

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
им. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

---

На правах рукописи

ЧАМКИН АЛЕКСАНДР АНДРЕЕВИЧ

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТИОНА ФЕРРОЦЕНИЯ С ФОСФОРНЫМИ  
НУКЛЕОФИЛАМИ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

02.00.03 – органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

д.х.н. профессор Устынюк Николай Александрович

д.х.н. Кривых Василий Васильевич

Москва – 2020

## Содержание

1. Введение.....	3
2. Литературный обзор .....	7
2.1. Электрофильное замещение водорода в металлоорганических соединениях.....	7
2.2. Нуклеофильное замещение водорода в аренах и металлоорганических соединениях .....	9
2.2.1. Нуклеофильное замещение водорода в электронодефицитных аренах .....	9
2.2.2. Нуклеофильное замещение водорода в электронобогатых аренах.....	24
2.2.3. Нуклеофильное замещение водорода в металлоорганических комплексах .....	32
2.3. Нуклеофильные и радикальные реакции ферроцена.....	37
2.3.1. Реакции, протекающие с разложением ферроцена .....	37
2.3.2. Реакции, протекающие с замещением водорода в циклопентадиенильном кольце ферроцена .....	39
3. Обсуждение результатов .....	48
3.1. Взаимодействие солей ферроцена с третичными фосфинами и аминфосфинами .....	48
3.1.1. Препаративные эксперименты .....	48
3.1.2. Рентгеноструктурные исследования .....	52
3.1.3. Электрохимические исследования .....	55
3.1.4. Теоретический анализ .....	59
3.2. Взаимодействие солей ферроцена с Р–О нуклеофилами и вторичными фосфинами .....	66
3.2.1. Препаративные эксперименты .....	66
3.2.2. Рентгеноструктурные исследования .....	70
3.2.3. Классификация фосфорных нуклеофилов.....	74
3.2.4. Теоретический анализ .....	77
3.3. Взаимодействие солей этил- и ацетилферроцена с фосфорными нуклеофилами .....	88
4. Экспериментальная часть.....	93
5. Результаты и выводы .....	106
6. Список сокращений .....	107
7. Список литературы .....	109

## 1. Введение

**Актуальность работы.** Заметным явлением в развитии органической химии в течение последнего полувека явилось становление нового метода функционализации аренов – ароматического нуклеофильного замещения атома водорода. В ходе такого замещения происходит присоединение нуклеофила к нейтральному ареновому субстрату с образованием  $\sigma_{\text{H}}$ -комплекса, последующая ароматизация которого формально требует отщепления гидрид-аниона. Однако прямое такое элиминирование в обычных условиях оказывается энергетически невозможным, поэтому удаление водорода происходит в несколько стадий и включает либо окисление  $\sigma_{\text{H}}$ -комплекса с последующим элиминированием протона, либо содействие присутствующих в составе нуклеофила или арена вспомогательных уходящих групп.

Для электронодефицитных аренов нуклеофильная атака, как правило, не требует какой-либо активации аренового субстрата. Напротив, в случае электронобогатых аренов, которые не являются достаточно электрофильными для прямой атаки нуклеофилом, проведение нуклеофильного замещения атома водорода возможно только при предварительной окислительной активации арена. Такая активация может проводиться как действием химических реагентов, так и электрического тока (т.н. «анодное замещение»). Соответствующие процессы называют *окислительным нуклеофильным замещением* водорода в аренах, поскольку сначала нереакционноспособный по отношению к нуклеофилам арен «активируется» окислением до своей катион-радикальной формы, а затем происходит сам процесс замещения, приводящий в итоге к функционализированному нейтральному ареноу.

Возможность протекания данных процессов нуклеофильного замещения является фундаментальным свойством ароматических соединений: в отличие от процессов кросс-сочетания, они не требуют предварительного введения в арены галогенов или других уходящих групп. Напротив, скорость образования  $\sigma_{\text{H}}$ -аддуктов превышает скорость образования  $\sigma_{\text{X}}$ -аддуктов (X – галоген), поэтому атомы галогенов зачастую могут выступать в качестве защитных групп в рассматриваемых процессах, позволяя провести замещение водорода, оставив галоген незатронутым.

Этот неожиданный результат позволяет перейти к новым представлениям о логике органического синтеза, в соответствии с которыми сначала следует рассматривать возможность введения в арен требуемых фрагментов за счет направленной галоген-ориентируемой C–H функционализации аренового субстрата, а затем проводить его C–X функционализацию за счет процессов кросс-сочетания или других реакций.

Для  $\pi$ -комплексов переходных металлов остаются практически не изученными процессы C–H функционализации, аналогичные реакциям нуклеофильного замещения атома водорода в аренах. Такие реакции известны только для катионных электронодефицитных 18-электронных  $\eta^6$ -бензольных комплексов, а также кобальтоцения и родоцения, и протекают как присоединение нуклеофила к лиганду с образованием  $\eta^5$ -экзо-циклогексадиенильных или  $\eta^4$ -экзо-циклопентадиеновых комплексов (аналогов  $\sigma_H$ -аддукта) и последующее их окисление химическим реагентом. Эти процессы аналогичны уже упоминавшимся реакциям нуклеофильного замещения водорода в электронодефицитных аренах.

В то же время процессы нуклеофильного замещения водорода в электронобогатых  $\pi$ -комплексах могут протекать только при условии предварительной окислительной активации комплекса, поскольку иначе оказывается затруднена стадия нуклеофильного присоединения. По аналогии с процессами окислительно индуцируемого замещения водорода в электронобогатых аренах, эти реакции могут быть отнесены к *окислительному нуклеофильному замещению* водорода в металлоорганических  $\pi$ -комплексах. К началу настоящего исследования таких реакций описано не было. Вместе с тем поиск и выявление закономерностей таких процессов способствует распространению сравнительно развитой концепции нуклеофильного замещения водорода в аренах на металлоорганические  $\pi$ -комплексы, и, как следствие, разработке процессов направленной окислительно-индуцируемой C–H функционализации  $\pi$ -комплексов переходных металлов, то есть образованию и разрыву связей углерод-водород, углерод-углерод и углерод-гетероатом в лигандах металлоорганических комплексов. Поэтому детальное изучение такого типа процессов является актуальным для развития металлоорганической химии в целом.

В рамках настоящей работы в качестве металлоорганического субстрата для изучения окислительного нуклеофильного замещения водорода был выбран ферроцен. Этот выбор обусловлен тем, что, во-первых, ферроцен окисляется намного легче, чем арены, и это обеспечивает большой выбор потенциальных нуклеофилов, не способных восстановить ферроцений вместо его функционализации, и, во-вторых, соли ферроцения являются весьма устойчивыми как в твердом виде, так и в растворе. Таким образом, в реакцию с нуклеофилом оказывается возможным вводить непосредственно соль ферроцения, то есть стадия окислительной «активации» ферроцена оказывается отделена от остальной части процесса замещения.

**Цель работы.** Целью настоящей работы является систематическое исследование взаимодействия солей ферроцения (преимущественно гексафторфосфата ферроцения) с

фосфорными нуклеофилами (третичными, вторичными и первичными фосфинами, аминофосфинами, фосфитами, фосфонитами и фосфинитами). Ожидалось, что при подходящем соотношении электронных и стерических свойств фосфорного реагента, такое взаимодействие может протекать как замещение атома водорода циклопентадиенильного кольца, то есть позволяет распространить методологию окислительного нуклеофильного замещения на ферроцен. Было запланировано также и выявление зависимости между электронным строением фосфорного соединения и результатом его реакции с ферроциением.

**Научная новизна.** Было обнаружено, что реакции солей ферроциения с фосфорными нуклеофилами могут приводить либо к замещению атома водорода циклопентадиенильного кольца и образованию ферроциенилфосфониевых солей  $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PR}_3)]^+$ , либо к замещению одного из циклопентадиенильных колец и образованию полусэндвичевых соединений  $[\text{CpFe}\{\text{PR}_3\}_3]^+$ .

Было обнаружено, что реакции, приводящие к замещению атома водорода кольца, реализуются, в основном, для третичных фосфинов и аминофосфинов ( $\text{PMe}_3$ ,  $\text{PEt}_3$ ,  $\text{PBu}_3$ ,  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PMePh}_2$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ ,  $\text{PhP}(\text{NEt}_2)_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{NEt}_2)$ ,  $\text{CyP}(\text{NEt}_2)_2$ ,  $^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{NEt}_2)$ ), а также для фосфинитов  $^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{OMe})$  и  $^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{OEt})$ . Было показано, что эти реакции протекают как окислительное нуклеофильное замещение в ферроцене и представляют первые примеры C–H функционализации  $\pi$ -комплексов переходных металлов по механизму окислительного нуклеофильного замещения водорода.

В то же время замещение одного из циклопентадиенильных колец ферроциения и образование соединений  $[\text{CpFe}\{\text{PR}_3\}_3]^+$  является первым примером образования полусэндвичевых комплексов при взаимодействии ферроциения с нуклеофилами; ранее такие процессы не были известны. Такие реакции протекают с нуклеофилами, содержащими связи P–O и со вторичными фосфинами ( $\text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{P}(\text{OEt})_3$ ,  $\text{PhP}(\text{OMe})_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OMe})$ ,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})$ ,  $\text{Ph}_2\text{PH}$ ,  $\text{Cy}_2\text{PH}$  и  $\text{Et}_2\text{PH}$ ).

Таким образом, полученные в настоящей работе экспериментальные результаты имеют явную научную новизну, а их детальный теоретический анализ представляется востребованной для металлоорганической химии задачей.

**Практическая ценность.** Практическая ценность работы заключается в том, что поиск и выявление закономерностей окислительного нуклеофильного замещения в металлоорганических комплексах позволит развить подходы к направленной C–H

функционализации  $\pi$ -комплексов переходных металлов, то есть селективное образование связей в лигандах металлоорганических комплексов.

В то же время перспективна и разработка новых синтетических подходов к полусэндвичевым комплексам на основе замещения циклопентадиенильного лиганда в 17-электронных комплексах, а изучение механизма данной реакции является небезынтесным с позиций теоретической химии, поскольку позволяет объяснять реакционную способность нуклеофилов в отношении других комплексов переходных металлов, не ограничиваясь только солями ферроцена.

Поскольку закономерности представленных в настоящей работе реакций были выявлены, представляется вероятным, что синтетический потенциал аналогичных процессов будет расти за счет их распространения на другие металлоорганические  $\pi$ -комплексы и нуклеофильные субстраты.

**Личный вклад автора.** Автор работы непосредственно участвовал в постановке задач, анализе литературных данных, подготовке и проведении экспериментов, проведении квантово-химических расчетов, интерпретации и обсуждении полученных данных, их обобщении, формулировке выводов работы и подготовке научных публикаций и докладов по теме исследования.

Автор выражает искреннюю благодарность своим научным руководителям – д.х.н. Устынюку Н.А. и д.х.н. Кривых В.В., сотрудникам лаборатории Металлоорганических соединений, внесшим вклад в настоящую работу – к.х.н. Штельцеру Н.А., д.х.н. Крейндлину А.З. и Утегенову К.И., а также к.х.н. Артюшину О.И. за регистрацию спектров ЯМР, к.х.н. Никитину О.М. и к.х.н. Перегудовой С.М. за проведение электрохимических исследований, к.х.н. Иконникову Н.С. за регистрацию масс-спектров и д.х.н. Долгушину Ф.М. за проведение рентгеноструктурного анализа.

**Апробация работы.** По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК, и 1 тезисы докладов. Результаты работы в полной мере представлены на конференции Frontiers in Chemistry ArmChemFront 2018 (Ереван, Армения, 2018).

**Структура работы.** Диссертационная работа имеет общий объем в 123 страницы, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, результатов и выводов, списка сокращений и списка литературы и содержит 43 схемы, 9 таблиц и 16 рисунков. Список литературы содержит 198 наименований.

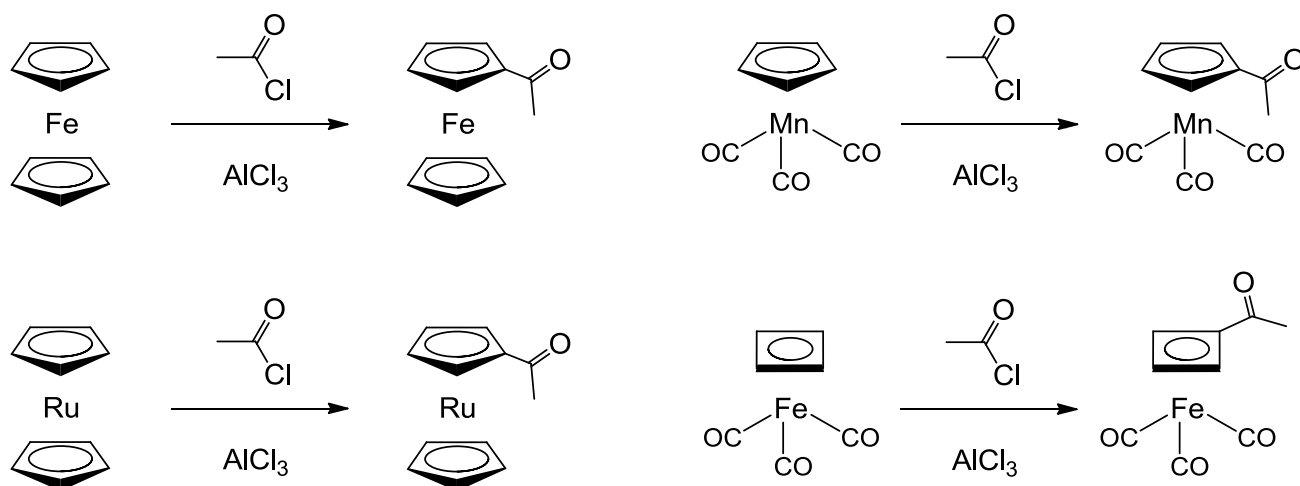
## 2. Литературный обзор

### 2.1. Электрофильное замещение водорода в металлоорганических соединениях

В органической химии реакция электрофильного ароматического замещения занимает крайне важное место по своей значимости как для синтетической практики, так и для развития фундаментального представления о связях между строением соединения и его реакционной способностью. Данный вид реакции относится к процессам C–H функционализации аренов, которые протекают с разрывом прочной связи C–H и приводят к замещению водорода на другие группы. Металлоорганическая химия вместе с использованием аренов в качестве лигандов для координационного центра, «унаследовала» и реакции электрофильного замещения применительно к этим лигандам.

Например, первый описанный представитель сэндвичевых соединений – ферроцен, проявляет типичные для ароматических соединений свойства. К ним относятся реакции алкилирования и ацилирования кольца (реакция Фриделя-Крафтса), аминометилирование (реакция Манниха), а также ряд других [1]. Электрофильное замещение в кольце свойственно не только ферроцену. Так, Схема 1 иллюстрирует ацилирование различных сэндвичевых и полусэндвичевых комплексов, приводящее в каждом случае к замещению в циклическом лиганде [2-4].

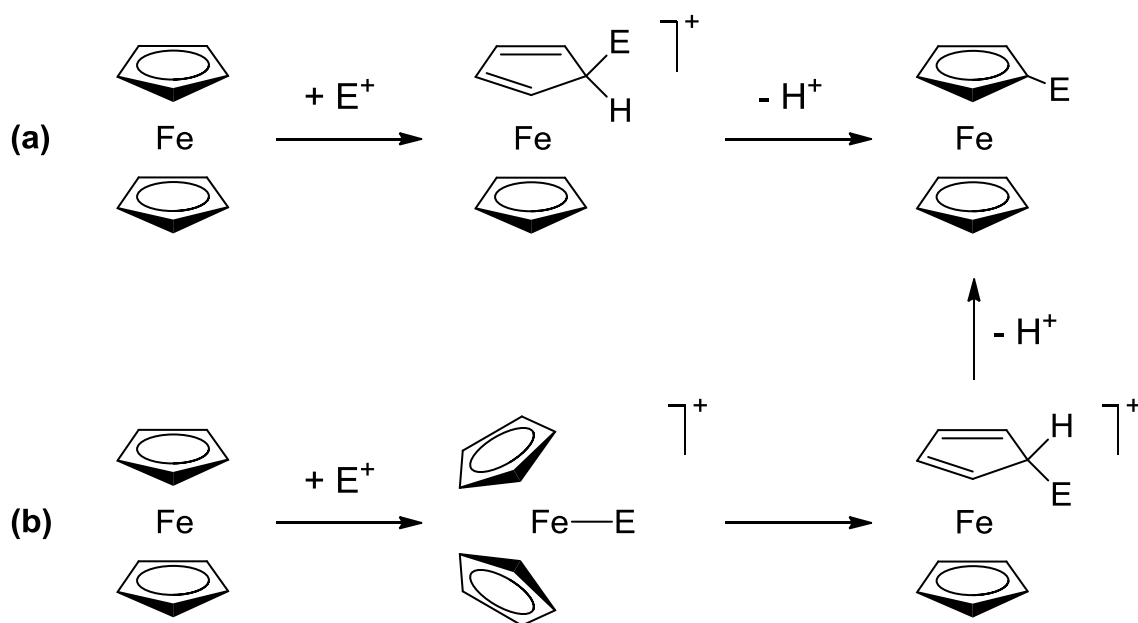
Схема 1.



Механизм такого замещения, как и в случае классической органической химии, представляет теоретический интерес и сразу привлек внимание исследователей. Для ферроцена данные процессы могут протекать по двум основным направлениям (Схема 2) [5]. Первое (Схема 2а) начинается с атаки электрофила по кольцу. Такая атака осуществляется в экзо-

положение и приводит к интермедиату с *эндо*-связью  $C_{sp^3}$ -H. В этом случае, осуществляется агостическое взаимодействие этой связи с электронодефицитным (16-электронным) металлом, что приводит к ее ослаблению и облегчает дальнейшее элиминирование протона. Во втором случае (Схема 2b), электрофил вначале атакует электронобогатый металл, а затем происходит его миграция в циклопентадиенильное кольцо. Дальнейшее депротонирование завершает замещение.

Схема 2.



Оба реакционных пути приводят к одним и тем же продуктам, а время жизни интермедиатов, представленных на Схеме 2, невелико, что затрудняет анализ механизма. По этой причине отнесение каждого конкретного случая к тому или иному реакционному пути базировалось на косвенных данных и долгое время было предметом дискуссий [6-11]. Первые однозначные доказательства, что ацилирование протекает по пути (a) [12-13], а меркурирование – по пути (b) [14], появились значительно позже в результате тщательного анализа результатов реакций с дейтерированными ферроценами. В целом, можно заключить, что режим атаки зависит как от электрофила, так и от субстрата (заместителей в субстрате) и что мягкие электрофилы склонны атаковать металл (мягкое основание), в то время как жесткие – атом углерода кольца.

Несмотря на показанную неоднозначность, электрофильное замещение в металлоорганических комплексах играет, несомненно, важную роль как синтетический прием. Об этом свидетельствует огромное количество работ по получению и применению



производных сэндвичевых соединений, продолжающих появляться с момента их открытия и по сей день [15].

## 2.2. Нуклеофильное замещение водорода в аренах и металлоорганических соединениях

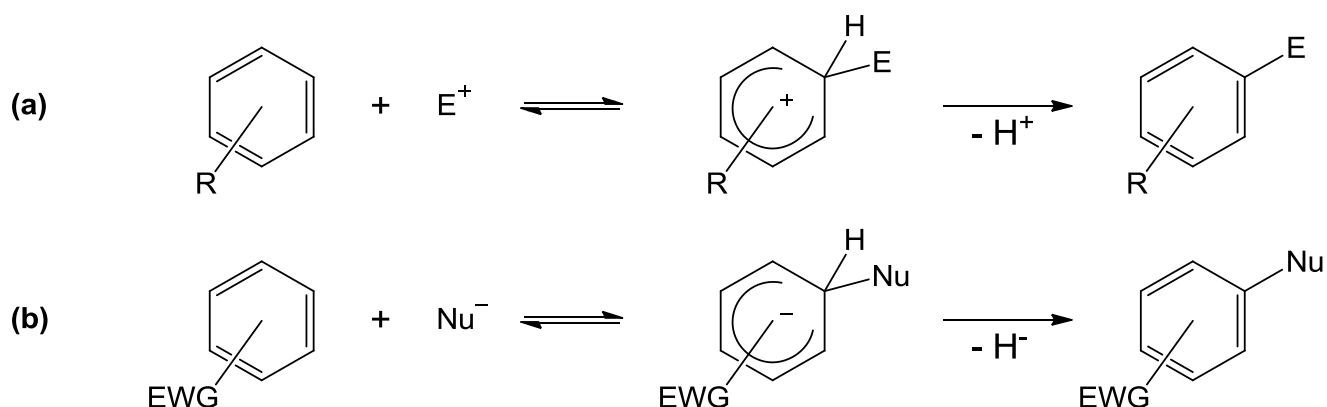
Помимо описанных выше процессов C–H функционализации металлоорганических соединений под действием электрофильных реагентов, существует также немаловажный класс реакций нуклеофильного ароматического замещения атома водорода. Данный раздел будет посвящен именно таким реакциям. В первую очередь, будут рассмотрены основные тенденции нуклеофильного замещения водорода в аренах, поскольку именно для них можно наиболее полно провести обобщение известных из литературы данных. Затем будут рассмотрены имеющиеся примеры для металлоорганических соединений.

### 2.2.1. Нуклеофильное замещение водорода в электронодефицитных аренах

#### Общие сведения

Нуклеофильное ароматическое замещение в аренах, безусловно, является одним из важнейших для органического синтеза типов реакций. Такие реакции, как правило, оказываются возможны для активированных аренов с электроноакцепторными заместителями в кольце. Однако в органической химии долгое время считалось, что нуклеофильное замещение возможно только при наличии в субстрате хороших нуклеофугов (по  $S_NAr$  или ариновому механизмам), к которым не относится атом водорода [16]. Действительно, в ходе электрофильного ароматического замещения (Схема 3a) образуется катионный интермедиат, легко элиминирующий протон, что приводит к восстановлению ароматичности. В случае же нуклеофильной атаки (Схема 3b) образуется анионный  $\sigma_H$ -комплекс (так называемый комплекс Сервиса), подобный комплексу Мейзенгеймера, для превращения которого обратно в арен требуется уход гидрид-иона. Считается общепринятым [17], что в обычных условиях такой процесс не может протекать напрямую, поскольку требует образования высокоосновной частицы с сильнолокализованным зарядом, не сольватирующейся и не образующей водородных связей, что энергетически крайне не выгодно.

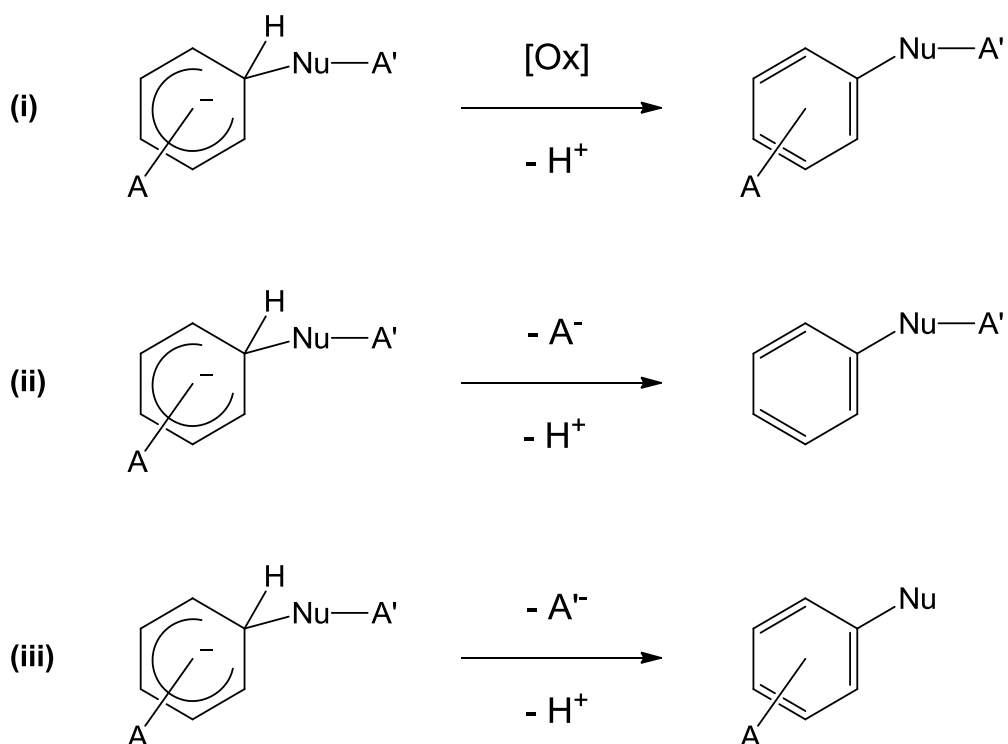
Схема 3.



Несмотря на указанную выше сложность, последний этап Схемы 3b все же может происходить как последовательность нескольких стадий [18-20]. Таким процессам был посвящен обзор О.Н. Чупахина и И.Я. Постовского 1976 года [21]. В последнее время данная область стала снова привлекать внимание исследователей, чему обязано появление большого числа новых работ [19, 22-32], и что свидетельствует о фундаментальной и практической значимости С–Н функционализации такого типа. Широко известные реакции нуклеофильного замещения арилгалогенидов, равно как и реакции каталитического кросс-сочетания, хотя и приводят формально к тем же продуктам, но требуют дополнительной модификации исходных субстратов (например, галогенирования), во многих случаях не являются атом-экономичными [19] и, фактически, противоречат принципам «зеленой химии» [33].

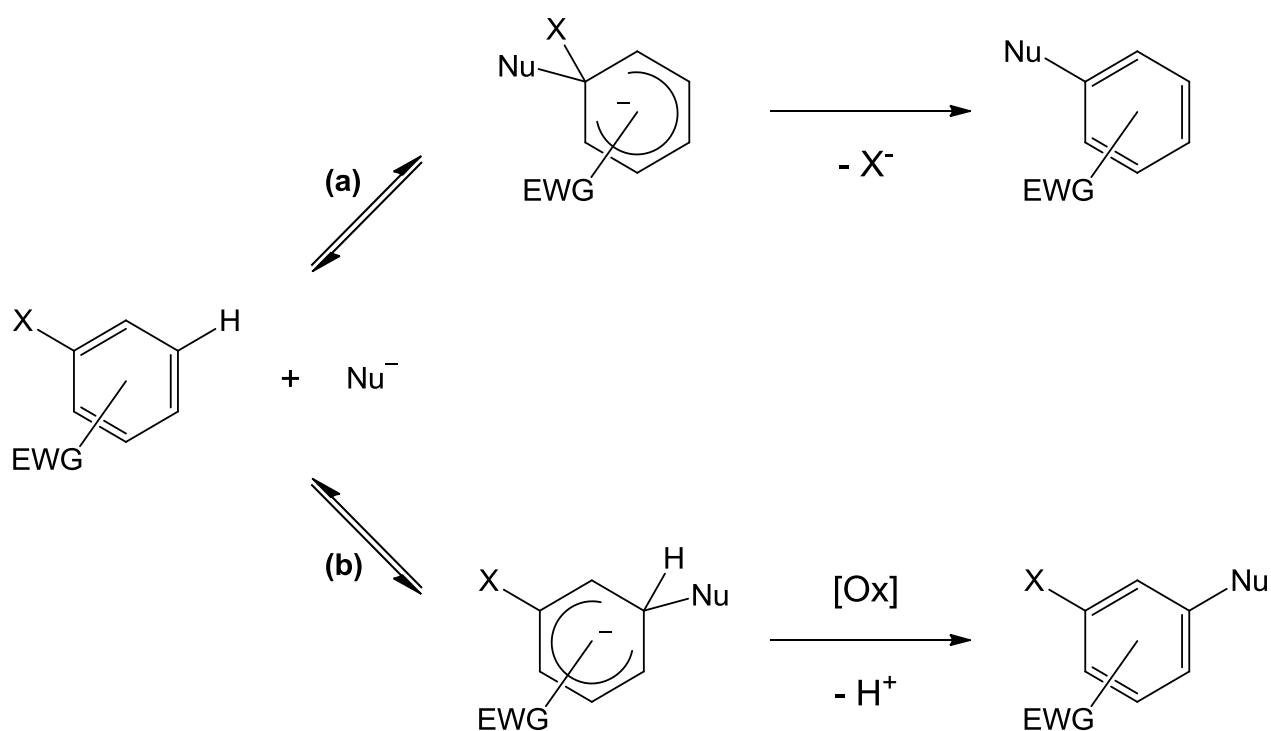
Процессы нуклеофильного замещения водорода в электронодефицитных аренах могут протекать по нескольким основным путям [18]. В начале каждого из них из исходного арена в ходе атаки нуклеофилом образуется анионный σ<sub>H</sub>-комплекс. Дальнейшие превращения могут включать его окисление под действием внешнего окислителя [Ox] с последующим элиминированием протона (Схема 4i – путь «присоединение-окисление»), либо элиминирование протона вместе с элиминированием какой-либо уходящей группы в арене (Схема 4ii, группа А) или в самом нуклеофиле (Схема 4iii, группа А') (путь «присоединение-отщепление»). Последние два случая (путь «присоединение-отщепление») требуют специального подбора нуклеофила или арена и были в значительной степени развиты М. Makosza [26-30] в последние два десятилетия. Следует заметить, что во всех вариантах нуклеофильного замещения водорода (Схема 4i-iii) водород уходит именно в виде протона, а внешний окислитель или введение нуклеофуга (А, А') требуются для облегчения удаления двух электронов из σ-комплекса.

## Схема 4.



Установлено, что при действии нуклеофилов на арилгалогениды, атака по углероду С–Н связи (Схема 5b) протекает быстрее, чем по углероду связи С–Х (Схема 5a, Х – галогенид) [34–35]. Тем самым, должен быстрее накапливаться  $\sigma_{\text{H}}$ -комплекс, нежели  $\sigma_{\text{X}}$ -комплекс (комплекс Мейзенгеймера). Однако дальнейшее превращение комплекса Мейзенгеймера в замещенный арен может протекать самопроизвольно без каких-либо дополнительных требований, в то время как для превращения  $\sigma_{\text{H}}$ -комплекса требуются условия, приведенные на Схеме 4, например, наличие окислителя. Если же такие условия подобраны, нуклеофильное ароматическое замещение водорода протекает быстрее, нежели «классическое» замещение галогенов.

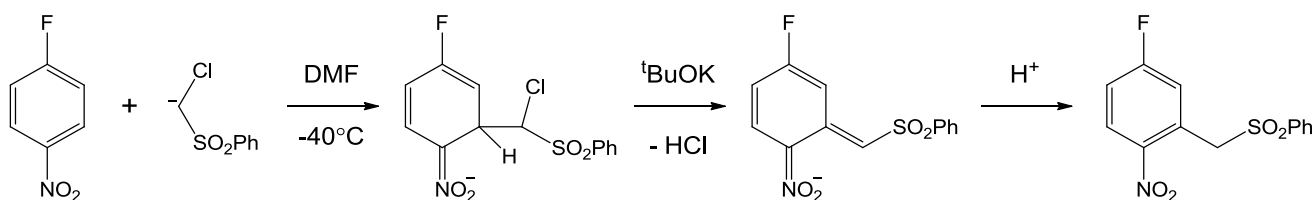
Схема 5.



Примером такой конкуренции между атакой по C–H и C–X углеродам может являться реакция *n,o*-хлор- или *n*-фторнитробензола с [ClCHSO<sub>2</sub>Ph]<sup>-</sup> при низкой температуре (Схема б) [27-30]. Последний генерируют из соответствующего арилсульфона ClCH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Ph действием <sup>t</sup>BuOK. Данная реакция протекает как нуклеофильное замещение водорода по пути «присоединение-отщепление» (Схема 4ii) вместо замещения атома фтора (такие процессы называют также викариозным нуклеофильным замещением). Наличие хорошего нуклеофуга (атома хлора) в нуклеофиле вкупе с присутствием в смеси основания облегчает элиминирование HCl на второй стадии процесса. Последующее протонирование образовавшегося интермедиата завершает реакцию (Схема б).

Нужно заметить, что замещение водорода происходит только при низких температурах (в условиях кинетического контроля), в то время как при комнатной температуре (термодинамический контроль) основным продуктом является продукт замещения фтора. Также примечательно, что в случае замещения водорода (Схема б) атом фтора выступает как защитная группа для связанного с ним атома углерода и ингибирует нуклеофильную атаку по нему, в то время как при обычном нуклеофильном замещении он, напротив, способствует замещению именно при данном углероде. В результате, хотя нитрогруппа и выступает как *орто-пара*-ориентант по отношению к нуклеофильной атаке, замещение происходит только в *орто*-положениях по отношению к ней.

## Схема 6.

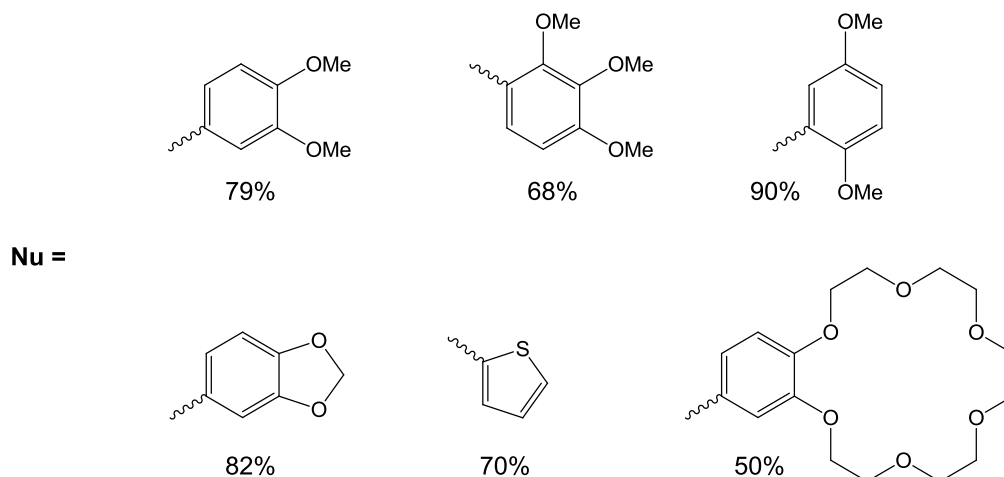
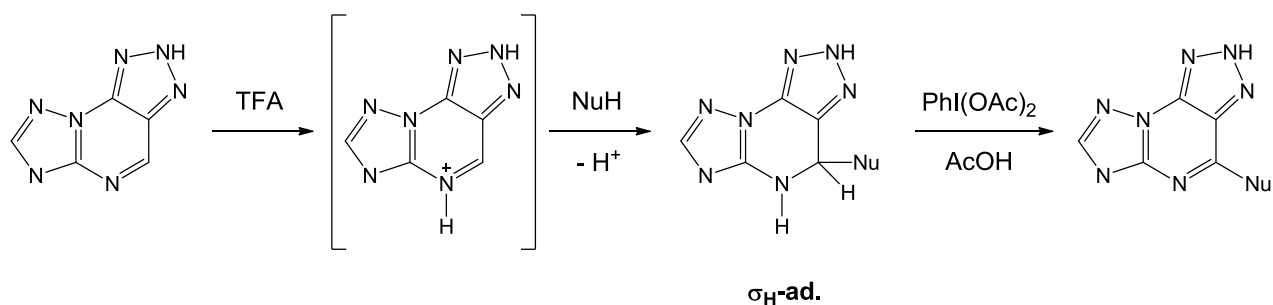


## Путь «присоединение-окисление»

Как было сказано выше, основной проблемой при проведении нуклеофильного ароматического замещения водорода становится элиминирование гидрид-аниона и одним из способов ее решения является использование внешнего окислителя (Схема 4i – путь «присоединение-окисление»). Следующие несколько примеров иллюстрируют данную концепцию.

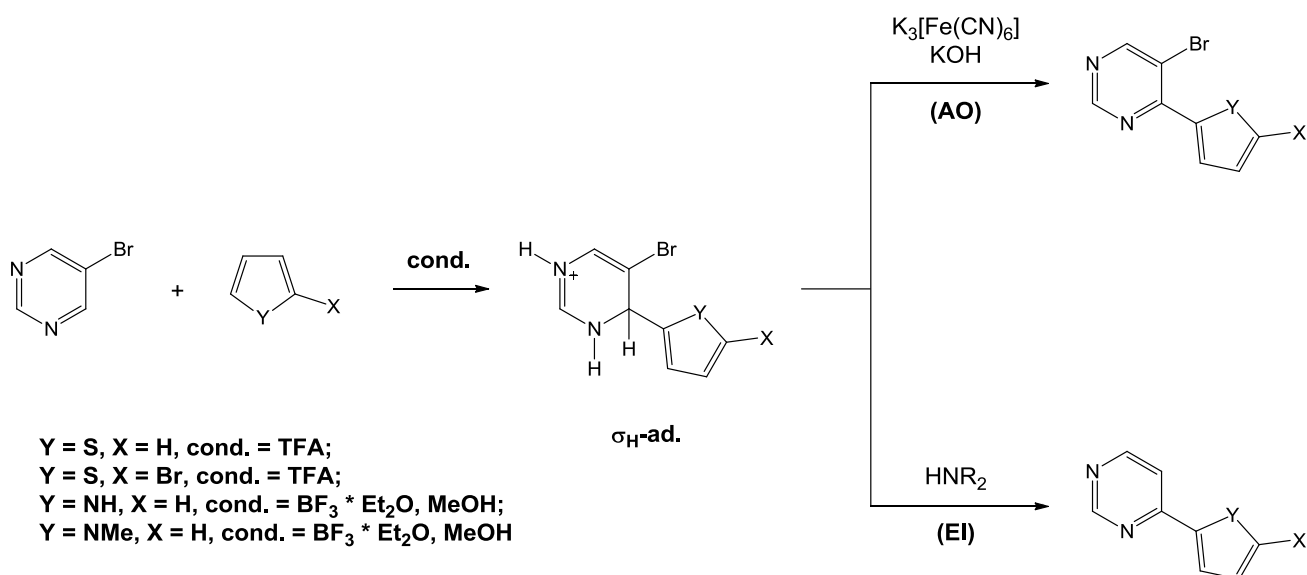
Так, возможна C–H функционализация азапуринов под действием ряда нуклеофилов, представленная на Схеме 7 [36]. Такие соединения представляют большой интерес в фармакологии как противовирусные средства. На первой стадии реакции нуклеофильный реагент NuH атакует протонированную форму исходного соединения при комнатной температуре, что приводит к  $\sigma_{\text{H}}$ -комплексу  **$\sigma_{\text{H}}\text{-ad}$** . Данные комплексы оказались достаточно устойчивыми и были выделены и охарактеризованы методами  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии и элементного анализа. Дальнейшее действие окислителя на  **$\sigma_{\text{H}}\text{-ad}$**  приводит к депротонированию с восстановлением ароматичности и образованию конечного продукта (его выходы приведены на Схеме 7). Авторы протестировали ряд окислителей ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , DDQ) и наилучшие результаты были получены при использовании  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  в  $\text{AcOH}$  при нагревании до  $80 - 90^\circ\text{C}$  в течение  $10 - 15$  минут.

