Процесс перегруппировки контролировали, отбирая через каждый 30 мин пробы и регистрируя спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (в случае дейтеропроизводных использовали ЯМР  $^{2\text{D}}$ ), чтобы определить соотношение изомеров. Нагревание прекращали, если по данным ЯМР соотношение изомеров становилось изменяться. Такой подход позволял в ряде случаев оценить константы скорости и равновесия МГП. Строение комплексов было доказано с использованием спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

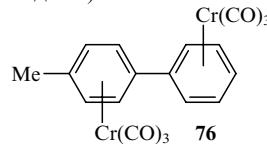
Для бифенильных комплексов **64**, **66** и **68** МГП являются необратимыми. При нагревании станинированного производного **71** в кипящем декане ( $174^\circ\text{C}$ , 5.5 ч) фрагмент  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  нацело перемещается из незамещенного кольца в замещенное с образованием комплекса **68** ( $k_2 = 6.42 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ,  $\Delta G^\ddagger(447) = 35.10 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ), тогда как соответствующий изомерный комплекс **68** в этих условиях не перегруппированывается, т.е. реакция в действительности является необратимой. Хромтрикарбонильная группа в 2- и 4-бромбифенильных производных **64** и **66** при  $174^\circ\text{C}$  в течение 13 и 6 ч соответственно необратимо перемещается из замещенного кольца в незамещенное (для комплексов **64** и **66**  $k_1 = 2.23$  и  $5.13 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ,  $\Delta G^\ddagger(447) = 36.04$  и  $35.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) соответственно. Обратная миграции хромтрикарбонильной группы не наблюдалась, что доказывает необратимость МГП. Анализ кинетических данных показал, что для 2-бромпроизводного **64** перегруппировка протекает значительно медленнее, чем для 4-бромпроизводного **66**. Это, вероятно, обусловлено стерическими взаимодействиями в комплексе **64** объемного атома брома с *ортопротоном* соседнего ядра, а также с металлоорганической группой, которые приводят к возникновению скручивания (двугранного угла) и к нарушению сопряжения фенильных колец (см., например,<sup>132, 133</sup>). Авторы работы<sup>134</sup> также показали наличие угла скручивания и значительное отклонение от копланарности пятичленного и шестичленного колец в хромтрикарбонильных комплексах **29** и **30**. Для термодинамически более устойчивой и, соответственно, более заселенной конформации *ортопроизводных* ( $\eta^6$ -бифенил)трикарбонилхрома наблюдается большее отклонение шестичленных колец от копланарности по сравнению с соответствующими *пара*-производными. Этот эффект проявляется в значительном уменьшении величин ЯЭО между протонами координированного и некоординированного колец вследствие увеличения среднего расстояния между их *ортопротонами*. Возникновение двугранного угла между бензольными кольцами согласуется с данными, полученными методом DFT для трикарбонил( $\eta^6$ -2-хлорбифенил)хрома с группой  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  в незамещенном кольце, который был выбран вместо 2-бромпроизводного для упрощения расчета. Двугранный угол в этом случае составляет  $58.14^\circ$ , атом галогена направлен в сторону, противоположную атому хрома.<sup>135</sup>

Данные квантово-химических расчетов с использованием программы PM3 (HyperChem) для некоординированных бифенила и 2-бромбифенила также подтверждают приведенные выше экспериментальные и теоретические данные. Согласно этим расчетам, молекула бифенила является практически плоской (двугранный угол  $0.2^\circ$ ), тогда как в 2-бромбифениле копланарность фенильных колец в значительной степени нарушена (двугранный угол  $52.9^\circ$ ).

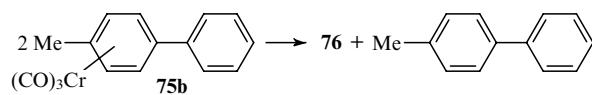
Следует отметить также, что в хромтрикарбонильном комплексе незамещенного бифенила (расчет по методу DFT) двугранный угол равен  $21.38^\circ$ , т.е. координация с переходным металлом увеличивает стерические затруднения.<sup>135</sup>

В отличие от триметилстанильных и бромпроизводных хромтрикарбонильных комплексов бифенила МГП в 4-дейтеро- и 4-метилпроизводных являются обратимыми. Нагревание комплексов **75a,b** в декане при  $174^\circ\text{C}$  в течение 5 и 8 ч соответственно приводит к обратимой перегруппировке в

изомерные комплексы **69** и **70** ( $K_{\text{равн}} = [75\text{a}]/[69] = 1.0$ ;  $K_{\text{равн}} = [75\text{b}]/[70] = 1.4$ ). Из образовавшейся в результате МГП смеси 4-метилбифенильных комплексов **70** и **75b** с помощью TCX удалось выделить биядерный комплекс **76** (выход 5%).



Структура соединения **76** установлена с помощью массспектрометрии и ЯМР  $^1\text{H}$ . Его образование свидетельствует, что в столь жестких термических условиях даже в инертном несolvатирующем декане все же имеет место незначительная диссоциация комплексов с выходом хромтрикарбонильной группы в раствор. Альтернативным объяснением является протекание бимолекулярной реакции, когда из двух молекул комплекса **75b** образуется молекула биядерного комплекса **76** и лиганд.



Таким образом, МГП в хромтрикарбонильных комплексах производных бифенилов протекают по внутримолекулярному механизму, однако вследствие высоких температур проведения реакции в незначительной степени присутствует и межмолекулярный механизм. Этот вывод согласуется с кинетическими доказательствами Трэйлора и соавт.<sup>128, 129</sup> о преимущественно внутримолекулярном протекании металлотропных перегруппировок в хромтрикарбонильных комплексах дифенилалканов.

Аналогичные результаты были получены и при нагревании смеси дейтерийзамещенных по координированному ядру бифенильных комплексов **73a–75a** в декане при  $174^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. В этих условиях протекает обратимая МГП с перемещением хромтрикарбонильной группы из кольца, меченного дейтерием, в кольцо, не содержащее дейтерий. Отношение изомеров с дейтерием в координированном и некоординированном ядрах близко к единице для всех трех пар 2-, 3- и 4-дейтерийзамещенных комплексов (по данным ЯМР  $^{2\text{D}}$ , растворитель — ацетон).