## Схема 7.



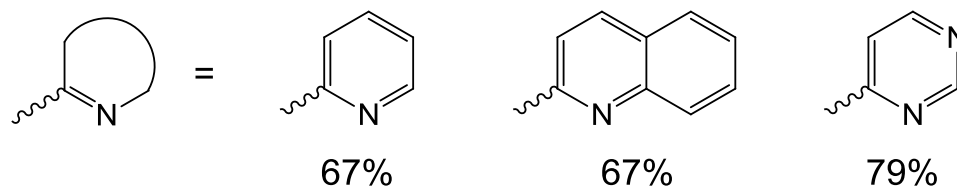
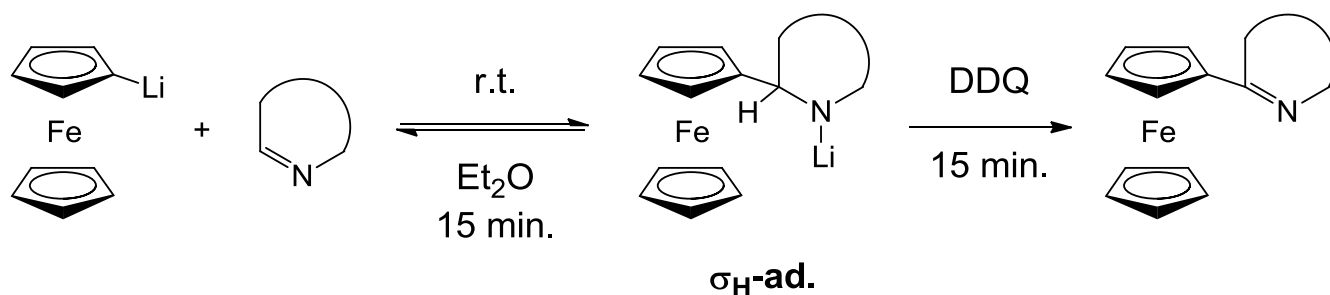
Другим примером процессов типа «присоединение-окисление» может выступать получение производных пиридина с тиофеновыми или пиррольными фрагментами (Схема 8) [37-38]. В случаях, когда нуклеофилом выступает тиофен, реакция с исходным пиридином протекает при комнатной температуре и с выходами 65 – 80 % приводит к  $\sigma_{\text{H}}$ -комплексу  $\sigma_{\text{H}}\text{-ad.}$  Эти комплексы были выделены и структурно охарактеризованы методом РСА. Дальнейшие превращения зависят от типа используемого реагента. Если обработать  $\sigma_{\text{H}}\text{-ad.}$  окислителем ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{KOH}_{\text{aq.}}$ ), то реакция идет по пути «присоединение-окисление» (Схема 8, **AO**) и приводит к продуктам замещения водорода. Напротив, в присутствии основания (вторичные амины, пиперидин или морфолин), происходит ароматизация за счет удаления молекулы  $\text{NH}_2$  (Схема 8, **EI**). Аналогичные результаты были получены и для реакций с пирролами ( $\text{Y} = \text{NH}$ ,  $\text{NMe}$ ).

## Схема 8.



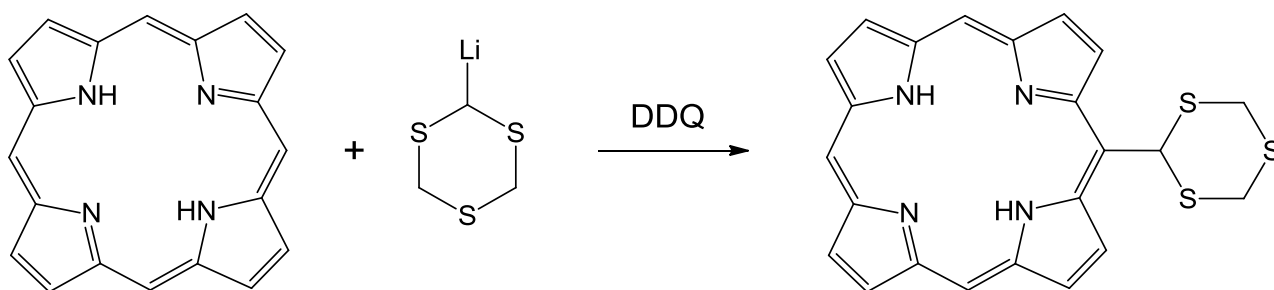
Нуклеофильное ароматическое замещение водорода открывает легкий путь к синтезу разнообразных азинилферроценов (Схема 9) [39]. Для этого в качестве нуклеофильной компоненты используют литийферроцен (например, полученный взаимодействием бромферроцена с BuLi), который вводят во взаимодействие с соответствующим гетероциклическим соединением, а затем окисляют образовавшийся  $\sigma_{\text{H}}$ -комплекс  **$\sigma_{\text{H}}$ -ad.** Авторы работы изучили различные окислительные системы (кислород воздуха, FeCl<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]) и заключили, что наиболее оптимальным (по выходам продукта и временам протекания реакции) является DDQ. С использованием данного подхода, в работе было получено большое количество моно-, а также 1,1'-диазинилферроценов (исходя из 1,1'-дилитийферроцена).

Схема 9.



Другим примером использования DDQ в качестве окислителя выступает замещение водорода в порфиринах под действием литийорганических реагентов (Схема 10) [40]. Данная реакция открывает подходы к синтезу замещенных порфиринов для нужд фотодинамической терапии рака.

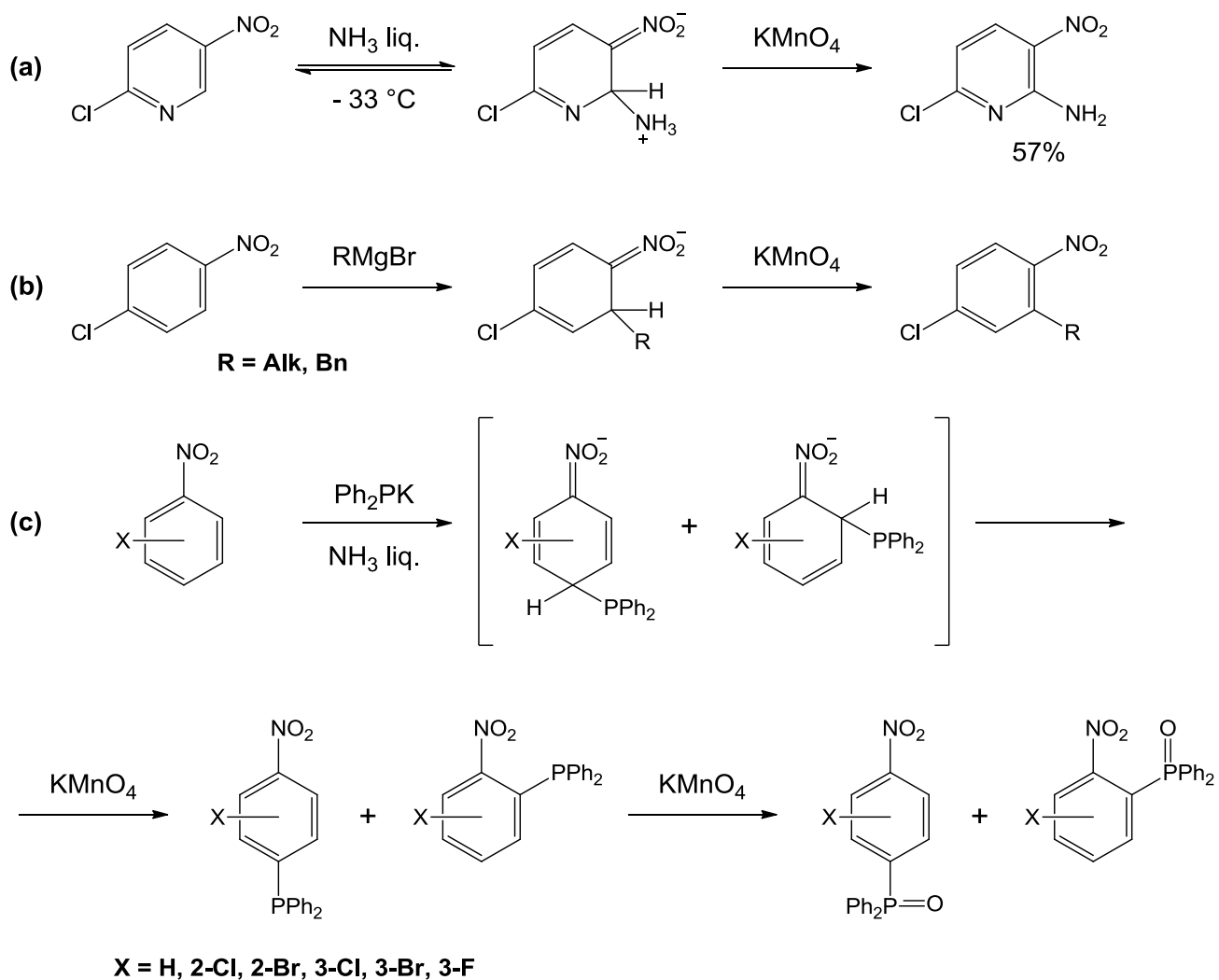
Схема 10.



Еще одним популярным окислителем является  $\text{KMnO}_4$ . Например, окислительное аминирование хлорнитропиридинов (Схема 11a) протекает как образование  $\sigma_H$ -комплекса и последующее его окисление данным реагентом [41]. Аналогично протекает и взаимодействие нитроаренов с реактивами Гриньяра, приводя к введению алкильной или бензильной группы в кольцо (Схема 11b) [42-43]. В случаях, когда *para*-положение по отношению к нитрогруппе не заблокировано галогеном, замещение может протекать параллельно в *ortho*- и *para*-положения, приводя к смесям продуктов. Например, так происходит взаимодействие  $\text{Ph}_2\text{PK}$  с нитроаренами с последующим окислением  $\text{KMnO}_4$  (Схема 11c) [44].

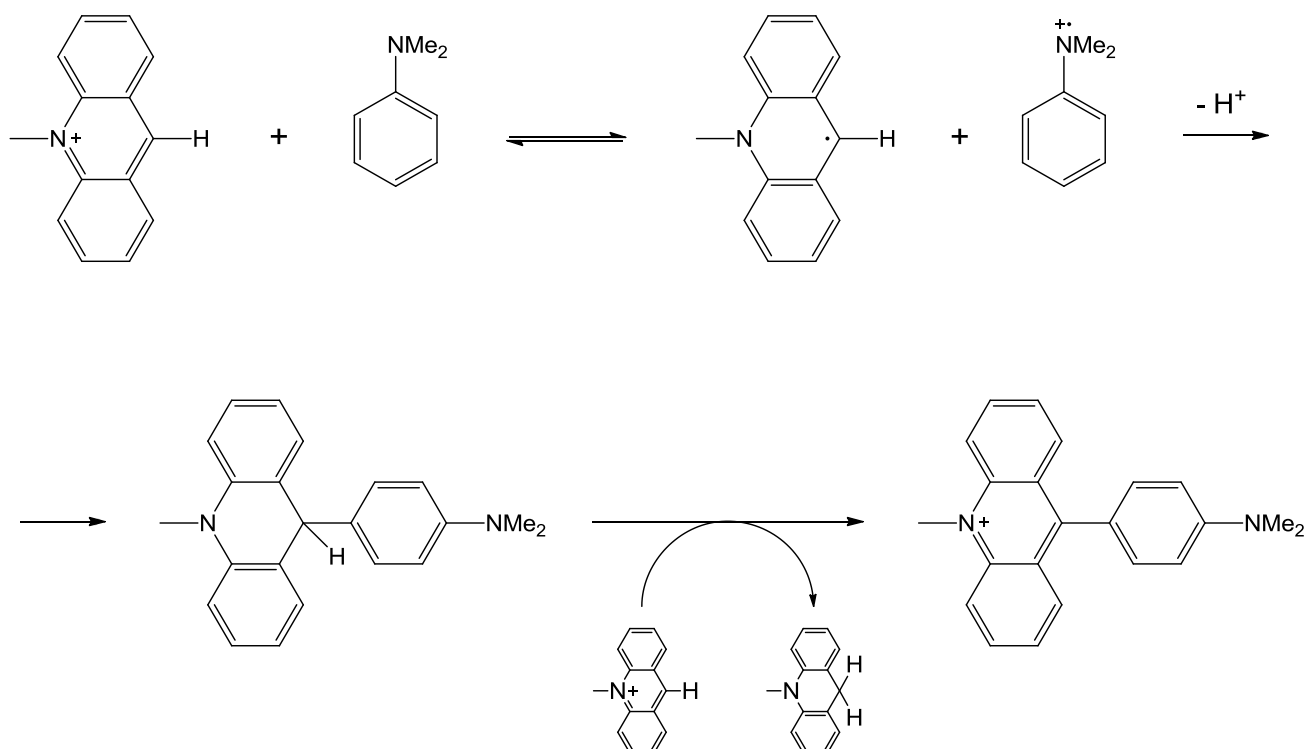


## Схема 11.



Наконец, в роли окислителя может выступать и исходный субстрат. Например, соли акридиния взаимодействуют с ароматическими аминами и исходный акридиний-катион выступает как в роли субстрата для реакции, так и в роли окислителя для  $\sigma_{\text{H}}$ -комплекса (Схема 12) [18, 45]. Особенностью этой реакции является и образование  $\sigma_{\text{H}}$ -аддукта по радикальному механизму.

Схема 12.



Помимо приведенных выше примеров, в литературе можно найти большое разнообразие самых разных процессов, которые можно отнести к ароматическому нуклеофильному замещению атома водорода, протекающему по пути «присоединение-окисление» и отвечающих Схеме 4i. К примеру, в работе [20] можно найти обширный обзор таких реакций с участием нитроаренов, распределенных по категориям в зависимости от природы нуклеофила: реакции с Р-нуклеофилами ( $\text{Ph}_2\text{PK}$ ), N-нуклеофилами ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{RNH}_2$ ), O-нуклеофилами (ROK) и C-нуклеофилами ( $\text{RMgX}$ , СН-кислоты).

Наиболее важным является вопрос, в каких случаях оказывается возможна реализация пути «присоединения-окисления» и чем обусловлен выбор того или иного окислительного реагента в каждом конкретном случае? Как уже упоминалось ранее, согласно современным представлениям, нуклеофильная атака по углероду С–Н связи происходит быстрее, чем по углероду связи С–Х (Схема 5). Однако равновесие для первого процесса (Схема 5b) обычно оказывается смещено влево, то есть концентрация  $\sigma_{\text{H}}$ -комплекса сохраняется низкой при высоком содержании нуклеофила в смеси [20]. В результате, окислению оказываются подвержены и  $\sigma_{\text{H}}$ -комплекс, и исходный нуклеофил. По этой причине, успешному протеканию целевой реакции содействует выполнение следующих условий:

1) окислитель должен селективно или хотя бы более быстро окислять  $\sigma_{\text{H}}$ -комплекс, чем нуклеофил;

2) субстрат должен быть достаточно электрофильным, чтобы концентрация  $\sigma_{\text{H}}$ -комплекса не была слишком низкой, а нуклеофила – слишком высокой.

Примером выполнения этих условий является реакция гидроксирования нитроаренов под действием щелочи в жидком аммиаке и кислорода. Гидроксид-ион является примером одновременно сильного, и в то же время стабильного по отношению к окислителю нуклеофила. Данные процессы были известны более ста лет назад [46]. Другим примером «неокисляемого» нуклеофила является сам аммиак, поэтому оказывается возможным, например, окислительное аминирование, показанное на Схеме 11а. Реакция же Схемы 11б удовлетворяет, в первую очередь, другому условию – равновесие присоединения реактива Гриньяра к субстрату сдвинуто вправо, то есть концентрация  $\sigma_{\text{H}}$ -комплекса высока, в то время как свободного реактива Гриньяра в смеси не остается, поэтому окислению затем подвергается  $\sigma_{\text{H}}$ -комплекс, что приводит к целевому продукту.

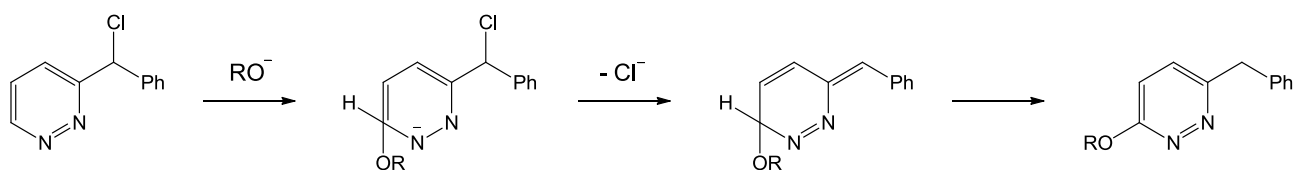
В целом, нужно заметить, что в каждом конкретном случае выбор окислителя зависит от самой реакции и условий ее протекания, и является, в некотором роде, «поисковой» задачей.

### Путь «присоединение-отщепление»

Вторым способом превращения анионного  $\sigma_{\text{H}}$ -комплекса в целевой арен является элиминирование протона вместе с каким-либо нуклеофугом (Схема 4ii и Схема 4iii) [26-30]. Говорят, что такие реакции протекают по пути «присоединение-отщепление» и называют их викариозным нуклеофильным замещением (в ряде работ принято дополнительное разделение: викариозным нуклеофильным замещением называют только процессы со Схемы 4iii, то есть когда нуклеофуг содержится в нуклеофиле, а процессы со Схемы 4ii относят к *cine*- или *tele*-замещению). Пример такого процесса уже был приведен на Схеме 6. Действительно, взаимодействие аренов с арилсульфонами  $\text{ClCH}_2\text{SO}_2\text{Ph}$  в присутствии оснований является одним из наиболее ярких примеров комбинации нуклеофильной атаки и последующего ухода группы, содержащейся в нуклеофиле (атома хлора). В данном разделе будут показаны еще несколько примеров реакций, протекающих по пути «присоединение-отщепление».

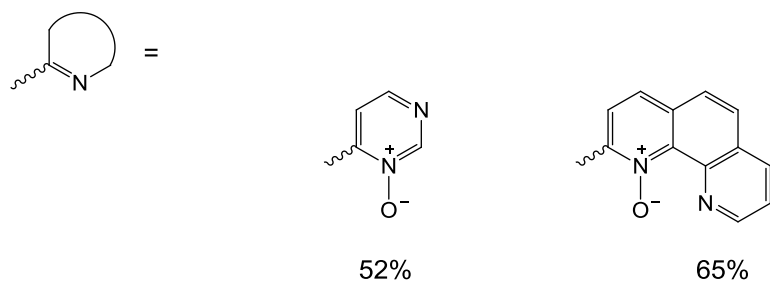
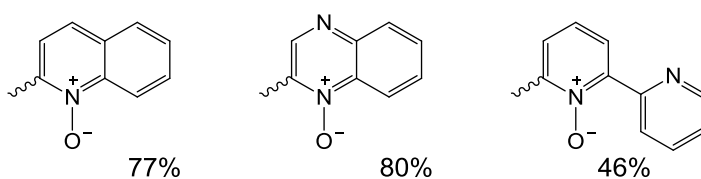
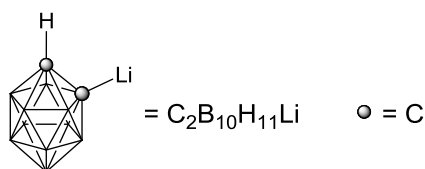
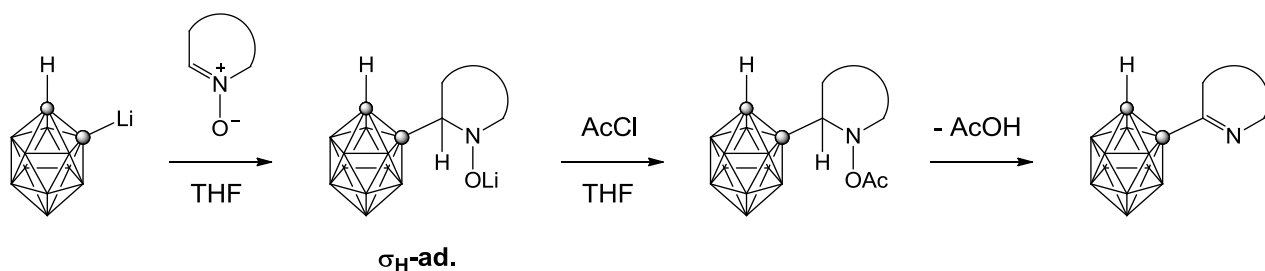
Так, хлорбензилпиридазины подвергаются нуклеофильному замещению в кольце под действием алкоголятов натрия (Схема 13, приведен основной продукт) [24]. Предположительно, изначально реализуется атака в 6 положение кольца с последующим уходом уже введенного заранее в субстрат атома хлора из боковой цепи. Последующая миграция протона завершает реакцию.

## Схема 13.



*o*-Карбораны (клозо-1,2-дикарбадодекабораны) могут быть литированы и затем введены в реакцию с N-оксидами различных азинов (Схема 14) [47]. На первой стадии образуется  $\sigma_{\text{H}}\text{-ad.}$ , на который затем действуют уксусным хлорангидридом. Этот *one pot* процесс приводит к другому  $\sigma_{\text{H}}$ -комплексу, легко элиминирующему уксусную кислоту, что и завершает нуклеофильное замещение водорода азина. Таким образом, протон уходит вместе с нуклеофугом ( $\text{AcO}^-$ ), введенным в кольцо азина.

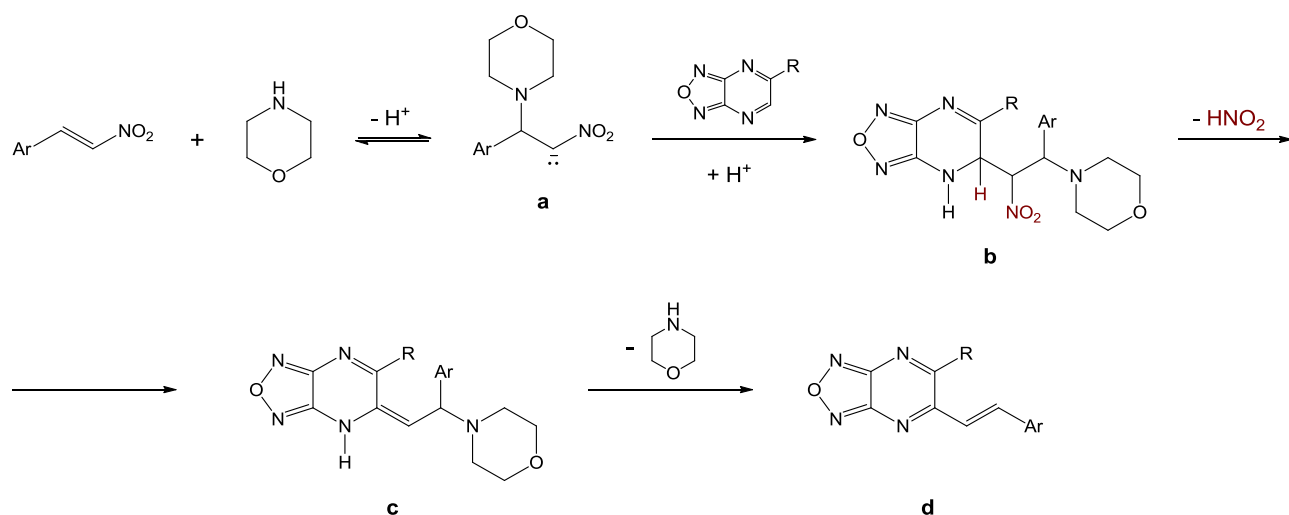
## Схема 14.



Более сложным образом проходит реакция введения арилалкенильных фрагментов в фуранано[3,4-*b*]пиразины (Схема 15, R – арильная или гетероарильная группа) [48]. На первом

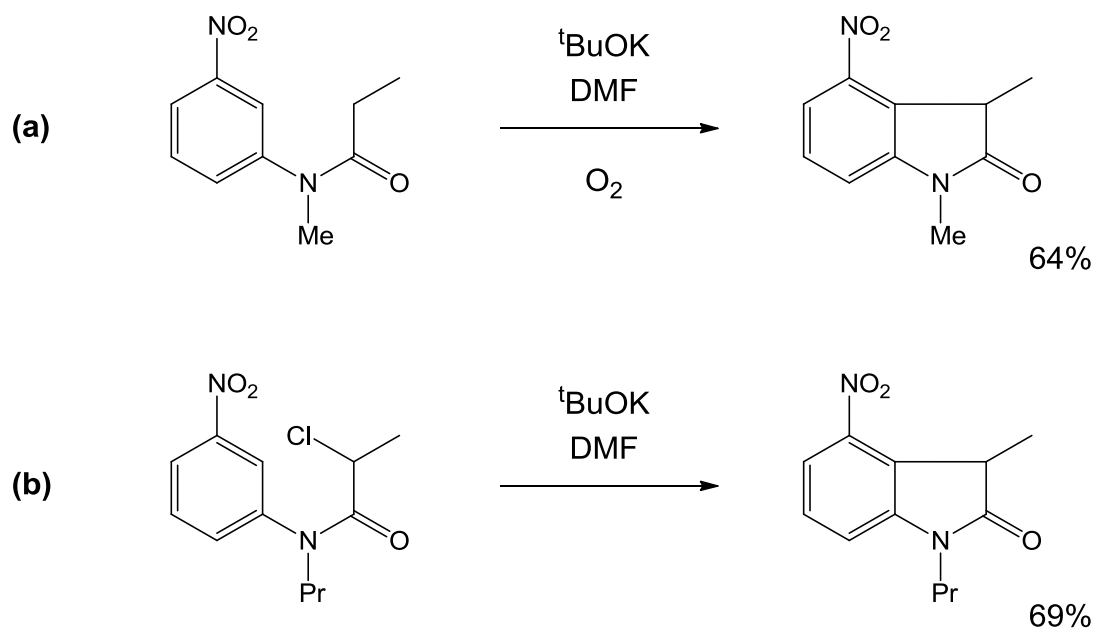
этапе из нитростирола и морфолина образуется нуклеофильная составляющая, имеющая две уходящие группы – морфолиновый остаток и нитрогруппу (Схема 15а). Затем происходит нуклеофильная атака фуразано[3,4-*b*]пиразина и образуется  $\sigma_{\text{H}}$ -комплекс (Схема 15б). Далее образовавшийся  $\sigma_{\text{H}}$ -комплекс элиминирует нитрогруппу и, тем самым, позволяет уйти водороду, который изначально относился к пиразиновому кольцу (Схема 15с). В конечном счете молекула морфолина также элиминируется, что восстанавливает ароматичность фуразано[3,4-*b*]пиразина и завершает реакцию замещения (Схема 15д). Авторы протестировали ряд оснований, но только в случае морфолина были получены неследовые количества продукта (10 – 50 % на 15 примерах). Подбор оптимальных условий для подобных многостадийных процессов, безусловно, более сложен, чем при меньшем числе стадий механизма.

Схема 15.



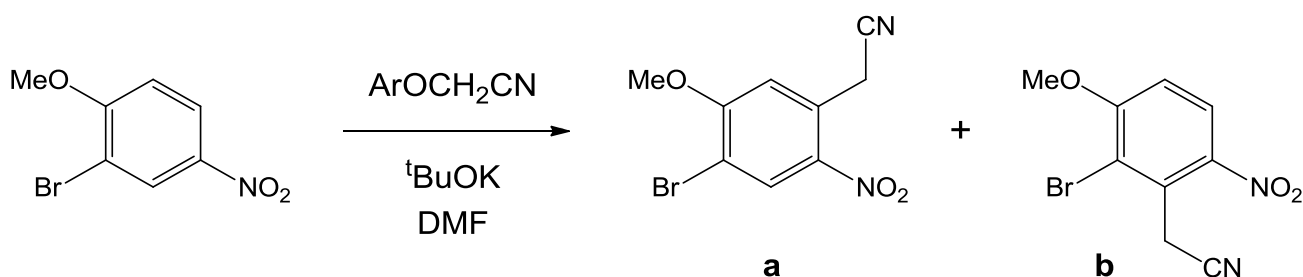
Путь «присоединение-отщепление» может рассматриваться как альтернатива пути «присоединение-окисление». Например, 2-оксииндолы могут быть получены обоими способами (Схема 16) [35, 49]. В первом случае (Схема 16а, путь «присоединение-окисление») в качестве окислителя выступает кислород воздуха (в случае проведения в инертной атмосфере, реакция не идет). Во втором случае (Схема 16б, путь «присоединение-отщепление») в субстрате присутствует нуклеофуг, обеспечивающий удаление пары электронов и уход протона  $\sigma_{\text{H}}$ -комплекса. Отмечено, что получение продуктов со Схемы 16 другими способами затруднительно.

## Схема 16.



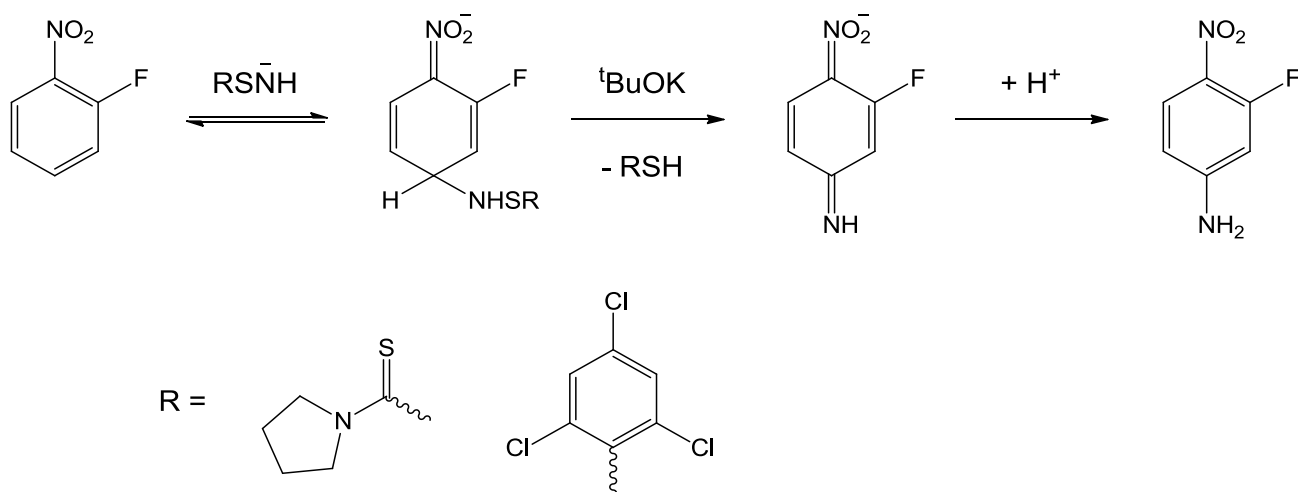
Реакции цианометилирования нитроаренов также протекают по пути «присоединение-отщепление» (Схема 17) [50]. Уходящей группой здесь является  $\text{ArO}$ , содержащаяся в нуклеофиле. В зависимости от заместителя  $\text{Ar}$  и температуры проведения реакции соотношение изомерных продуктов **a** и **b** варьируется от 2:1 до 10:1. Получаемые таким образом соединения используются в полном синтезе противовирусного препарата Eudistomin C.

## Схема 17.



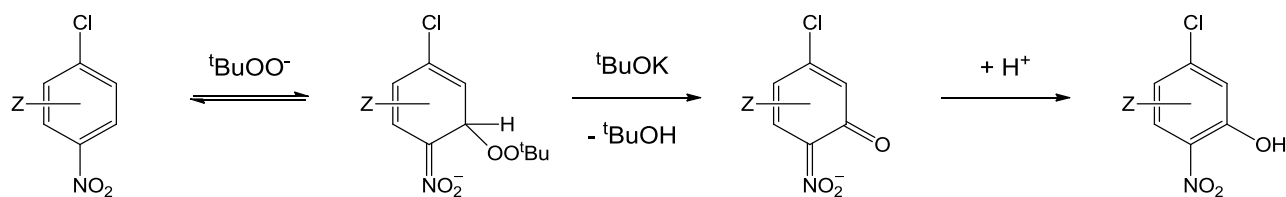
Нитроарены могут быть аминированы действием сульфенамидов  $\text{RSNH}_2$  в присутствии оснований (Схема 18) [51]. Нуклеофильным реагентом в данном случае выступает частица  $[\text{RSNH}]^-$ , а элиминирующей из  $\sigma_{\text{H}}$ -комплекса молекулой –  $\text{RSH}$ . Основание служит для генерирования  $[\text{RSNH}]^-$ , а также облегчает элиминирование  $\text{RSH}$ . Выходы данных реакций варьируются в диапазоне 30 – 90 %.

## Схема 18.



Еще один пример vicarious нуклеофильного замещения – гидроксилирование нитроаренов под действием гидропероксидов  $t\text{BuOOH}$  или  $\text{PhMe}_2\text{COOH}$  в присутствии оснований (Схема 19) [52-53]. Уходящей группой в данном случае является алкоксигруппа. Реакция позволяет получить соответствующий нитрофенол (выходы варьируются от следовых до 80 – 90 % в зависимости от заместителей в кольце). Несмотря на то, что гидропероксиды являются сильными окислителями, реакция протекает именно по пути «присоединение-отщепление», что доказано кинетическими исследованиями. В ряде случаев образуются и продукты нуклеофильного замещения галогена, однако подбором условий (соотношения гидропероксида и основания, выбора основания) можно добиться почти полного отсутствия таких продуктов.

## Схема 19.



В целом, нуклеофильное ароматическое замещение атома водорода по пути «присоединение-отщепление» протекает в два четко разделимых этапа: обратимое присоединение нуклеофила к арену и последующее элиминирование уходящей группы (как правило, это β-элиминирование, катализируемое присутствием основания). В зависимости от условий, лимитировать скорость реакции может как первая, так и вторая стадия. Стадия

присоединения нуклеофила протекает напрямую, без промежуточной стадии одноэлектронного переноса и последующего сочетания анион-радикала с радикалом. Такое заключение было подтверждено экспериментально [54].

Так же, как и для пути «присоединение-окисление», в литературе представлено множество примеров реакций викариозного нуклеофильного замещения, в том числе, опубликован ряд обзоров [26, 55]. Следует отметить, что реакции обоих типов, представленные в этом разделе, протекают для аренов с электроноакцепторными группами, которые активируют кольцо для, так или иначе, необходимой первичной нуклеофильной атаки. Для электронобогатых аренов требуется другой подход, который будет рассмотрен в следующем разделе.

## 2.2.2. Нуклеофильное замещение водорода в электронобогатых аренах

### Общие сведения

В случаях, если ароматический субстрат не содержит электроноакцепторных групп, или, напротив, содержит электронодонорные группы в кольце, его электрофильность недостаточна для прямой атаки нуклеофильного реагента. В этом случае проведение нуклеофильного замещения атома водорода напрямую через образование  $\sigma_{\text{H}}$ -комплекса и дальнейшей его ароматизации оказывается невозможным. Однако такое замещение может быть проведено путем электрохимической активации арена, и настоящий раздел посвящен данным процессам [56].

Использование анода в качестве окислителя, с одной стороны, соответствует принципам зеленой химии [33], и, с другой – позволяет распространить массив уже описанных выше реакций образования C–C, C–O, C–N, C–P, C–S связей на большой круг аренов, что, безусловно, представляет огромный интерес для органического синтеза.

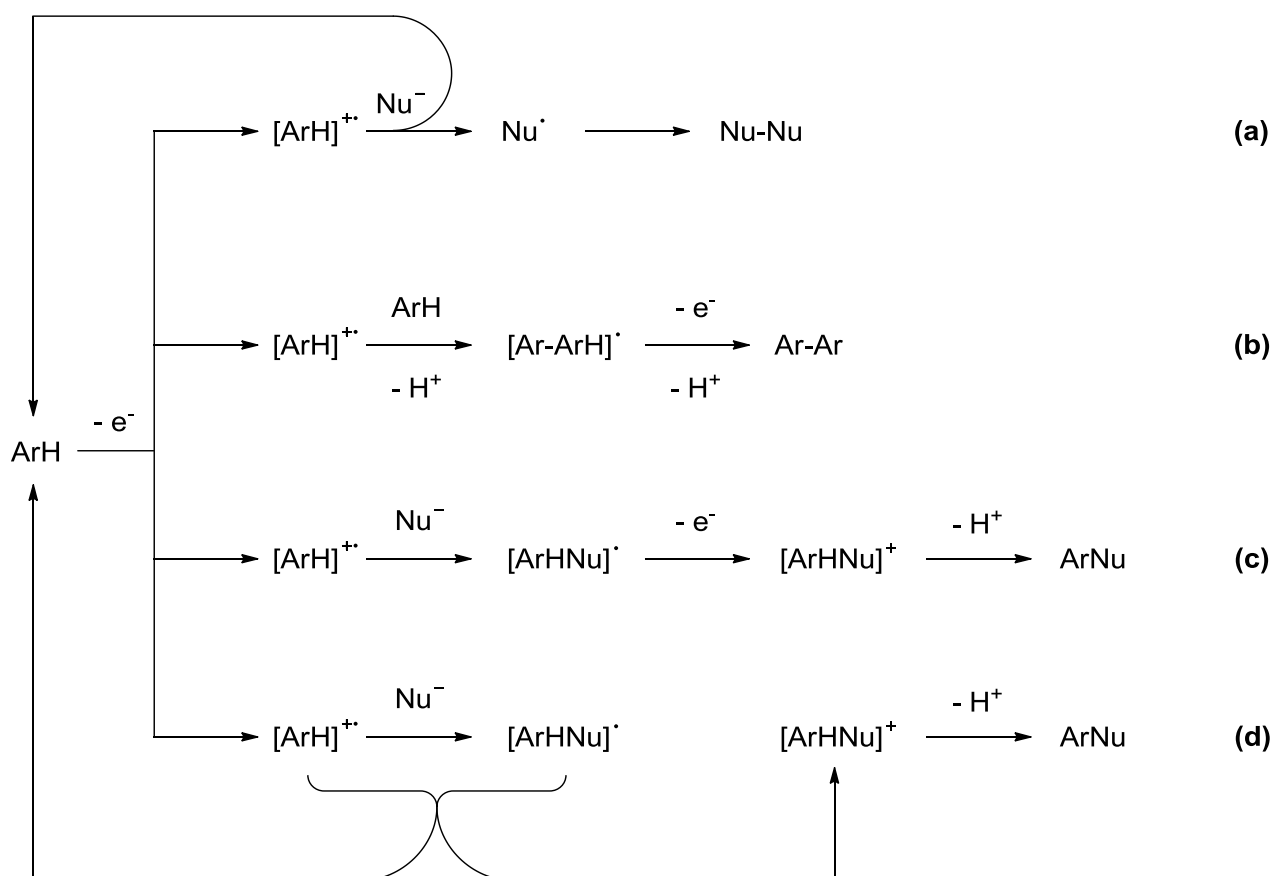
Реакции ароматического нуклеофильного замещения, сопровождающиеся электрохимической активацией ареновой компоненты, удобно относить к разным категориям по способности нуклеофила окисляться в сравнении с ареном, вне зависимости от того, какого типа связи образуются и к какому типу относится сама реакция. Такое деление позволяет проще систематизировать возможные механизмы этих реакций. Таким образом, могут быть



выделены две основные категории реакций: с участием нуклеофилов, которые окисляются легче аренов, и тех, которые окисляются сложнее.

На Схеме 20 обобщены возможные превращения арена при реакциях с «неокисляемыми» нуклеофилами, то есть с такими, которые либо имеют потенциал окисления выше, чем заданный потенциал анода, либо окисляются на аноде существенно тяжелее арена, например, в силу высокого значения величины перенапряжения для соответствующего электродного процесса.

Схема 20.



В случае (a) нуклеофил  $\text{Nu}^-$  выступает в роли восстановителя для  $[\text{ArH}]^{\bullet+}$  [57]. Так, при добавлении таких нуклеофилов как  $\Gamma^-$ ,  $\text{CN}^-$  или  $\text{H}_2\text{S}$  к арену, который окисляется на аноде легче них (например, 9,10-дифенилантрацен), происходит увеличение тока окисления арена, т.к. арен полностью восстанавливается в ходе процесса типа (a). Например, при добавлении тетраметиламмонийцианида к 9,10-дифенилантрацену и электрохимическом окислении последнего (при потенциале, достаточном для окисления на аноде 9,10-дифенилантрацена, но не цианид-аниона из-за высокой величины перенапряжения, характерной для него), наблюдается значительное увеличение тока анодной волны 9,10-дифенилантрацена при почти полном отсутствии катодного тока [58]. Это объясняется тем, что окисленная форма арена

$[\text{ArH}]^{+\bullet}$  быстро вовлекается в редокс-процесс с цианид-анионом. Побочным продуктом этой реакции в соответствии со Схемой 20а является дициан  $(\text{CN})_2$ . Аналогично протекает окисление 9,10-дифенилантрацена в присутствии  $\text{H}_2\text{S}$ , приводя к образованию элементарной серы [59].