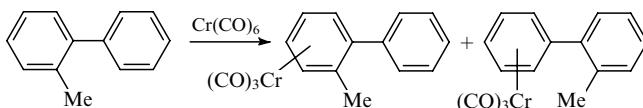
При нагревании смеси 2-, 3- и 4-метилзамещенных по координированному ядру комплексов (**73b–75b**) в тех же условиях перегруппированятся только изомеры **74b** и **75b** с образованием комплексов, замещенных по некоординированному ядру (для изомеров **74b** и **75b**  $K_{\text{равн}} = 1.6$  и  $1.4$  соответственно).

Отсутствие МГП в 2-метилзамещенном комплексе **73b**, как и в случае соответствующего бромпроизводного, можно объяснить значительным отклонением фенильных колец от копланарности для наиболее заселенного ротамера. Это согласуется с уменьшением величин ЯЭО между *ортопротонами* координированного и некоординированного ядер в комплексе **73b** ( $3\text{--}4\%$ ) по сравнению с соответствующими значениями, полученными для комплексов **74b** и **75b** ( $7\text{--}9\%$ ).

Для 2-метилбифенильного комплекса с группой  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  в незамещенном кольце был проведен расчет по методу DFT и показано, что двугранный угол равен  $62.01^\circ$  (см.<sup>135</sup>).

Интересно отметить, что смесь 2-метилзамещенных комплексов с группой  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  в координированном и некоординированном кольцах все же была получена из 2-метилбифенила и  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  при кипячении в системе дигидрофuran — ТГФ. Изомерные 2-метилзамещенные хромтрикарбонильные комплексы были разделены с использованием TCX. Соотношение изомеров (1.3:1) оказалось близким к соотношениям изомеров, полученным при про-

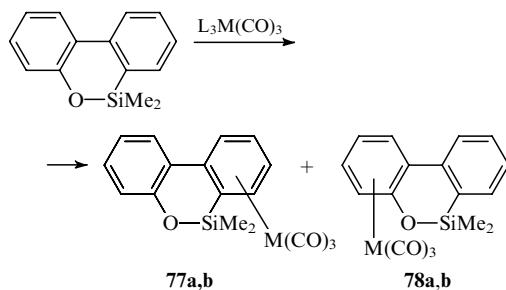
текании МГП в хромтрикарбонильных комплексах 3- и 4-метилзамещенных бифенилов.



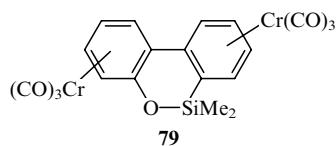
Отсутствие МГП в 2-метилзамещенных хромтрикарбонильных комплексах бифенила и то, что их смесь может быть легко получена при взаимодействии лиганда с гексакарбонилом хрома, служит еще одним свидетельством в пользу внутримолекулярного характера МГП. Таким образом, необходимым условием протекания МГП в комплексах замещенных бифенилов и родственных лигандов является не слишком большое отклонение колец от копланарности (величина двугранного угла не должна быть более  $22^\circ$ , как в случае комплекса бифенила), что по стерическим причинам невозможно при наличии заместителей в положении 2.

### 5. $\eta^6,\eta^6$ -Перегруппировки в хромтрикарбонильных комплексах родственных бифенилу лигандов

Интересной системой, родственной бифенилу и содержащей различные по электронным свойствам заместители в обоих кольцах, является 10,10-диметил-10-сила-9-окса-9,10-дигидрофенантрен. Для него взаимодействием с различными комплексными карбонилами хрома и вольфрама были получены хром- и вольфрамтрикарбонильные комплексы.<sup>121,136</sup> В случае  $M = Cr$  в небольшом количестве образуется бисхромтрикарбонильный комплекс  $\mu\text{-}\eta^6:\eta^6\text{-C}_12H_8OSiMe_2[Cr(CO)_3]_2$  (**79**).



$M = Cr$  (a),  $W$  (b).

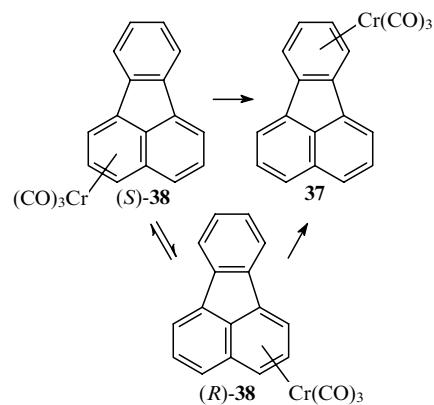


Шестичленные кольца в хромтрикарбонильных комплексах **77a** и **78a** не являются копланарными, и двугранные углы между ними по данным РСА составляют  $20.4$  и  $15.5^\circ$  соответственно.<sup>137</sup>

При нагревании комплекса **77a** в абсолютном обезгаженном декане при  $130^\circ C$  протекает МГП и образуется изомер **78a**. Равновесие достигается в течение 6 ч, равновесное соотношение **77a**:**78a** =  $12:1$  по данным ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  (то же соотношение изомеров было получено при нагревании комплекса **78a**). В спектрах ЯМР  $^1H$  равновесных смесей и в том и в другом случае наблюдали малоинтенсивные сигналы от лиганда и биядерного комплекса **79**. Однако их суммарное количество не превышало 5% даже при нагревании реакционной смеси в течение 20 ч при  $174^\circ C$ . Образование биядерного комплекса и лиганда происходит вследствие термодеструкции либо из-за протекания бимолекулярных реакций в комплексах **77a** и **78a**. Аналогичным образом, однако в намного более мягких условиях протекают МГП в вольфрамтрикарбонильном комплексе **77b**. При его нагревании в декане при

$100^\circ C$  в течение 6 ч наблюдается появление дополнительных сигналов в спектре ЯМР  $^1H$ , которые были приписаны изомеру **78b** ( $77b:78b = 15:1$ ). Комплекс **78b** не удалось выделить из реакционной смеси с помощью ТСХ, и его спектр ЯМР  $^1H$  в чистом виде измерен не был.<sup>136</sup>

Флуорантен представляет собой весьма интересную систему, в которой  $\eta^6,\eta^6$ -МГП могут протекать как по «бифенильному», так и по «нафтилиновому» типам.