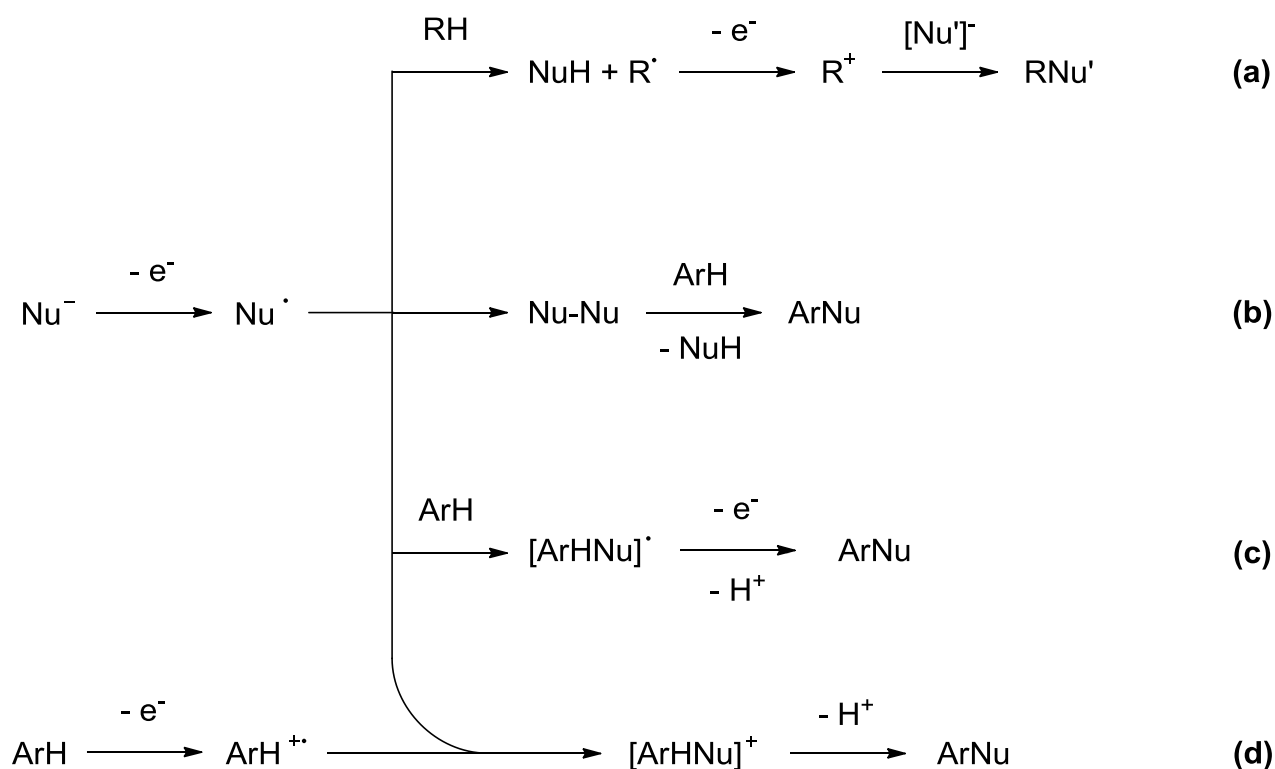
Однако процессы типа (а) достаточно редки, а более частым является случай, когда исходный арен сам может выступать в роли нуклеофила (Схема 20b). Такие процессы приводят к димеризации аренов вместо их С–Н функционализации (например, анодная полимеризация аренов) и потому представляют меньший интерес.

Случай со Схемы 20с представляет наибольший интерес, поскольку приводит к образованию функционализированных аренов  $\text{ArNu}$ , и будет ниже обсужден подробно. В таких реакциях также наблюдается увеличение тока окисления, поскольку промежуточный аддукт  $[\text{ArHNu}]^{\bullet}$  окисляется легче исходного арена.

Наконец, случай (d) является вариацией случая (c), при которой аддукт  $[\text{ArHNu}]^{\bullet}$  окисляется не под действием электрического тока, а в ходе редокс-процесса с предшествующим ему катион-радикалом  $[\text{ArH}]^{+\bullet}$ . В ходе такого процесса в сферу реакции возвращается половина исходного арена  $\text{ArH}$  и образуется катионная форма аддукта  $[\text{ArHNu}]^+$ , которая затем стабилизируется за счет элиминирования протона и восстановления ароматичности. Например, так протекает электрохимически-активированное взаимодействие 9,10-дифенилантрацена со смесью  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ , которое приводит к образованию 9,10-дигидрокси-9,10-дифенил-9,10-дигидроантрацена [60].

Ко второй категории реакций относятся те, в которых участвует нуклеофил, окисляющийся легче арена. Такие процессы обобщены на Схеме 21.

Схема 21.



Во всех случаях вначале на аноде образуется радикальная форма нуклеофила  $\text{Nu}^\cdot$ . Основной путь стабилизации таких частиц – перенос радикала на другую молекулу  $\text{RH}$  (как правило, молекулу растворителя) с образованием радикала  $\text{R}^\cdot$  (Схема 21а). Дальнейшие превращения  $\text{R}^\cdot$  обычно не изучаются за исключением случаев, когда их намеренно генерируют по данной схеме для каких-либо специфических задач. Пример такого процесса приведен на Схеме 22 ( $\text{Nu} = [\text{NO}_3]^-$ ,  $\text{Nu}' = \text{R}'\text{OH}$ ) [61]. В данном случае  $\text{RH}$  отвечает  $\text{N,N}$ -диметилбензамиду, который абстрагирует  $\text{H}$ -радикал под действием  $[\text{NO}_3]^\cdot$ , а затем окисляется на аноде до катиона и присоединяет молекулу спирта  $\text{R}'\text{OH}$ .

Схема 22.

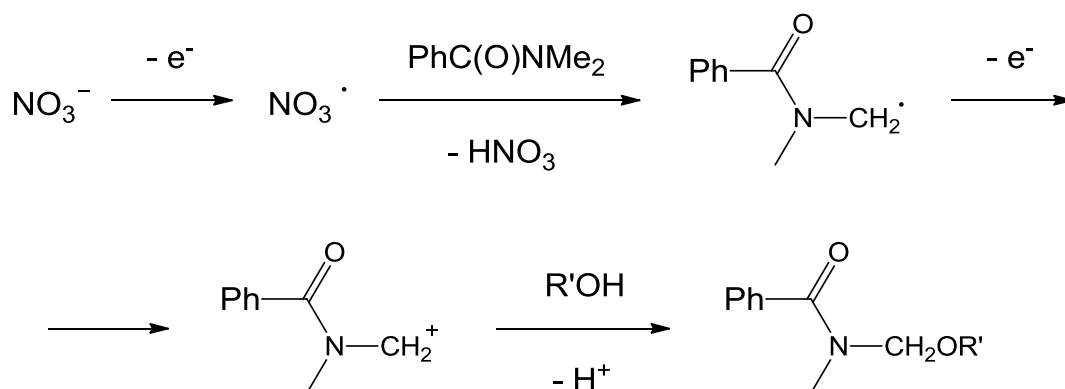
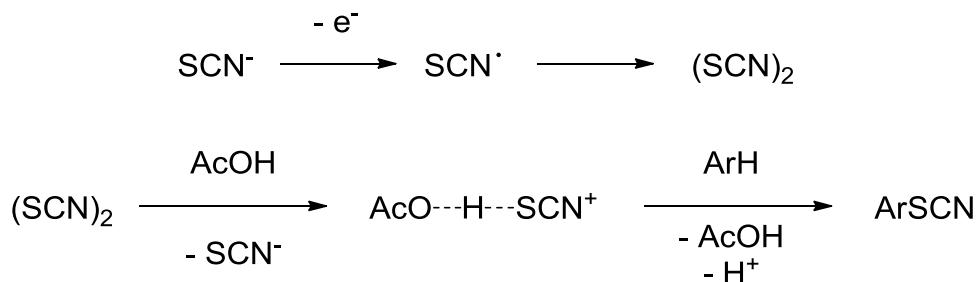


Схема 21b приводит к димеризации нуклеофила Nu–Nu. В некоторых случаях это вещество может взаимодействовать с ареном, приводя к его функционализации. Например, может образовываться Br<sub>2</sub> [62] или диродан (SCN)<sub>2</sub>, который затем тиоцианирует арен (Схема 23) [63].

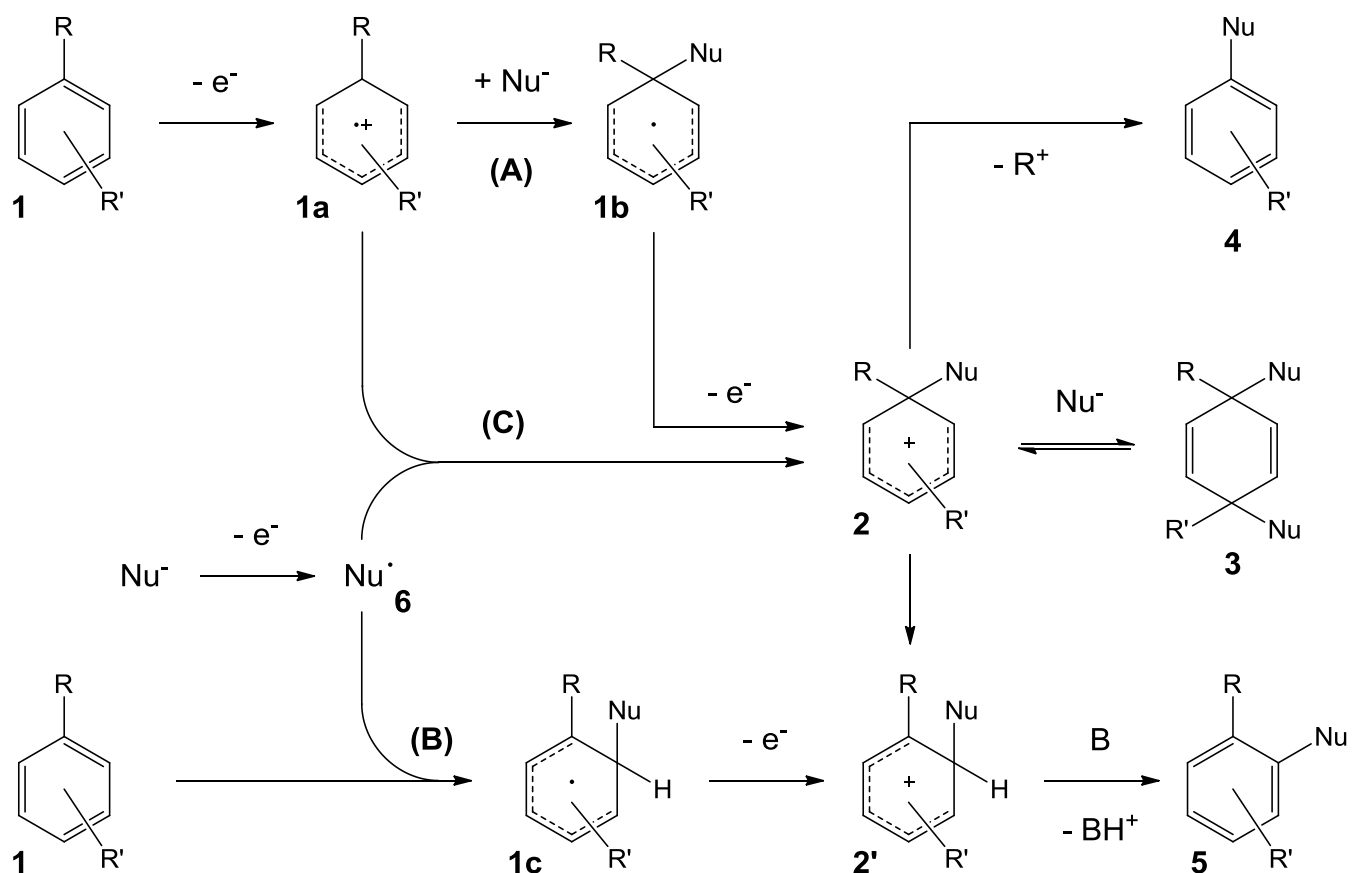
Схема 23.



Известно мало примеров реакций, протекающих в соответствии со Схемой 21c, поскольку обычно конкурирующие процессы типа (a) и (b) оказываются быстрее. В таких случаях, для проведения функционализации арена и получения ArNu, процесс проводят при потенциале окисления арена (то есть и арен и нуклеofil оказываются способны окисляться на аноде). Тогда процесс проходит как показано на Схеме 21d.

На Схемах 20 и 21 кратко показаны процессы, которые могут протекать в случаях «окисляемых» и «неокисляемых» нуклеофилов. Среди них наибольший интерес для синтетической практики представляют те, которые *напрямую* приводят к C–H функционализации арена и образованию ArNu, то есть, к нуклеофильному замещению атома водорода в арене, пусть даже индуцированному электрохимически. Такие процессы были показаны на Схемах 20c, 21c и 21d. Для удобства данные реакции изображены в общем виде на одной схеме (Схема 24, пути A, B и C). Теперь остановимся более подробно на их механизмах.

Схема 24.



### Путь А

Путь **А** со Схемы 24 подходит для функционализации аренов, которые окисляются легче нуклеофилов [64-67]. В этом случае окисленная форма арена **1a** непосредственно присоединяет нуклеофил, превращаясь в радикальный аддукт **1b**, который затем также окисляется на аноде, давая ключевой интермедиат **2**. В редких случаях возможно превращение **2** в продукт *инсо*-замещения **4**, однако основными процессами являются образование **3** (на Схеме 24 он изображен для  $R'$  в пара-положении к  $R$ ) и **5**.

Интересной особенностью является то, что образовавшийся продукт типа **3** может превратиться затем в продукт С–Н функционализации **5**. Это связано с тем, что стадия **2–3** обратима, в то время как стадия 1,2-сдвига **2**→**2'** обычно необратима в силу большей стабильности катиона **2'**. Стадия **3**→**2** облегчается при добавлении кислоты в реакционную смесь, а стадия **2**→**2'** катализируется электрофилами. Так, при электролизе смеси 1,4-диметоксибензола в качестве ареновой компоненты и 2,5-диметилпиразола в качестве

нуклеофила, при добавлении кислоты Льюиса увеличивается выход продукта типа **5**, а добавление основания Бренстеда производит обратный эффект [67].

Помимо азотирования диметоксибензола [64-67], в числе примеров реакций, протекающих по пути **A**, можно привести фторирование аренов под действием  $R_4NF$  в ацетонитриле [68-70]. Фторид-ион является одним из наиболее трудноокисляемых нуклеофилов. По механистическим особенностям эта реакция почти полностью аналогична азотированию, и приводит как к продуктам *орто*- и *пара*-замещения атома водорода (в случае наличия заместителя в кольце) [70], так и к продуктам *инсо*-замещения (Схема 24, продукт **4**) и *инсо*-бис-присоединения (Схема 24, продукт **3**).

Еще один пример «неокисляемого» нуклеофила – ацетат-ион [70-72]. Реакции с ним протекают при действии на арены ацетатов (например,  $[Alk_4N][AcO]$  в ацетонитриле) *только* в присутствии электрофилов ( $AcOH$ ,  $(MeCO_2)_2CH_2$ ,  $ZnCl_2$ ), облегчающих стадию  $2 \rightarrow 2'$  [73-74] и приводят к *орто*- и *пара*-замещению в кольце (продукт типа **3** не образуется). В случае, если в арене содержится побочная алифатическая цепь, эти реакции могут приводить к побочному замещению в ней.

В некоторых случаях даже трудноокисляемый растворитель может выступать как нуклеофил. Так протекает ацетамидирование антрацена в ацетонитриле [75], при котором вначале атом водорода антрацена в 9 положении замещается на группу  $-N^+CMe$ , которая после гидролиза водой превращается в  $NHC(O)Me$ .

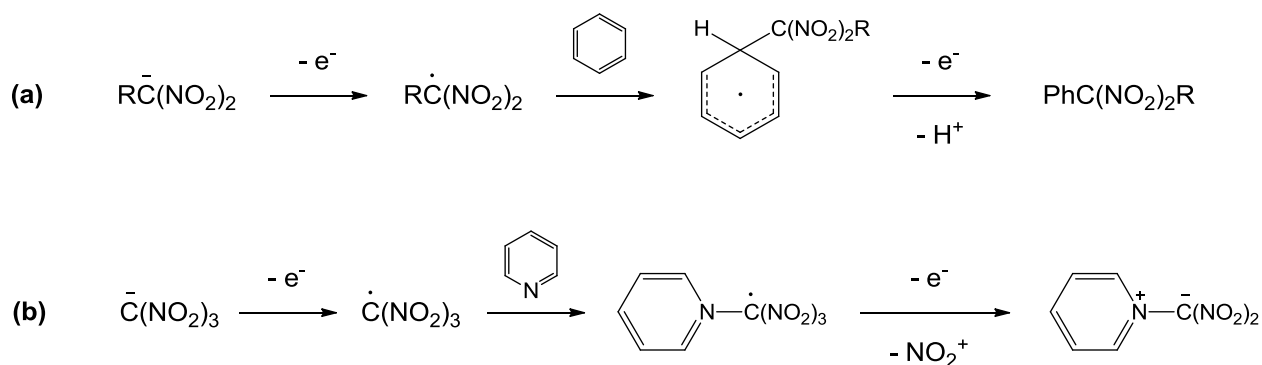
## Путь В

Большинство известных нуклеофилов ( $NO_2^-$ ,  $SCN^-$ ,  $CN^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ) окисляется легче аренов. Однако протеканию реакции по пути **B** мешает слишком низкая электрофильность образующихся из них радикалов. В результате, такие радикалы вступают в побочные процессы, которые не приводят к функционализации арена (реакции со средой – Схема 21a и димеризация – Схема 21b). Как следствие, при таких соотношениях потенциалов окисления нуклеофила и арена ароматическое замещение водорода происходит довольно редко.

К одному из примеров процессов, протекающих по пути **B**, относится полинитроалкилирование аренов (Схема 25a) [76]. Вначале происходит окисление соли полинитроалкана  $[RC(NO_2)_2]^-$  до соответствующего нестабильного радикала, который быстро взаимодействует с различными аренами (бензол, толуол, хлорбензол, бензонитрил), что приводит к замещению водорода. Тринитрометильный радикал  $[C(NO_2)_3]^{\cdot}$  обладает настолько

высокой активностью, что может даже атаковать нитробензол в условиях данной реакции. В случае с гетероаренами, атака происходит селективно по электронной паре гетероатома (Схема 25b) [77].

Схема 25.



Еще одним примером является взаимодействие соли 3-нитро-1,2,4-триазола с бензолом при потенциале, при котором окисляется соль триазола, но не окисляется бензол [78]. Эта реакция также протекает по пути **В** и приводит к замещению водорода бензола на соответствующую триазольную группу. Примечательно, что точно такая же реакция может быть проведена с 1,4-диметоксибензолом, который окисляется легче данной триазольной соли. Такой процесс протекает по пути **А** и приводит к *орто*-замещению в 1,4-диметоксибензоле [79].

### Путь С

Как было отмечено в предыдущем разделе, замещение в кольце обычно не протекает в случае «окисляемого» нуклеофила и «неокисляемого» арена, за исключением немногочисленных примеров. Такое замещение может быть проведено гораздо легче при окислении обоих исходных веществ до их радикальных форм. В этом случае реализуется преимущественно путь **С**. Однако здесь появляется конкуренция с путем **А**. Это объясняется тем, что в условиях электрохимического эксперимента, катион-радикальная форма арена, отходящая от анода, может оказаться вблизи нуклеофила  $\text{Nu}^-$ , перемещающегося к нему, что может привести к интермедиату **1b** и дальнейшим его превращениям. Оба пути **А** и **С** могут приводить к одним конечным продуктам, поэтому бывает тяжело заключить, какой именно механизм реализуется для данной реакции.

Конкретные примеры реакций замещения, которые могут быть осуществлены таким образом, могут быть найдены, например, в [57, 72, 80]. К ним относятся реакции образования

связей C–C (алкилирование, арилирование, цианирование), C–N (аминирование), C–O (гидроксилирование, алкоксилирование, ацетоксилирование), C–P, C–S и C–Hal.

Подводя итог, можно отметить, что электрохимические методы активации аренов для нуклеофильной атаки, представленные в настоящем разделе, расширяют возможности проведения ароматического замещения атома водорода. Действительно, проведение замещения в аренах по путям «присоединение-окисление» (Схема 4i) и «присоединение-отщепление» (Схема 4ii и 4iii), во-первых, возможно только для электронодефицитных аренов и, во-вторых, накладывает определенные ограничения на свойства исходных веществ. Так, для успешной реализации пути «присоединение-окисление» требуется высокая концентрация  $\sigma_{\text{H}}$ -комплексов при низкой концентрации нуклеофила и подбор селективного окислителя для этих комплексов. Проведение реакции по пути «присоединение-отщепление» вообще требует специального введения хорошего нуклеофуга в нуклеофил или арен.

В случаях же электрохимической активации аренов (Схема 24), реакция протекает через катионные  $\sigma_{\text{H}}$ -комплексы **2** или **2'**, которые могут напрямую элиминировать водород в виде протона. Такие процессы в большей степени отвечают принципам «зеленой химии», поскольку не требуют введения нуклеофугов (галогенов) или использования внешних окислителей, которое приводит к большому количеству отходов и меньшей атом-экономичности. Весь процесс анодного замещения водорода может рассматриваться как пример инверсии полярности, когда изначально электронобогатый нуклеофильный арен превращается в электрофильный катион-радикал, который далее способен взаимодействовать с нуклеофилами. Ключевым интермедиатом здесь является комплекс **2**, который аналогичен таковому при электрофильном ароматическом замещении, однако сама реакция в целом является нуклеофильным замещением [81].

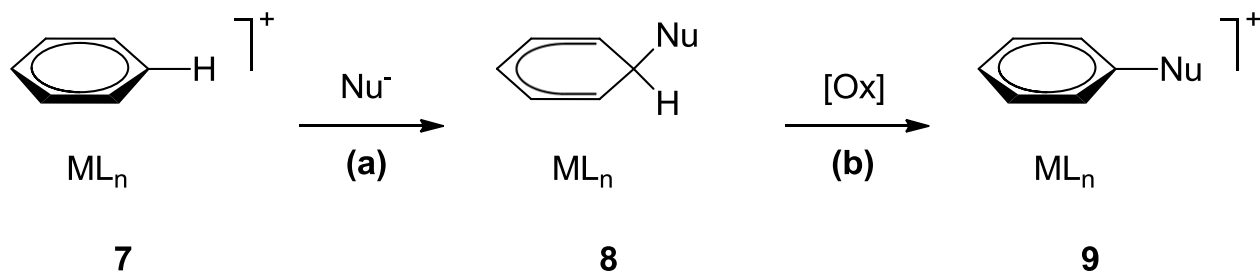
### 2.2.3. Нуклеофильное замещение водорода в металлоорганических комплексах

В предыдущих двух разделах были показаны возможные способы C–H функционализации в электронодефицитных и электронобогатых аренах путем ароматического замещения атома водорода под действием нуклеофила и при тщательном подборе условий для проведения процесса. Этот раздел посвящен аналогичным процессам, но для металлоорганических субстратов.



Прежде всего, нуклеофильное замещение атома водорода известно для 18-электронных катионных  $\eta^6$ -бензольных комплексов **7** (Схема 26).

Схема 26.



$\text{Nu} = \text{BuLi}$ ;  $\text{Ox} = \text{NBS}$ ;  $\text{ML}_n = \text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)$  [82];

$\text{Nu} = \text{MeLi}$ ;  $\text{Ox} = \text{NBS}$ ;  $\text{ML}_n = \text{FeCp}$  [83];

$\text{Nu} = \text{MeLi}, \text{EtLi}, \text{PhCH}_2\text{Li}$ ;  $\text{Ox} = \text{NBS}, \text{Ph}_3\text{CBF}_4$ ;  $\text{ML}_n = \text{FeCp}$  [84];

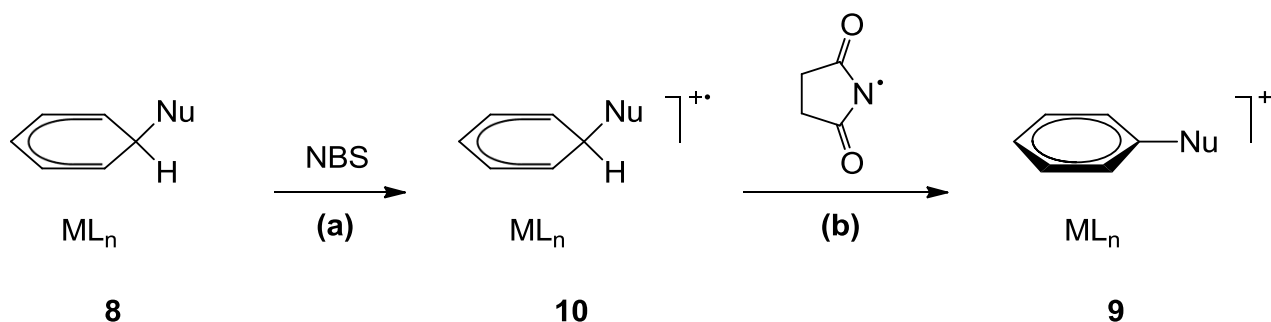
$\text{Nu} = \text{HCCLi}$ ;  $\text{Ox} = \text{Ph}_3\text{CPF}_6$ ;  $\text{ML}_n = \text{RuCp}$  [85];

$\text{Nu} = \text{MeLi}, \text{EtLi}, \text{PrLi}, \text{BuLi}, \text{tBuLi}, \text{PhLi}$ ;  $\text{Ox} = \text{Ph}_3\text{CPF}_6$ ;  $\text{ML}_n = \text{OsI}(\text{PMe}_3)_2$  [86]

Такие процессы протекают в два этапа. На первом (Схема 26a) происходит нуклеофильная атака по бензольному лиганду с образованием промежуточного  $\eta^5$ -циклогексадиенильного комплекса **8**. Комплексы **8** являются сравнительно стабильными и часто могут быть выделены и охарактеризованы [82-83, 86-88]. В связи с этим может быть более подробно изучена вторая стадия процесса – расщепление связи  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  и получение продукта замещения водорода в кольце **9** (Схема 26b).

Формально стадия **b** представляет собой элиминирование гидрид-иона, и, как было в деталях обсуждено в предыдущих разделах, такой процесс не может протекать самопроизвольно. Для его реализации для представленных на Схеме 26 комплексов используется NBS или тритил-катион. NBS, вероятно, выступает одноэлектронным окислителем, который превращается в анион-радикал и, после разрыва связи  $\text{N-Br}$ , образует N-центрированный нейтральный радикал. Такой радикал уже способен абстрагировать H-радикал из соответствующего 17-электронного катион-радикального комплекса **10**, что приводит к продукту **9** (Схема 27b). Точный механизм этого процесса не устанавливался.

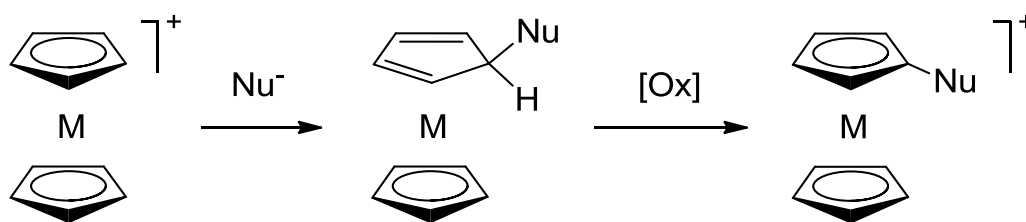
## Схема 27.



Тритил-катион также может выступать как одноэлектронный окислитель, однако, согласно литературным данным, в большинстве случаев он стереоспецифически абстрагирует водород только в *экзо*-положении кольца [83, 88]. В этом отношении важным является тот факт, что первичная атака также осуществляется с противоположной от металла стороны кольца и приводит, тем самым, к *экзо*-ориентации связи  $C_{sp^3}-Nu$  и *эндо*-ориентации связи  $C_{sp^3}-H$ . Так, в работе [83] показано, что комплексы **8** ( $Nu = MeLi$ ,  $ML_n = FeCp$ ) не взаимодействуют с  $Ph_3CBF_4$ , поскольку в них нет *экзо*-ориентированной  $C_{sp^3}-H$  связи. Примечательно, что в другой работе такой вывод не подтверждается: в ней для абстракции гидрода в таких же комплексах использовался как NBS, так и  $Ph_3CBF_4$  [84]. В некоторых случаях абстракция осуществляется под действием тритил-катиона и при *эндо*-ориентации, но перед ней происходит изомеризация комплекса **8**, при которой образуется *экзо*-ориентированная связь  $C_{sp^3}-H$  [86]. Однако также описан пример эффективной *эндо*-абстракции гидрода под действием  $Ph_3CBF_4$  в замещенных  $\eta^5$ -циклогексадиенильных хромтрикарбонильных комплексах, при котором возможность такой изомеризации была исключена [89].

Нуклеофильное замещение атома водорода известно также для кобальтоценция и родоценция (Схема 28) [85, 90-94]. В данном случае нуклеофильное присоединение приводит к  $\eta^4$ -циклопентадиеновому интермедиату с *экзо*-ориентированной связью  $C_{sp^3}-Nu$ , который также является стабильным и может быть выделен. Дальнейшая ароматизация диенового лиганда осуществляется под действием тритил-катиона, при этом происходит именно *эндо*-абстракция гидрода.

Схема 28.



M = Co; Nu = MeLi, PhLi; Ox = Ph<sub>3</sub>CBF<sub>4</sub> [90];

M = Co; Nu = HCCLi; Ox = Ph<sub>3</sub>CPF<sub>6</sub> [85];

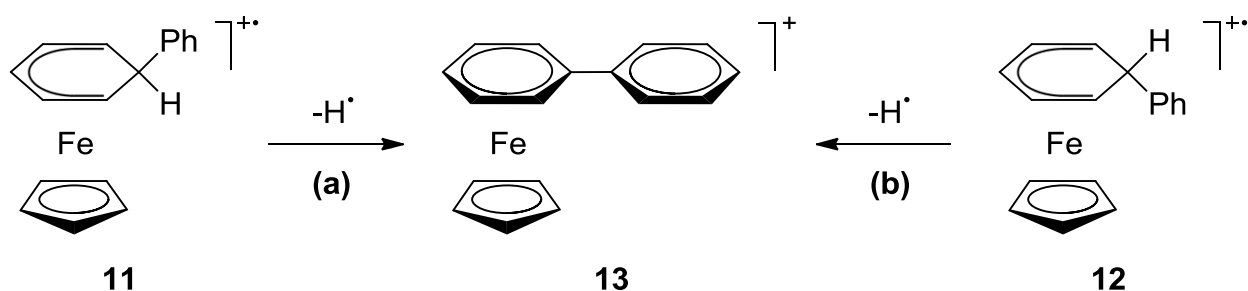
M = Co; Nu = TMSCLi; Ox = Ph<sub>3</sub>CPF<sub>6</sub> [91];

M = Rh; Nu = TMSCLi; Ox = Ph<sub>3</sub>CPF<sub>6</sub>, [FcH](PF<sub>6</sub>) [92]

Как уже упоминалось выше, превращение **8**→**9** (Схема 26b) может быть осуществлено как одноэлектронное окисление с последующим отрывом Н-радикала. В пользу этого механизма свидетельствует детектирование соответствующих 17-электронных η<sup>4</sup>-циклопентадиеновых интермедиатов методом ЦВА [95-97]. Так, в ходе ЦВА наблюдается одноэлектронное необратимое окисление соответствующего комплекса с дальнейшей потерей Н-радикала, в связи с чем не наблюдается катодная волна, отвечающая исходному интермедиату. Электролиз при соответствующем потенциале позволяет препаративно получать целевые комплексы с ароматизированным η<sup>5</sup>-циклопентадиенильным лигандом.

На Схеме 29 представлен пример такого превращения для изомерных комплексов **11** и **12** с *эндо*- и *экзо*-ориентациями связи C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H в η<sup>5</sup>-циклогексадиенильном лиганде [98]. Изомеры **11** и **12** образуются при электрохимическом окислении своих 18-электронных предшественников [CpFe(η<sup>5</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Ph)] и оба необратимо теряют Н-радикал, однако скорость расщепления *эндо*-связи C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H значительно меньше таковой для *экзо*-связи. Во втором случае (Схема 29b) реакция является быстрой в шкале времени ЦВА, то есть протекает со значительной степенью превращения менее, чем за несколько секунд. В первом же случае (Схема 29a), она требует десятков минут. Химическое окисление (AgBF<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) для [CpFe(η<sup>5</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Ph)] протекает в соответствии с данными ЦВА: образующийся **12** превращается в **13** быстро и эффективно (10 мин, 76 %), в то время как для превращения **11** требуется более часа и выход составляет 35 %.

Схема 29.



Вопрос о том, в каком виде абстрагируется H-радикал, остается открытым. Можно было бы предположить, что он передается на другой радикальный реагент, однако в случае описанных выше исследований методом ЦВА, неясно, что может выступать таким реагентом.

Нужно отметить, что многие тенденции в нуклеофильном замещении водорода, достоверно установленные для аренов, сохраняются и для металлоорганических комплексов с ароматическими лигандами. Так, в ходе таких процессов образуются аналоги ареновых  $\sigma_H$ -аддуктов, которые затем претерпевают окисление с последующей реароматизацией. Можно предполагать, что и в дальнейшем, для открытия и изучения новых подобных процессов, аналогии из органической химии окажутся крайне полезными.

## 2.3. Нуклеофильные и радикальные реакции ферроцена

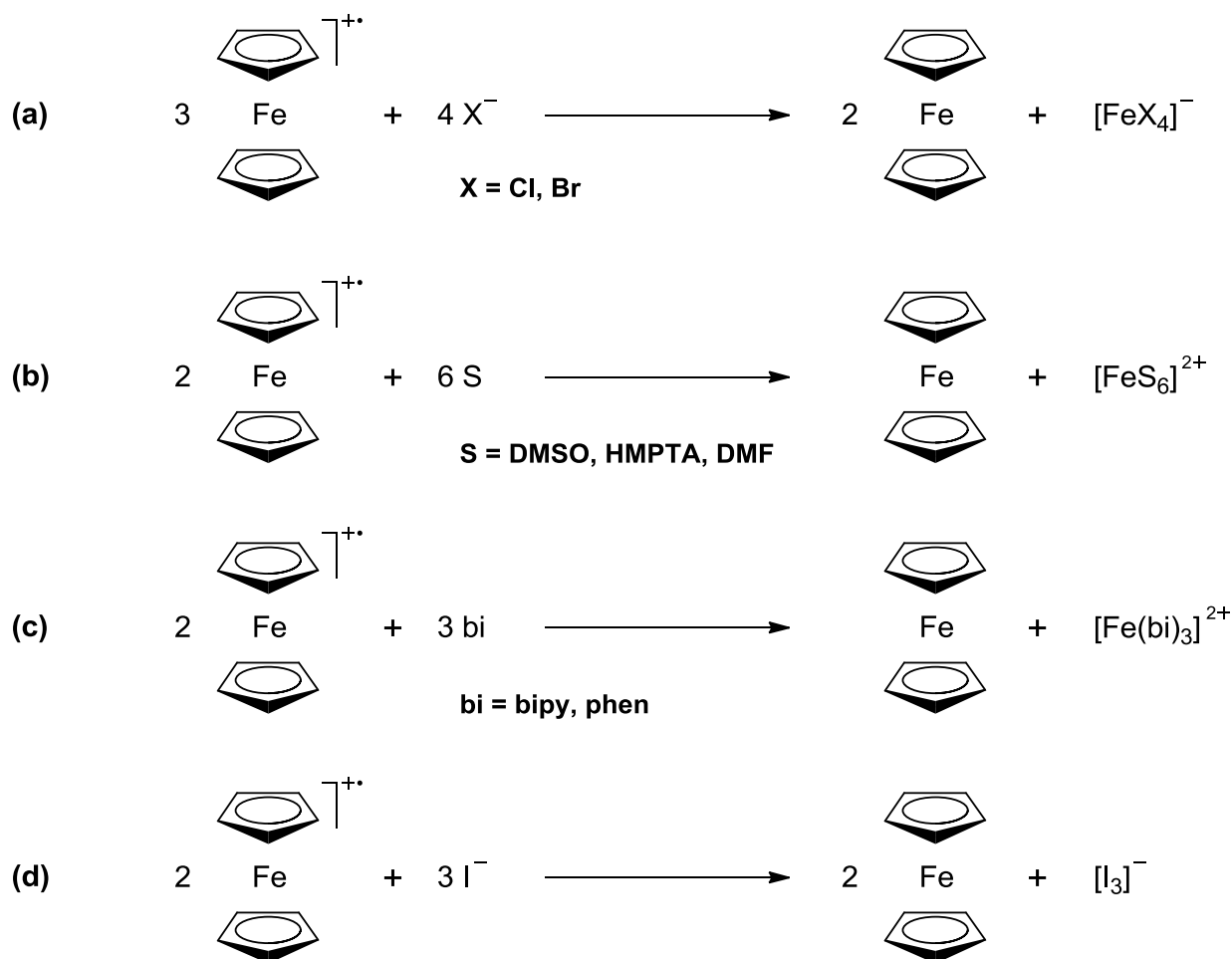
Наконец, теперь будет рассмотрена реакционная способность катион-радикала ферроцена – ферроцения. Как известно, для ферроцена характерны реакции электрофильного замещения, в то время как с нуклеофилами и радикалами он не взаимодействует. Ферроцений, напротив, не реагирует с электрофилами, однако способен взаимодействовать с нуклеофилами и радикалами, хотя примеров таких реакций в литературе известно крайне мало. В большинстве случаев в реакцию вводится нуклеофильный реагент, однако зачастую не удается с уверенностью сказать, какого типа частица непосредственно атакует ферроцений (нуклеофил или радикал). По этой причине, оба типа реакций сведены в один раздел.

### 2.3.1. Реакции, протекающие с разложением ферроцения

Большая часть реакций взаимодействия солей ферроцения с нуклеофильными реагентами приводит к разложению ферроцения, то есть к полному разрушению его сэндвичевой структуры.

Основопологающей работой, в которой методами оптической и ЭПР-спектроскопии изучались такие реакции, является статья [99]. Было показано, что взаимодействие пикрата ферроцения с солями  $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$  и  $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$  протекает согласно Схеме 30а и мгновенно приводит к анионам  $[\text{FeX}_4]^-$  и ферроцену. В то же время, взаимодействие с нейтральными нуклеофилами ДМСО, ГМФТА и ДМФА, а также бипиридином и *o*-фенантролином протекает так же быстро в соответствии со Схемой 30b,c и приводит к октаэдрическим комплексам  $[\text{FeS}_6]^{2+}$  и  $[\text{Fe}(\text{bi})_3]^{2+}$  и ферроцену. Примечательно, что во всех приведенных случаях происходит восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ . Авторы работы полагают, что в ходе реакций образуются короткоживущие Ср-анионы, которые выступают в роли восстановителя для комплексов  $\text{Fe}^{3+}$ , имеющих в реакционной среде:  $[\text{FeCp}_2]^+$ ,  $[\text{FeS}_6]^{3+}$  и  $[\text{Fe}(\text{bi})_3]^{3+}$ . Дальнейшие превращения образующихся Ср-радикалов авторами не изучались.

## Схема 30.



В работе [99] было также показано, что ферроцений стабилен в присутствии ацетона, нитрометана или ацетонитрила, а также анионов  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{NO}_3]^-$  и  $[\text{ClO}_4]^-$ , то есть реакции Схемы 30a-c с этими нуклеофилами не протекают. По всей видимости, это связано с их недостаточно высокой нуклеофильностью.

С разложением ферроцена протекают также реакция с  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , в ходе которой были зафиксированы гексатиоцианоферрат(III)-анионы  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$  [100], и реакция с 8-оксихинолином при кипячении в этаноле, в ходе которой образуется хелатный комплекс  $[\text{Fe}(\text{Oxine})_3]$  [101], однако стехиометрия и механизм данных реакций детально не изучались.

К совершенно иному случаю относится реакция ферроцена с йодид-анионами ( $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$ ), протекающая как редокс-процесс (Схема 30d) [99]. На первый взгляд, она может показаться парадоксальной, поскольку известно, что ферроцен окисляется йодом, превращаясь в ферроцений, то есть необратимо протекает обратная реакция [102]. Однако в ходе реакции со Схемы 30d образующийся молекулярный йод сразу же взаимодействует с избытком исходных йодид-анионов, превращаясь в  $[\text{I}_3]^-$ , который не взаимодействует ни с ферроцием, ни с

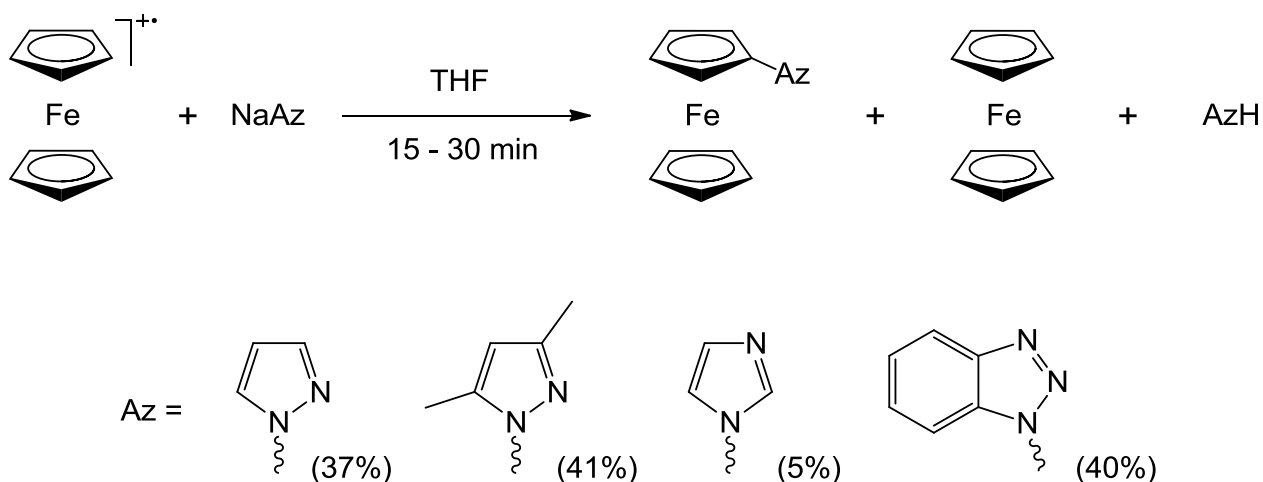
ферроценом. Аналогичное явление происходит и при окислении ферроцена йодом: образующиеся йодид-анионы также превращаются в  $[I_3]^-$ . Тем самым, равновесие пары ферроцен-ферроцений в таких реакциях определяется избытком того или иного исходного реагента: йода или йодид-анионов.