При этом комплекс **38** существует в виде двух энантиомеров, которые в процессе перегруппировки по «нафтилиновому» типу переходят друг в друга. По-видимому, в дальнейшем станет возможным получать кинетические параметры подобных вырожденных перегруппировок исходя из скорости рацемизации соответствующих энантиомеров.

При нагревании  $\eta^6$ -флуорантенового комплекса **38**, в котором группа  $Cr(CO)_3$  локализована по нафтилиновому фрагменту, даже при относительно низкой температуре (декан или бензол,  $100^\circ C$ , 10 ч) протекает МГП и образуется комплекс **37**, в котором группа  $Cr(CO)_3$  находится в бензольном кольце.<sup>91,123</sup> Многочасовое ( $> 100$  ч) нагревание комплекса **38** в тех же условиях, напротив, не приводит к изомеру **37**. При протекании МГП не наблюдается значительного разложения комплексов или переноса группы  $Cr(CO)_3$  на бензол, что согласуется с данными работ.<sup>46,90</sup> Авторы показали, что при нагревании в бензоле трикарбонил( $\eta^6$ -нафтилин)хрома «пересадка» хромтрикарбонильной группы на бензол начинает происходить с заметной скоростью ( $k_{\text{зам}} = 1.73 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  (см.<sup>46</sup>)) только при  $140^\circ C$  и происходит нацело в течение 6 ч.

Константа скорости необратимой  $\eta^6,\eta^6$ -МГП **38** → **37** была определена по данным спектров ЯМР  $^1H$  (растворитель —  $C_6F_6$ ). Соответствующие кинетические кривые приведены на рис. 4 и 5. Константа скорости перегруппировки равна  $(5.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ ,  $E_a = 30.13 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Комpleксы **37** и **38** разделены с помощью ТСХ, и их структуры доказаны методами ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$ , а также с помощью РСА.

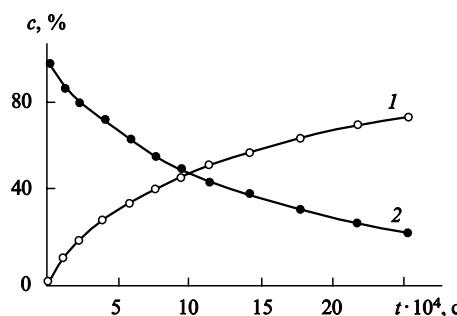
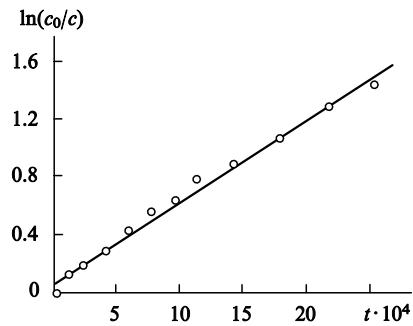


Рис. 4. Кинетические кривые изменения концентраций ( $c$ ) комплексов **37** (1) и **38** (2) в ходе МГП.



**Рис. 5.** Кинетическая зависимость первого порядка, полученная для необратимой МГП **38** → **37** при 90°C.

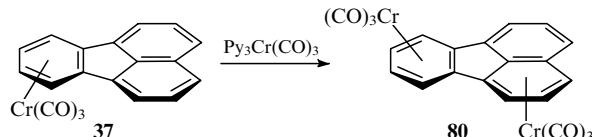
$c_0$  и  $c$  (в %) — концентрация комплекса **38**, начальная и в момент времени  $t$  соответственно.

Таким образом, МГП в плоских комплексах флуорантена протекает в значительно более мягких условиях (80–90°C), чем в соответствующих открытых бифенильных комплексах (даже в случае 4-бром- или 4-метилзамещенных комплексов МГП начинается при температурах выше 130°C). При 100°C замещения флуорантенового лиганда на  $C_6D_6$  в ходе  $\eta^6,\eta^6$ -МГП не наблюдалось, однако такую «пересадку» группы  $Cr(CO)_3$  удалось наблюдать при 130°C. После 10 ч реакции соотношение лигандов:  $C_6D_6Cr(CO)_3$  достигло 1:1, а за 30 ч флуорантен полностью обменялся на  $C_6D_6$  (данные ЯМР  $^1H$ , ЯМР  $^{2}D$  и ТСХ).

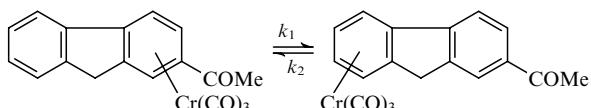
В изомерных комплексах флуорантена удалось впервые наблюдать  $\eta^6,\eta^6$ -МГП в расплаве, т.е. в отсутствие любых сольватирующих взаимодействий с молекулами растворителя, которые могут привести к отрыву хромтрикарбонильной группы от лиганда. Так, комплекс **38** при плавлении в капилляре при 154°C полностью переходит в изомер **37**, что было доказано с помощью ТСХ и ЯМР. Этот факт является еще одним свидетельством, что  $\eta^6,\eta^6$ -МГП в хромтрикарбонильных комплексах полициклических ароматических соединений протекают внутримолекулярно.

Перегруппировки во флуорантеновых комплексах протекают значительно легче, чем в производных бифенила по двум причинам. Во-первых, лиганд в комплексах **37** и **38** — плоский (данные РСА), а во-вторых, различие в термодинамической устойчивости комплексов **37** и **38** существенно выше, чем в случае аналогичных бифенильных пар.

Взаимодействие комплекса **37** с избытком  $Py_3Cr(CO)_3$  в условиях реакции Офеле с выходом 70% приводит к биядерному комплексу флуорантена **80**, имеющего, по-видимому, *транс*-структуру. Следует отметить, что в тех же условиях комплекс **38** с  $Py_3Cr(CO)_3$  не реагирует.



Недавно<sup>138</sup> методом ЯМР  $^1H$  исследована  $\eta^6,\eta^6$ -МГП в хромтрикарбонильных комплексах 2-ацетилфлуорена (дейтеротолуол, 120°C), представляющих собой плоский аналог бифенила.