### 2.3.2. Реакции, протекающие с замещением водорода в циклопентадиенильном кольце ферроцена

Помимо показанных выше реакций разложения известны также немногочисленные примеры реакций, протекающих как замещение водорода в Cp-кольце ферроцена. Следует отметить, что в этом случае образуются соответствующие замещенные ферроцены, то есть реакция, строго говоря, не является нуклеофильным замещением в кольце ферроцена. Такой процесс может рассматриваться как окислительное нуклеофильное замещение в ферроцене, поскольку вначале неактивный по отношению к нуклеофилам ферроцен «активируется» окислением до своей катион-радикальной формы, а затем происходит сам процесс замещения. Другой важной особенностью является тот факт, что во многих случаях нуклеофильный реагент в ходе реакции превращается в радикал, и дальнейшие превращения являются уже радикальным процессом, хотя изначально в реакцию вводят нуклеофильный реагент. Однако, как будет показано далее, механизмы таких реакций достоверно не установлены.

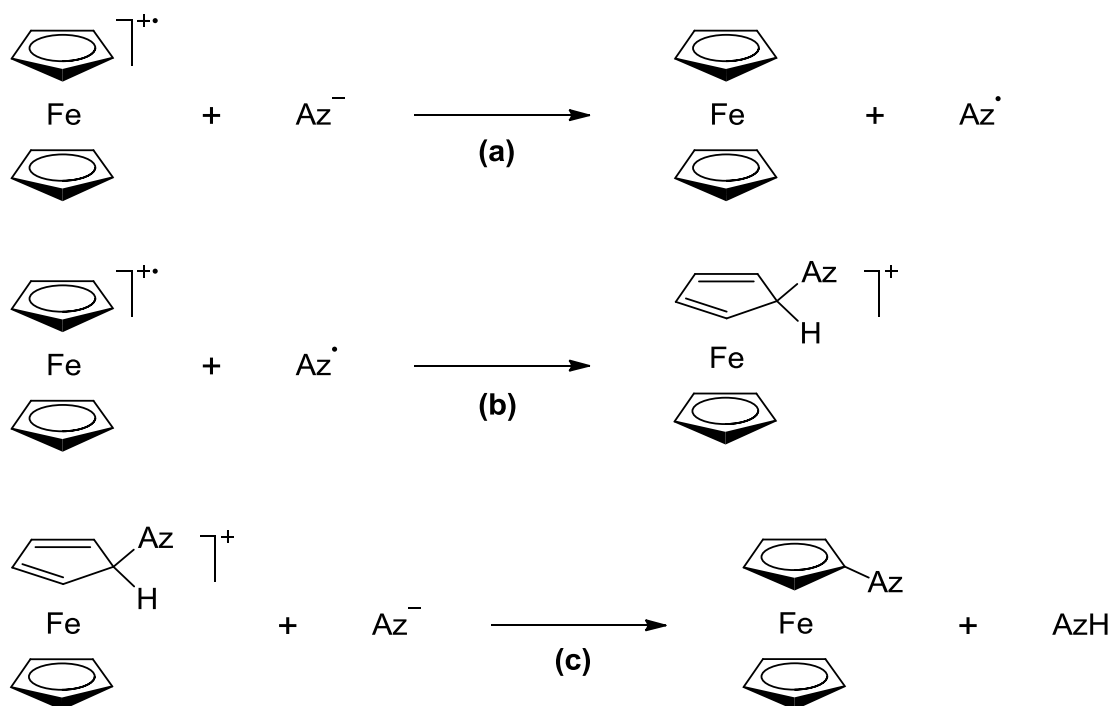
Наиболее подробное изучение такого процесса описано в работе Ю.А. Белоусова с коллегами по азотированию ферроцена [103]. В данной работе детально изучались реакции гексафторфосфата ферроцена с солями азолов (пиразолид натрия, 3,5-диметилпиразолид натрия, имидазолид натрия, бензотриазолид натрия), протекающие в соответствии со Схемой 31 (выходы на Схеме приведены для соответствующих *N*-ферроценилазолов).

## Схема 31.



Данные реакции быстро протекают при невысокой (не выше 40 °С) температуре и приводят к смеси *N*-ферроценилазола, ферроцена (10 – 50 %) и азола AzH (10 – 40 %), которую можно разделить колоночной хроматографией. С помощью мониторингов этих реакций методом ЭПР-спектроскопии авторы показали, что в реакционной смеси в ходе реакции образуются азолильные радикалы. Наконец, на основании данных квантово-химических расчетов был предложен механизм реакции (Схема 32).

## Схема 32.



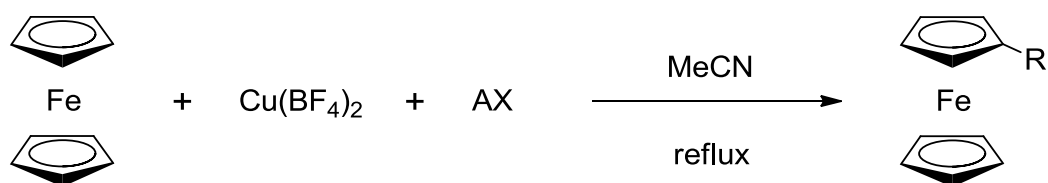


В соответствии с предложенным механизмом, на первой стадии (Схема 32а) происходит окисление азолид-аниона до азолильного радикала  $Az^{\bullet}$  под действием ферроцена. Образующийся радикал затем атакует еще одну молекулу ферроцена по циклопентадиенильному кольцу с образованием катионного аддукта (Схема 32б). В данном аддукте атом железа формально находится в 16-электронной конфигурации, поэтому можно предполагать наличие агостического взаимодействия эндо-связи  $C_{sp^3}-H$  и железного центра. На последней стадии происходит разрыв связи  $C_{sp^3}-H$  под действием основания, присутствующего в системе – исходного азолид-аниона, что дает *N*-ферроценилазол и азол (Схема 32с). Следует обратить внимание, что согласно такой реакционной схеме, из двух молекул исходной соли ферроцена и двух молекул азолида натрия образуется одна молекула ферроцена, одна молекула *N*-ферроценилазола и одна молекула азола, тем самым степень превращения ферроцена в замещенный ферроцен не может превышать 50 %.

Один из наиболее важных выводов, который дается в работе [103], заключается в том, что замещение водорода в циклопентадиенильном кольце происходит только в том случае, если в ходе процесса исходное основание Льюиса (например, азолид-анион) окисляется до радикала, который затем взаимодействует с ферроцением (такое окисление может протекать как под действием самого ферроцена, так и под действием какого-либо дополнительного реагента). В случае, если потенциал окисления основания Льюиса слишком высок (например, для  $Cl^-$  или  $OH^-$ ), протекают другие процессы, при которых часть ферроцена подвергается деструкции с разрушением его сэндвичевой структуры.

Другой работой, описывающей процесс замещения атома водорода в циклопентадиенильном кольце ферроцена, является работа В.А. Нефедова и Л.К. Тарыгиной [104]. В данной работе авторы исходят не из соли ферроцена, а из самого ферроцена, окисление которого протекает *in situ* под действием борфторида меди (II) (Схема 33).

Схема 33.



**AX = NaCN; R = CN (40%);**  
**AX = CuCN; R = CN (27%);**  
**AX = Cu(SO<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>; R = SO<sub>2</sub>Ph (60%);**  
**AX = NaBPh<sub>4</sub>; R = Ph (20%);**  
**AX = AIBN; R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN (50%)**

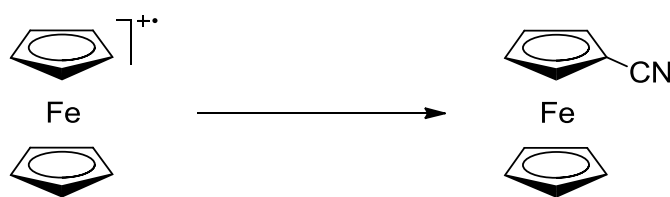
К смеси ферроцена и борфторида меди (II) в кипящем ацетонитриле добавляют нуклеофильный реагент AX, выступающий предшественником радикальной частицы (R<sup>•</sup>). В результате этого в реакционной смеси образуется как ферроцений, так и тот или иной нейтральный радикал. Взаимодействие последних приводит к замещению водорода в кольце и образованию замещенных ферроценов (Схема 33).

Для цианид-радикала предшественником может являться NaCN или CuCN, которые окисляются под действием находящейся в смеси соли меди (II) и генерируют радикал по уравнению  $\text{NaCN} + \text{Cu}(\text{BF}_4)_2 = \text{NaBF}_4 + \text{CuBF}_4 + \text{CN}^\bullet$ . Аналогично, соль  $\text{Cu}(\text{SO}_2\text{Ph})_2$  при нагревании выступает источником арилсульфоновых радикалов  $\text{PhSO}_2^\bullet$ , что позволяет ввести соответствующую группу в кольцо. Для введения фенильной группы авторы использовали  $\text{NaBPh}_4$ , который в условиях реакции превращается в нестабильную соль меди  $\text{Cu}(\text{BPh}_4)_2$ , которая разлагается с образованием фенильных радикалов. Наконец, термолиз азобисизобутиронитрила в присутствии ферроцена позволяет вводить цианопропильную группу  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ .

Следует отметить, что в данной работе авторами не изучались детали разрыва связи  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{--H}$ , неизменно образующейся после радикальной атаки по циклопентадиенильному кольцу ферроцена. Как и в реакциях азолирования, эта связь должна быть вовлечена в агостическое взаимодействие с атомом железа, что, вероятно, облегчает ее дальнейший разрыв. Также, используемый подход (окисление ферроцена избытком окислителя) не позволяет установить точную стехиометрию рассматриваемых реакций и тем самым сделать какие-либо выводы о механизме ее протекания.

Хронологически первой открытой реакцией ферроцена с нуклеофильным реагентом является работа А.Н. Несмеянова с коллегами по цианированию ферроцена синильной кислотой [105]. В данной работе исследовали замещение водорода кольца на цианогруппу в солях ферроцена  $[\text{FeCp}_2](\text{FeX}_4)$  (X = Br, Cl). Было показано, что действие водного раствора KCN на соль ферроцена приводит к образованию продукта замещения – цианоферроцена с незначительным выходом в 3 % (Схема 34а), что объясняется тем, что раствор KCN имеет щелочную реакцию, в то время как ферроцений неустойчив в щелочной среде [103]. Выход цианоферроцена значительно повышается (около 50 %) при использовании жидкой синильной кислоты в сухом ТГФ (Схема 34б). Примечательно, что цианирование жидкой синильной кислотой без растворителя приводит к выходу всего в 4 %. Нейтральный ферроцен в данные реакции вовсе не вступает.

## Схема 34.



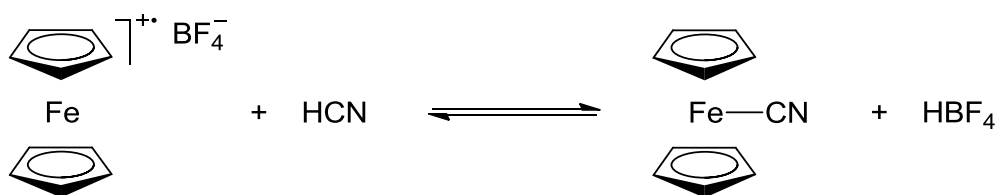
- (a) KCN / H<sub>2</sub>O (3%);  
 (b) HCN / THF (50%)

Наибольший выход реакции цианирования (более 86 %) был достигнут при кипячении [FeCp<sub>2</sub>](FeCl<sub>4</sub>), образующегося *in situ* из ферроцена и FeCl<sub>3</sub>, с жидкой синильной кислотой в ТГФ. Данный подход был распространен и на замещенные ферроцены [106-108]. Авторами было показано, что электронодонорные группы (метил, этил) облегчают цианирование кольца, в то время как электроноакцепторные группы (хлор, цианогруппа) – затрудняют [105]. Этот результат противоречит предположению о том, что при реакции происходит нуклеофильная атака цианид-аниона по циклопентадиенильному кольцу, то есть атакующая частица имеет другую природу (радикал или электрофил).

На основании полученных результатов нельзя высказать однозначные заключения о механизме протекания реакций цианирования. При наиболее эффективном цианировании соли ферроцена (без генерирования ее *in situ* – Схема 34b) образуется около 50 % ферроцена, так же, как это происходило и в реакциях азотирования (Схема 31) [107]. Этим фактом легко объясняется увеличение выхода при использовании FeCl<sub>3</sub> как окислителя, который превращает образующийся ферроцен в реакционно-способный ферроцений. Можно предположить, что ферроцений расходуется на окисление цианид-аниона до нейтрального радикала, что обуславливает образование ферроцена. Однако если допустить, что при цианировании происходит атака ферроцена цианид-радикалом, наиболее неясными остаются механистические детали последующего разрыва C<sub>sp3</sub>-H связи, протекающего в слабокислой среде.

В более поздней работе [109] было предпринято исследование образования комплексов между ферроцием и ацетилацетонат- и цианид-анионами. Было показано, что при добавлении избытка (1.5 эквивалента) синильной кислоты к раствору борфторида ферроцена происходит заметное увеличение кислотности раствора. Это свидетельствует о том, что цианид-анион связывается с ферроцием, образуя ионную пару согласно Схеме 35, при этом из слабодиссоциирующей синильной кислоты «высвобождаются» протоны, что обуславливает понижение pH.

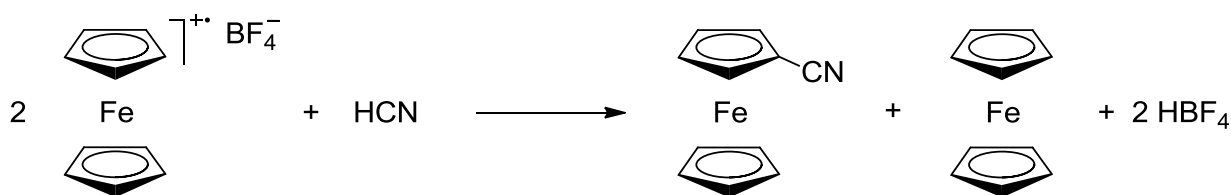
## Схема 35.



Предположительно, образование такого комплекса является первой стадией реакции цианирования. На равновесие, приведенное на Схеме 35, оказывают влияние различные факторы, такие как концентрация синильной кислоты, диэлектрическая проницаемость растворителя и степень сольватации участвующих ионов. Так, в водных растворах синильной кислоты цианид-анион оказывается сильно сольватирован, в то время как жидкая синильная кислота имеет весьма высокую константу диэлектрической проницаемости ( $\epsilon = 107$ ). В таких случаях равновесие на Схеме 35 сдвинуто влево. Напротив, раствор синильной кислоты в безводном ТГФ имеет как низкую диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon = 7.6$ ), так и не содержит сильно сольватированных цианид-анионов. Такие условия наиболее благоприятствуют образованию комплекса  $[\text{Cp}_2\text{Fe}-\text{CN}]$  и именно в таких условиях удастся достичь максимального выхода цианоферроцена.

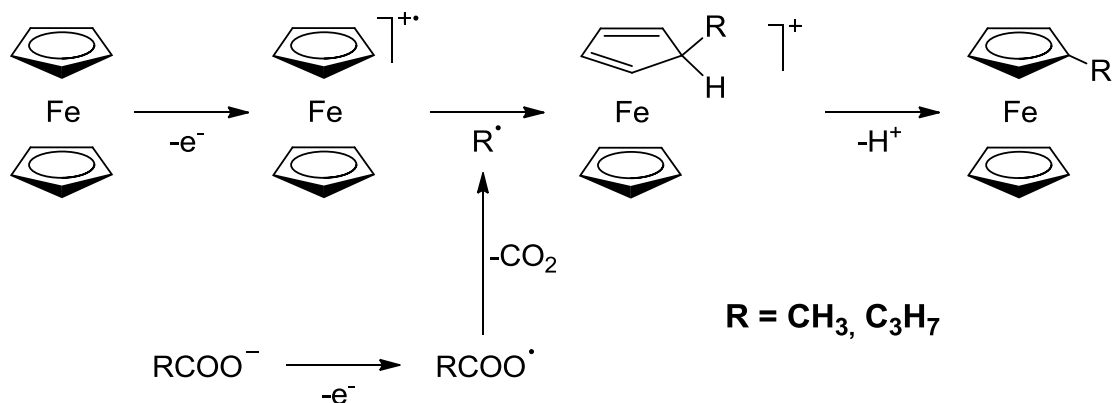
Дальнейшие превращения комплекса  $[\text{Cp}_2\text{Fe}-\text{CN}]$  не удастся достоверно установить. Авторы работы полагают, что происходит гомолитический разрыв с образованием ферроцена и цианид-радикала. Подобные процессы оказываются невозможны, например, для таких анионов, как  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , ввиду их высоких потенциалов окисления и трудности образования соответствующих радикалов, и с такими анионами не протекает замещение в кольце. Вероятно, в дальнейшем цианид-радикалы тем или иным образом атакуют еще одну молекулу ферроцена, что в конечном счете приводит к замещению водорода кольца. Суммарное уравнение такой реакции приведено на Схеме 36; также, как и в реакции азотирования ферроцена (Схема 31), из двух молекул исходного ферроцена получается одна молекула цианоферроцена и одна молекула ферроцена. Однако следует отметить, что данное уравнение является предметом дискуссии.

Схема 36.



Известны также реакции электрохимического алкилирования ферроцена [110-111]. Было показано, что возможно провести замещение водорода цикlopentadiенильного кольца путем электролиза раствора ферроцена и частично нейтрализованной карбоновой кислоты (уксусной, масляной) в метаноле (Схема 37). В ходе данного процесса на аноде, во-первых, ферроцен окисляется до ферроцения, и, во-вторых, анион карбоновой кислоты окисляется до соответствующего радикала с последующим декарбоксилированием (как это происходит в реакции Кольбе). Образующиеся алкильные радикалы взаимодействуют с находящимися в непосредственной близости к аноду молекулами ферроцения, что приводит к замещению водорода. Детали финального расщепления связи  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  в данном случае также остаются неясными.

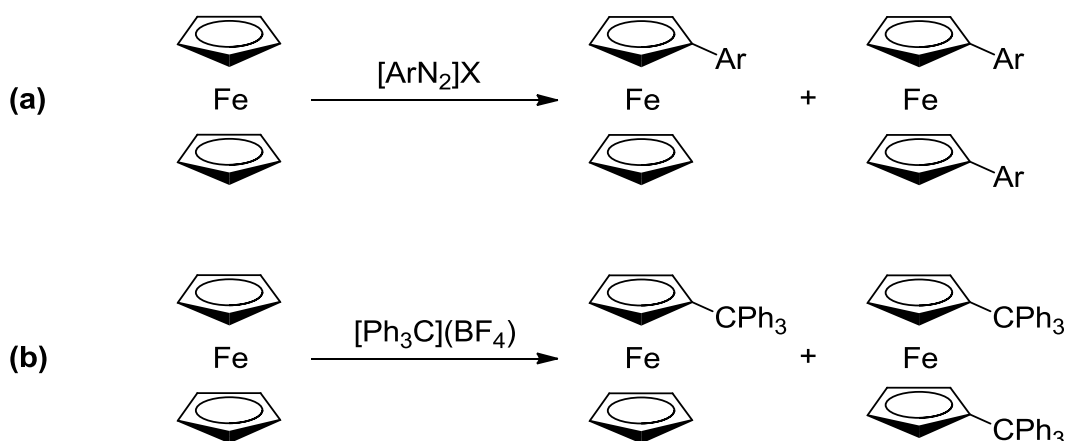
Схема 37.



После проведения электролиза, реакционную смесь обрабатывают  $\text{SnCl}_2/\text{HCl}$ , чтобы восстановить все оставшиеся замещенные и незамещенный ферроцении до соответствующих ферроценов. В результате образуется смесь замещенных (алкил- и полиалкил-) ферроценов и непрореагировавшего ферроцена, которую фактически невозможно разделить. Таким образом, данный процесс не имеет препаративного значения. Следует также заметить, что в данном случае нуклеофильный реагент, опять же, превращается в радикал, который уже взаимодействует непосредственно с ферроцением, в связи с чем эта реакция, строго говоря, не является нуклеофильным замещением водорода.

Наконец, известно еще несколько реакций, в которых в роли субстрата выступает ферроцен, окисляющийся под действием того или иного реагента до ферроцендия, взаимодействующего затем с образовавшимся в реакционной смеси радикалом. К ним относятся арилирование ферроцена солями диазония (Схема 38а) [112-117] и взаимодействие с тритилборфторидом (Схема 38b) [118].

Схема 38.



Для проведения реакций арилирования (Схема 38а) на раствор ферроцена в органическом растворителе (эфир, ацетон, ледяная уксусная кислота) действуют подкисленным раствором соли диазония (сульфат, хлорид) при температуре, не превышающей комнатную. В результате образуются, как правило, смеси арил и 1,1'-диарил производных ферроцена, требующие хроматографического разделения (в некоторых случаях, например, с *n*-йодфенилдиазонием, преимущественно образуется монозамещенный продукт, легко отделимый от других продуктов). Таким образом, с использованием различных производных анилина в качестве прекурсора соли диазония, могут быть синтезированы арил- и 1,1'-диарилферроцены с разнообразными заместителями (фенил, *m*-хлорфенил, *n*-хлорфенил, *n*-нитрофенил, *o*-карбоксифенил, *n*-гидроксифенил, *o*-толил, *n*-метоксифенил, *o*-нитрофенил, *n*-нитрофенил, *n*-ацетилфенил и др.). Выходы данных реакций варьируются в диапазоне 10 – 60 %.

Реакция арилирования, в целом, представляет препаративный интерес, однако также небезынтересен механизм ее протекания. Исследователи сходятся во мнении, что реакция представляет собой свободно-радикальный процесс, при котором происходит атака ферроцендия арильным радикалом [112]. На первой стадии процесса происходит окисление ферроцена солью диазония  $[\text{ArN}_2]^+$ , в результате чего образуется ферроцендий и  $[\text{ArN}_2]^\cdot$ . Радикал  $[\text{ArN}_2]^\cdot$  затем разлагается на  $\text{N}_2$  и  $\text{Ar}^\cdot$ , который атакует ферроцендий по циклопентадиенильному кольцу, что в конечном счете приводит к замещению атома водорода [119]. Участие в реакции свободных

арильных радикалов объясняет образование большого числа высокомолекулярных примесей (полифениленов) и низкие, в большинстве случаев, выходы целевых арилферроценов. Также было показано, что в случае, если в качестве исходного субстрата выступает предварительно синтезированная соль ферроцена, то для инициирования арилирования необходимо добавить каталитическое количество ферроцена [120]. В противном случае, соль диазония не сможет восстановиться до радикальной формы.

Описано взаимодействие ферроцена с солью тропиля  $[C_7H_7](BF_4)$  в ацетонитриле [121]. После восстановления продукта реакции с помощью  $NaBH_4$ , образуется смесь изомеров циклогептатриенилферроцена ( $C_5H_5$ )Fe( $C_5H_4-C_7H_7$ ) (с точностью до положения двойных связей в циклогептатриениле). Можно предположить, что данный процесс также начинается с окисления ферроцена солью тропиля, однако никаких других данных насчет этой реакции в литературе не представлено.

Замещение водорода в ферроцене на трифенилметил (Схема 38b) также является малоизученным, однако можно с большей уверенностью полагать, что оно протекает аналогично арилированию. Было показано, что кипячение ферроцена с  $[Ph_3C](BF_4)$  в дихлорметане и последующее восстановление темнозеленой смеси хлоридом титана позволяет выделить 41 % трифенилметилферроцена и 44 % 1,1'-бис(трифенилметил)ферроцена [118]. Дополнительными экспериментами также показано, что ферроцен не взаимодействует с тритильными радикалами, полученными из тритилхлорида и цинка, то есть когда в реакционной смеси нет окислителя. В то же время соль ферроцена с такими радикалами (полученными термическим разложением фенилазотрифенилметана  $PhN=NCPPh_3$ ) взаимодействует [122]. Все это свидетельствует в пользу того, что в ходе реакции образуются тритильные радикалы и реакционно-способной в отношении радикальной атаки является именно окисленная форма ферроцена.

Исходя из данных, представленных в этом разделе, можно заключить, что большая часть известных реакций ферроцена имеет именно радикальную природу. По существу, все известные случаи, когда взятый в реакцию нуклеофильный реагент заведомо не может окислиться до радикала, приводят к частичному разложению ферроцена и частичному восстановлению до ферроцена. Такой же вывод был сделан в работе [103]: авторы заключили, что замещение атома водорода в кольце ферроцена происходит только когда нуклеофил превращается в радикал. Эти положения будут крайне полезными при обсуждении материалов настоящего исследования, в котором в качестве нуклеофилов были выбраны разнообразные фосфорные соединения.

### 3. Обсуждение результатов

Как было показано в литературном обзоре, взаимодействие катиона ферроцена с нуклеофилами в настоящее время является малоизученным. Некоторые из таких реакций приводят к разложению сэндвичевой структуры ферроцена, в связи с чем представляют малый интерес для металлоорганической химии. Другие, приводящие к замещению в циклопентадиенильном кольце, плохо поддаются систематизации и в большинстве случаев имеют неясный механизм.

В настоящей работе проведено исследование взаимодействия солей ферроцена (преимущественно гексафторфосфата ферроцена) с разнообразными фосфорными нуклеофилами. Данные реакции приводят либо к замещению атома водорода кольца и образованию ферроценилфосфониевых солей, либо к замещению одного из циклопентадиенильных колец и образованию полусэндвичевых соединений. Как будет показано далее, на исходы реакций сильно влияют электронные свойства фосфорного соединения.

Впервые такое взаимодействие было случайно обнаружено E. Erasmus в 2014 году при проведении электрохимических исследований фенил дифенилфосфинита  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OPh})$  с использованием ферроцена в качестве стандарта [123]. Ферроцен подвергался окислению в ячейке и взаимодействовал, как полагает автор, с катион-радикалом  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{OPh})]^{+\bullet}$ , что приводило к замещению водорода и образованию  $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2(\text{OPh}))]^+$ , однако продукт не был охарактеризован (была детектирована только соответствующая волна на ЦВА), а каких-либо подтверждений механизма реакции получено не было.

#### 3.1. Взаимодействие солей ферроцена с третичными фосфинами и аминфосфинами

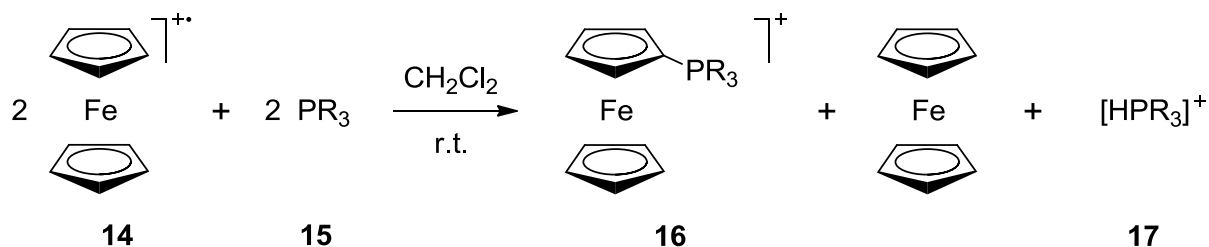
##### 3.1.1. Препаративные эксперименты

Было обнаружено, что гексафторфосфат ферроцена **14** взаимодействует с различными третичными фосфинами и аминфосфинами **15** в хлористом метиле при комнатной температуре в соответствии со Схемой 39 ( $\text{PR}_3$  обозначает в том числе несимметричные фосфины; противоионы на схемах опущены для краткости) [124-125]. В результате реакции образуется смесь ферроценилфосфониевых солей **16**, ферроцена и фосфониевых солей  $[\text{HPR}_3]^+$



(17). Изученные в реакции с гексафторфосфатом ферроцена фосфины и аминокосфины приведены в Таблице 1.

Схема 39.



Протекание данных реакций сопровождается изменением исходной синей окраски соли ферроцена на оранжевую или желтую в ходе накопления **16** и ферроцена в реакционной смеси и расходования соли ферроцена. По данному изменению удобно судить об окончании реакции и, тем самым, о количестве фосфорного реагента **15**, необходимого для полной конверсии соли ферроцена.

Таблица 1.

шифр	PR <sub>3</sub>	выход <b>16</b>	выход ферроцена	время протекания реакции
<b>a</b>	PMe <sub>3</sub>	71 %	71 %	менее 5 мин
<b>b</b>	PEt <sub>3</sub>	88 %	77 %	менее 5 мин
<b>c</b>	PBu <sub>3</sub>	69 %	90 %	менее 5 мин
<b>d</b>	PMe <sub>2</sub> Ph	74 %	86 %	1.5 часа
<b>e</b>	PMePh <sub>2</sub>	41 %	84 %	2.5 часа
<b>f</b>	PPh <sub>3</sub>	следовый	–	24 часа
<b>g</b>	P <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub>	р-я не идет	–	–
<b>h</b>	P(NEt <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	19 %	–	менее 5 мин
<b>i</b>	PhP(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	47 %	–	30 мин
<b>j</b>	Ph <sub>2</sub> P(NEt <sub>2</sub> )	22 %	–	4 часа <sup>†</sup>
<b>k</b>	CyP(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	47 %	–	30 мин
<b>l</b>	<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> P(NEt <sub>2</sub> )	16 %	–	менее 5 мин

<sup>†</sup> в данном случае в реакцию брался двухкратный избыток PR<sub>3</sub>

Было установлено, что данные реакции протекают в соответствии со стехиометрией, приведенной на Схеме 39, то есть при взаимодействии 2 моль каждого из исходных соединений (**14** и **15**) образуется 1 моль ферроценилфосфониевой соли **16**, 1 моль ферроцена и 1 моль соли **17**. Таким образом, максимальная степень превращения соли ферроцена в **16** составляет 50 %. Выходы для продуктов реакции, представленные в Таблице 1, рассчитаны исходя из такой стехиометрии (например, 0.5 моль **16**, полученному из 1 моль **14**, отвечает 100 % выход реакции).

Взаимодействие может быть проведено в различных растворителях, однако именно в хлористом метиле были получены наибольшие выходы ферроцилфосфониевых солей **16**. Например, реакция с  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  в хлористом метиле протекает с 74 % выходом, в то время как в ТГФ (34 %), ацетоне (27 %) или нитрометане (24 %) выходы значительно ниже. По этой причине для остальных реакций был выбран также хлористый метилен.

Реакции протекают при комнатной температуре. Наиболее быстрое взаимодействие наблюдалось для донорных и, как правило, стерически незатрудненных реагентов **15a-c,h,l** (синяя окраска раствора исчезала за несколько минут после добавления **15**). Остальные данные о времени проведения реакций представлены в Таблице 1. Можно отметить, что в случае медленно протекающих реакций (например, **e**, **j**), выходы **16** в целом меньше. Это можно связать с частичным разложением соли ферроциния в растворе или с протеканием каких-либо побочных реакций, не приводящих к **16**. В случае **f**, то есть в реакции с  $\text{PPh}_3$  было получено лишь следовое количество **16** согласно ЯМР-мониторингу этой реакции в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (были обнаружены сигналы от монозамещенного ферроцинового фрагмента с интегральными интенсивностями 2 : 2 : 5). Реакция с крайне стерически затрудненным  $\text{P}^t\text{Bu}_3$  (**15g**) не протекает вовсе.

В соответствии со Схемой 39, в результате реакции образуется смесь ферроцилфосфониевой соли **16**, ферроцина и фосфониевой соли **17**. Ферроцилфосфониевые соли **16a-e,h-l** были выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ), элементного анализа и, в ряде случаев, масс-спектрометрии. Отделение катионных комплексов **16** от ферроцина легко осуществимо ввиду их низкой растворимости в эфире. Дальнейшая очистка **16** включала колоночную хроматографию и пересаживание.

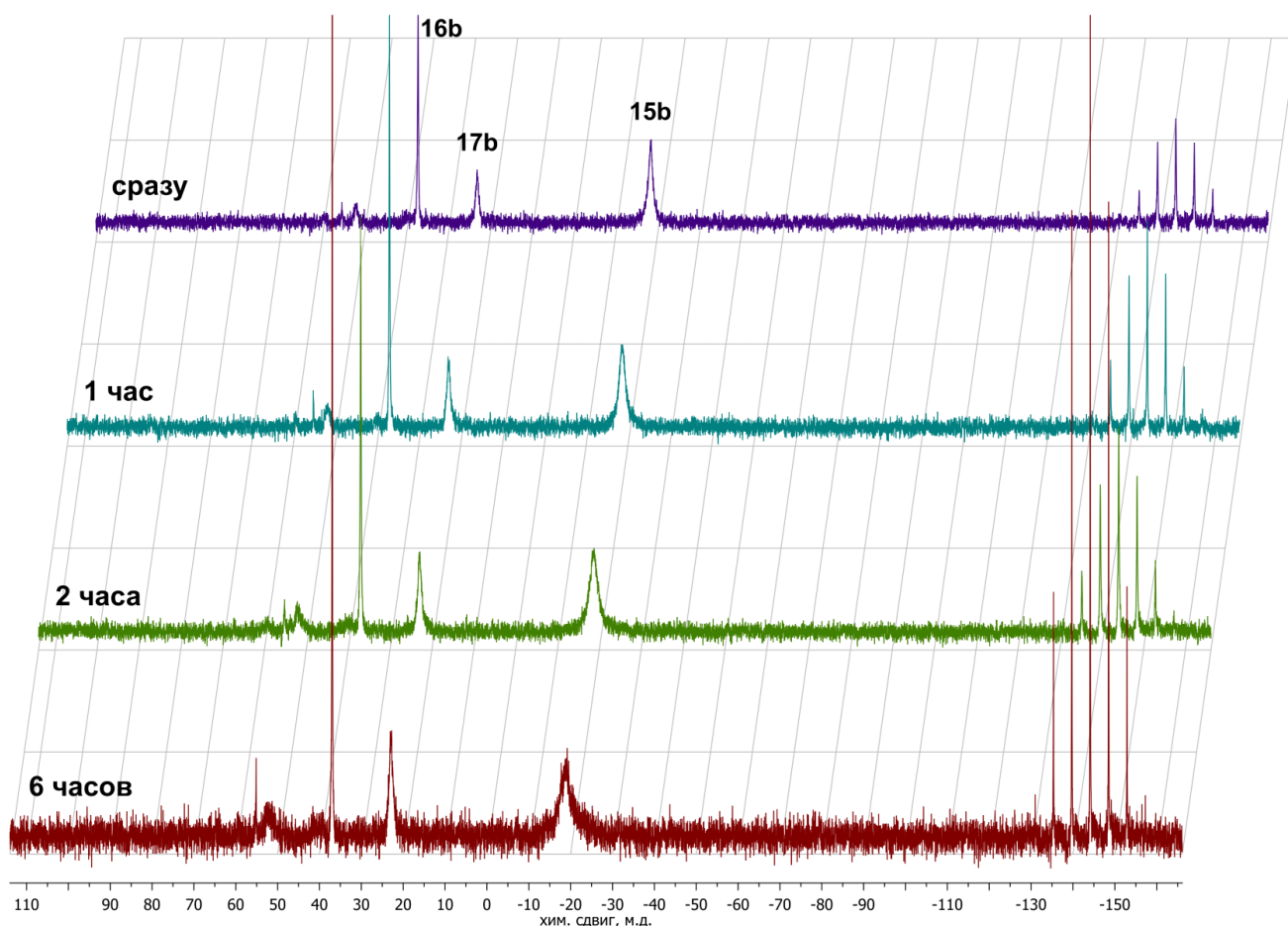
Ферроцен также был выделен из реакций с третичными фосфинами (Таблица 1). Его выход оказался сравнительно высок. В случаях с аминоксфинами установление точного количества ферроцина оказалось затруднено. В этих реакциях образуются также примесные фосфорсодержащие соединения неустановленного состава, близкие по растворимости и подвижности на сорбенте (силикагель) к ферроцину. В данных случаях выделенный ферроцен всегда содержал эти примесные соединения согласно  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектроскопии, в связи с чем формальный выход оказывался порядка 120 – 160 %.

Фосфониевые соли  $[\text{HPR}_3](\text{PF}_6)$  неустойчивы на воздухе [126-127], в связи с чем их отделение от других продуктов реакции и выделение нами не предпринималось, а вывод об их образовании в ходе процесса был сделан, в основном, на основании изучения реакционных

смесей с помощью ЯМР-спектроскопии. Так, спектр  $^{31}\text{P}$  ЯМР реакционной смеси в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  с  $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$  содержит уширенный сигнал  $[\text{HP}(\text{NEt}_2)_3](\text{PF}_6)$  ( $\delta = 37.8$  м.д.; лит. 38.3 м.д. [127]).

Также реакция гексафторфосфата ферроцена с  $\text{PEt}_3$  в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  была изучена посредством  $^{31}\text{P}$  ЯМР-мониторинга. Для этого исходные соединения в эквимольном соотношении смешивали в ампуле, после чего регистрировали спектры  $^{31}\text{P}$  ЯМР в различное от начала взаимодействия время (Рисунок 1). В спектрах ЯМР можно обнаружить узкий сигнал, отвечающий ферроценилфосфониевой соли **16b**, и уширенные (ввиду протонного обмена) сигналы исходного фосфина **15b** ( $\delta = -18.8$  м.д.) и сопряженной ему кислоты **17b** ( $\delta = 22.7$  м.д.; лит.  $\delta = 23.7$  м.д. для  $[\text{HPEt}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]$  [126]). Интенсивность сигналов продуктов **16b** и **17b** увеличивается по отношению к интенсивности сигнала **15b** в ходе реакции. По прошествии 6 часов, спектр остается без изменений.

Рисунок 1.