В этих условиях помимо внутримолекулярной МГП протекает еще и обмен флуоренильных лигандов на дейтеротолуол ( $k_{\text{зам}} = 0.19 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>).  $\eta^6,\eta^6$ -Перегруппировки в этих

**Таблица 8.** Кинетические и термодинамические данные, полученные для  $\eta^6,\eta^6$ -МГП в хромтрикарбонильных комплексах с полиядерными лигандами.

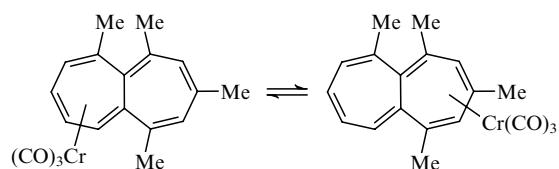
Лиганд	$T^\circ, K$	$K_{\text{равн}}$	$k_1 \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$ (см. <sup>d</sup> )	$\Delta G^\ddagger, \text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	$E_a, ^b \text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$
2-Метилнафталин	358	2.09	3.02	28.5	26.9
Метилаценафтен <sup>c</sup>	363	1.13	1.00	29.7	27.5–26.8
Флуорантен	363	(см. <sup>d</sup> )	0.73	30.0	27.8–28.1
Метилаценафтилен	363	1.18	2.29	29.1	26.9–25.5
1-Дейтеробифенилен	393	1.00	4.79	31.0	28.6–27.8
4-Дейтеробифенил	447	1.00	6.42	35.1	32.4–31.5
4-Бромбифенил	447	(см. <sup>d</sup> )	5.13	35.3	32.6–31.72
2-Бромбифенил	447	(см. <sup>d</sup> )	2.23	36.04	32.5–33.4

<sup>a</sup> Константа скорости  $k_1$  определяет скорость миграции хромтрикарбонильной группы между замещенным и незамещенным кольцами. <sup>b</sup> Рассчитана с учетом усредненной  $\Delta S^\ddagger$ . <sup>c</sup> Данные для экзо-комплексов. <sup>d</sup> Необратимая МГП.

комплексах, как следует из кинетических и термодинамических данных ( $k_1 = 0.18 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>,  $k_2 = 0.024 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>,  $\Delta G^\ddagger = 33.5$  ккал · моль<sup>-1</sup>), протекают значительно быстрее, чем в бифенильных комплексах, поскольку лиганд в них (как и в комплексах **37** и **38**) — плоский.

Таким образом, к настоящему времени подробно исследованы МГП в хромтрикарбонильных комплексах с различными полиядерными ароматическими лигандами. Кинетические и термодинамические параметры этих перегруппировок, зависящие от структуры лиганда и природы заместителей, суммированы в табл. 8. Данные по МГП в комплексах других переходных металлов с полиароматическими лигандами немногочисленны, однако они свидетельствуют о том, что скорости перегруппировок в значительной степени зависят от природы переходного металла, а также от его лигандного окружения.

В заключение отметим, что недавно<sup>139</sup> был описан первый пример  $\eta^6,\eta^6$ -МГП в сопряженных неплоских полициклических в хромтрикарбонильных комплексах замещенных гепталенов, — проходящих в довольно жестких условиях.



## 6. Теоретический подход к изучению межкольцевых гантропинных перегруппировок в комплексах переходных металлов с полиядерными ароматическими лигандами

В ходе развития экспериментальных исследований МГП стало ясно, что дальнейший прогресс в изучении этих процессов будет невозможен без квантово-химических исследований. До сих пор выполнение неэмпирических квантовохимических расчетов достаточно высокого уровня для ЭОС и МОС является непростой задачей. Для органических молекул хорошо зарекомендовал себя ограниченный метод Хартри–Фока–Рутана с использованием малых базисных

наборов, однако для исследования МОС он оказывается неэффективным. Необходим расчет с использованием больших базисов с поляризационными функциями, при этом следует учитывать электронные корреляции и релятивистские поправки. Это привело к тому, что в большинстве теоретических работ для расчета структуры и свойств МОС, как правило, применяют полуэмпирические методы, а полученные данные носят качественный характер. Лишь в самые последние годы благодаря использованию метода DFT в этой области наметились перспективы получения надежных количественных результатов.

Теоретическому изучению механизма и основных закономерностей МГП в различных системах посвящен обзор<sup>140</sup>. Пионерские исследования в этой области принадлежат авторам работы<sup>47</sup>.

## 7. Исследование механизма $\eta^6,\eta^6$ -гаптотропных перегруппировок в нафтилихромтрикарбонилах методом функционала плотности

Недавно было показано, что с помощью метода DFT при относительно скромных затратах вычислительного времени можно получить результаты, по качеству близкие к результатам неэмпирических расчетов высокого уровня.<sup>141</sup> Малая чувствительность кинетических параметров МГП в комплексах нафтилина к влиянию заместителей в лиганде является несколько неожиданной (см. табл. 6), так как в большинстве других изученных металлотропных перегруппировках эффекты заместителей обычно отчетливо выражены. Рациональное объяснение этого результата было получено при детальном изучении механизма перегруппировок методом DFT. Расчеты были выполнены с использованием наиболее экономичной из применяемых в настоящее время программ с расширенными базисами<sup>141</sup> и очень хорошо воспроизводят геометрические параметры трикарбонил( $\eta^6$ -нафтилин)хрома (4), полученные методом PCA,<sup>85</sup> включая такие детали, как различие длин связей Cr—C(1) и Cr—C(2), Cr—C(4a) и Cr—C(8a) (см. примечание к табл. 9).

**Таблица 9.** Сравнение рассчитанных геометрических параметров тестовых молекул с экспериментальными данными.

Связь	Расчетные значения, Å	Экспериментальные значения, Å	Отклонение <sup>a</sup>
Cr(CO) <sub>6</sub> (см. <sup>b</sup> )			
Cr—C	1.908	1.924	−0.016
C—O	1.153	1.165	−0.012
( $\eta^6$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )Cr(CO) <sub>3</sub> (см. <sup>c</sup> )			
Cr—C <sub>CO</sub>	1.846	1.863	−0.017
Cr—C <sub>PhH</sub>	2.222	2.208	0.014
C—C	1.410, 1.426	1.417	0.001
( $\eta^6$ -C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )Cr(CO) <sub>3</sub> (см. <sup>d</sup> )			
Cr—C <sub>CO</sub>	1.847	1.815–1.830	0.025
Cr—C(1)	2.218	2.186, 2.214	0.018
Cr—C(2)	2.214	2.213, 2.214	0.001
Cr—C(4a)	2.336	2.306, 2.337	0.015
C(2)—C(3)	1.426	1.375	0.051
C(3)—C(4)	1.405	1.389, 1.383	0.019
C(4)—C(4a)	1.439	1.447, 1.404	0.014
C(4a)—C(8a)	1.442	1.439	0.003

**Примечание.** Принятая нумерация в комплексе ( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub> приведена на схеме 1.