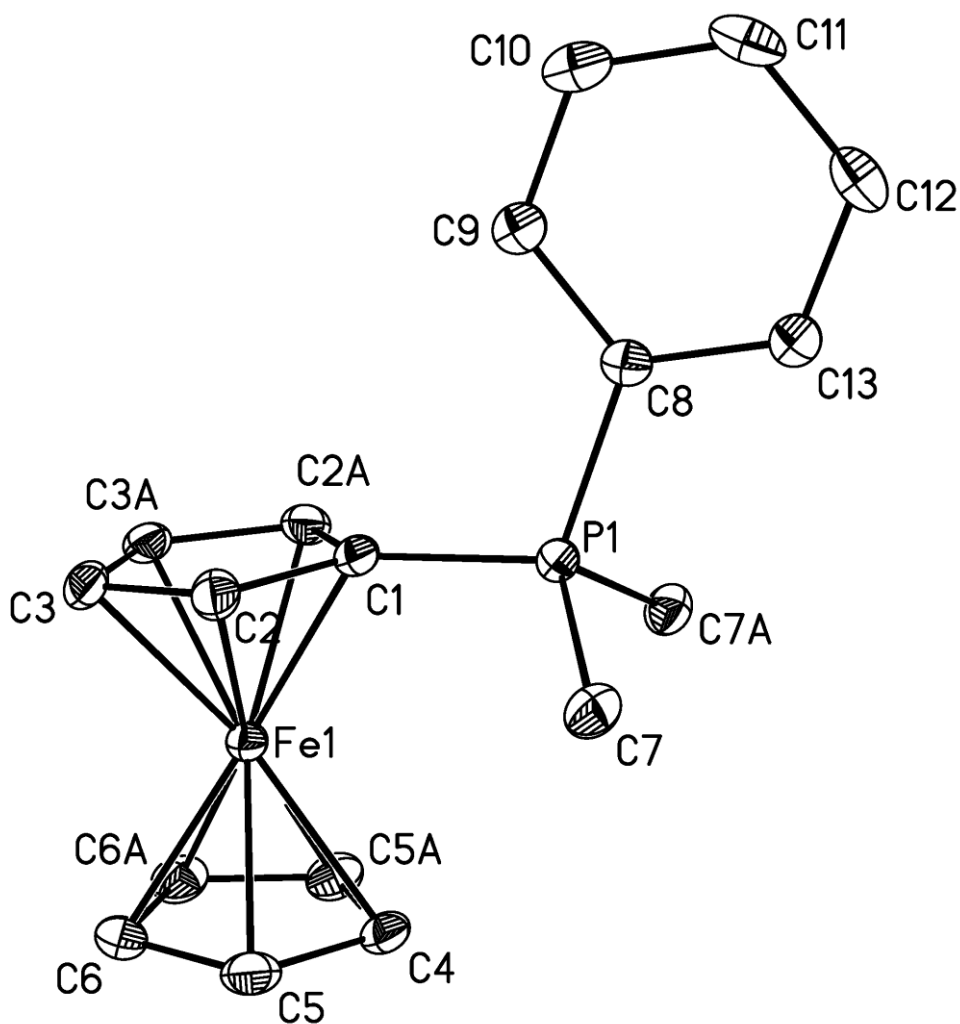
Как уже упоминалось выше, полученные ферроценилфосфониевые соли **16a-e,h-l** были выделены в индивидуальном виде. Продукты **16h-l**, полученные из реакций с аминокфосфинами, содержат связь P–N. В самих аминокфосфинах эта связь считается лабильной. К примеру,

происходит ее расщепление под действием спиртов или  $\text{CS}_2$ , что приводит, соответственно, к алкоголизу [128-130] или образованию фрагмента  $-\text{PSC(S)NR}_2$  [131-132]. Однако соединения с кватернизованным фосфором при связи P–N в такие взаимодействия не вступают. Так, кипячение **16j** в сухом метаноле в течение 3 ч и выдерживание **16i** с избытком  $\text{CS}_2$  в хлористом метиле в течение 2 суток не приводят к каким-либо изменениям комплексов по данным  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектроскопии.

### 3.1.2. Рентгеноструктурные исследования

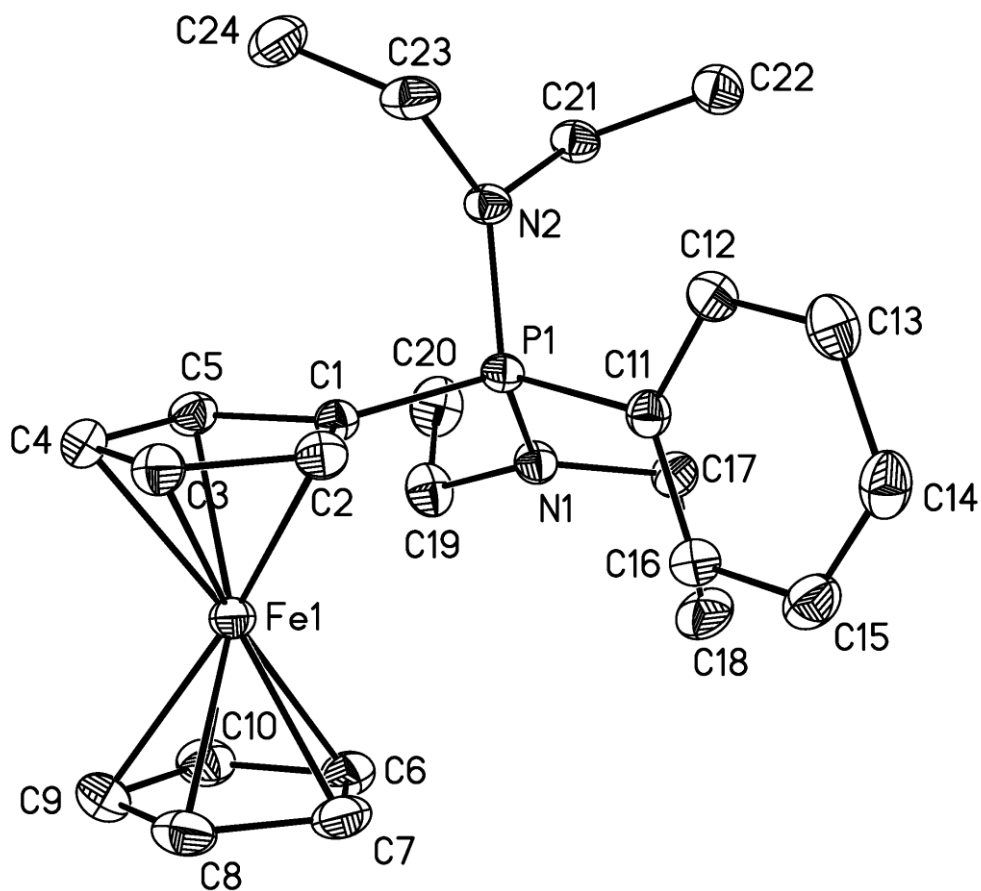
Структуры двух ферроценилфосфониевых солей были установлены методом РСА. К ним относятся комплекс  $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{Ph})](\text{BF}_4)$ , полностью аналогичный **16d**, но с противоионом  $\text{BF}_4$  вместо  $\text{PF}_6$  (Рисунок 2) и **16i** (Рисунок 3). Противоионы на Рисунках 2 и 3 опущены. В первом случае выбор противоиона обусловлен более высоким качеством получаемого монокристалла. На Рисунках 2 и 3 показаны термические эллипсоиды 50 % вероятности и опущены атомы водорода. В первом случае (Рисунок 2) не удастся обнаружить каких-либо значимых отклонений длин связей и значений углов по сравнению с другими производными ферроцена или фосфониевыми соединениями, в том числе полученных кватернизацией ферроценилфосфинов [133-136].

Рисунок 2.



Избранные длины связей (Å) и значения углов (°)			
Fe(1)-C(1)	2.027(3)	C(5)-C(6)	1.422(3)
Fe(1)-C(2)	2.044(2)	C(6)-C(6A)	1.425(5)
Fe(1)-C(3)	2.042(2)	C(1)-P(1)-C(7)	109.85(9)
Fe(1)-C(4)	2.067(3)	C(7)-P(1)-C(7A)	110.31(14)
Fe(1)-C(5)	2.053(2)	C(1)-P(1)-C(8)	111.15(15)
Fe(1)-C(6)	2.031(2)	C(7)-P(1)-C(8)	107.82(9)
P(1)-C(1)	1.759(3)	C(2)-C(1)-C(2A)	108.2(3)
P(1)-C(7)	1.788(2)	C(2)-C(1)-P(1)	125.85(13)
P(1)-C(8)	1.792(3)	C(3)-C(2)-C(1)	107.07(19)
C(1)-C(2)	1.443(3)	C(3A)-C(3)-C(2)	108.84(12)
C(2)-C(3)	1.421(3)	C(5)-C(4)-C(5A)	108.0(3)
C(3)-C(3A)	1.419(4)	C(6)-C(5)-C(4)	108.1(2)
C(4)-C(5)	1.423(3)	C(5)-C(6)-C(6)	107.95(13)

Рисунок 3.



Избранные длины связей (Å) и значения углов (°)			
Fe(1)-C(1)	2.0271(16)	C(4)-C(5)	1.419(2)
Fe(1)-C(2)	2.0281(17)	C(6)-C(7)	1.428(3)
Fe(1)-C(3)	2.0526(17)	C(6)-C(10)	1.430(3)
Fe(1)-C(4)	2.0568(17)	C(7)-C(8)	1.418(3)
Fe(1)-C(5)	2.0547(17)	C(8)-C(9)	1.430(3)
Fe(1)-C(6)	2.0536(18)	C(9)-C(10)	1.421(3)
Fe(1)-C(7)	2.0483(18)	N(1)-P(1)-N(2)	112.55(7)
Fe(1)-C(8)	2.0469(18)	N(1)-P(1)-C(1)	114.93(8)
Fe(1)-C(9)	2.0467(18)	N(2)-P(1)-C(1)	104.98(8)
Fe(1)-C(10)	2.0521(18)	N(1)-P(1)-C(11)	106.52(8)
P(1)-N(1)	1.6308(14)	N(2)-P(1)-C(11)	112.97(8)
P(1)-N(2)	1.6390(14)	C(1)-P(1)-C(11)	104.77(8)
P(1)-C(1)	1.7768(17)	C(19)-N(1)-C(17)	115.65(14)
C(1)-C(5)	1.444(2)	C(19)-N(1)-P(1)	120.51(12)
C(1)-C(2)	1.446(2)	C(17)-N(1)-P(1)	120.97(11)
C(2)-C(3)	1.415(2)	C(22)-N(2)-C(23)	114.74(13)
C(3)-C(4)	1.427(2)	C(22)-N(2)-P(1)	121.97(11)
		C(23)-N(2)-P(1)	121.30(11)

В структуре катиона **16i** также отсутствуют заметные отклонения геометрических параметров от стандартных величин. Длина связи P–C<sub>sp</sub> составляет 1.777 Å, что совпадает со значениями в других ферроценилфосфониевых производных FcPH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub> 1.783(1) Å [137], [FcPBU<sub>3</sub>][N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 1.772(3) Å [135], [FcPMe<sub>3</sub>]I 1.764(6) Å [135], [FcPPh<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]Cl 1.768(3) Å [133], [FcPPh<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*n*-OMe)](BF<sub>4</sub>) 1.780(3) Å [134]. Атомы азота в катионе **16i** незначительно пирамидализованы (сумма углов при атомах N(1) и N(2) составляет 357.1 и 358.0° соответственно). Длины связей P–N 1.631 и 1.639 Å слегка укорочены по сравнению со средним значением 1.66 Å в серии производных Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>P(E)(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, где E = O, S, Se, R = Me, Et [138]. Циклопентадиенильные кольца в ферроценильном фрагменте в катионе **16i** находятся в заслоненной ориентации, их плоскости не вполне параллельны и образуют угол 3.6°, атом фосфора выходит из плоскости замещенного Cp кольца на 0.22 Å от атома железа.

### 3.1.3. Электрохимические исследования

Как было показано в литературном обзоре, при взаимодействии ферроцена с нуклеофильными реагентами зачастую остается неизвестной природа атакующей частицы. Это может быть как исходный нуклеофил (в нашем случае – нейтральный фосфин), так и радикальная частица, образовавшаяся в результате окисления нуклеофила ферроцением (катион-радикал фосфина). Такая радикальная частица могла бы затем взаимодействовать с ферроцением, как это происходит, например, при анодном алкилировании ферроцена (Схема 37).

В свете вышесказанного электрохимические исследования могли бы дать больше информации о механизме рассматриваемых реакций. Прежде всего, мы зарегистрировали циклические вольтамперограммы для исходных фосфинов, ферроцена и некоторых ферроценилфосфониевых солей. Данные этих ЦВА приведены в Таблице 2. На Рисунке 4 приведена кривая ЦВА для **16a**. ЦВА соединений содержат одну электрохимически необратимую (для фосфинов **15**) или квазиобратимую (для ферроценилфосфониевых солей **16**) одноэлектронную волну. Окисление **16** является диффузионно-контролируемым, поскольку ток анодного пика линейно зависит от квадратного корня из скорости развертки потенциала (пример для **16a** показан на Рисунке 5).

Таблица 2.

шифр	соединение	$E_{ox}$ , В	$I_{ox} / I_{red}$
<b>15a</b>	$PMe_3$	0.8	—
<b>15c</b>	$PBu_3$	0.88	—
<b>15d</b>	$PMe_2Ph$	1.0	—
<b>15e</b>	$PMePh_2$	1.3	—
<b>15f</b>	$PPh_3$	1.43	—
<b>15g</b>	$P^tBu_3$	0.98	—
—	$FeCp_2$	0.53	1.0
<b>16a</b>	$[CpFe(C_5H_4PMe_3)](PF_6)$	0.95	1.05
<b>16c</b>	$[CpFe(C_5H_4PBu_3)](PF_6)$	0.96	0.93
<b>16d</b>	$[CpFe(C_5H_4PMe_2Ph)](PF_6)$	0.98	1.0
<b>16e</b>	$[CpFe(C_5H_4PMePh_2)](PF_6)$	1.01	0.97

0.05 М  $[Bu_4N](BF_4)$ , MeCN, 0.1 В / сек, Pt электрод, против Ag / AgCl(KCl);  $E_{ox}$  – потенциал волны окисления;  $I_{ox}$ ,  $I_{red}$  – токи пиков окисления и восстановления, соответственно

Рисунок 4.

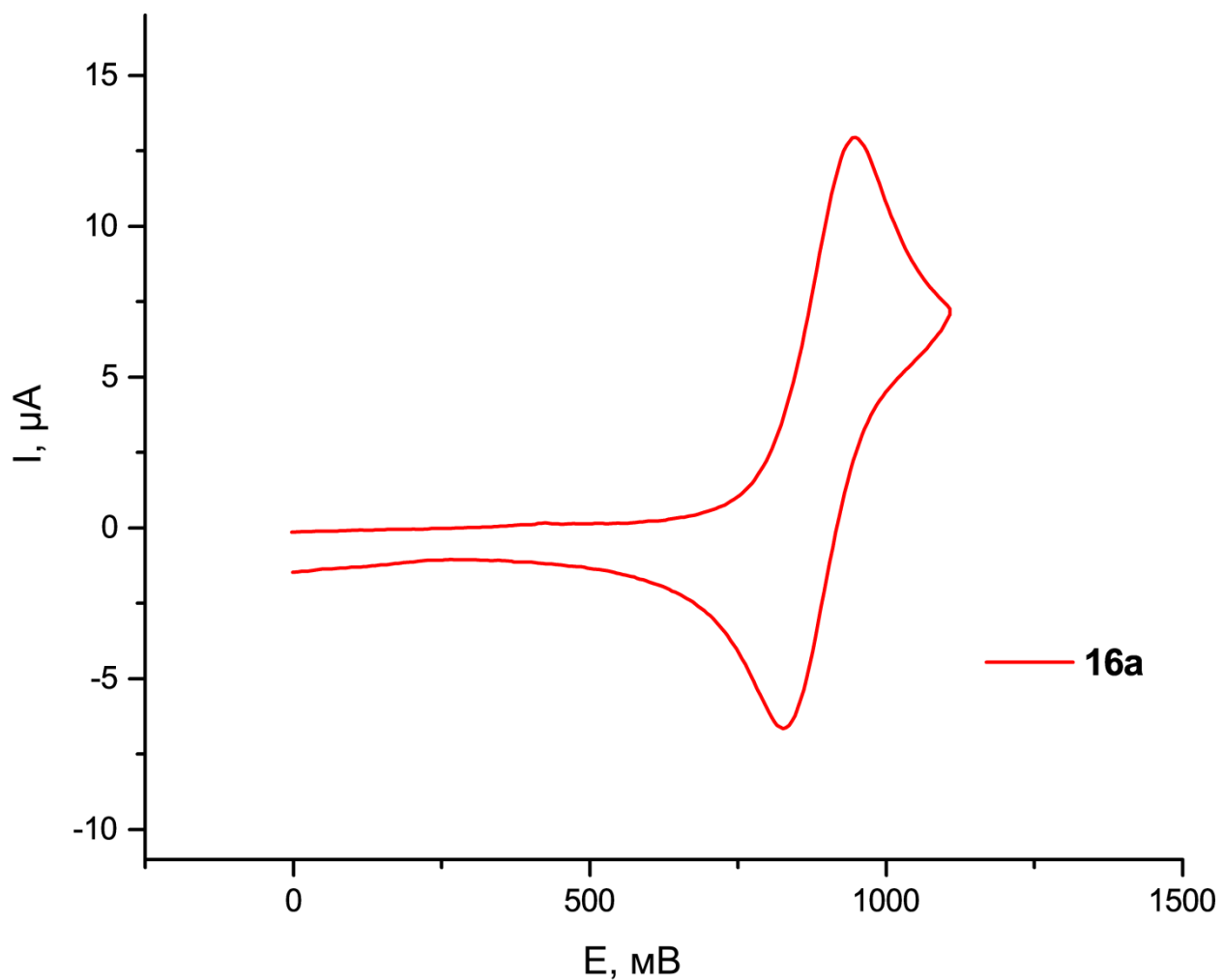
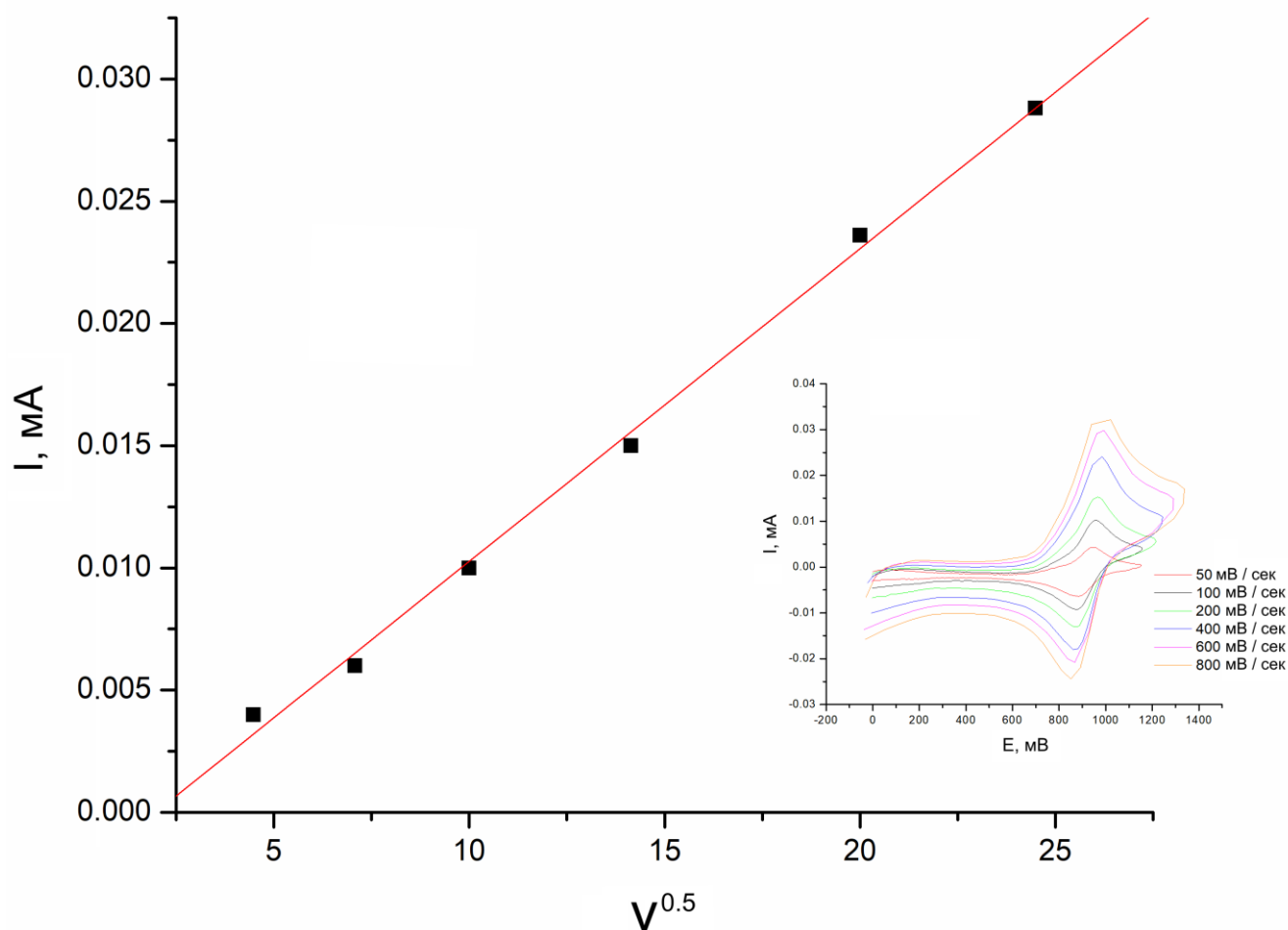




Рисунок 5.



Как можно заметить из Таблицы 2, введение электроноакцепторных заместителей (замена алкилов на фенилы) в **15** и **16** приводит к увеличению потенциала окисления. В то же время, все приведенные потенциалы для исходных фосфинов **15** и продуктов реакции **16** лежат выше потенциала окисления незамещенного ферроцена. Исходя из этих данных, представляется маловероятным, что реакция взаимодействия солей ферроцена с фосфинами начинается с одноэлектронного окисления фосфина и образования катион-радикала  $[PR_3]^+$ , поскольку равновесие соответствующей реакции сдвинуто в сторону исходных веществ. Напротив, когда такое окисление может протекать, реакция вовсе не приводит к замещению в кольце (более подробно на примере взаимодействия ацетилферроцена с фосфинами см. раздел 3.3).

С учетом вышесказанного, можно добиться условий, при которых ферроцен будет электрохимически окисляться на аноде, а фосфин и **16** – оставаться без изменений (аналогично случаю «неокисляемого» нуклеофила при анодном замещении в аренах). Так, мы провели электролиз смеси ферроцена и различных третичных фосфинов при фиксированном потенциале +0.7 В (против ХСЭ). Ферроцений генерировался в данных условиях *in situ* и взаимодействовал

с находящимся в смеси фосфином, при этом анодное окисление не затрагивало фосфин или образующийся продукт реакции. В данном случае, ЦВА использовалась для экспресс-анализа реакционной смеси, путем анализа токов пиков окисления. В реакцию брали равные количества ферроцена и фосфина и при электролизе пропускали 1 эквивалент заряда по отношению ко взятому количеству ферроцена. Реакции проводили в хлористом метиле (в ацетонитриле реакции не прошли, в ацетоне получены меньшие выходы).

Выходы полученных таким образом ферроценилфосфониевых солей представлены в Таблице 3. Выходы электрохимических экспериментов рассчитаны исходя из величин токов пиков, отвечающих оставшемуся в смеси ферроцену (как непрореагировавшему, так и образовавшемуся в ходе процесса – см. Схему 39) и полученной ферроценилфосфониевой соли и численно *равны доле прореагировавшего фосфина*. Такой подход позволяет сравнить выходы электрохимического синтеза с выходами препаративных экспериментов, для удобства также представленных в Таблице 3. Нужно обратить внимание, что в данных экспериментах не ставится целью окислить образующийся в ходе взаимодействия ферроцен (Схема 39) и тем самым превратить его в реакционно-способную форму (поскольку через смесь пропускали 1 эквивалент заряда).

**Таблица 3.**

шифр	исходный фосфин	выходы ферроценилфосфониевой соли	
		электрохимический эксперимент	препаративный эксперимент
<b>15a</b>	PMe <sub>3</sub>	94 %	71 %
<b>15c</b>	PBu <sub>3</sub>	30 %	69 %
<b>15d</b>	PMe <sub>2</sub> Ph	84 %	74 %
<b>15e</b>	PMePh <sub>2</sub>	64 %	41 %
<b>15f</b>	PPh <sub>3</sub>	0 %	следовый
<b>15g</b>	P <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub>	0 %	р-я не идет

0.15 M [Bu<sub>4</sub>N](BF<sub>4</sub>), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, E = +0.7 В, Pt электрод, против Ag / AgCl(KCl)

Был проведен также дополнительный эксперимент, при котором смесь ферроцена и PMe<sub>2</sub>Ph подвергалась электролизу при потенциале +1.2 В. В этом эксперименте не наблюдалось образование ферроценилфосфониевой соли. Вероятно, в данных условиях оба реагента окисляются на аноде (случай «окисляемого» нуклеофила) и взаимодействие двух катион-радикалов затруднено в силу Кулоновского отталкивания. В случаях анодного замещения аренов и «окисляемых» нуклеофилов (Схема 21d и Схема 24, путь С), окисленный нуклеофил, в отличие от нашего случая, является нейтральным радикалом и потому соответствующее радикальное сочетание может протекать.

Таким образом, мы показали, что реакция взаимодействия ферроцена с третичными фосфинами может быть проведена в условиях электрохимического генерирования ферроцена из ферроцена. Выходы таких реакций сопоставимы с выходами препаративных экспериментов. Также на основании электрохимических данных можно заключить, что в ходе взаимодействия происходит атака ферроцена именно неокисленной формой нуклеофила, то есть нейтральным фосфином, а не его катион-радикалом.

### 3.1.4. Теоретический анализ

Для лучшего понимания особенностей процесса взаимодействия ферроцена с представленными выше третичными фосфинами и аминофосфинами **15** на основании имеющихся экспериментальных данных нами был предложен реакционный маршрут такого взаимодействия (Схема 40) и проведены соответствующие квантово-химические расчеты. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности [139] с использованием гибридного мета-функционала M06-L [140], базисного набора Попла 6-311++G(d,p) [141-145] и сольватационной модели SMD [146] (растворитель CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), как реализовано в программе GAUSSIAN [147]. Функционал M06-L был выбран, поскольку он хорошо предсказывает термодинамические параметры металлоорганических соединений [148]. Сольватационная модель SMD при разработке оптимизировалась с использованием функционалов класса Миннесота, к которым относится и M06-L, и для предсказания, в первую очередь, энергий Гиббса сольватации. Диффузионные функции были добавлены в базисный набор 6-311++G(d,p) для лучшего описания неподеленной электронной пары фосфора. Мы локализовали интермедиаты и переходные состояния (TS) вдоль реакционного маршрута Схемы 40 для четырех реагентов: PMe<sub>3</sub> (**15a**), PMePh<sub>2</sub> (**15e**), PhP(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**15i**), Ph<sub>2</sub>P(NEt<sub>2</sub>) (**15j**). Полученные термодинамические параметры для каждой стадии приведены в Таблице 4.

Схема 40.

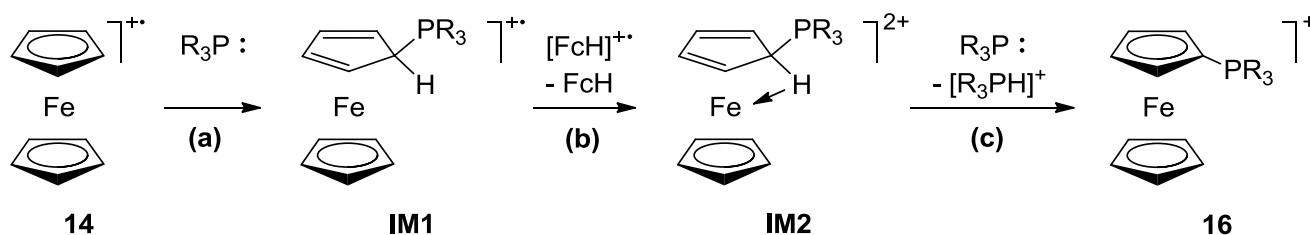


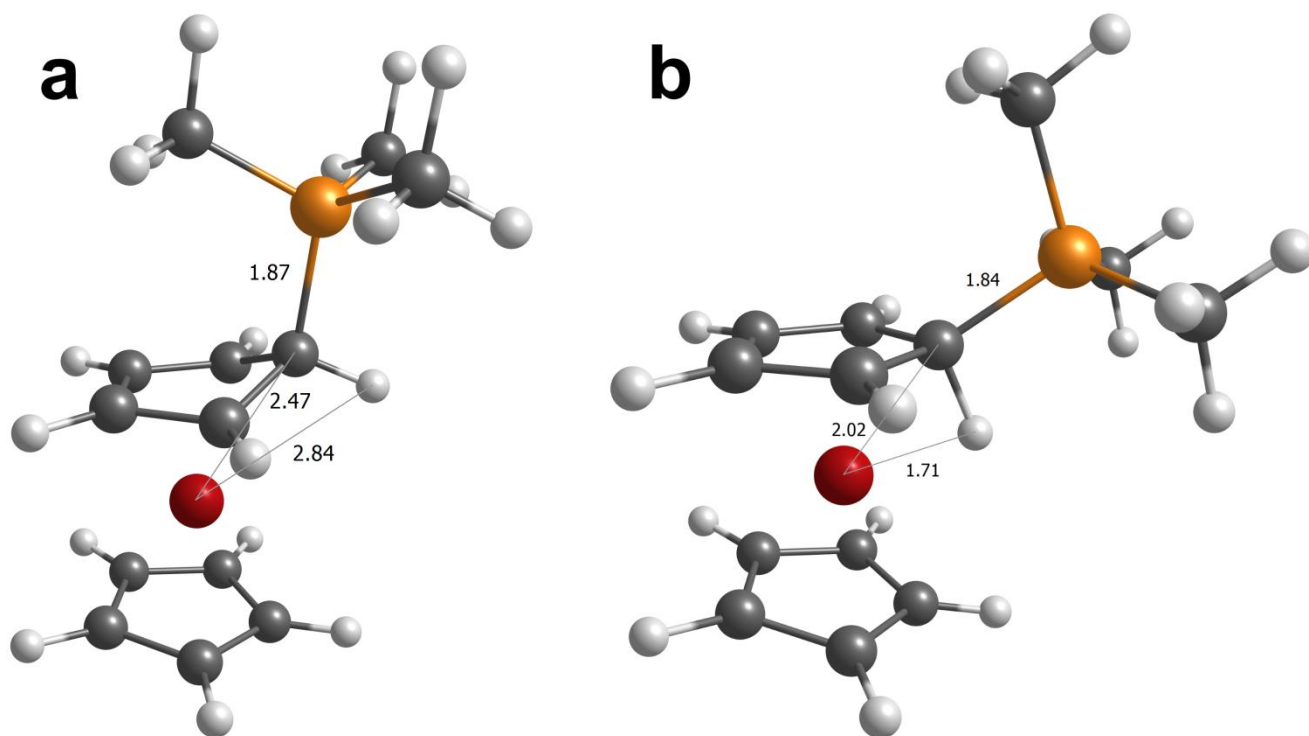
Таблица 4.

стадия	PMe <sub>3</sub>		PMePh <sub>2</sub>		PhP(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		Ph <sub>2</sub> P(NEt <sub>2</sub> )	
	ΔH°	ΔG°	ΔH°	ΔG°	ΔH°	ΔG°	ΔH°	ΔG°
<b>14 → IM1</b>	-5.0	7.3	-0.2	13.3	0.8	15.0	1.7	15.9
<b>TS1 (14 → IM1)</b>	4.5	16.4	5.4	18.4	4.8	17.6	4.1	17.8
<b>IM1 → IM2</b>	-1.1	1.7	-0.1	2.3	-4.6	-1.8	-1.4	1.8
<b>IM2 → 16</b>	-47.3	-46.7	-41.2	-40.4	-42.1	-40.6	-42.1	-42.0
<b>TS3 (IM2 → 16)</b>	0.04	12.9	-2.0	13.2	3.5	22.5	3.1	20.6
<b>суммарно</b>	-53.4	-37.7	-41.5	-24.8	-45.9	-27.4	-41.8	-24.3

все значения приведены в кКал/моль

Мы полагаем, что реакция начинается с *экзо*-атаки PR<sub>3</sub> по атому углерода циклопентадиенильного кольца ферроцена, что приводит к интермедиату **IM1** (Схема 40а). Молекулярная геометрия **IM1** для PMe<sub>3</sub> изображена на Рисунке 6а (длины связей на всех рисунках приведены в ангстремах). Данные интермедиаты являются 17е катион-радикальными (циклопентадиен)циклопентадиенильными комплексами, в которых положительный заряд центрирован на атоме фосфора. Формально атом железа имеет степень окисления +1. sp<sup>3</sup>-Гибридный атом углерода значительно выходит из плоскости кольца (отгиб составляет порядка 30°) и более не находится в координационной сфере металла (равно как и связанный с ним водород – см. длины связей на Рисунке 6а). Тем самым, можно заключить об отсутствии агостического взаимодействия между железом и данной C<sub>sp3</sub>-H связью. Энергии Гиббса активации (далее – энергии активации) для этой стадии лежат в диапазоне 16.4 – 18.4 кКал/моль, что согласуется с возможностью протекания процесса при комнатной температуре.

Рисунок 6.



Альтернативными по отношению к *экзо*-присоединению процессами могут выступать *эндо*-присоединение и присоединение к металлу. Мы локализовали соответствующие *эндо*-изомеры **IM1** и ведущие к ним переходные состояния для  $\text{PMe}_3$  и  $\text{PhP}(\text{NEt}_2)_2$ , однако энергии активации оказались равны 31.6 и 36.1 кКал/моль соответственно, что, фактически, запрещает протекание таких процессов при комнатной температуре.

Интермедиат, образующийся при присоединении  $\text{PR}_3$  к металлу, не может быть локализован в случае объемных заместителей при атоме фосфора (например, для  $\text{PMePh}_2$ ). Это связано с тем, что в таких случаях происходит слишком сильное искажение сэндвичевой структуры и получающееся соединение оказывается нестабильно. Для некоторых  $\text{PR}_3$ , такой интермедиат, тем не менее, удастся локализовать. К примеру, для  $\text{PMe}_3$  изменение свободной энергии Гиббса при образовании аддукта  $[\text{Cr}_2\text{Fe}-\text{PMe}_3]^+$  составляет 18.7 кКал/моль, а активационная энергия – 19.6 кКал/моль. Однако для более объемного  $\text{PhP}(\text{NEt}_2)_2$  изменение составляет 30.9 кКал/моль (тем самым, энергия активации лежит еще выше). В итоге первичная атака  $\text{PR}_3$  по металлу представляется маловероятной, поскольку реакции для всех изученных фосфинов и аминфосфинов протекают в одинаковом температурном и скоростном режимах, в то время как термодинамические параметры для данной стадии (и принципиальная возможность ее протекания) сильно зависят от реагента.

Второй стадией реакции, следующей после *экзо*-присоединения  $\text{PR}_3$  к углероду цикlopentadiенильного кольца, является окисление интермедиата **IM1** под действием еще одной молекулы ферроцена (Схема 40b). Такой редокс-процесс приводит к дикатионному интермедиату **IM2**, молекулярная геометрия которого для  $\text{PMe}_3$  показана на Рисунке 6b. Атом железа теряет в ходе процесса один электрон и его формальный заряд теперь составляет +2. Комплекс **IM2** является четноэлектронным, а положительные заряды разделены и центрированы на атомах фосфора и железа. Диеновый лиганд становится практически плоским и длины связей между атомом железа и  $\text{sp}^3$ -гибридным углеродом и связанным с ним водородом значительно уменьшаются (см. Рисунок 6b). Можно заключить о существовании агостического взаимодействия между атомом железа и  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  связью, которое дополняет координационную сферу металла с 16 до 18 электронов.

Изменение свободной энергии Гиббса для этой стадии крайне мало и для изученных фосфинов лежит ниже 2 кКал/моль. Значение активационной энергии для редокс-процессов (Схема 40b) не может быть оценено в рамках теории активированного комплекса, поскольку в ходе таких процессов не происходит структурных изменений реагентов (образования или разрыва связей) и отсутствует переходное состояние. Такие процессы могут быть проанализированы в рамках теории Маркуса [149], однако на настоящий момент анализ для металлоорганических комплексов сложного строения не представляется возможным в силу отсутствия развитых соответствующих расчетных методов. Более того, получающиеся значения энергии Гиббса активации не могут напрямую сравниваться с таковыми из теории активированного комплекса, поскольку связаны со скоростью реакции иначе (не через уравнение Эйринга). По этой причине, мы ограничимся только оценкой изменения свободной энергии Гиббса для таких стадий.

Последовательность стадий **a** и **b** со Схемы 40 любопытна с позиций редокс-химии. Известно, что ферроцений не диспропорционирует, взаимодействуя сам с собой. Стадия **a** может рассматриваться как «модификация» ферроцена, приводящая к аддукту **IM1**, который уже является достаточно сильным восстановителем, чтобы восстановить ферроцений (стадия **b**). Такое превращение оказывается возможно, во-первых, из-за понижения формальной степени окисления железа с +3 до +1 (что позволяет проводить окисление по металлическому центру) и, во-вторых, возможности агостического взаимодействия в **IM2** (которое стабилизирует образующуюся 16e конфигурацию).

Интермедиат **IM2** мог бы также образовываться при присоединении катион-радикала  $[\text{PR}_3]^{+\bullet}$  к ферроцению, однако, как было показано в разделе 3.1.3, маловероятно как образование

$[\text{PR}_3]^{+\bullet}$  в условиях реакции, так и его эффективное взаимодействие с другим положительно заряженным соединением (ферроцением).

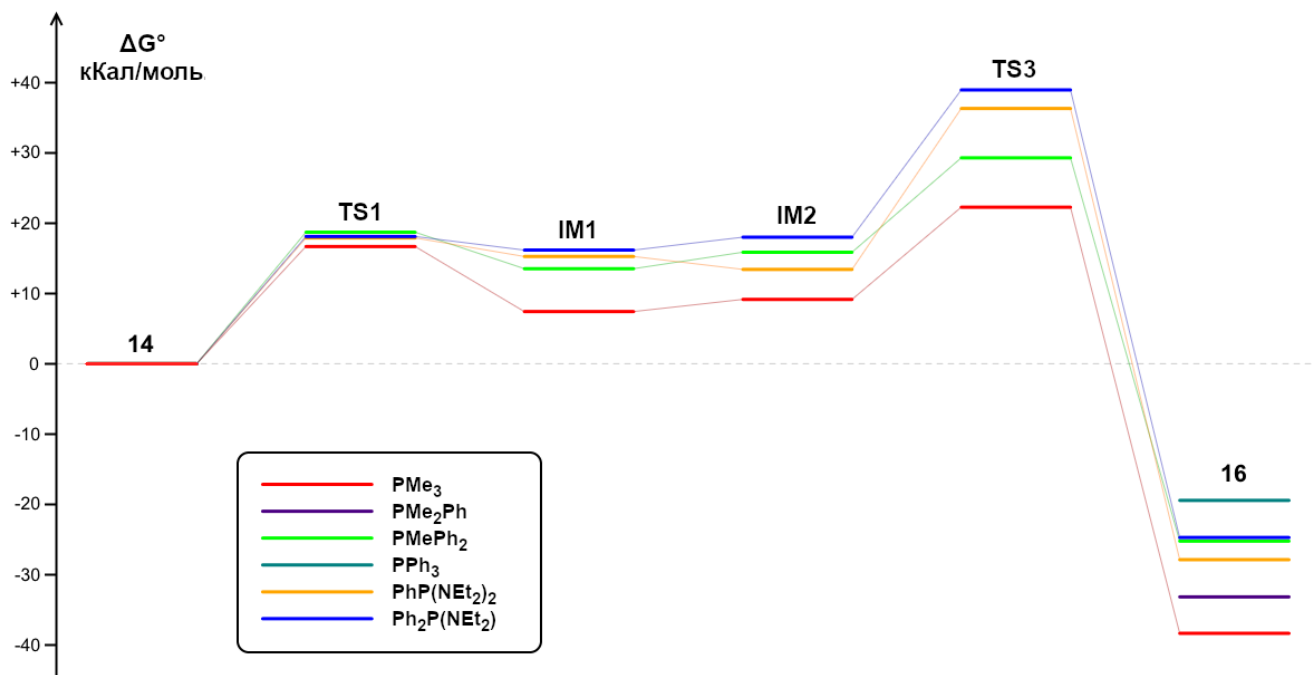
Альтернативным по отношению к стадии со Схемы 40b процессом может выступать депротонирование **IM1** под действием  $\text{PR}_3$  с образованием нейтрального радикала  $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PR}_3)]^\bullet$ . Можно было бы предположить, что последующее его окисление привело бы к продукту реакции **16**. Для фосфина  $\text{PMe}_3$  изменение энергии Гиббса в ходе такого депротонирования составляет 30.7 кКал/моль, поэтому при комнатной температуре оно так же не реализуется.

Последней стадией, превращающей интермедиат **IM2** в ферроценилфосфониевую соль **16**, является депротонирование **IM2** под действием  $\text{PR}_3$  (Схема 40c). Изменения свободной энергии Гиббса весьма значительны для этого процесса (см. Таблицу 4), и именно он компенсирует изменения для предшествующих стадий, в результате чего суммарное значение оказывается отрицательным. Энергии активации довольно низки для третичных фосфинов  $\text{PMe}_3$  и  $\text{PMePh}_2$  (около 13 кКал/моль), однако велики для  $\text{PhP}(\text{NEt}_2)_2$  и  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{NEt}_2)$  (свыше 20 кКал/моль), что можно объяснить большей объемностью аминфосфинов. Для  $\text{PhP}(\text{NEt}_2)_2$  это значение выше, чем для  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{NEt}_2)$ , хотя последний реагирует значительно медленнее. Для объяснения этого феномена, мы провели аналогичные расчеты для  $\text{PhP}(\text{NMe}_2)_2$  и  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{NMe}_2)$ . Значения активационных энергий для них составляют 17.6 и 19.3 кКал/моль соответственно, что уже поддерживает экспериментально наблюдаемые тенденции. Мы полагаем, обозначенное выше противоречие для  $\text{PhP}(\text{NEt}_2)_2$  и  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{NEt}_2)$  следует отнести к проблеме выбора наиболее выгодной конформации этильных групп в геометрии переходного состояния **TS3**. Вероятно, его оптимизация для  $\text{PhP}(\text{NEt}_2)_2$  или  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{NEt}_2)$  сошлась не в наиболее энергетически выгодную конформацию.

Таким образом, взаимодействие ферроцения с третичными фосфинами и аминфосфинами протекает как последовательность трех стадий: а) *экзо*-присоединения  $\text{PR}_3$  к атому углерода кольца ферроцения, б) редокс-процесса образовавшегося интермедиата **IM1** с исходным ферроцением и с) депротонирования дикатиона **IM2**. Энергетическая диаграмма для этого процесса для некоторых реагентов представлена на Рисунке 7. В целом, изменения между энергетическими уровнями интермедиатов и переходных состояний схожи для всех соединений, однако заметно, что для аминфосфинов активационная энергия для **TS3** несколько выше, чем для третичных фосфинов. Также можно отметить, что суммарное изменение энергии Гиббса в ходе реакции коррелирует с выходами продукта **16** (-37.7 кКал/моль и 71 % для  $\text{PMe}_3$ ; -32.6 кКал/моль и 74 % для  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ; -27.4 кКал/моль и 47 % для

$\text{PhP}(\text{NEt}_2)_2$ ; -24.8 кКал/моль и 41 % для  $\text{PMePh}_2$ ; -24.3 кКал/моль и 22 % для  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{NEt}_2)$ ; -19.1 кКал/моль и следовый выход для  $\text{PPh}_3$ ). Реакция менее энергетически выгодна для менее донорных и более стерически затрудненных фосфинов.

Рисунок 7.



Подводя итоги данного раздела, можно сказать, что нами были систематически изучены реакции солей ферроцена с донорными фосфорными соединениями (рядом третичных фосфинов и аминфосфинов), установлена их стехиометрия, образующиеся продукты, а также проведен ряд электрохимических исследований полученных ферроценилфосфониевых солей и изучена возможность их электрохимического синтеза из ферроцена. На основании совокупности полученных данных был предложен механизм взаимодействия и в его поддержку проведены соответствующие квантово-химические расчеты.

Реакция ферроцена с триэтилфосфином была также случайно обнаружена профессором К. Колтоном (K. G. Caulton), изучавшего взаимодействие комплекса  $\text{LCo}(\text{PEt}_3)_2$  (L – бис(пиразолято)пиридиновый лиганд) с солью ферроцена [150]. Им было обнаружено протекание двух конкурирующих реакций. Основная реакция приводит к образованию  $[(\text{HL})\text{CoCl}(\text{PEt}_3)_2]\text{PF}_6$  и ферроцена. Минорная конкурирующая реакция (становящаяся основной при избытке ферроцена) приводит к образованию ферроценилфосфониевой соли  $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PEt}_3)](\text{PF}_6)$ . Авторы провели соответствующую препаративную реакцию гексафторфосфата ферроцена с триэтилфосфином в ТГФ и установили строение



образующихся соединений:  $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PEt}_3)](\text{PF}_6)$ , ферроцена и  $[\text{HPEt}_3](\text{PF}_6)$ . Авторским коллективом был предложен возможный реакционный маршрут данной реакции, включающий присоединение триэтилфосфина к углероду циклопентадиенильного кольца и последующее окисление аддукта ферроцением. Мы полагаем, что данные результаты являются дополнительным весомым подтверждением найденных нами закономерностей описанной в данном разделе реакции ферроценения с фосфорными нуклеофилами.

В то же время представляется сомнительным механизм, предложенный E. Erasmus (взаимодействие ферроценения с  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{OPh})]^{+\bullet}$  [123]) по тем же причинам, по которым маловероятно взаимодействие ферроценения с  $[\text{PR}_3]^{+\bullet}$  в рамках настоящей работы. По всей видимости, ферроцений, образующийся в условиях электрохимического эксперимента, взаимодействует с нейтральным фосфинитом  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OPh})$ . Такое можно допустить, поскольку потенциал окисления ферроцена более чем на 1 В ниже потенциала окисления фосфинита.

Представленная здесь реакция между солями ферроценения и фосфорными нуклеофилами может рассматриваться как окислительное нуклеофильное замещение атома водорода в ферроцене, в котором стадией «активации» ферроцена для нуклеофильной атаки является его окисление до ферроценения. В нашем случае эта стадия отделена от остальной части процесса, поскольку соль ферроценения выделяется и используется затем как исходный реагент в последующей реакции.

Сам по себе процесс замещения несет черты, характерные для показанных в литературном обзоре случаев окислительного нуклеофильного замещения водорода в электронобогатых аренах. Так, образующийся после первичной атаки  $\text{PR}_3$  интермедиат **IM1** может рассматриваться как аналог  $\sigma_{\text{H}}$ -комплекса (Схема 3b). Уход гидрид-иона из него невозможен; отщепление H-радикала также не реализуется – в противном случае не наблюдалось бы образования стехиометрических количеств ферроцена среди продуктов реакции. В итоге **IM1** претерпевает окисление исходным ферроцением. Образовавшийся интермедиат **IM2** уже может элиминировать протон. Здесь прослеживаются аналогии со Схемой 4i (путь «присоединение-окисление») и Схемой 20d (схема анодного замещения для электронобогатых аренов, в ходе которой аддукт  $[\text{ArHNu}]^{\bullet}$  окисляется своим прекурсором  $[\text{ArH}]^{+\bullet}$ , что дает исходный арен  $\text{ArH}$  и катион  $[\text{ArHNu}]^+$ , стабилизирующийся затем за счет элиминирования протона и восстановления ароматичности). Депротонирование в нашем случае облегчается наличием в среде сильного основания (фосфина), а также агостическим взаимодействием  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  связи с металлом и, тем самым, ее ослаблением.

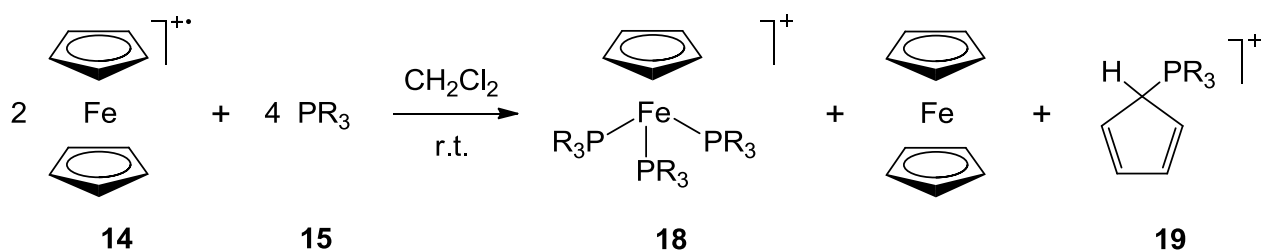
Однако данная схема несет явную новизну по отношению к известным реакциям ферроцена, показанным в Главе 2. Ее стехиометрия аналогична таковой для реакции азолирования ферроцена (Схема 32) [103] – в обоих случаях 50 % исходного ферроцена превращается в замещенный ферроцен, а другие 50 % – в незамещенный. Тем не менее, в случае азолирования нуклеофилом выступает анионная частица и легко можно допускать ее превращение в нейтральный радикал  $Az^{\bullet}$  с последующей радикальной атакой ферроцена. В нашем же случае, нуклеофилом выступает нейтральный фосфин, превращение которого в радикал сопровождается приобретением положительного заряда. Во-первых, потенциалы окисления фосфинов лежат выше, чем для азолид-анионов (процесс оказывается в большей степени «против потенциала»), а, во-вторых, взаимодействию двух катионных частиц мешает Кулоновское отталкивание. Тем самым, изученный нами случай представляет опровержение вывода, сформулированного в работе [103] о том, что замещение в кольце ферроцена возможно только при превращении нуклеофила в радикал.

## 3.2. Взаимодействие солей ферроцена с Р–О нуклеофилами и вторичными фосфинами

### 3.2.1. Препаративные эксперименты

После изучения реакций солей ферроцена с третичными фосфинами и аминоксидинами, нами был расширен круг фосфорных нуклеофилов на содержащие связь Р–О (фосфиты, фосфониты и фосфиниты), а также на вторичные и первичные фосфины [151]. Данные реакции также проводились в хлористом метиле при комнатной температуре, однако с данными нуклеофилами оказались возможны два разных исхода реакции. Первый полностью аналогичен таковому для третичных фосфинов и приводит к образованию соответствующих ферроценилфосфониевых солей **16** (Схема 39). Вторая возможная реакция приведена на Схеме 41 и приводит к замещению одного циклопентадиенильного лиганда и образованию полусэндвичевых комплексов **18** (как и прежде,  $PR_3$  обозначает в том числе несимметричные фосфорные соединения).

## Схема 41.



В Таблице 5 приведены изученные нами фосфорные реагенты и соответствующие им выходы продуктов **16** и **18** из реакции с гексафторфосфатом (в случае  $\nu$  – тетрафторборатом) ферроцена. В случае реакций, приводящих к **18** (Схема 41), на 1 моль соли ферроцена приходится, согласно стехиометрии, 2 моль фосфорного реагента, и в результате получается по 0.5 моль каждого из приведенных на Схеме 41 продуктов. Выходы, представленные в Таблице 5, рассчитаны с учетом данной стехиометрии (обе реакции схожи в том, что по количеству вещества максимально может быть получено в два раза меньше продукта **16** или **18**, чем взято соли ферроцена).

Таблица 5.

шифр	PR <sub>3</sub>	выход <b>16</b>	выход <b>18</b>	выход ферроцена	время протекания реакции	кол-во эквивалентов PR <sub>3</sub> <sup>†</sup>
<b>m</b>	P(OMe) <sub>3</sub>	0 %	44 %	64 %	1 час	4
<b>n</b>	P(OEt) <sub>3</sub>	0 %	28 %	–	1 час	4
<b>o</b>	P(OPh) <sub>3</sub>		реакция не идет		–	10
<b>p</b>	PhP(OMe) <sub>2</sub>	0 %	70 %	70 %	1 час	2
<b>q</b>	Ph <sub>2</sub> P(OMe)	15 % <sup>††</sup>	12 % <sup>††</sup>	80 %	4 часа	2
<b>r</b>	Ph <sub>2</sub> P(OEt)	2 % <sup>†††</sup>	3 % <sup>†††</sup>	–	4 часа	2
<b>s</b>	PhP(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub>	не стабилен	следовый	–	15 мин	4
<b>t</b>	<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> P(OMe)	75 %	0 %	–	15 мин	1
<b>u</b>	<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> P(OEt)	77 %	0 %	–	15 мин	1
<b>v</b>	Ph <sub>2</sub> PH	0 %	38 % <sup>††††</sup>	88 %	24 часа	4
<b>w</b>	Cy <sub>2</sub> PH	0 %	42 %	–	5 часов	4
<b>x</b>	Et <sub>2</sub> PH	0 %	16 %	–	2 мин	2
<b>y</b>	PhPH <sub>2</sub>		реакция не идет		–	4
<b>z</b>	CyPH <sub>2</sub>		реакция не идет		–	4

<sup>†</sup> количество вещества PR<sub>3</sub> по отношению к количеству вещества соли ферроцена

<sup>††</sup> смесь **16q** и **18q** не разделяли, выход согласно ЯМР-анализу реакционной смеси

<sup>†††</sup> смесь **16r** и **18r** не разделяли, выход согласно ЯМР-анализу очищенной от примесей смеси **16r** и **18r**

<sup>††††</sup> **18v** имеет противоион BF<sub>4</sub>

Взаимодействие с фосфитами P(OMe)<sub>3</sub> и P(OEt)<sub>3</sub> и фосфонитом PhP(OMe)<sub>2</sub> протекает сравнительно быстро (менее чем за час) и приводит только к соответствующим полусэндвичевым комплексам **18m,n,p** [CpFe{PR<sub>3</sub>}<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>). Напротив, взаимодействие с фосфинитами <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(OMe) и <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(OEt) протекает так же, как и для третичных фосфинов, и приводит к образованию исключительно ферроценилфосфониевых солей **16t,u**. Реакции фосфинитов Ph<sub>2</sub>P(OMe), Ph<sub>2</sub>P(OEt) и фосфонита PhP(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> приводят к образованию смесей продуктов **16** и **18** двух конкурирующих реакций. В этих случаях состав смеси сильно изменяется в ходе очистки продуктов – соответствующие ферроценилфосфониевые соли менее устойчивы, чем **18**, и частично разлагаются в ходе колоночной хроматографии (в случае **16s** это разложение полное). Наконец, реакция с P(OPh)<sub>3</sub> не протекает вовсе даже при большом избытке фосфита (не происходит никакого изменения окраски смеси в течение суток).

Описанные выше взаимодействия с P–O нуклеофилами требуют, как правило, стехиометрического количества PR<sub>3</sub> (1 или 2 эквивалента в зависимости от типа продукта), чтобы добиться полного превращения соли ферроцена, однако в ряде случаев (**15m,n,s**) требуется его двухкратный избыток (Таблица 5). Мы полагаем, что в ходе этих реакций протекают побочные процессы, не приводящие к **16** или **18**, и дополнительное количество фосфорного реагента затрачивается на их реализацию. Возможно, происходит частичное

замещение обоих колец ферроцена и образование трудноанализируемых неустойчивых соединений.

В случаях конкуренции двух реакций **q,r** продукты **16** и **18** затруднительно выделить в индивидуальном виде ввиду их близких значений  $R_f$  на силикагеле. В таких случаях либо анализировалась реакционная смесь посредством ЯМР-спектроскопии (**q**) и количества **16** и **18** определялись исходя из интегральных интенсивностей их сигналов в сравнении с сигналом от добавленного известного стандарта (ацетилферроцена), либо смесь продуктов **16** и **18** очищалась посредством экстракции и колоночной хроматографии от примесных соединений и затем анализировалась ЯМР-спектроскопией (**r**). В последнем случае удается получить кристаллический чистый (по ЯМР) образец, содержащий смесь **16r** и **18r**, однако их препаративное разделение в любом случае затруднительно. Соотношения **16** и **18** в этих двух случаях (**q** и **r**) не меняются при большем избытке фосфорного реагента. Так, реакция с 3 и 17 эквивалентами  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})$  не привела к большему содержанию в смеси полусэндвичевого комплекса **18r**. Последующая обработка реакционной смеси 4 эквивалентами  $\text{P}(\text{OEt})_3$  также не приводит к каким-либо изменениям, в частности, в  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектре не появляется сигнал комплекса **18n**  $[\text{CpFe}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_3]^+$ .

В случае с фосфонитом **15s**  $\text{PhP}(\text{O}^i\text{Pr})_2$  образуются, как мы полагаем, также оба продукта **16s** и **18s**, однако с крайне низкими выходами. В ходе выделения на воздухе, ферроценилфосфониевая соль **16s** полностью разлагается, а **18s** остается следовое количество, которое было детектировано только с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии.

В реакциях со всеми изученными нами вторичными фосфинами **v-x** образуются только полусэндвичевые комплексы **18**. Взаимодействие с  $\text{Ph}_2\text{PH}$  занимает сутки даже при двухкратном избытке фосфина, в то время как реакция с более донорным  $\text{Et}_2\text{PH}$  протекает очень быстро (менее 2 мин) при стехиометрическом соотношении реагентов. В случае объемного  $\text{Cu}_2\text{PH}$  для ускорения реакции также использовался двухкратный избыток фосфина.

Реакции с первичными фосфинами  $\text{PhPH}_2$  и  $\text{CuPH}_2$  не протекают при комнатной температуре за 24 часа. По всей видимости, это связано с их недостаточной нуклеофильностью. То же самое справедливо и для хлорфосфинов  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PhPCl}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  и  $^i\text{Pr}_2\text{PCl}$ .

Во всех реакциях ферроцена с фосфорными нуклеофилами образуется стехиометрическое количество ферроцена вне зависимости от типа продукта (Схема 39 и Схема 41). Для случаев трех P–O нуклеофилов и одного вторичного фосфина (**m,p,q,v**) мы устанавливали его точный выход (Таблица 5). В других случаях, он оказывался загрязнен

органическими примесями неустановленной природы, что затрудняло точную оценку его количества.

Последним предполагаемым продуктом в реакции со Схемы 41 является циклопентадиеновая фосфониевая соль **19**  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{PR}_3]^+$ . Данные соединения нами не выделялись. **19** являются квази-фосфониевыми солями, которые весьма неустойчивы при наличии при атоме фосфора даже одного электроноакцепторного заместителя (такого как алкокси- или арилокси- группы) [152]. По этой же причине неустойчив **16s**. Мы зарегистрировали спектры  $^{31}\text{P}$  ЯМР реакционных смесей в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  для  $\text{P}(\text{OMe})_3$  и  $\text{PhP}(\text{OMe})_2$ , и они показали ровно три сигнала. Два из них могут быть отнесены к уже известным **18m** и **18p** (один сигнал относится к катионной части и один – к противоиону  $[\text{PF}_6]^-$ ). Третий сигнал в каждом случае может быть сопоставлен с гипотетическими продуктами  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{PR}_3]^+$  ( $\delta = 52.6$  и  $57.7$  м.д. соответственно). Регистрация спектров  $^1\text{H}$  ЯМР для подтверждения их строения затруднена наличием в смесях парамагнитных соединений. Попытки выделить **19** окончились неудачей: соответствующий сигнал в спектре  $^{31}\text{P}$  ЯМР «разделяется» на множество сигналов (например,  $\delta = 55.3; 57.7; 74.9; 77.6; 90.5$  м.д. для  $\text{PhP}(\text{OMe})_2$ ) даже при выдерживании смеси в течение суток в инертной атмосфере. Соответственно, при попытках препаративного выделения **19** этот процесс происходит еще легче.

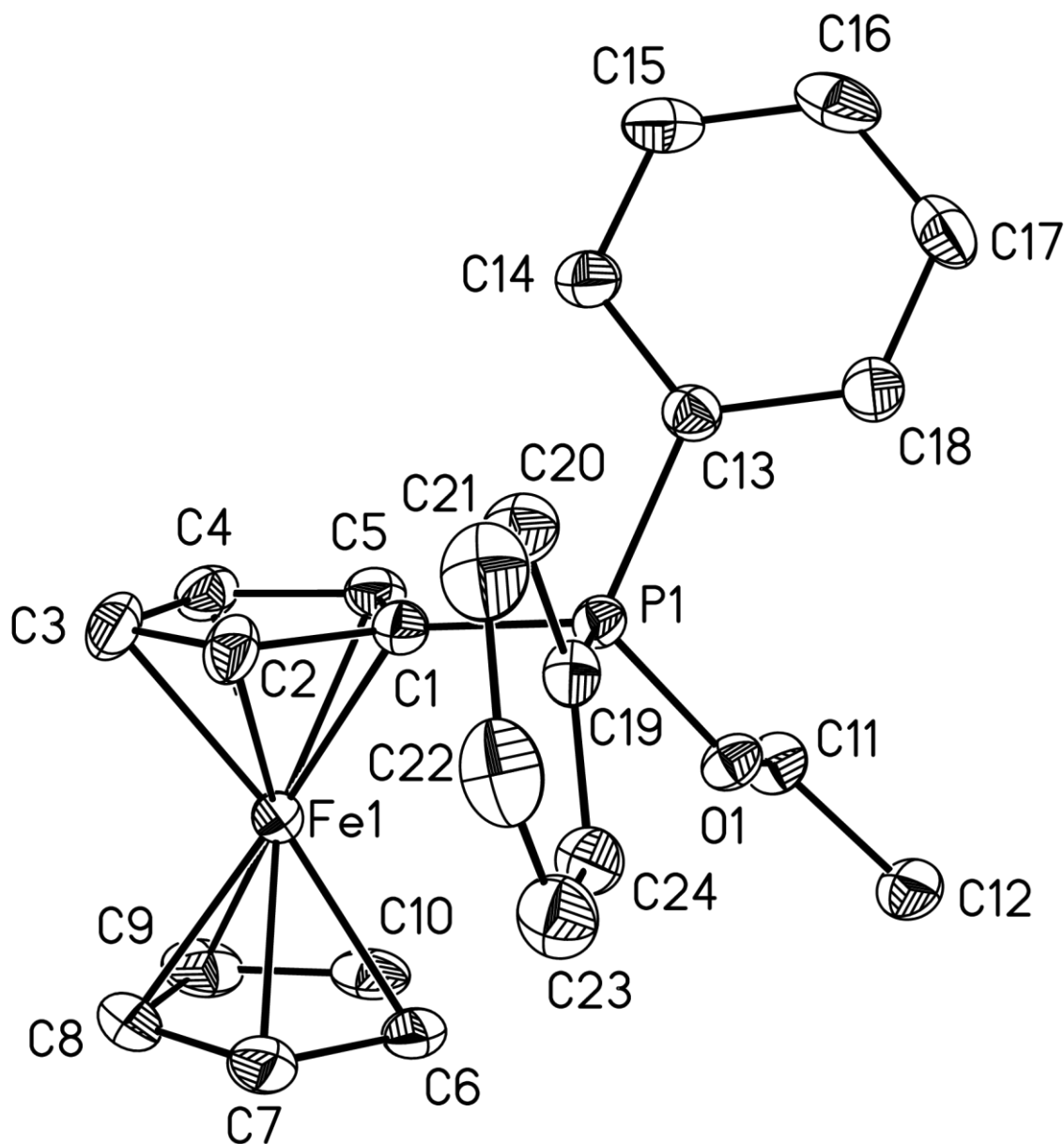
### 3.2.2. Рентгеноструктурные исследования

Структуры обоих продуктов реакции с  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})$  (**16r** и  $[\text{CpFe}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})\}_3](\text{BF}_4)$  – аналога **18r** с противоионом  $\text{BF}_4$ ), а также реакции с  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PH}$  (**18w**) были установлены посредством РСА (Рисунки 8-10 соответственно, показаны термические эллипсоиды 50 % вероятности). На всех Рисунках опущены противоионы, сольватные молекулы  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и атомы водорода, кроме связанных напрямую с фосфором в **18w**. Также на Рисунке 9 для большей наглядности опущены все атомы углерода фенилов, кроме связанного с фосфором. Продукты **16r** и  $[\text{CpFe}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})\}_3](\text{BF}_4)$  удалось получить из двух разных реакций в виде индивидуальных монокристаллов, пригодных для РСА.

Комплекс **16r** (Рисунок 8) является ферроценилфосфониевой солью, структурно аналогичной уже изученным  $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{Ph})](\text{BF}_4)$  и  $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}(\text{NEt}_2)_2)](\text{PF}_6)$  (**16i**). Величины длин связей и углов в нем соответствуют стандартным [133-136]. Длина связи  $\text{P}-\text{C}_{\text{Cp}}$  составляет  $1.752 \text{ \AA}$ , что аналогично другим ферроценилфосфониевым производным (см. анализ для **16i**). Атом фосфора имеет выраженную тетраэдрическую конфигурацию, величины углов с вершинами в атоме фосфора отклоняются от соответствующего значения не более, чем на  $6^\circ$ .

Циклопентадиенильные кольца находятся в заслоненной ориентации, их плоскости не вполне параллельны и образуют угол  $4.4^\circ$ . Атом фосфора выходит из плоскости замещенного Ср кольца на  $0.17 \text{ \AA}$  от атома железа.

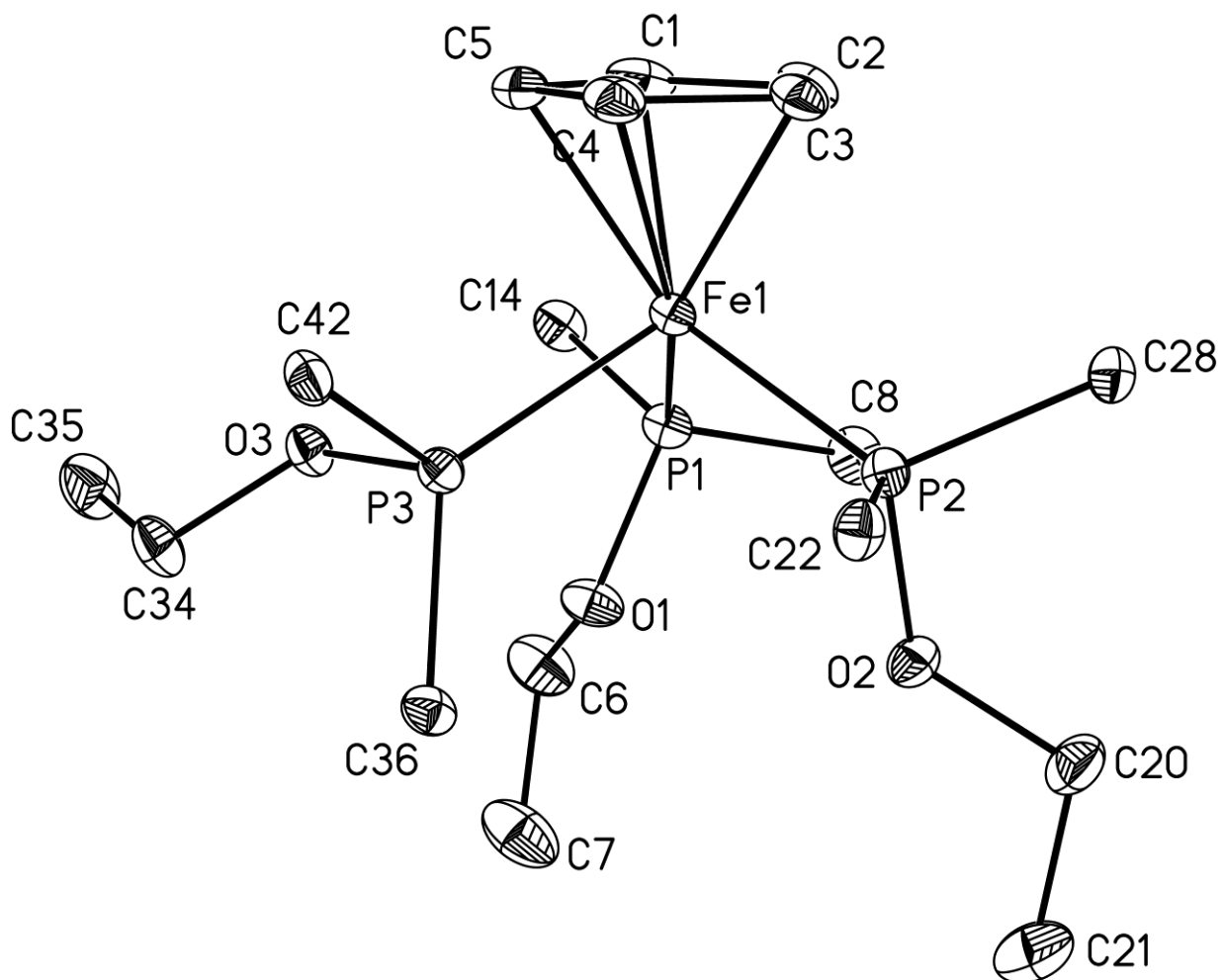
Рисунок 8.



Избранные длины связей ( $\text{\AA}$ ) и значения углов ( $^\circ$ )			
Fe(1)-C(1)	2.025(2)	C(5)-C(4)	1.412(3)
Fe(1)-C(2)	2.043(2)	C(4)-C(3)	1.422(3)
Fe(1)-C(3)	2.056(2)	C(1)-C(2)	1.442(3)
Fe(1)-C(4)	2.052(2)	C(2)-C(3)	1.420(3)
Fe(1)-C(5)	2.035(2)	C(6)-C(10)	1.426(3)
Fe(1)-C(6)	2.058(2)	C(10)-C(9)	1.415(3)
Fe(1)-C(7)	2.055(2)	C(9)-C(8)	1.416(3)

Fe(1)-C(8)	2.043(2)	C(6)-C(7)	1.416(3)
Fe(1)-C(9)	2.039(2)	C(7)-C(8)	1.422(3)
Fe(1)-C(10)	2.045(2)	C(1)-P(1)-C(13)	107.94(8)
P(1)-C(1)	1.752(2)	C(1)-P(1)-C(19)	109.72(8)
P(1)-C(13)	1.782(2)	C(13)-P(1)-C(19)	112.81(8)
P(1)-C(19)	1.781(2)	C(1)-P(1)-O(1)	114.60(8)
P(1)-O(1)	1.577(1)	C(13)-P(1)-O(1)	108.08(7)
C(1)-C(5)	1.444(3)	C(19)-P(1)-O(1)	103.77(7)

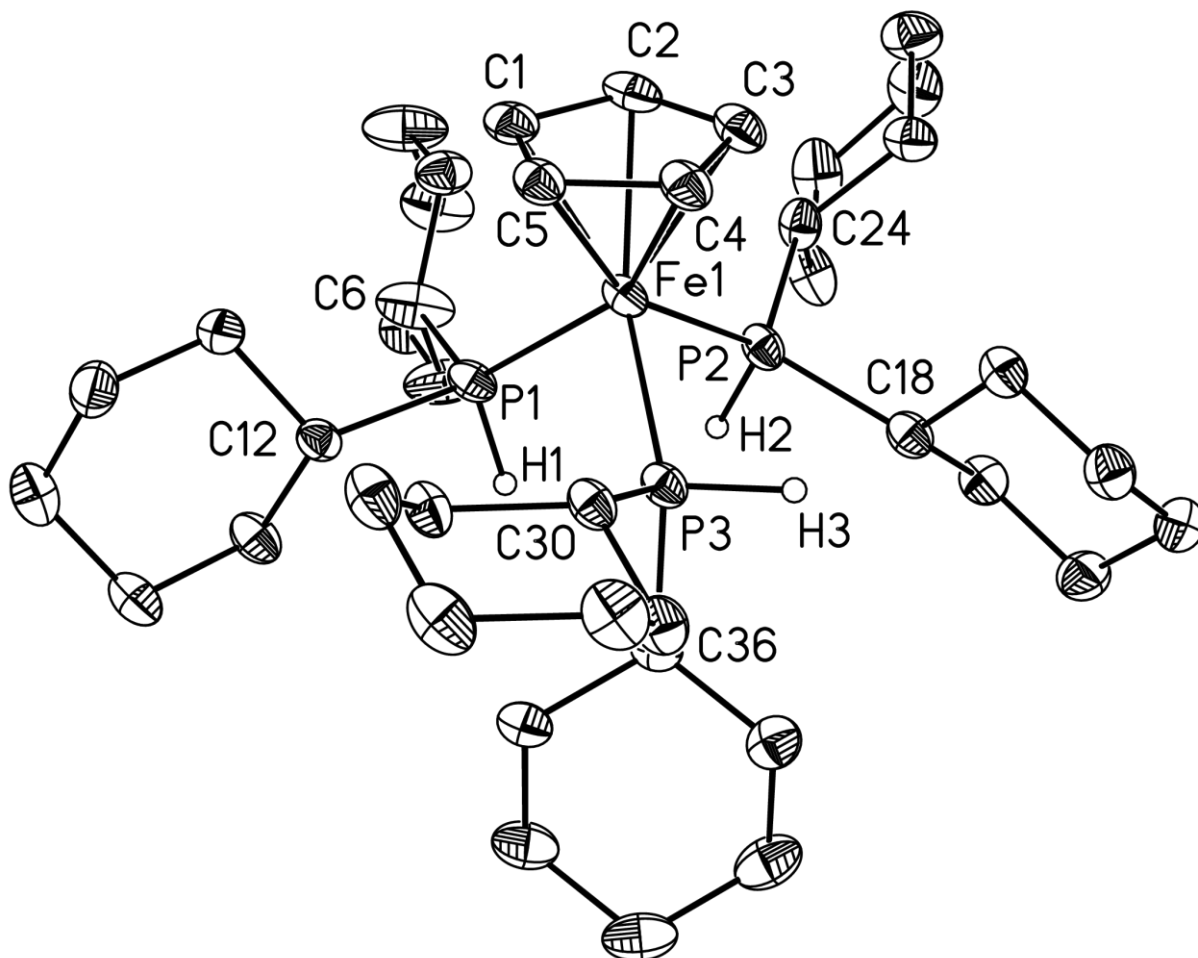
Рисунок 9.



Избранные длины связей (Å) и значения углов (°)			
Fe(1)-Cp(центроид)	1.734	P(1)-Fe(1)-P(3)	92.38(3)
Fe(1)-C(Cp)	2.098(2)-2.125(3)	P(2)-Fe(1)-P(3)	98.82(3)
Fe(1)-P(1)	2.2216(8)	O(1)-P(1)-Fe(1)	112.42(7)
Fe(1)-P(2)	2.2361(7)	O(2)-P(2)-Fe(1)	116.67(7)
Fe(1)-P(3)	2.2103(8)	O(3)-P(3)-Fe(1)	107.03(7)
P(1)-Fe(1)-P(2)	100.39(3)		



Рисунок 10.



Избранные длины связей (Å) и значения углов (°)			
Fe(1)-Cp(центроид)	1.730(2)	P(2)-H(3)	1.28(3)
Fe(1)-C(Cp)	2.105(3)-2.115(3)	P(3)-H(3)	1.32(3)
Fe(1)-P(1)	2.2164(8)	P(1)-Fe(1)-P(2)	89.06(3)
Fe(1)-P(2)	2.2246(8)	P(1)-Fe(1)-P(3)	94.37(3)
Fe(1)-P(3)	2.2378(8)	P(2)-Fe(1)-P(3)	92.92(3)
P(1)-H(1)	1.27(3)		

Соединения  $[\text{CpFe}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})\}_3](\text{BF}_4)$  и  $[\text{CpFe}\{\text{Cy}_2\text{PH}\}_3](\text{PF}_6)$  (**18w**) имеют типичное строение «фортепианной табуретки» (Рисунки 9 и 10, соответственно), при этом комплекс **18w** является единственным примером структурно охарактеризованного комплекса с тремя вторичными фосфинами, координированными с CpFe-фрагментом. Значения валентных углов P–Fe–P близки к  $90^\circ$  в **18w** и  $100^\circ$  в  $[\text{CpFe}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})\}_3](\text{BF}_4)$ . Длины связей Fe–P схожи (2.223 Å и 2.226 Å соответственно), близки к значениям для этих связей в аналогичных комплексах с третичными фосфинами (2.214 Å для  $\text{PMe}_3$  [153]) и увеличены по сравнению со значениями для

комплекса  $[\text{CpFe}\{\text{C}_3\text{H}_5\text{PH}_2\}_3](\text{PF}_6)$  (2.171 Å) [154]. Для обоих  $[\text{CpFe}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})\}_3](\text{BF}_4)$  и **18w** характерны разные ориентации заместителей при атомах фосфора относительно CpFe-фрагмента. Так, два уникальных заместителя (OEt для  $[\text{CpFe}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})\}_3](\text{BF}_4)$  или атом водорода для **18w**) находятся в трансoidalной ориентации относительно центра Cp-кольца, а один находится в скошенной (торсионные углы Cr(центр)–Fe–P–R составляют 156°, 160° и 82° для  $[\text{CpFe}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})\}_3](\text{BF}_4)$  и 176°, 152° и 72° для **18w**).

### 3.2.3. Классификация фосфорных нуклеофилов

Как видно из предыдущих разделов, взаимодействие солей ферроцена с различными фосфорными соединениями может протекать двумя совершенно разными путями. С третичными фосфинами и аминфосфинами происходит замещение водорода в циклопентадиенильном кольце и образование замещенного ферроцена. С большей частью P–O нуклеофилов и вторичными фосфинами протекает замещение кольца и образование полусэндвичевых продуктов **18**. Нетрудно заметить, что первый случай отвечает основным и нуклеофильным соединениям, у которых при атоме фосфора находятся электронодонорные заместители, а второй – наличие у фосфора электроноакцепторных, или, по крайней мере, слабодонорных групп. В большинстве случаев реагенты из первой группы являются также более стерически затрудненными, чем из второй.

С целью сопоставить исход реакции с электронными и пространственными свойствами нуклеофила более строгим образом, мы обратились к двум широко известным параметрам, введенным Толманом для фосфорных лигандов [155]. Первый определяется объемностью заместителей при фосфоре и называется *коническим углом лиганда*. Для симметричных соединений  $\text{PR}_3$  он определяется как минимальный угол при вершине конуса, вмещающего весь лиганд, при нахождении этой вершины на заданном (2.28 Å) расстоянии от фосфора. Другими словами, требуется построить минимального размера конус, так чтобы в него вместились все фосфорное соединение, расположив его вершину на расстоянии 2.28 Å от атома фосфора. Угол при вершине (плоский угол, со значениями от 0 до 360°) и является целевым параметром. Если у соединения имеется конформационная подвижность (например, за счет вращения алкильных фрагментов), то выбирается такой конформер, чтобы конический угол оказался минимальным. В случае несимметричных соединений PABC, берется среднее значение между углами для трех симметричных аналогов  $\text{PA}_3$ ,  $\text{PB}_3$  и  $\text{PC}_3$ .

Второй параметр называется *электронным параметром Толмана* (TEP) и определяется донорностью заместителей при фосфоре. Он определяется как частота симметричного

валентного колебания класса  $A_1$  карбониллов в комплексе  $(PR_3)Ni(CO)_3$  в  $CH_2Cl_2$ . Увеличение донорности  $PR_3$  приводит к увеличению электронной плотности на атоме никеля и позволяет последнему передать больше электронной плотности на  $\pi^*$  орбитали карбониллов путем обратного  $\pi$ -дониорования. Это приводит к ослаблению связей  $C=O$  и уменьшению частоты колебания. Тем самым, чем более донорным является фосфорный лиганд, тем ниже значение ТЕР.

В Таблице 6 приведены значения конических углов лиганда и ТЕР для всех изученных в настоящей работе фосфорных нуклеофилов. Для ряда соединений эти параметры были получены непосредственно из работы Толмана [155], для других, например тех, для которых не проводилось непосредственное экспериментальное определение ТЕР, была применена аддитивная интерполяционная модель, предложенная в той же работе (см. примечание в Таблице 6). Она базируется на предположении, что вклады в ТЕР от трех заместителей аддитивны.

Таблица 6.