<sup>a</sup> Разность между экспериментальными и расчетными значениями.

<sup>b</sup> Экспериментальные значения получены методом электронографии.<sup>142</sup>

<sup>c</sup> То же, но по данным работы<sup>143</sup>.

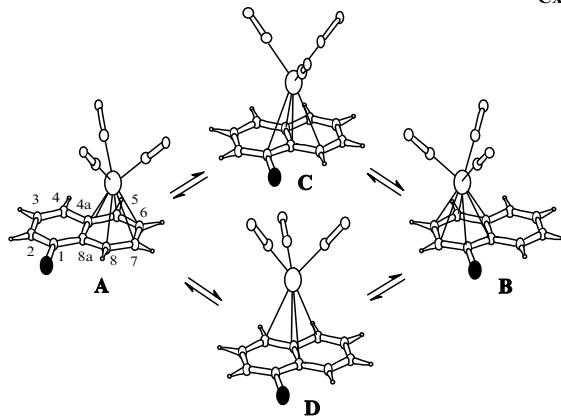
<sup>d</sup> Экспериментальные значения получены методом PCA.<sup>85</sup>

**Таблица 10.** Относительные энергии изомерных комплексов **A**, **B** и переходных состояний **C**, **D** (ккал·моль<sup>−1</sup>).

R	A	B	C	D
H	0	0	30.44	30.44
1-Cl	0	2.78	33.93	30.82
2-Cl	0	2.22	30.23	30.91
1-SiMe <sub>3</sub>	−1.64	0	29.59	30.63
2-SiMe <sub>3</sub>	−4.47	0	26.41	26.62
1-Me	0.52	0	32.18	30.38
2-Me	−0.19	0	28.86	29.92

Результаты расчетов приведены в табл. 9 и 10 и на качественном уровне согласуются с результатами, описанными в работе<sup>47</sup>. В частности, миграция группы Cr(CO)<sub>3</sub> из одного кольца в другое для базовых состояний **A** и **B** по кратчайшему пути через центр связи C(4a)–C(8a) запрещена.

**Схема 1**



Переходное состояние для ( $\eta^6$ -C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub> (3) имеет структуру триметиленметанового комплекса симметрии  $C_{2v}$ , в котором группа Cr(CO)<sub>3</sub> координирована по атомам C(4), C(4a), C(5) и C(8a) и слегка смещена к периферии лиганда. На поверхности потенциальной энергии отсутствует стационарная точка (локальный минимум), соответствующая интермедиату  $\eta^3$ -аллильного типа, постулированному в работе<sup>47</sup>.

Для хромтрикарбонильных комплексов замещенных нафтилинов существует два пути перехода хромтрикарбонильной группы между незамещенным и замещенным кольцами через переходные состояния **C** и **D**. Расчет хорошо воспроизводит относительные устойчивости изомеров **A** и **B**, различающихся положением группы Cr(CO)<sub>3</sub> внесимметрично замещенном нафтилиновом лиганде. Наличие заместителя меняет энергию переходного состояния **C**, в котором он находится в непосредственной близости к мигрирующей группе, а энергия переходного состояния **D** меняется мало ( $\pm 0.5$  ккал·моль<sup>−1</sup>). Таким образом, существование двух путей реакции, один из которых является практически невозможным, в целом и определяют малую чувствительность кинетических параметров перегруппировки к эффектам заместителя в лиганде. С учетом принятых допущений (приближение изолированной молекулы, пренебрежение разностью энергий нулевых колебаний) рассчитанные активационные барьеры находятся в хорошем согласии с величинами  $\Delta G^\neq$ , определенными экспериментально.

## IV. Заключение

В обзоре рассмотрены практически все известные данные по МГП в  $\pi$ -комплексах переходных металлов с конденсированными полиядерными лигандами. Обнаружение металлотропных перегруппировок в новых объектах и выявление

общих закономерностей их протекания весьма актуально, поскольку вслед за открытием новых перегруппировок начали развиваться и новые синтетические методы.

В настоящее время достаточно ясно сформулированы общие представления о МГП; дальнейшие исследования требуют более полного теоретического описания этих процессов, в частности, для целенаправленного построения новых тautомерных систем необходимо иметь представление о структуре переходных состояний при протекании МГП. В этом отношении, по-видимому, ключевое значение будет иметь возможность расчета поверхностей потенциальной энергии перегруппировок с использованием более строгих квантово-механических методов.