шифр	$PR_3$	конический угол лиганда, °	ТЕР, $cm^{-1}$
<b>g</b>	$P^tBu_3$	182	2056.1
<b>k</b>	$CyP(NEt_2)_2$	161 <sup>†,††</sup>	2060 <sup>†,††</sup>
<b>l</b>	$^iPr_2P(NEt_2)$	159 <sup>†,††</sup>	2060 <sup>†,††</sup>
<b>c</b>	$PBu_3$	132	2060.3
<b>b</b>	$PEt_3$	132	2061.7
<b>h</b>	$P(NEt_2)_3$	157 <sup>††</sup>	2061.9
<b>a</b>	$PMe_3$	118	2064.1
<b>i</b>	$PhP(NEt_2)_2$	153 <sup>†,††</sup>	2064.2 <sup>†,††</sup>
<b>w</b>	$Cy_2PH$	142 <sup>†</sup>	2064.6 <sup>†</sup>
<b>u</b>	$^iPr_2P(OEt)$	143 <sup>†</sup>	2064.9 <sup>†</sup>
<b>d</b>	$PMe_2Ph$	122	2065.3
<b>t</b>	$^iPr_2P(OMe)$	142 <sup>†</sup>	2065.8 <sup>†</sup>
<b>j</b>	$Ph_2P(NEt_2)$	149 <sup>†,††</sup>	2066.6 <sup>†,††</sup>
<b>e</b>	$PMePh_2$	136	2067
<b>x</b>	$Et_2PH$	117 <sup>†</sup>	2068 <sup>†</sup>
<b>f</b>	$PPh_3$	145	2068.9
<b>r</b>	$Ph_2P(OEt)$	133	2071.6
<b>q</b>	$Ph_2P(OMe)$	132	2072
<b>s</b>	$PhP(O^iPr)_2$	135 <sup>†</sup>	2072.2
<b>w</b>	$CyPH_2$	115 <sup>†</sup>	2072.8 <sup>†</sup>
<b>v</b>	$Ph_2PH$	128	2073.3 <sup>†</sup>
<b>p</b>	$PhP(OMe)_2$	116 <sup>†††</sup>	2075.8 <sup>†</sup>
<b>n</b>	$P(OEt)_3$	109	2076.3
<b>y</b>	$PhPH_2$	101	2077 <sup>†</sup>
<b>m</b>	$P(OMe)_3$	107	2079.5
<b>o</b>	$P(OPh)_3$	128	2085.3

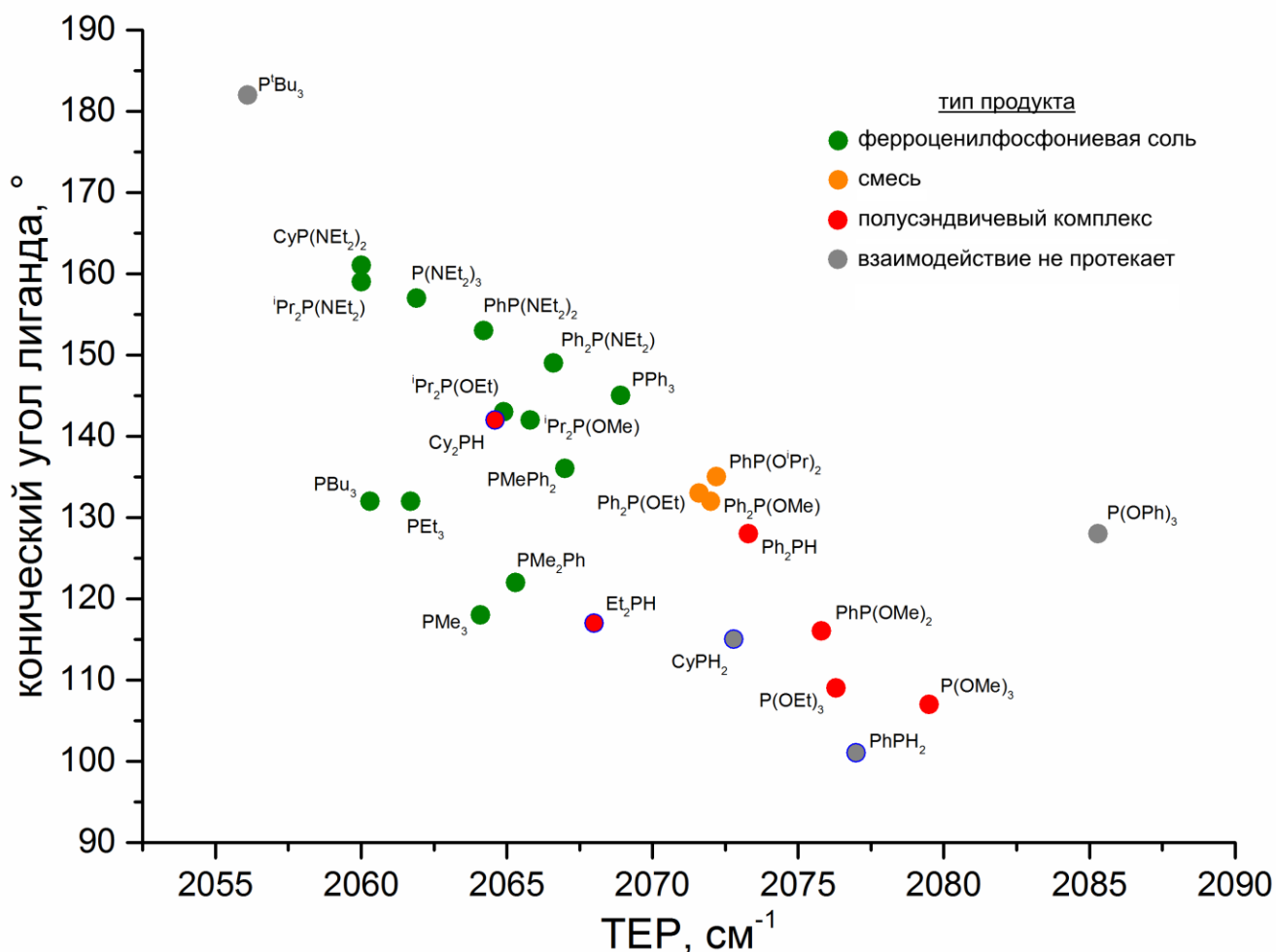
<sup>†</sup> значение рассчитано в соответствии с интерполяционной моделью

<sup>††</sup> значение приведено для  $NMe_2$  вместо  $NEt_2$

<sup>†††</sup> значение приведено для  $OEt$  вместо  $OMe$

Таблица 6 отсортирована по значениям ТЕР. Можно обратить внимание, что третичные фосфины и аминфосфины преимущественно попадают в верхнюю часть таблицы, в то время как в нижней находятся Р–О нуклеофилы. На Рисунке 11 информация из Таблицы 6 представлена графически. Цвет точек на Рисунке 11 обозначает тип продукта, который образуется в реакции с ферроцием: зеленый – образуется только ферроцилфосфониевая соль **16**, красный – только полусэндвичевый комплекс **18**, оранжевый – смесь обоих продуктов, серый – реакция не протекает.

Рисунок 11.



Из Рисунка 11 можно сделать ряд важных выводов. Прежде всего, ТЕР оказывает большее влияние на исход реакции, нежели стерические свойства нуклеофила. Если временно убрать из рассмотрения первичные и вторичные (кроме  $\text{Ph}_2\text{PH}$ ) фосфины и  $\text{P}^t\text{Bu}_3$ , то результат реакции для оставшихся соединений будет однозначно задаваться их значениями ТЕР. Действительно, в таком случае можно разбить шкалу ТЕР на три части (до  $2070 \text{ cm}^{-1}$ ; выше  $2073 \text{ cm}^{-1}$  и между этими значениями) и в каждой из них будет преобладать свой тип продуктов. Такое же

соотнесение не может быть проведено только на основании значений конических углов лигандов.

$P(OPh)_3$  имеет самое высокое значение  $TEP$  и выступает, тем самым, примером малонуклеофильного соединения с дезактивированной неподеленной парой, которое не способно атаковать ферроцений. Стерические эффекты также проявляются, но только в крайних случаях. К ним относится случай  $P^tBu_3$ , когда реакция не протекает из-за чрезмерной стерической затрудненности фосфина.

Наконец, 4 случая вторичных и первичных фосфинов наиболее трудно поддаются анализу и «выпадают» из общей системы. Они отмечены на Рисунке 11 синим цветом. Так, на основании значений  $TEP$ , можно было бы предположить, что реакции с  $Cu_2PH$  и  $Et_2PH$  приведут к ферроценилфосфониевым солям, но они приводят к полусэндвичевым комплексам **18**. А в случаях  $CuPH_2$  и  $PhPH_2$  не очевидно, почему взаимодействие вовсе не протекает, хотя для обоих фосфинов приведенные параметры не принимают экстремальных значений.

Подводя итог, можно сказать, что приведенная выше классификация реагентов по их пространственным и электронным параметрам, в целом, полезна для предварительной оценки исхода реакции с солью ферроцена. Более того, часть нуклеофилов из настоящей работы была целенаправленно синтезирована и изучена в реакции с ферроцением для подтверждения этой идеи. Хотя определение введенных Толманом параметров весьма логично и базируется на физических принципах, классификация на их основе не раскрывает истинной природы рассматриваемых реакций и не объясняет полностью, почему в разных случаях образуются разные продукты. Например,  $TEP$  определяется как  $\sigma$ -донорной, так и  $\pi$ -акцепторной способностью фосфина, но не очевидно, одинаково ли важны оба эффекта в реакции с ферроцением. Также, реагенты с низкими значениями  $TEP$  обычно имеют высокую основность, которая облегчает протекание последней стадии образования ферроценилфосфониевых солей (депротонирование, Схема 40с), однако связь  $TEP$  с основностью не столь однозначна. Как результат, влияние особенностей нуклеофила на конкретные механизмические детали реакций, и, тем самым, на их наблюдаемый результат, остается неизвестным.

### 3.2.4. Теоретический анализ

Логично предполагать, что механизм образования ферроценилфосфониевых солей **16** для представленных в данной главе  $P-O$  нуклеофилов (**15q,r,t,u**) подобен таковому для третичных фосфинов и аминфосфинов, то есть является последовательностью экзо-присоединения нуклеофила к кольцу ферроцена с образованием аддукта **IM1** (**a**), его окисления ферроцением

с образованием дикатиона **IM2** (**b**) и завершающего депротонирования (**c**), приводящего к **16** (Схема 40). Для подтверждения мы провели аналогичные квантово-химические расчеты (M06-L/6-311++G(d,p), SMD(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)) для реакции ферроцена с <sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>P(OMe) (**15t**). Полученные термодинамические параметры стадий для него и для изученных ранее нуклеофилов представлены в Таблице 7. Значения изменений энергии Гиббса и величины активационных барьеров весьма схожи с соответствующими значениями для третичных фосфинов и аминокосфинов. Поскольку реакция с <sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>P(OMe) протекает в таком же температурном и временном режимах, можно заключить об идентичности ее механизма таковому, предложенному для реакций с третичными фосфинами (Схема 40).

Можно также заметить, что наибольшие различия для данных Таблицы 7 проявляются для переходного состояния **TS3**. Энергии Гиббса активации составляют около 13 кКал/моль для третичных фосфинов и около 20–22 кКал/моль для аминокосфинов. Соответствующая величина для <sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>P(OMe) соответствует второму случаю. По всей видимости, на это значение оказывает сильное влияние стерическая загруженность заместителей при атоме фосфора (в **TS3** таких заместителей оказывается одновременно 6 в одной молекулярной системе).

Таблица 7.

стадия	PMe <sub>3</sub>		PMePh <sub>2</sub>		PhP(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		Ph <sub>2</sub> P(NEt <sub>2</sub> )		<sup>1</sup> Pr <sub>2</sub> P(OMe)	
	ΔH°	ΔG°	ΔH°	ΔG°	ΔH°	ΔG°	ΔH°	ΔG°	ΔH°	ΔG°
<b>14</b> → <b>IM1</b>	-5.0	7.3	-0.2	13.3	0.8	15.0	1.7	15.9	-2.0	11.9
<b>TS1</b>	4.5	16.4	5.4	18.4	4.8	17.6	4.1	17.8	5.8	19.0
<b>IM1</b> → <b>IM2</b>	-1.1	1.7	-0.1	2.3	-4.6	-1.8	-1.4	1.8	-2.9	-0.4
<b>IM2</b> → <b>16</b>	-47.3	-46.7	-41.2	-40.4	-42.1	-40.6	-42.1	-42.0	-42.4	-41.8
<b>TS3</b>	0.04	12.9	-2.0	13.2	3.5	22.5	3.1	20.6	5.3	21.9
<b>суммарно</b>	-53.4	-37.7	-41.5	-24.8	-45.9	-27.4	-41.8	-24.3	-47.3	-30.2

все значения приведены в кКал/моль

Для образования полусэндвичевых продуктов **18** мы предполагаем механизм, приведенный на Схеме 42. Мы локализовали интермедиаты и переходные состояния вдоль данного реакционного маршрута для P(OMe)<sub>3</sub> с использованием того же уровня теории, что и раньше. Соответствующие термодинамические параметры стадий приведены в Таблице 8.

## Схема 42.

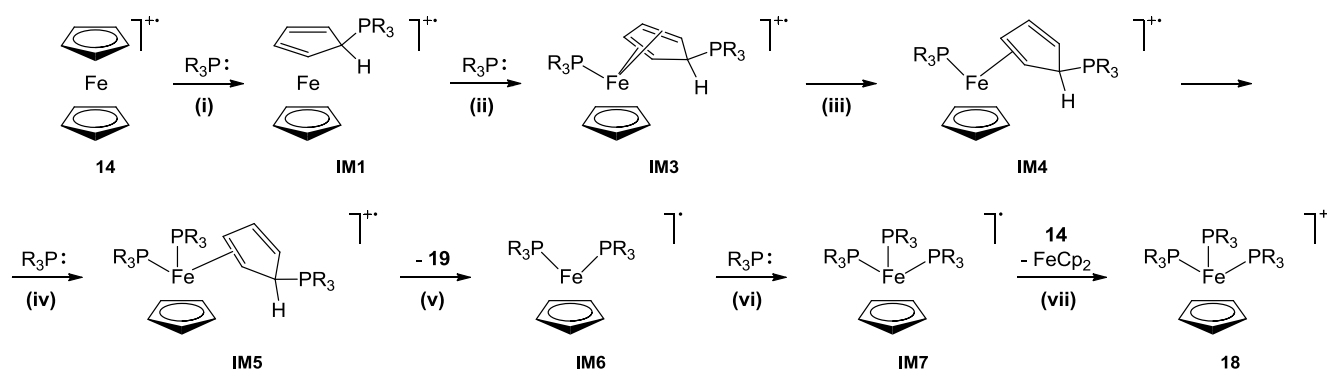


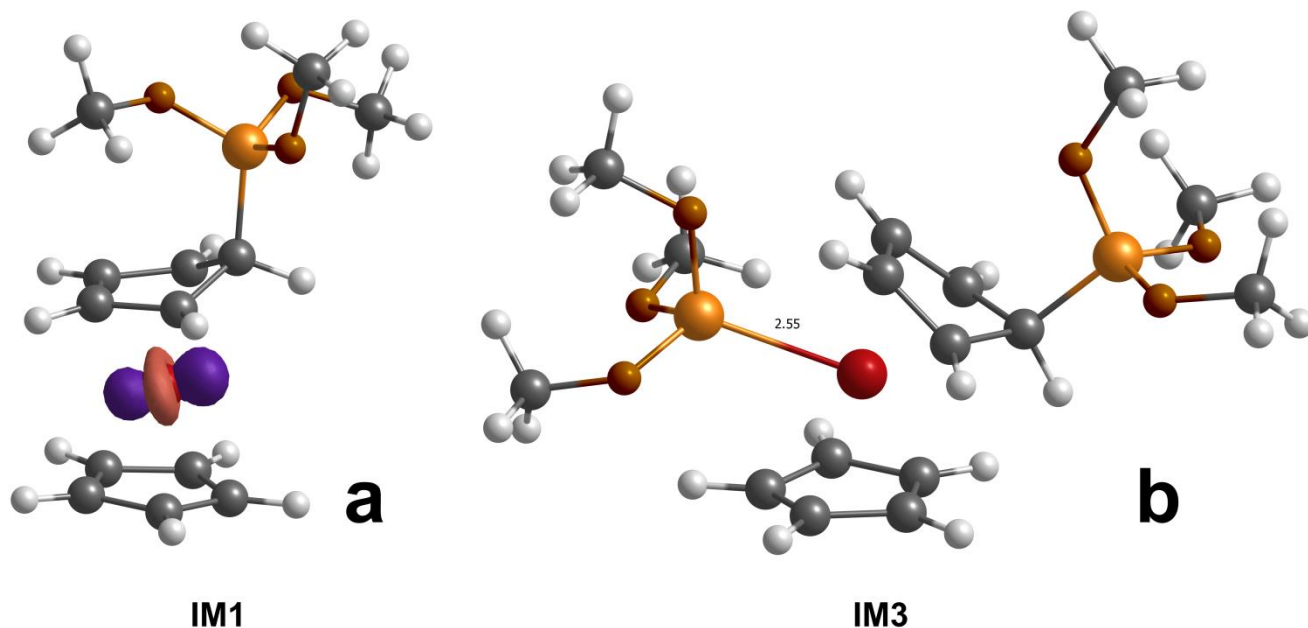
Таблица 8.

стадия	$\Delta H^\circ$	$\Delta G^\circ$	стадия	$\Delta H^\circ$	$\Delta G^\circ$
<b>14</b> → <b>IM1</b> (i)	6.4	19.5	<b>TS6</b> (iv)	-5.4	8.8
<b>TS1</b> (i)	11.8	24.2	<b>IM5</b> → <b>IM6</b> (v)	-2.0	-15.3
<b>IM1</b> → <b>IM3</b> (ii)	5.7	18.85	<b>TS7</b> (v)	0.8	2.5
<b>TS4</b> (ii)	5.2	18.88	<b>IM6</b> → <b>IM7</b> (vi)	-14.2	1.5
<b>IM3</b> → <b>IM4</b> (iii)	-13.8	-12.1	<b>IM7</b> → <b>18</b> (vii)	-54.5	-50.0
<b>TS5</b> (iii)	4.1	5.6	<b>суммарно</b>	-78.2	-30.6
<b>IM4</b> → <b>IM5</b> (iv)	-5.8	7.0			

все значения приведены в кКал/моль

Первой стадией реакции, как и в случае образования ферроценилфосфониевых солей, является *экзо*-атака фосфорного нуклеофила  $PR_3$  по циклопентадиенильному кольцу ферроцена с образованием интермедиата **IM1** (Схема 42i). Изменение свободной энергии Гиббса (19.5 кКал/моль) и активационная энергия (24.2 кКал/моль) для этой стадии выше таковых для случаев замещения водорода в кольце и именно эта стадия, согласно расчетным данным, является скорость-лимитирующей. Энергия активации для  $P(OPh)_3$  составляет 31.5 кКал/моль, что объясняет, почему реакция с ним не протекает при комнатной температуре.

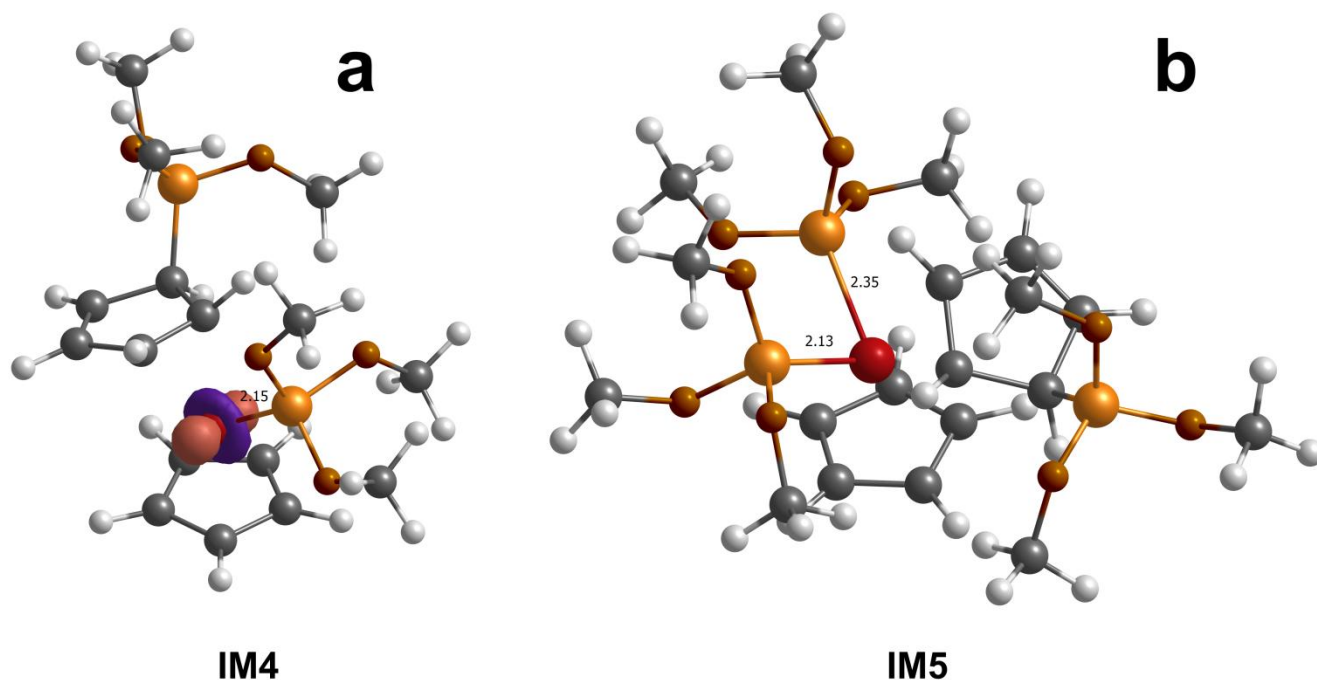
Рисунок 12.



Молекулярная геометрия **IM1** для  $P(OMe)_3$  показана на Рисунке 12а. На рисунок также нанесена квази-ограниченная полузанятая орбиталь (“quasi-restricted orbital” [156], здесь и далее показаны контурные поверхности с границей в  $0.14$  электрон/боровский радиус<sup>3</sup>). Мы полагаем, что на следующей стадии механизма происходит атака еще одного  $PR_3$  по доступной доле этой полузанятой орбитали с образованием **IM3** (Схема 42ii). Тем самым, электронная конфигурация атома металла повышается с  $17e$  до  $19e$ ; формальная степень окисления не изменяется и по прежнему составляет  $+1$ . Молекулярная геометрия **IM3** показана на Рисунке 12б. Изменение свободной энергии Гиббса и величина барьера составляют  $18.85$  и  $18.88$  кКал/моль соответственно, тем самым переходное состояние **TS4** является крайне поздним, с различием в энергиях между ним и **IM3** меньшим, чем погрешность применяемых расчетных методов.

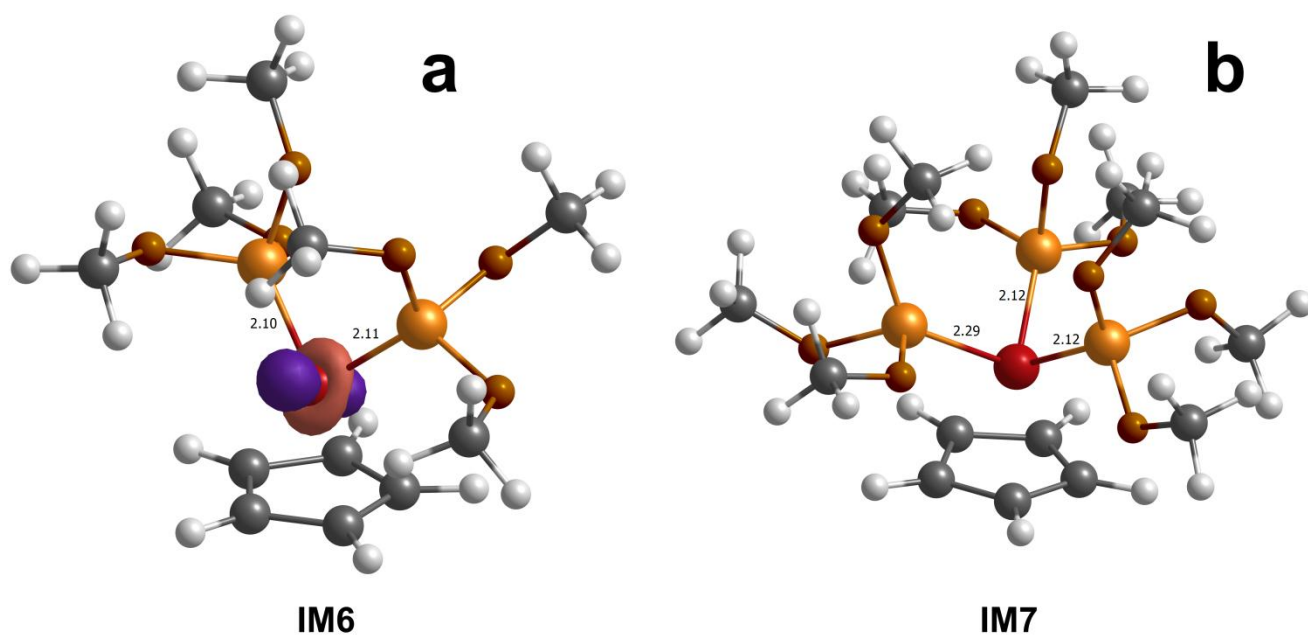


Рисунок 13.



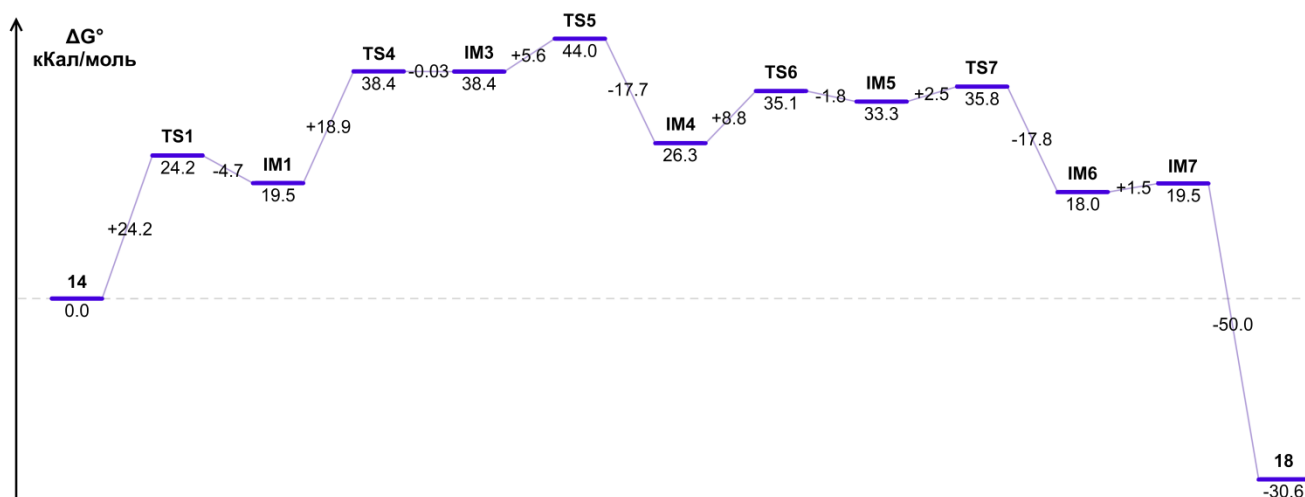
Логично предполагать, что интермедиат **IM3** не может присоединять еще одну молекулу  $\text{PR}_3$  в силу как электронных ( $19e$  конфигурация металла), так и стерических причин. Поэтому следующая стадия реакции –  $\eta^4 \rightarrow \eta^2$  изменение типа координации циклопентадиенового лиганда, приводящая к  $17e$  **IM4** (Схема 42iii). Этот процесс имеет низкий активационный барьер (5.6 кКал/моль) и является энергетически выгодным ( $\Delta G^\circ = -12.1$  кКал/моль). Теперь доля полузанятой орбитали доступна для дальнейшей атаки еще одним  $\text{PR}_3$  (Рисунок 13a), что приводит к  $19e$  **IM5** (Рисунок 13b), несущему два присоединенных фосфорных нуклеофила и  $\eta^2$ -циклопентадиеновый лиганд (Схема 42iv). Этот процесс тоже протекает легко, а переходное состояние **TS6** также, как и для первого присоединения по металлу (**TS4**), является поздним (активационная энергия и суммарное изменение энергии Гиббса равны 8.8 и 7.0 кКал/моль соответственно).

Рисунок 14.



Дальнейшие две стадии (Схема 42v и vi) протекают по аналогии с уже описанными iii и iv как взаимопревращение 19e и 17e структур. Вначале происходит декоординация диенового лиганда (**19**) и образование 17e нейтрального радикала **IM6** (Рисунок 14a). Активационный барьер для этой стадии крайне низкий (2.5 кКал/моль), изменение энергии Гиббса составляет -15.3 кКал/моль. Последняя, третья атака  $\text{PR}_3$  по атому железа приводит к 19e нейтральному радикалу **IM7** (Рисунок 14b). Изменение энергии Гиббса в этом случае составляет 1.5 кКал/моль. Этот процесс практически безбарьерный, в связи с чем нам не удалось локализовать соответствующее переходное состояние. Мы провели релаксированное сканирование ППЭ путем варьирования расстояния Fe-P, начиная от 2.29 Å (геометрия **IM6**) и до 3.29 Å с шагом 0.01 Å – данное сканирование дало гладкий энергетический профиль, что является дополнительным аргументом в пользу безбарьерности стадии.

Рисунок 15.



На последней стадии происходит окисление радикала **IM7** до продукта реакции **18** под действием исходного ферроцена (Схема 42vii). Эта стадия весьма энергетически выгодна ( $\Delta G^\circ = -50.0$  кКал/моль) и обуславливает отрицательность суммарного изменения энергии Гиббса ( $-30.6$  кКал/моль). Энергетическая диаграмма для всего процесса представлена на Рисунке 15. Последовательность описанных выше стадий реакционного маршрута согласуется со стехиометрией реакции (Схема 41), то есть из 2 моль соли ферроцена и 4 моль  $\text{PR}_3$  образуется по 1 моль **18**, ферроцена и **19**.

Общий реакционный маршрут можно разделить на три части. К первой относится стадия **i**, которая одинакова для обоих возможных реакций (замещения атома водорода и замещения кольца). Это нуклеофильная атака  $\text{PR}_3$  по атому углерода электрофильного ферроцений-катиона. В большинстве случаев, активационный барьер для этой стадии оказывается наиболее высоким по отношению ко всей реакции, то есть нуклеофильность  $\text{PR}_3$  важна для протекания реакции любого типа.

Второй частью можно считать последовательность стадий **ii-vi**. Эта последовательность представляет собой взаимопревращение 17e и 19e структур. В ходе него чередуется процесс нуклеофильной атаки  $\text{PR}_3$  по полузанятой орбитали, центрированной на металле, и последующее понижение числа электронов в координационной сфере металла за счет понижения гаптности диенового лиганда. В результате, происходит замещение этого лиганда на три фосфорных нуклеофила  $\text{PR}_3$ . В ходе последовательных стадий присоединения увеличивается их энергетическая выгодность ( $\Delta G^\circ = 18.9; 7.0$  и  $1.5$  кКал/моль соответственно) и уменьшаются значения барьеров ( $18.9; 8.8$  и безбарьерно соответственно). Понижение режима координации диенового лиганда ( $\eta^4 \rightarrow \eta^2 \rightarrow \eta^0$ ) отвечает такой же тенденции ( $\Delta G^\circ = -12.1$  и -

15.3; величины барьеров: 5.6 и 2.5 кКал/моль соответственно). Таким образом, введение второго и третьего  $PR_3$  оказывается легче, чем введение первого.

К третьей части относится завершающий редокс-процесс между **IM7** и находящимся в смеси окислителем – ферроцием (Схема 42vii). На данном этапе происходит переход от нечетноэлектронных соединений к четноэлектронным и она обуславливает образование стехиометрического количества ферроцена.

Предложенный механизм базируется на ряде общих концепций, известных в химии металлоорганических соединений. Во-первых, процессы присоединения  $PR_3$  к атому железа (Схема 42ii,iv,vi) согласуются с представлениями о нуклеофильной атаке по полузанятой орбитали в  $17e$  нечетноэлектронных комплексах [157]. Считается, что полузанятая орбиталь должна быть стерически доступна для такой атаки. Так, например, объясняется отсутствие реакционной способности  $17e$   $[Mn(\eta^4-C_4H_6)_2L]^*$  ( $L = PMe_3, PEt_3, P(OMe)_3, CO$ ) в отношении замещения  $L$  в жестких условиях [158]. Полузанятая орбиталь в этом комплексе стерически недоступна для атаки (ее обе доли закрыты  $(\eta^4-C_4H_6)$  лигандами) и потому замещение не протекает. Это сильно контрастирует со случаем  $[Mn(CO)_5]^*$ , который крайне лабилен по отношению к замещению  $CO$  и в котором полузанятая орбиталь (ее доля, направленная в основание тетрагональной пирамиды) стерически доступна. К другим примерам соединений, для которых повышенная реакционная способность в отношении атаки двухэлектронным лигандом и направление этой атаки объясняются формой и ориентацией полузанятой орбитали, относится  $[CrCo(PEt_3)_2]^+$  [159] и  $[V(CO)_6]^*$  [160-161].

Интересной также является пара соединений  $[Cr_2V(CO)]^*$  и  $[(\eta^5-C_5H_7)_2V(CO)]^*$ . Каждое из них является  $17e$  нейтральным радикалом с приблизительно одинаковыми уровнями молекулярных орбиталей и одной симметрией полузанятой орбитали, однако пентадиенильный комплекс  $[(\eta^5-C_5H_7)_2V(CO)]^*$  обменивает  $CO$  по ассоциативному механизму (начинающемуся с присоединения нуклеофила) приблизительно в  $10^6$  раз медленнее своего циклопентадиенильного аналога [162]. Такое различие нельзя объяснить электронными эффектами лигандов  $Cr$  и  $\eta^5-C_5H_7$  (поскольку частоты валентных колебаний карбониллов в этих комплексах близки), также как и стерической доступностью ванадия (ввиду схожей формы лигандов и комплексов в целом). Однако причины резкого изменения реакционной способности становятся очевидными после рассмотрения ориентации полузанятых орбиталей: в  $[Cr_2V(CO)]^*$  главная ось  $d_{z^2}$ -подобной орбитали направлена перпендикулярно плоскости, содержащей центры  $Cr$  и лиганд  $CO$ , а в  $[(\eta^5-C_5H_7)_2V(CO)]^*$  она ориентирована в большей степени в

направлении пентадиенильных лигандов (то есть, лежит в аналогичной плоскости). В итоге, во втором случае полузанятая орбиталь оказывается стерически недоступна.

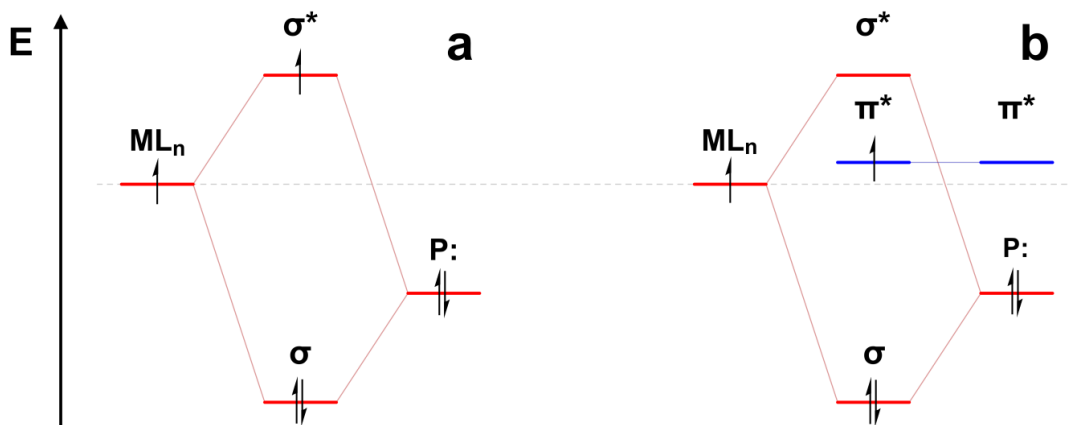
Предложенные нами стадии присоединения  $PR_3$  к атому железа (Схема 42ii,iv,vi) согласуются с соображениями, приведенными выше. Так, форма и ориентация полузанятых орбиталей в соответствующих 17e интермедиатах (Рисунки 12-14) обуславливают атаку  $PR_3$  в направлении доступных долей этих орбиталей, что объясняет геометрию образующихся 19e структур.

Вторая концепция, применимая к механизму, представленному на Схеме 42, заключается в том, что образующиеся 19e интермедиаты **IM3**, **IM5** и **IM7** могут стабилизироваться за счет частичной передачи неспаренного электрона на фосфорный лиганд с образованием *фосфоранильного радикала* [163]. Известным примером такого радикала может выступать  $[CrMo(CO)_3(P(OR)_3)]^{\cdot}$  (R – алкил), предположительно образующийся при облучении  $[CrMo(CO)_3]_2$  с фосфитами  $P(OR)_3$  [164-165]. В реакционной смеси были обнаружены продукты  $CrMo(CO)_3P(O)(OR)_2$  и  $CrMo(CO)_3R$ , которые подразумевают промежуточное образование фосфоранильного радикала  $[CrMo(CO)_3(P(OR)_3)]^{\cdot}$  и последующий гомолитический разрыв O–R связи в нем с высвобождением радикала  $R^{\cdot}$ .

Важной особенностью такой стабилизации 19e интермедиатов является возможность передачи «девятнадцатого» электрона с металлического центра на какую-либо орбиталь лиганда. Так, при взаимодействии орбитали фосфорного лиганда (**P:**) и полузанятой орбитали металла (**ML<sub>n</sub>**) образуется пара связывающей ( $\sigma$ ) и разрыхляющей ( $\sigma^*$ ) сигма-орбиталей (Рисунок 16a) [166]. В этом случае разрыхляющая орбиталь  $\sigma^*$  оказывается занята неспаренным электроном. Однако в случае, если у лиганда имеются низколежащие  $\pi^*$ -орбитали, то этот неспаренный электрон занимает их вместо высоколежащей  $\sigma^*$ , что приводит к стабилизации образующегося комплекса (Рисунок 16b). Исходя из этих соображений, можно понять, почему стадия **ii** Схемы 42 реализуется, к примеру, для  $P(OEt)_3$ , но не реализуется для  $PMe_3$  – у фосфитов энергия  $\pi^*$  существенно ниже, чем у фосфинов, в которых эта орбиталь дестабилизирована донорными группами. В итоге, образование гипотетического 19e интермедиата **IM3** для  $PMe_3$  оказывается невыгодным (так, его не удастся локализовать на поверхности потенциальной энергии для  $PMe_3$ ). Вероятно, это является одним из ключевых факторов, объясняющих, почему для разных фосфорных реагентов реализуются разные реакционные маршруты. Надо полагать, что все остальные нуклеофилы (аминофосфины, первичные и вторичные фосфины, P–O нуклеофилы) также проявляют разную

стабилизирующую активность по отношению к 19e интермедиатам и, в конечном счете, приводят к разным продуктам в реакции с ферроциением.

Рисунок 16.



Наконец, та часть реакционного пути, при которой непосредственно происходит процесс замещения диенового лиганда на три фосфорных (последовательность стадий **ii-vi**), также является проявлением общей для металлоорганической химии концепции. Она заключается в том, что для нечетноэлектронных соединений оказывается эффективным ассоциативный механизм обмена лигандов, протекающий как взаимопревращение 17e и 19e структур (можно сказать, оно играет такую же важную роль для нечетноэлектронных соединений, как взаимопревращение 16e и 18e для четноэлектронных) [157]. Так, например, протекают известные реакции замещения лигандов в 17e карбонильных радикалах и ион-радикалах: замещение CO на фосфорные лиганды в [CpMo(CO)<sub>3</sub>]<sup>•</sup> [164-165, 167], [V(CO)<sub>6</sub>]<sup>•</sup> [168-169], [Re(CO)<sub>5</sub>]<sup>•</sup> [170], [Mn(CO)<sub>5</sub>]<sup>•</sup> [171] и [CpW(CO)<sub>3</sub>]<sup>•</sup> [172] и электрохимически активируемое замещение N- и O-донорных лигандов в [CpMn(CO)<sub>2</sub>L] на фосфорные с образованием [CpMn(CO)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)] [173].

В нашем случае механизм замещения циклического диенового лиганда наиболее близок к описанному механизму замещения аренов на PR<sub>3</sub> в 19e [CpFe(arene)]<sup>•</sup>, также протекающего как последовательное взаимопревращение 17e и 19e структур [174-175]. В этом случае ареновый лиганд последовательно понижает режим координации ( $\eta^6 \rightarrow \eta^4 \rightarrow \eta^2 \rightarrow \eta^0$ ), что чередуется с присоединением к металлу монодентатных 2e фосфорных лигандов. Эти реакции имеют первый порядок по PR<sub>3</sub>, что согласуется с полученными нами расчетными данными (активационный барьер для присоединения первой молекулы PR<sub>3</sub> заметно выше всех последующих). Ассоциативное замещение в 19e комплексах [CpFe(arene)]<sup>•</sup> протекает значительно быстрее (вплоть до 9 порядков) аналогичных реакций для 18e [CpFe(arene)]<sup>+</sup> (к

примеру, термического замещения арена на  $\text{P}(\text{OEt})_3$  в  $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})]^+$  [176]). Этим объясняется, почему изученная нами реакция также протекает быстро в столь мягких условиях.

Последняя стадия предложенного нами механизма (Схема 42vii), то есть восстановление  $19e$   $[\text{CpFe}\{\text{PR}_3\}_3]^*$  до  $18e$   $[\text{CpFe}\{\text{PR}_3\}_3]^+$  под действием окислителя, также была описана для реакций замещения арена в  $[\text{CpFe}(\text{arene})]^*$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{OMe}$ ) [174-175]. Показано, что существует быстро устанавливающееся равновесие:  $[\text{CpFe}\{\text{PR}_3\}_2]^* + \text{PR}_3 \longleftrightarrow [\text{CpFe}\{\text{PR}_3\}_3]^*$  (Схема 42vi), и дальнейшие превращения этих интермедиатов зависят от наличия окислителя в смеси. В случае его отсутствия протекают радикальные реакции  $[\text{CpFe}\{\text{PR}_3\}_2]^*$ . При его наличии (примером такого окислителя в работе выступает  $\text{CO}_2$ , восстанавливающийся до  $\text{CO}$ ), произойдет редокс-процесс. Авторы работы полагают, что этот редокс-процесс происходит именно на заключительной стадии, когда все возможные присоединения  $\text{PR}_3$  к металлическому центру уже произошли. Как можно заметить,  $[\text{CpFe}\{\text{PR}_3\}_3]^*$  является сильным восстановителем, а в нашем случае в реакционной смеси имеется явный окислитель – исходная соль ферроцена, поэтому соответствующий редокс-процесс оказывается весьма выгодным (что подтверждается рассчитанной величиной  $\Delta G^\circ = -50.0$  кКал/моль).