## Литература

1. *Advanced Applications of NMR to Organometallic Chemistry. (Physical Organometallic Chemistry). Vol I.* (Eds M.Gielen, R.Willem, B.Wrackmeyer). Wiley, New York, 1996
2. А.Н.Несмиянов, Д.Н.Кравцов. *Докл. АН СССР*, **135**, 331 (1960)
3. N.T.Anh, M.Elian, R.Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 110 (1978)
4. S.F.Waller. *J. Mol. Catal.*, **31**, 123 (1985)
5. N.A.Nesmeyanov. *J. Organomet. Chem.*, **100**, 161 (1975)
6. F.A.Cotton. In *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. (Eds J.L.Jackman, F.A.Cotton). Academic Press, New York, 1975. P. 377
7. C.G.Kreiter. *Adv. Organomet. Chem.*, **26**, 297 (1986)
8. B.E.Mann, B.F.Taylor, N.A.Taylor, R.Wood. *J. Organomet. Chem.*, **162**, 137 (1978)
9. J.A.Gibson, B.E.Mann. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1021 (1979)
10. J.E.Nordlander, J.D.Roberts. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1769 (1959)
11. Б.М.Михайлов, Ю.Н.Бубнов. *Бороганические соединения в органическом синтезе*. Наука, Москва, 1977
12. H.Kwart, J.Slutsky. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2515 (1972)
13. E.A.Halevi. *Orbital Symmetry and Reaction Mechanism*. Springer-Verlag, Berlin, 1992
14. I.F.Lutsenko, Yu.I.Baukov, O.V.Dudykina, E.N.Kramarova. *J. Organomet. Chem.*, **11**, 35 (1968)
15. I.F.Lutsenko, Yu.I.Baukov, I.Yu.Belavin, A.N.Tvorogov. *J. Organomet. Chem.*, **14**, 229 (1968)
16. T.A.Waldbach, P.H.van Rooyen, S.Lotz. *Angew. Chem.*, **105**, 795 (1993)
17. P.Jutzi. *Chem. Rev.*, **86**, 983 (1986)
18. R.B.Larrabee. *J. Organomet. Chem.*, **74**, 313 (1974)
19. A.Bonny, S.R.Stobart. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 786 (1979)
20. J.Sandstroem. *Dynamic NMR Spectroscopy*. Academic Press, New York, 1982
21. J.P.Jesson, E.L.Muetterties. In *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. (Eds J.L.Jackman, F.A.Cotton). Academic Press, New York, 1975. Ch. 8
22. F.A.Cotton. *J. Organomet. Chem.*, **100**, 29 (1975)
23. B.E.Mann. In *Comprehensive Organometallic Chemistry. Vol. 3.* (Eds G.Wilkinson, F.G.A.Stone, E.W.Abel). Pergamon Press, Oxford, 1982. P. 89
24. B.E.Mann. *Chem. Soc. Rev.*, **15**, 167 (1986)
25. G.Deganello. *Transition Metal Complexes of Cyclic Polyolefins*. Academic Press, New York, 1979
26. B.Foxman, D.Marten, A.Rosan, S.Raghu, M.Rosenblum. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2160 (1977)
27. H.W.Whitlock Jr., C.Reich, W.D.Woessner. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2483 (1971)
28. F.A.Cotton, D.L.Hunter. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1413 (1976)
29. M.J.Hails, B.E.Mann, C.M.Spencer. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 693 (1985)
30. A.Carbonaro, A.L.Segre, A.Greco, C.Tosi, G.Dall-Asta. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4453 (1968)
31. K.J.Karel, T.A.Albright, M.Brookhart. *Organometallics*, **1**, 419 (1982)
32. M.Brookhart, M.L.H.Green. *J. Organomet. Chem.*, **250**, 395 (1983)
33. B.F.G.Johnson, J.Lewis, D.J.Yarrow. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2084 (1972)
34. G.A.M.Munro, P.L.Pauson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 134 (1976)
35. R.Benn, R.Mynott, I.Topalovic, F.Scott. *Organometallics*, **8**, 2299 (1989)
36. A.Stanger. *Organometallics*, **10**, 2979 (1991)
37. K.Nakasaji, M.Yamaguchi, I.Murata. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 325 (1986)
38. О.И.Трифонова, Ю.Ф.Опруненко, Ю.А.Устинюк, Н.А.Устинюк. *Металлоорг. химия*, **3**, 686 (1990)
39. О.И.Trifonova, E.A.Ochertyanova, N.G.Akhmedov, V.A.Roznyatovsky, D.N.Laikov, N.A.Ustynyuk, Yu.A.Ustynyuk. *Inorg. Chim. Acta*, **280**, 328 (1998)
40. K.M.Nicholas, R.C.Kerber, E.I.Stiefel. *Inorg. Chem.*, **10**, 1519 (1971)
41. Ю.А.Устинюк. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **23**, 605 (1982)
42. Н.А.Устинюк. *Металлоорг. химия*, **2**, 43 (1989)
43. Н.А.Устинюк. Дис. д-ра. хим. наук. ИНЭОС АН СССР, Москва, 1990
44. A.Ceccon, A.Gambaro, G.Agostini, A.Venzo. *J. Organomet. Chem.*, **217**, 79 (1981)
45. T.Thoma, V.G.Pleschakov, N.S.Prostakov, Yu.A.Ustynyuk, A.N.Nesmeyanov, N.A.Ustynyuk. *J. Organomet. Chem.*, **192**, 359 (1980)
46. E.P.Kündig, C.Peret, S.Schägler, G.Bernardinelli. *J. Organomet. Chem.*, **286**, 183 (1985)
47. T.A.Albright, P.Hofmann, R.Hoffmann, C.P.Lillya, P.A.Dobosh. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3396 (1983)
48. B.Deubzer. Ph.D. Thesis. Technische Hochschule, München, 1966
49. A.Stanger, H.Weismann. *J. Organomet. Chem.*, **515**, 183 (1996)
50. A.Stanger. In *The Xth IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Haifa, 1990. P. 119
51. J.Tsuji. *J. Organomet. Chem.*, **300**, 281 (1986)
52. K.Nakasaji, M.Yamaguchi, I.Murata, K.Tatsumi, A.Nakamura. *Chem. Lett.*, 1489 (1983)
53. K.Nakasaji, M.Yamaguchi, I.Murata, K.Tatsumi, A.Nakamura. *Organometallics*, **3**, 1257 (1984)
54. A.Keasey, P.M.Bailey, P.M.Maitlis. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 142 (1978)
55. J.B.Woell, P.Boudjouk. *J. Organomet. Chem.*, **172**, C43 (1979)
56. L.A.Paquette, R.Gree. *J. Organomet. Chem.*, **146**, 319 (1978)
57. Yu.A.Ustynyuk, O.I.Trifonova, Yu.F.Oprunenko, V.I.Mstislavsky, I.P.Gloriozov. *Organometallics*, **9**, 1707 (1990)
58. H.Normant. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **6**, 1046 (1967)
59. А.Н.Несмиянов, Ю.Ф.Опруненко, Н.А.Устинюк, Б.В.Локшин, Ю.А.Устинюк. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1942 (1979)
60. Н.А.Устинюк, Б.В.Локшин, Ю.Ф.Опруненко, В.А.Рознятovsky, Yu.N.Luzikov, Yu.A.Ustynyuk. *J. Organomet. Chem.*, **202**, 279 (1980)
61. И.Смид. *Ионы и ионные пары в органических реакциях*. Мир, Москва, 1975
62. T.E.Hogen-Esch. *Adv. Phys. Org. Chem.*, **15**, 155 (1977)
63. Yu.F.Oprunenko, Yu.N.Luzikov, Yu.A.Ustynyuk, N.A.Ustynyuk. *J. Organomet. Chem.*, **231**, 137 (1982)
64. В.А.Мальцева. Дипломная работа. Химический факультет МГУ, 1996
65. A.N.Nesmeyanov, N.A.Ustynyuk, T.Thoma, N.S.Prostakov, A.T.Soldatenkov, V.G.Pleshakov, K.Urga, Yu.A.Ustynyuk, O.I.Trifonova, Yu.F.Oprunenko. *J. Organomet. Chem.*, **231**, 5 (1982)
66. Н.А.Устинюк, Ю.А.Устинюк, А.Н.Несмиянов. *Докл. АН СССР*, **255**, 127 (1980)
67. О.И.Трифонова, Ю.Ф.Опруненко, Ю.А.Устинюк. *Металлоорг. химия*, **3**, 465 (1990)
68. A.Ceccon, A.Gambaro, F.Gottardi, A.Venzo. In *The XIIIth International Congress on Organometallic Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Torino, 1988. P. 123
69. A.Ceccon, A.Gambaro, A.Venzo. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 540 (1985)
70. A.Decken, J.F.Britten, M.J.McGlinchey. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7275 (1993)
71. M.E.Rerek, F.Basolo. *Organometallics*, **3**, 647 (1984)
72. Н.А.Устинюк, Н.А.Помазанова, Л.Н.Новикова, Д.Н.Кравцов, Ю.А.Устинюк. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1688 (1986)

73. В.Э.Зворыкин. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1990
74. Ю.Ф.Опруненко. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1982
75. Л.Н.Новикова. Дис. канд. хим. наук. ИНЭОС АН СССР, Москва, 1981
76. P.M.Treichel, J.W.Johnson. *J. Organomet. Chem.*, **88**, 207 (1975)
77. C.White, J.Thompson, P.M.Maitlis. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1654 (1977)
78. N.A.Ustynyuk, L.N.Novikova, Yu.F.Oprunenko, S.G.Malyugina, Yu.A.Ustynyuk. *J. Organomet. Chem.*, **277**, 75 (1984)
79. N.A.Ustynyuk, L.N.Novikova, V.K.Bel'skii, Yu.F.Oprunenko, S.G.Malyugina, O.I.Trifonova, Yu.A.Ustynyuk. *J. Organomet. Chem.*, **294**, 31 (1985)
80. D.N.Laikov, Yu.A.Ustynyuk. In *The XVIIIth International Conference on Organometallic Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Munich, 1998. В 17
81. Ю.Ф.Опруненко, С.Г.Малюгина, Ю.А.Устинюк, H.A.Устинюк. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2405 (1984)
82. Ю.Ф.Опруненко, С.Г.Малюгина, Ю.А.Устинюк, H.A.Устинюк. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2156 (1985)
83. E.P.Kündig, V.Desorby, C.Grivet, B.Rudolph, S.Spichiger. *Organometallics*, **6**, 1173 (1987)
84. R.U.Kirss, P.M.Treichel Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 853 (1986)
85. V.Kunz, W.Nowacki. *Helv. Chim. Acta*, **50**, 1052 (1967)
86. H.P.Fritz, E.O.Fischer. *J. Organomet. Chem.*, **7**, 121 (1967)
87. M.Hudecek, S.Toma. *J. Organomet. Chem.*, **393**, 115 (1990)
88. M.D.Rausch, G.A.Moser, E.J.Zaiko, A.L.Lipman Jr. *J. Organomet. Chem.*, **23**, 185 (1970)
89. K.Öfele. *Chem. Ber.*, **99**, 1732 (1966)
90. Yu.F.Oprunenko, S.G.Malyugina, V.A.Roznyatovsky, V.I.Mstislavsky, N.G.Akhmedov, D.N.Laikov, Yu.A.Ustynyuk. In *The XVIIIth International Conference on Organometallic Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Munich, 1998. В 19
91. B.Deubzer, E.O.Fischer, H.P.Fritz, C.G.Kreiter, N.Kriebitzsch, H.D.Simmons Jr., B.R.Willeford Jr. *Chem. Ber.*, **100**, 3084 (1967)
92. Е.А.Чернышев, Ю.Ф.Опруненко, О.Б.Афанасова, В.М.Носова, Ю.Е.Зубарев, С.Г.Малюгина, А.В.Кисин, В.Н.Ретунский, H.A.Устинюк, Ю.А.Устинюк. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2324 (1986)
93. Yu.F.Oprunenko, S.G.Malyugina, Yu.A.Ustynyuk, N.A.Ustynyuk, D.N.Kravtsov. *J. Organomet. Chem.*, **338**, 357 (1988)
94. Yu.F.Oprunenko, N.G.Akhmedov, D.N.Laikov, S.G.Malyugina, V.I.Mstislavsky, V.A.Roznyatovsky, Yu.A.Ustynyuk, N.A.Ustynyuk. *J. Organomet. Chem.*, **583**, 136 (1999)
95. G.Jaouen, A.Meyer, G.Simonneaux. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 813 (1975)
96. T.G.Traylor, K.Stewart. *Organometallics*, **3**, 325 (1984)
97. Y.Kawajiri, N.Motohashi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1336 (1989)
98. Yu.Oprunenko, S.Malyugina, P.Nesterenko, D.Mityuk, O.Malyshev. *J. Organomet. Chem.*, **597**, 42 (2000)
99. E.Yashima, H.Fukaya, Y.Okamoto. *J. Chromatogr. A*, **677**, 11 (1994)
100. J.A.Ramsden, C.M.Garner, J.A.Gladysz. *Organometallics*, **10**, 1631 (1991)
101. T.E.Bitterwolf, T.L.Hubler, R.Todime. *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A27**, 1437 (1990)
102. О.Б.Афанасова, Ю.Е.Зубарев, В.А.Шарапов, Н.Н.Кириллова, А.И.Гусев, В.М.Носова, Н.В.Алексеев, Е.А.Чернышев, Ю.Т.Стручков. *Докл. АН СССР*, **279**, 904 (1984)
103. Ю.Ф.Опруненко, О.К.Соколова, С.Г.Малюгина, О.Б.Афанасова, Ю.А.Устинюк, Н.А.Устинюк. *Металлоорг. химия*, **3**, 1396 (1990)
104. H.E.Avery. *Basic Reaction Kinetic and Mechanisms*. Macmillan, New York, 1974
105. Ю.Ф.Опруненко, С.Г.Малюгина, О.И.Трифонова, О.Я.Бабушкина, А.П.Писаревский, Ю.А.Устинюк, Н.А.Устинюк, Д.Н.Кравцов, П.Н.Нестеренко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 438 (1988)
106. Ю.Ф.Опруненко, С.Г.Малюгина, О.Я.Бабушкина, Ю.А.Устинюк, П.Н.Нестеренко, Н.А.Устинюк, Д.Н.Кравцов, В.А.Пивень. *Металлоорг. химия*, **1**, 384 (1988)
107. P.M.Treichel, R.U.Kirss. *Organometallics*, **6**, 249 (1987)
108. О.Б.Афанасова, О.Н.Калинина, Ю.Ф.Опруненко, Т.М.Соколова, Ю.А.Устинюк, Е.А.Чернышев. *Металлоорг. химия*, **3**, 399 (1990)
109. О.Б.Афанасова, О.Н.Калинина, Е.А.Чернышев, Ю.Ф.Опруненко, Г.Н.Туркельтауб, Л.П.Хромушкина, Ю.А.Устинюк. *Металлоорг. химия*, **2**, 1435 (1989)
110. M.Sodeoka, M.Shibasaki. *Synthesis*, 643 (1993)
111. G.A.Moser, M.D.Rausch. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **4**, 37 (1974)
112. A.Ceccon, A.Gambaro, A.M.Romanin, A.Venzo. *J. Organomet. Chem.*, **239**, 345 (1982)
113. S.L.Latesky, A.K.McMullen, G.P.Niccolai. *Organometallics*, **4**, 902 (1985)
114. E.O.Fischer, N.Kriebitzsch, R.D.Fischer. *Chem. Ber.*, **92**, 3214 (1959)
115. P.Corradi, G.Allegra. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2075 (1960)
116. D.A.Brown, J.R.Radji. *J. Chem. Soc. A*, 1617 (1966)
117. J.Deberitz, H.Nöth. *J. Organomet. Chem.*, **61**, 271 (1973)
118. M.Sato, Y.Ishida, Y.Nakamura, M.Kajiwara. *Nippon Kagaku Zasshi*, **91**, 1188 (1970)
119. S.D.Cunningham, K.Öfele, B.R.Willeford Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3724 (1983)
120. K.Schlögl, A.Werner, M.Widhalm. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1731 (1983)
121. N.I.Kirillova, A.I.Gusev, V.A.Sharapov, O.B.Afanasova, Yu.E.Zubarev, N.V.Alekseev, E.A.Chernyshev, Yu.T.Struchkov. *J. Organomet. Chem.*, **306**, 55 (1986)
122. О.Б.Афанасова. Дис. д-ра хим. наук. ГНИИХТЭОС, Москва, 1998
123. D.Lemenovskii, Yu.Oprunenko, Ch.Elschenbroich, S.Malyugina, D.Mityuk. In *The XIXth International Conference on Organometallic Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Shanghai, 2000
124. M.Wright. *Organometallics*, **8**, 407 (1989)
125. R.H.Crabtree, C.P.Parnell. *Organometallics*, **3**, 1727 (1984)
126. M.Mellea. Ph.D. Thesis, Yale University, Yale, 1984
127. Ch.Elschenbroich, R.Möckel, A.Vasil'kov, B.Metz, K.Harms. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1391 (1998)
128. T.G.Traylor, M.J.Goldberg. *Organometallics*, **6**, 2531 (1987)
129. T.G.Traylor, K.J.Stewart. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6977 (1986)
130. E.O.Fischer, K.Öfele. *Z. Naturforsch. B*, **13**, 458 (1958)
131. Ю.Ф.Опруненко, И.А.Шапошникова, Ю.А.Устинюк. *Металлоорг. химия*, **4**, 1377 (1991)
132. Ch.Elschenbroich, J.Schneider, H.Burdorf. *J. Organomet. Chem.*, **391**, 195 (1990)
133. H.Kalchhauser, K.Schlögl, W.Weissensteiner, A.Werner. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1723 (1983)
134. A.Ceccon, A.Gambaro, F.Gottardi, S.Santi, A.Venzo, V.Lucchini. *J. Organomet. Chem.*, **379**, 67 (1989)
135. Ю.Ф.Опруненко. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 1999
136. Н.И.Кириллова, А.С.Жданов, А.И.Гусев, О.Б.Афанасова, А.С.Френкель, Е.В.Бульчева, Г.К.-И.Магомедов. *Металлоорг. химия*, **3**, 335 (1990)
137. О.В.Афанасова, Н.И.Кириллова, Е.А.Чернышев, Yu.T.Struchkov. *J. Organomet. Chem.*, **536–537**, 31 (1997)
138. Н.Г.Ахмедов. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1998
139. Ю.А.Устинюк, О.И.Трифонова, А.В.Яценко, А.А.Борисенко, Х.Ю.Хансен, П.Убелъхард. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2220 (1994)
140. T.Ziegler. *Chem. Rev.*, **91**, 651 (1991)
141. D.N.Laikov. *Chem. Phys. Lett.*, **281**, 151; 156 (1997)
142. K.W.Egger. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3688 (1967)
143. T.Nozol, K.Takahashi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 665 (1965)

**INTER-RING HAPTOTROPIC REARRANGEMENTS IN  $\pi$ -COMPLEXES OF TRANSITION METALS WITH POLYCYCLIC AROMATIC LIGANDS****Yu.F.Oprunenko***Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University  
Leninskie Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)932–0067*

Results of studies of inter-ring haptotropic rearrangements in  $\pi$ -complexes of transition metals with polycyclic aromatic ligands are discussed. Syntheses and structures of model compounds are surveyed and the classification of dynamic processes in these compounds is proposed. The major regularities of the mechanism and kinetics of inter-ring haptotropic rearrangements in these systems are analysed.

Bibliography — 143 references.

*Received 4th April 2000*