Как видно из представленной литературной справки, предложенный нами механизм замещения циклопентадиенильного лиганда под действием фосфорных нуклеофилов имеет много общего с известными тенденциями в области нечетноэлектронных комплексов: сам процесс замещения протекает ассоциативно с чередованием  $17e$  и  $19e$  структур, атаки  $\text{PR}_3$  при этом происходят по полузанятой металл-центрированной орбитали, а образующиеся  $19e$  комплексы стабилизируются за счет низколежащих  $\pi^*$ -орбиталей  $\text{PR}_3$ . По всей видимости, протекание замещения водорода в кольце облегчается в случае более сильных оснований, которые выступают акцепторами протона на стадии финального депротонирования (Схема 40c), в то время как для протекания замещения кольца требуется достаточная стабилизация  $19e$  интермедиатов за счет  $\pi$ -кислотности нуклеофила. Кроме того, образующиеся ферроценилфосфониевые соли **16** оказываются менее устойчивы при наличии акцепторных групп при кватернизованном фосфоре. В целом, эти наблюдения находят более-менее точное отражение в классификации фосфорных соединений по ТЕР, представленной ранее.

Для обоих возможных реакционных путей общей является первичная *экзо*-атака  $\text{PR}_3$  по циклопентадиенильному кольцу и образование **IM1**. Этот процесс оказывается возможен вне зависимости от дальнейшего исхода реакции. Механистическая «развилка» начинается с этого интермедиата, однако тяжело сравнивать термодинамические параметры двух стадий (Схема 40b и Схема 42ii), одна из которых не описывается в рамках теории активированного

комплекса. В отношении того, почему для разных фосфорных нуклеофилов реализуются два разных реакционных маршрута, можно предположить следующее: вне зависимости от природы фосфорного нуклеофила существует быстроустанавливающееся равновесие ( $\Delta G^\circ$  близка к 0) между **IM1** и **IM2** (Схема 40b) и дальнейшее направление реакции определяется возможностями протекания атаки по металлу в **IM1** (Схема 42ii) или депротонирования **IM2** (Схема 40c). Скорость ассоциативного замещения в нечетноэлектронных комплексах обычно высока, и если первый процесс в принципе может произойти (то есть, для данного  $PR_3$  **IM3** устойчив), то реакция протекает по пути замещения кольца. В противном случае протекает замещение водорода в кольце. В редких случаях скорости обеих стадий оказываются сравнимы и тогда оба пути конкурируют и образуются два типа продуктов.

Таким образом, становится ясно, каким именно образом влияет на исход реакций основность и  $\pi$ -кислотность изученных фосфорных нуклеофилов и почему работает, пусть и с некоторыми промахами, их классификация, основанная на электронном параметре Толмана.

### 3.3. Взаимодействие солей этил- и ацетилферроцена с фосфорными нуклеофилами

После изучения реакций солей ферроцена с различными фосфорными нуклеофилами, протекающих по двум разным направлениям, нами был изучен ряд таких же реакций с тетрафторборатом этилферроцена. Для этилферроцена есть два основных отличия от незамещенного ферроцена. Во-первых, в одно кольцо теперь введен заместитель, в связи с чем могут возникать три изомера при замещении атома водорода (замещение в  $\alpha$  или  $\beta$  положениях замещенного кольца, либо в незамещенном) и два изомера при замещении циклопентадиенила (замещение замещенного кольца, либо незамещенного). Во-вторых, данный заместитель (этил) является электронодонорным, поэтому потенциал окисления этилферроцена ниже, чем для ферроцена (+0.425 В относительно ХСЭ в  $CH_2Cl_2$  [177]) и этилферроцений является более слабым окислителем, что может сказаться на протекании редокс-стадий реакций.

Общая схема взаимодействия и все возможные продукты реакций представлены на Схеме 43. Далее в тексте шифрами **21** и **22** указывается только тип образующегося продукта вне зависимости от  $PR_3$ . Полученные результаты сведены в Таблицу 9. В данных реакциях смеси приведенных продуктов подвергались очистке экстракцией и колоночной хроматографией, но не разделялись, а анализировались затем посредством  $^1H$  и  $^{31}P$  ЯМР-спектроскопии. В большинстве случаев спектры ЯМР оказываются слишком сложны, чтобы отнести все сигналы однозначно, и выводы о типах и количествах образующихся продуктов делались, тем самым, на основании некоторого числа сигналов с очевидным отнесением и/или хорошо интегрируемых.



Приведенные выходы рассчитаны с учетом уже известных стехиометрий реакций незамещенного ферроцена (то есть исходя из того, что из 2 моль этилферроцена образуется максимально 1 моль продукта любого типа). В этом отношении, сумма приведенных выходов для каждой реакции не может превышать 100 %.

Схема 43.

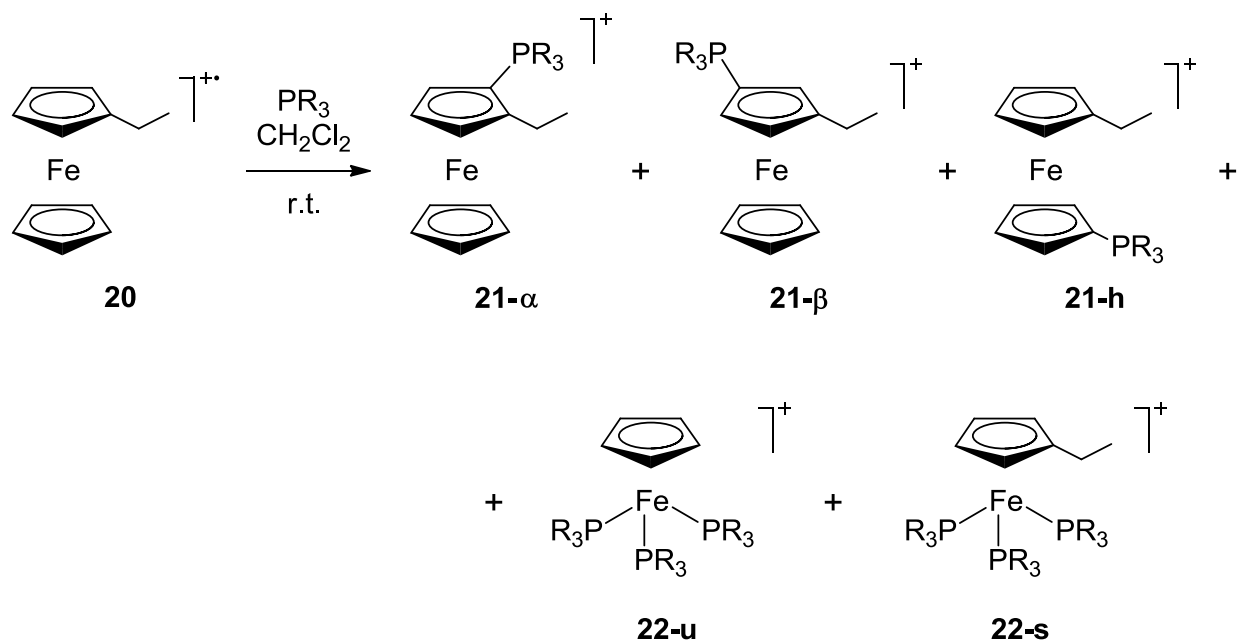


Таблица 9.

PR <sub>3</sub>	выходы реакций					время протекания реакции	кол-во эквивалентов PR <sub>3</sub>
	21-α	21-β	21-h	22-u	22-s		
PMe <sub>3</sub>	8 % и 10 %, не относимо	—	—	—	—	20 мин	1
PhP(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	14 % одного из них	—	7 %	—	—	2 часа	1
Ph <sub>2</sub> P(OEt)	26 % одного из них	—	10 %	—	—	5 часов	6
PhP(OMe) <sub>2</sub>	—	—	—	12 %	17 %	3 часа	4
P(OMe) <sub>3</sub>	реакция не идет					8 часов	8

Реакция этилферроцена с PMe<sub>3</sub> протекает немного дольше, чем аналогичная для незамещенного ферроцена (20 мин против 5 мин) и приводит только к введению фосфониевого заместителя в замещенное кольцо (**21-α** и **21-β**). По этой причине, она требует стехиметрического количества PMe<sub>3</sub> (1 эквивалент, как и в реакции с ферроцением). Однако в

данном случае не удастся соотнести два определяемых выхода с конкретными изомерами из-за слишком сложного спектра  $^1\text{H}$  ЯМР.

Взаимодействие с  $\text{PhP}(\text{NEt}_2)_2$  также протекает немного дольше (2 часа против 30 мин) и приводит к смеси **21-h** и одного из **21-а** или **21-б**. Реакция также требует стехиометрического количества нуклеофила. Примечательно, что в этом случае сигналы обоих продуктов в спектре  $^{31}\text{P}$  ЯМР налагаются ( $\delta = 39.23$  м.д.).

В отличие от случая незамещенного ферроцена, реакция с фосфинитом  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})$  приводит только к ферроцилфосфониевым солям (**21-h** и одного из **21-а** или **21-б**). При шестикратном избытке фосфинита, она занимает 5 часов, однако суммарный выход продуктов (36 %) оказывается выше, чем в случае незамещенного ферроцена (5 % для очищенной от примесей смеси и 27 % для неочищенной). В этом случае сигналы обоих продуктов в спектре  $^{31}\text{P}$  ЯМР также налагаются ( $\delta = 69.12$  м.д.).

Взаимодействие с  $\text{PhP}(\text{OMe})_2$  приводит к неселективному замещению кольца и образованию смеси **22-u** и **22-s**. Реакция, опять же, протекает дольше, чем для ферроцена (3 часа против 1 часа) и требует двухкратного избытка фосфонита (как это было для реакций ферроцена с фосфитами). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР содержит небольшое количество примесей, поэтому выходы, приведенные в Таблице 9, являются слегка завышенными.

Наконец, взаимодействие этилферроцена с  $\text{P}(\text{OMe})_3$  при большом избытке фосфита не протекает вовсе.

Из представленных данных можно сделать ряд выводов. Во-первых, вне зависимости от типа образующихся продуктов, этилферроцений, в целом, менее реакционноспособен по отношению к фосфорным нуклеофилам. Выходы реакций (кроме как с  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})$ ) ниже таковых для ферроцена (Таблица 9), а времена протекания – выше. Пониженную реакционную способность можно отнести к меньшей электрофильности этилферроцена (что существенно для первичной экзо-атаки). По этой причине, реакция с  $\text{P}(\text{OMe})_3$  не протекает вовсе. Альтернативным объяснением может служить меньшая энергетическая выгодность редокс-процесса, так или иначе присутствующего в обеих возможных реакциях.

Во-вторых, реакционная способность в реакциях замещения циклопентадиенильного кольца уменьшается в большей степени, чем таковая в реакциях замещения водорода кольца. Поэтому реакция с  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})$  приводит только к замещению водорода. Единственным примером замещения кольца остается реакция с  $\text{PhP}(\text{OMe})_2$ , который был высокореакционноспособен и по отношению к незамещенному ферроцену и требовал

стехиометрического соотношения реагентов. Тем самым, в случае этилферроценения изменяется «граница», разделяющая различные исходы реакций в зависимости от TEP нуклеофила.

Пониженную реакционную способность именно в реакциях замещения кольца можно объяснить большей дестабилизацией 19e интермедиатов, образующихся в ходе процесса, за счет донорности этильного заместителя. Примечательно, что если эта реакция протекает для  $\text{PhP}(\text{OMe})_2$ , то протекала бы и для более акцепторного (и более стабилизирующего 19e структуры)  $\text{P}(\text{OMe})_3$ . Это подтверждает суждение, что реакция с  $\text{P}(\text{OMe})_3$  не протекает по другой причине, а именно из-за невозможности первичной *экзо*-атаки.

В-третьих, все представленные реакции, фактически, протекают неселективно, причем распределение продуктов реакций объяснить затруднительно. В случае  $\text{PhP}(\text{OMe})_2$  образуется больше изомера **22-s**, что можно отнести к более выгодной нуклеофильной атаке по незамещенному донорным этилом кольцу. Однако в трех представленных случаях замещения водорода, продукт такой же атаки по незамещенному кольцу – **21-h**, напротив, образуется в меньшей степени. В этих же случаях соотношение образующихся **21-а**, **21-β** и **21-h** тоже не удается объяснить.

Нами также были предприняты попытки провести взаимодействие ацетилферроценения с фосфорными реагентами. В отличие от этилферроценения, ацетилферроценений является более сильным окислителем, чем незамещенный ферроценений. Поскольку ацетилферроценений значительно менее устойчив в виде индивидуальной соли, в данных экспериментах мы получали его *in situ* при взаимодействии ацетилферроцена (2 экв.) с  $\text{NOBF}_4$  (1 экв.) в дихлорметане в течение часа. Такая смесь в итоге содержит только избыток ацетилферроцена и борфторид ацетилферроценения, а NO выделяется в виде газа. К полученной смеси затем добавляли фосфорное соединение ( $\text{PMe}_3$ ,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})$  или  $\text{PhP}(\text{OMe})_2$ ), однако ни в одном случае не было зафиксировано образование ферроценилфосфониевых солей или полусэндвичевых комплексов. Так, например, в случае реакции с  $\text{PMe}_3$  обратно удалось выделить 94 % исходного ацетилферроцена. По всей видимости, вместо нуклеофильной атаки ацетилферроценения протекает его редокс-процесс с фосфорным реагентом (потенциал окисления ацетилферроцена составляет +0.27 В относительно ферроцена в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [178]). Вероятно, в случаях  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})$  и  $\text{PhP}(\text{OMe})_2$  редокс-процесс также оказывается возможен. Сама же методика получения ферроценения *in situ* в растворе с помощью  $\text{NOBF}_4$  является работоспособной, что подтверждается аналогичными экспериментами с незамещенным ферроценом (в этих случаях образуются соответствующая ферроценилфосфониевая соль ( $\text{PMe}_3$ ), либо полусэндвичевый комплекс ( $\text{PhP}(\text{OMe})_2$ )).

Общее заключение, которое можно сделать из данной части исследования – реакция между солями ферроцена и фосфорными нуклеофилами в большой степени подвержена изменениям электронных параметров как ферроцена, так и фосфорного соединения, и такие изменения могут приводить к совершенно разным исходам протекающих превращений, равно как и к полному отсутствию какого-либо взаимодействия.

#### 4. Экспериментальная часть

Все реакции проводили в атмосфере аргона с использованием стандартных приемов для работы в инертной атмосфере. Операции по выделению, если не указано особо, проводили на воздухе. Органические растворители для проведения реакций абсолютировали с использованием стандартных процедур и перегоняли перед использованием.

Силикагель (70–230 меш, 60 Å) использовали для колоночной хроматографии. Петролейный эфир соответствует фракции с  $T_{\text{кип.}}$  40 – 70 °С. Соединения  $\text{PMe}_3$  (1 М в толуоле),  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{P}(\text{OEt})_3$ ,  $\text{P}(\text{OPh})_3$ ,  $[\text{Bu}_4\text{N}](\text{BF}_4)$ ,  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich),  $\text{EtPH}_2$ ,  $\text{CuPH}_2$  (10 % в гексане), этилферроцен,  $\text{NOBF}_4$  (abcg GmbH) и ацетилферроцен (Реахим) были получены из коммерческих источников и использовались без дополнительной подготовки.  $\text{Cu}_2\text{PH}$  (Sigma Aldrich) перегнали в вакууме при 104 – 106 °С (2.5 Торр). Гексафторфосфат и тетрафторборат [178] ферроцена получали по соответствующим методикам.

Фосфины  $\text{PEt}_3$ ,  $\text{PBu}_3$ ,  $\text{P}^i\text{Bu}_3$  [179],  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  [180],  $\text{PMePh}_2$  [181],  $\text{Ph}_2\text{PH}$  [182] и  $\text{Et}_2\text{PH}$  [183] получали по известным методикам. Аминофосфины  $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$  [184],  $\text{PhP}(\text{NEt}_2)_2$  [185],  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{NEt}_2)$  [186],  $\text{CuP}(\text{NEt}_2)_2$  [187],  $^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{NEt}_2)$  [127] получали по известным методикам из соответствующих хлорфосфинов и абсолютного диэтиламина с использованием абсолютного петролейного эфира в качестве растворителя и полуторакратного избытка диэтиламина. Соединения  $\text{PhP}(\text{OMe})_2$  [188],  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OMe})$  [189],  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})$  [190],  $^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{OMe})$ ,  $^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{OEt})$  [191] и  $\text{PhP}(\text{O}^i\text{Pr})_2$  [192] получали по известным методикам из соответствующих хлорфосфинов, соответствующего абсолютного спирта (полуторакратный избыток), абсолютного триэтиламина в качестве основания и абсолютного петролейного эфира в качестве растворителя.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  регистрировали на приборах «Bruker AMX 300» и «Bruker AMX 400» при комнатной температуре. Величины химических сдвигов для ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  приведены в миллионных долях относительно остаточных сигналов растворителя, для  $^{31}\text{P}$  – относительно 85 % водной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Масс-спектрометрический анализ проводили при атмосферном давлении в режиме сканирования масс положительных и отрицательных ионов на приборе «Finnigan LCQ Advantage tandem dynamic mass spectrometer», снабженным октапольным масс-анализатором. Метод ионизации – электроспрей. Распыляющий и вспомогательный газы – азот. Температура капилляра – 150 °С, напряжение между капилляром и противозлектродом – 4.5 кВ. Образец

вводили с помощью шприца в ацетонитриле со скоростью потока 50 мкл / мин, объем петли – 5 мкл.

Электролиз проводили на потенциостате Р-5827М в трехэлектродной ячейке с мембранно-разделенными катодом и анодом. Рабочий электрод – стеклоуглеродная пластина ( $S = 2.25 \text{ см}^2$ ), электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод, вспомогательный электрод – стальная проволока ( $l = 3 \text{ см}$ ,  $d = 0.2 \text{ см}$ ). Электролиз проводили в хлористом метиле. Фоновый электролит –  $[\text{Bu}_4\text{N}](\text{BF}_4)$  (0.15 М).

Электрохимические потенциалы окисления измеряли с помощью потенциостата-гальваностата IPC-Pro. Вольтамперограммы записывали в ацетонитриле при комнатной температуре в стандартной 10 мл трехэлектродной ячейке, фоновый электролит –  $[\text{Bu}_4\text{N}](\text{BF}_4)$  (0.05 М). Кислород из ячейки удаляли продуванием сухого аргона. Вольтамперограммы записывали с помощью ЦВА на электроде в виде платинового диска ( $d = 0.2 \text{ мм}$ ) при различных скоростях развертки. Вспомогательный электрод платиновый. Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод.

Элементный анализ проводили на приборе «Carlo-Erba 1106 elemental analyzer» в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН.

## Рентгеноструктурные исследования

Монокристаллы для проведения рентгено-структурного анализа выращивали путем медленной диффузии эфира в раствор соединения в хлористом метиле.

Кристаллы  $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{Ph})](\text{BF}_4)$  ( $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{FePBF}_4$ ,  $M = 409.97$ ), орторомбические, пространственная группа  $Cmc2_1$ , при 120 К  $a = 8.8110(4)$ ,  $b = 12.5596(6)$ ,  $c = 16.1130(8) \text{ \AA}$ ,  $V = 1783.11(15) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{расч}} = 1.527 \text{ г/см}^3$ ,  $\mu = 9.72 \text{ см}^{-1}$ . Интенсивности 2516 независимых отражений ( $R_{\text{int}} = 0.0250$ ) измерены на дифрактометре “Bruker SMART APEX II” [193] с координатным детектором (графитовый монохроматор,  $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\omega$ -сканирование,  $2\theta_{\text{max}} = 58^\circ$ ). Структура расшифрована прямыми методами и уточнена полноматричным МНК по  $F^2_{\text{hkl}}$  с анизотропными тепловыми параметрами для всех неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели «наездника». Окончательные факторы расходимости  $R_1 = 0.0217$  (уточнение по  $F_{\text{hkl}}$  для 2432 отражений с  $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.0516$  и GOF = 1.043 (уточнение по  $F^2_{\text{hkl}}$  для всех независимых отражений). Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL [194]. Данные депонированы в КБСД (CCDC 1840211).

Кристаллы **16i** ( $C_{24}H_{34}F_6FeN_2P_2$ ,  $M = 582.32$ ), триклинные, пространственная группа  $P-1$ , при 120 К  $a = 9.0792(7)$ ,  $b = 10.6049(8)$ ,  $c = 13.3844(10)$  Å,  $\alpha = 83.0473(14)$ ,  $\beta = 87.1960(15)$ ,  $\gamma = 83.5356(15)^\circ$ ,  $V = 1270.28(17)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{расч} = 1.522$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu(Mo-K\alpha) = 7.80$  см<sup>-1</sup>. Интенсивности 7412 независимых отражений ( $R_{int} = 0.0277$ ) измерены на дифрактометре “Bruker SMART APEX II” [193] с координатным детектором (графитовый монохроматор,  $\lambda(Mo-K\alpha) = 0.71073$  Å,  $\omega$ -сканирование,  $2\theta_{max} = 60^\circ$ ). Структура расшифрована прямыми методами и уточнена полноматричным МНК по  $F^2_{hkl}$  с анизотропными тепловыми параметрами для всех неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели «наездника». Окончательные факторы расходимости  $R_1 = 0.0395$  (уточнение по  $F_{hkl}$  для 6109 отражений с  $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.1073$  (уточнение по  $F^2_{hkl}$  для всех независимых отражений). Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL [194]. Данные депонированы в КБСД (CCDC 1872255).

Кристаллы **16r** ( $C_{24}H_{24}F_6FeOP_2$ ,  $M = 560.22$ ), орторомбические, пространственная группа  $Pbca$ , при 120 К  $a = 16.7074(6)$ ,  $b = 15.3469(5)$ ,  $c = 18.6429(6)$  Å,  $V = 4780.2(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $d_{расч} = 1.557$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu(Mo-K\alpha) = 8.27$  см<sup>-1</sup>. Интенсивности 6971 независимых отражений ( $R_{int} = 0.0833$ ) измерены на дифрактометре “Bruker SMART APEX II” [193] с координатным детектором (графитовый монохроматор,  $\lambda(Mo-K\alpha) = 0.71073$  Å,  $\omega$ -сканирование,  $2\theta_{max} = 60^\circ$ ). Структура расшифрована прямыми методами и уточнена полноматричным МНК по  $F^2_{hkl}$  с анизотропными тепловыми параметрами для всех неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели «наездника». Окончательные факторы расходимости  $R_1 = 0.0401$  (уточнение по  $F_{hkl}$  для 5301 отражений с  $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.1131$  (уточнение по  $F^2_{hkl}$  для всех независимых отражений). Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL [194].

Кристаллы  $[CpFe\{Ph_2P(OEt)\}_3](BF_4)$  ( $C_{47}H_{50}BF_4FeO_3P_3 \cdot 2(CH_2Cl_2)$ ,  $M = 1068.29$ ), моноклинные, пространственная группа  $P2_1/n$ , при 120 К  $a = 12.5759(6)$ ,  $b = 16.2781(7)$ ,  $c = 24.0817(10)$  Å,  $\beta = 90.8748(9)^\circ$ ,  $V = 4929.2(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{расч} = 1.440$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu(Mo-K\alpha) = 6.77$  см<sup>-1</sup>. Интенсивности 13068 независимых отражений ( $R_{int} = 0.0491$ ) измерены на дифрактометре “Bruker SMART APEX II” [193] с координатным детектором (графитовый монохроматор,  $\lambda(Mo-K\alpha) = 0.71073$  Å,  $\omega$ -сканирование,  $2\theta_{max} = 58^\circ$ ). Структура расшифрована прямыми методами и уточнена полноматричным МНК по  $F^2_{hkl}$  с анизотропными тепловыми параметрами для всех неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели «наездника». Окончательные факторы расходимости  $R_1 = 0.0545$  (уточнение по  $F_{hkl}$  для 10349 отражений с  $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.1412$  (уточнение по  $F^2_{hkl}$  для

всех независимых отражений). Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL [194].

Кристаллы **18w** ( $C_{41}H_{74}FeP_4F_6 \cdot 0.85(C_4H_{10}O) \cdot 0.15(CH_2Cl_2)$ ,  $M = 936.47$ ), моноклинные, пространственная группа  $P2_1/n$ , при 120 К  $a = 10.3931(4)$ ,  $b = 23.0086(8)$ ,  $c = 20.0526(7)$  Å,  $\beta = 96.2791(7)^\circ$ ,  $V = 4766.4(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{расч} = 1.305$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu(Mo-K\alpha) = 5.23$  см<sup>-1</sup>. Интенсивности 11522 независимых отражений измерены на дифрактометре “Bruker SMART APEX II” [193] с координатным детектором (графитовый монохроматор,  $\lambda(Mo-K\alpha) = 0.71073$  Å,  $\omega$ -сканирование,  $2\theta_{max} = 56^\circ$ ). Структура расшифрована прямыми методами и уточнена полноматричным МНК по  $F^2_{hkl}$  с анизотропными тепловыми параметрами для всех неводородных атомов. Атомы водорода РН групп катиона найдены из фурье-синтеза и уточнены изотропно, остальные атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели «наездника». Окончательные факторы расходимости  $R_1 = 0.0580$  (уточнение по  $F_{hkl}$  для 8794 отражений с  $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.1622$  (уточнение по  $F^2_{hkl}$  для всех независимых отражений). Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL [194]. Данные депонированы в КБСД (CCDC 1895805).

### Квантово-химические расчеты

Оптимизация геометрий интермедиатов и переходных состояний проводилась без ограничений по симметрии в рамках теории функционала плотности [139] с использованием гибридного мета-функционала M06-L [140] и валентно-расщепленного базисного набора Попла, аугментированного поляризационными и диффузионными функциями 6-311++G(d,p) [141-145], как реализовано в программе GAUSSIAN 09 [147]. Использовалась сетка интегрирования типа «UltraFine» (99, 590). Расчеты частот колебаний в газовой фазе использовались для подтверждения природы стационарных точек. Соответствие найденного переходного состояния рассматриваемой стадии подтверждалось методом внутренней координаты (IRC) [195]. Термодинамические параметры при 298 К были получены из расчета частот для газовой фазы и учета сольватационных эффектов  $CH_2Cl_2$  в рамках модели SMD [146]. Термодинамические параметры в растворе были рассчитаны как  $H_{SMD} = H_{gas} + (E_{SMD} - E_{gas})$  и  $G_{SMD} = G_{gas} + (E_{SMD} - E_{gas})$ , где индексы gas и SMD обозначают параметры в газовой фазе и континуальной среде соответственно. Тестирование стабильности волновых функций проводилось для подтверждения отсутствия внутренних нестабильностей [196]. Квазиограниченные орбитали [156] конструировались на том же уровне теории с использованием



программы ORCA 4.1.0 [197]. Программа ChemCraft использовалась для визуализации молекулярных геометрий [198].

### Электрохимический синтез ферроценилфосфониевых солей

В трехэлектродную ячейку добавляли дихлорметан (15 мл), ферроцен (18.6 г, 0.1 ммоль), соответствующий фосфин (0.1 ммоль) и  $[\text{Bu}_4\text{N}](\text{BF}_4)$  (2.25 ммоль). Ячейку продували аргоном для удаления кислорода. Полученный раствор подвергали потенциостатическому электролизу при потенциале +0.7 В (против ХСЭ). После пропускания 1 эквивалента заряда, считая на ферроцен, реакционную смесь перемешивали 1 час. Растворитель упаривали, остаток растворяли в ацетонитриле (10 мл) и анализировали посредством ЦВА.

### Общая методика взаимодействия соли ферроцена с соединениями фосфора

К раствору соли ферроцена в хлористом метиле при перемешивании добавляли соответствующее соединение фосфора, после чего смесь перемешивали при комнатной температуре до полного исчезновения синей окраски ферроцена. Полученный оранжевый раствор концентрировали, остаток растворяли в минимальном количестве хлористого метилена и выливали в 50 мл холодного эфира при интенсивном перемешивании. После 5 минутного перемешивания давали смеси отстояться, оранжевый эфирный раствор ферроцена декантировали, маслянистый остаток дополнительно промывали порциями по 10 мл эфира до обесцвечивания экстракта. Остаток высушивали, наносили в хлористом метиле на хроматографическую колонку (1 \* 15 см) и элюировали смесью хлористый метилен – ацетон (5 : 1), собирая ярко-окрашенную оранжевую фракцию. Элюат упаривали, остаток подвергали медленному пересажению из хлористого метилена эфиром и сушили, что давало аналитически чистый продукт желто-оранжевого цвета. Эфирный экстракт ферроцена упаривали и также хроматографировали (нанесение в петролейном эфире, элюент – петролейный эфир), затем упаривали и анализировали чистоту посредством  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии.

*Получение  $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_3)](\text{PF}_6)$  (**16a**):* Из гексафторфосфата ферроцена (331 мг, 1.001 ммоль) в хлористом метиле (20 мл) и раствора  $\text{PMe}_3$  в толуоле (1.1 мл, 1 М, 1.101 ммоль) получили **16a** (144.5 мг, 71 %) и ферроцен (87 мг, 94 %). Взаимодействие занимает менее 5 минут.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  = 4.86 (с, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 4.82 (с, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 4.52 (с, 5 H, Cp), 2.27 (д,  $^2J_{\text{H,P}}$  = 14.5 Гц, 9 H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  = 73.57 (д,  $J_{\text{C,P}}$  = 10.8 Гц,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 71.22 (д,  $J_{\text{C,P}}$  = 13.5 Гц,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 70.15 (с, Cp), 62.46 (д,  $^1J_{\text{C,P}}$  = 100 Гц,  $\text{C}_{\text{ипсо}}(\text{Cp})$ ), 10.02 (д,

$^1J_{C,P} = 58.7$  Гц,  $CH_3$ ).  $^{31}P\{^1H\}$  ЯМР (400 МГц,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = 24.1$  (с),  $-144.3$  (септ,  $^1J_{P,F} = 711$  Гц,  $PF_6$ ). ESI-MS m/z: 261 [ $C_{13}H_{18}FeP$ ] $^+$ , 145 [ $PF_6$ ] $^-$ . Элементный анализ (%): рассчитано для  $C_{13}H_{18}F_6FeP_2$ : С 38.45, Н 4.47, Р 15.26, Fe 13.75; найдено: С 38.67, Н 4.34, Р 15.27, Fe 13.35.

*Получение [ $CrFe(C_5H_4PEt_3)$ ]( $PF_6$ ) (**16b**):* Из гексафторфосфата ферроцена (166 мг, 0.502 ммоль) и  $PEt_3$  (74 мкл, 0.502 ммоль) в хлористом метиле (14 мл) получили **16b** (98 мг, 88 %) и ферроцен (36 мг, 77 %). Взаимодействие занимает менее 5 минут.  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = 4.81$  (с, 2 Н,  $C_5H_2$ ), 4.51 (с, 2 Н,  $C_5H_2$ ), 4.40 (с, 5 Н, Cr), 2.33 (дк,  $^2J_{H,P} = 12.6$  Гц,  $^3J_{H,H} = 7.5$  Гц, 6 Н,  $CH_2$ ), 1.32 (дт,  $^3J_{H,P} = 18.6$  Гц,  $^3J_{H,H} = 7.5$  Гц, 9 Н,  $CH_3$ ).  $^{13}C\{^1H\}$  ЯМР (400 МГц,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = 74.5$  (д,  $J_{C,P} = 9.7$  Гц,  $C_5H_2$ ), 71.7 (д,  $J_{C,P} = 11.5$  Гц,  $C_5H_2$ ), 70.9 (с, Cr), 15.0 (д,  $^1J_{C,P} = 52.7$  Гц,  $CH_2$ ), 6.5 (д,  $^2J_{C,P} = 5.2$  Гц,  $CH_3$ ).  $^{31}P\{^1H\}$  ЯМР (400 МГц,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = 36.7$  (с),  $-144.4$  (септ,  $^1J_{P,F} = 711$  Гц,  $PF_6$ ). ESI-MS m/z: 303 [ $C_{16}H_{24}FeP$ ] $^+$ , 145 [ $PF_6$ ] $^-$ . Элементный анализ (%): рассчитано для  $C_{16}H_{24}F_6FeP_2$ : С 42.88, Н 5.40; найдено: С 42.81, Н 5.29.

*Получение [ $CrFe(C_5H_4PVi_3)$ ]( $PF_6$ ) (**16c**):* Из гексафторфосфата ферроцена (331 мг, 1.001 ммоль) и  $PVi_3$  (272 мкл, 1.101 ммоль) в хлористом метиле (20 мл) получили **16c** (185 мг, 69 %) и ферроцен (84 мг, 90 %). Взаимодействие занимает менее 5 минут.  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = 4.89$  (д,  $J = 1.6$  Гц, 2 Н,  $C_5H_2$ ), 4.87 (д,  $J = 1.6$  Гц, 2 Н,  $C_5H_2$ ), 4.53 (с, 5 Н, Cr), 2.63 (м, 6 Н,  $PCH_2$ ), 1.71 (м, 6 Н,  $PCH_2CH_2$ ), 1.59 (м, 6 Н,  $CH_2CH_3$ ), 0.98 (т,  $^3J_{H,H} = 7.8$  Гц, 9 Н,  $CH_3$ ).  $^{13}C\{^1H\}$  ЯМР (400 МГц,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = 73.55$  (д,  $J_{C,P} = 9.9$  Гц,  $C_5H_2$ ), 71.67 (д,  $J_{C,P} = 11.4$  Гц,  $C_5H_2$ ), 70.31 (с, Cr), 23.75 (д,  $J_{C,P} = 4.3$  Гц,  $CH_2$ ), 23.59 (д,  $J_{C,P} = 16.1$  Гц,  $CH_2$ ), 20.71 (д,  $J_{C,P} = 51.4$  Гц,  $CH_2$ ), 12.78 (с,  $CH_3$ ).  $^{31}P\{^1H\}$  ЯМР (400 МГц,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = 31.74$  (с),  $-144.24$  (септ,  $^1J_{P,F} = 711$  Гц,  $PF_6$ ). ESI-MS m/z: 387 [ $C_{22}H_{36}FeP$ ] $^+$ , 145 [ $PF_6$ ] $^-$ . Элементный анализ (%): рассчитано для  $C_{22}H_{36}F_6FeP_2$ : С 49.64, Н 6.82; найдено: С 49.87, Н 6.56.

*Получение [ $CrFe(C_5H_4PMe_2Ph)$ ]( $PF_6$ ) (**16d**):* Из гексафторфосфата ферроцена (331 мг, 1.001 ммоль) и  $PMe_2Ph$  (142 мкл, 1.001 ммоль) в хлористом метиле (20 мл) получили **16d** (174 мг, 74 %) и ферроцен (80 мг, 86 %). Взаимодействие занимает 1.5 часа.  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = 7.6$ – $8.0$  (м, 5 Н, Ph), 4.93 (д,  $J = 1.6$  Гц, 2 Н,  $C_5H_2$ ), 4.91 (д,  $J = 1.6$  Гц, 2 Н,  $C_5H_2$ ), 4.53 (с, 5 Н, Cr), 2.67 (д,  $^2J_{H,P} = 14.2$  Гц, 6 Н,  $CH_3$ ).  $^{13}C\{^1H\}$  ЯМР (400 МГц,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = 134.09$  (д,  $^4J_{C,P} = 3.0$  Гц,  $C_{пара}(Ph)$ ), 131.05 (д,  $^3J_{C,P} = 10.3$  Гц,  $C_{мета}(Ph)$ ), 129.72 (д,  $^2J_{C,P} = 12.8$  Гц,  $C_{орто}(Ph)$ ), 123.56 (д,  $^1J_{C,P} = 16.5$  Гц,  $C_{ипсо}(Ph)$ ), 74.16 (д,  $J_{C,P} = 9$  Гц,  $C_5H_2$ ), 71.69 (д,  $J_{C,P} = 13.6$  Гц,  $C_5H_2$ ), 70.42 (с, Cr), 61.89 (д,  $^1J_{C,P} = 103.1$  Гц,  $C_{ипсо}(Cr)$ ), 9.17 (д,  $^1J_{C,P} = 60.2$  Гц,  $CH_3$ ).  $^{31}P\{^1H\}$  ЯМР (400 МГц,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = 22.95$  (с),  $-144.2$  (септ,  $^1J_{P,F} = 711$  Гц,  $PF_6$ ). ESI-MS m/z: 323 [ $C_{18}H_{20}FeP$ ] $^+$ , 145 [ $PF_6$ ] $^-$ . Элементный анализ (%): рассчитано для  $C_{18}H_{20}F_6FeP_2$ : С 46.18, Н 4.31, Fe 11.93; найдено: С 46.13, Н 4.32, Fe 11.70.

*Получение* [ $\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PMePh}_2)(\text{PF}_6)$ ] (**16e**): Из гексафторфосфата ферроцена (331 мг, 1.001 ммоль) и  $\text{PMePh}_2$  (200 мг, 1.001 ммоль) в хлористом метиле (20 мл) получили **16e** (108 мг, 41 %) и ферроцен (78 мг, 84 %). Взаимодействие занимает 2.5 часа.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 7.3\text{--}8.2$  (м, 10 H, Ph), 5.01 (д,  $J = 1.6$  Гц, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 4.84 (д,  $J = 1.6$  Гц, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 4.36 (с, 5 H, Cp), 2.12 (д,  $^2J_{\text{H,P}} = 16.4$  Гц, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 134.65$  (д,  $^4J_{\text{C,P}} = 2.9$  Гц,  $\text{C}_{\text{пара}}(\text{Ph})$ ), 132.54 (д,  $^3J_{\text{C,P}} = 10.8$  Гц,  $\text{C}_{\text{мета}}(\text{Ph})$ ), 129.93 (д,  $^2J_{\text{C,P}} = 12.8$  Гц,  $\text{C}_{\text{орто}}(\text{Ph})$ ), 122.21 (д,  $^1J_{\text{C,P}} = 90.5$  Гц,  $\text{C}_{\text{ипсо}}(\text{Ph})$ ), 74.71 (д,  $J_{\text{C,P}} = 10.8$  Гц,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 72.76 (д,  $J_{\text{C,P}} = 13.1$  Гц,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 70.53 (с, Cp), 60.36 (д,  $^1J_{\text{C,P}} = 104$  Гц,  $\text{C}_{\text{ипсо}}(\text{Cp})$ ), 7.90 (д,  $^1J_{\text{C,P}} = 61.4$  Гц,  $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 23.62$  (с), -144.3 (септ,  $^1J_{\text{P,F}} = 711$  Гц,  $\text{PF}_6$ ). ESI-MS  $m/z$ : 385  $[\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{FeP}]^+$ , 145  $[\text{PF}_6]^-$ . Элементный анализ (%): рассчитано для  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{FeP}_2$ : С 52.10, Н 4.18; найдено: С 52.19, Н 4.02.

*Получение* [ $\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{P}(\text{NEt}_2)_3)(\text{PF}_6)$ ] (**16h**): Из гексафторфосфата ферроцена (200 мг, 0.605 ммоль) и  $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$  (190 мкл, 0.695 ммоль) в хлористом метиле (15 мл) получили **16h** (34 мг, 19 %). Взаимодействие занимает менее 5 минут.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 4.91$  (м, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 4.71 (м, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 4.47 (с, 5 H, Cp), 3.40 (дк,  $^3J_{\text{H,P}} = 10.93$  Гц,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Гц, 12 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.28 (т,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Гц, 18 H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 73.76$  (д,  $J_{\text{C,P}} = 14.5$ ,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 73.34 (д,  $J_{\text{C,P}} = 12.4$ ,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 70.74 (с, Cp), 65.28 (д,  $^1J_{\text{C,P}} = 178.5$ ,  $\text{C}_{\text{ипсо}}(\text{Cp})$ ), 39.84 (д,  $^2J_{\text{C,P}} = 4.40$  Гц,  $\text{CH}_2$ ), 12.59 (д,  $^3J_{\text{C,P}} = 2.79$  Гц,  $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 57.94$  (с), -144.25 (септ,  $^1J_{\text{P,F}} = 711$  Гц,  $\text{PF}_6$ ). Элементный анализ (%): рассчитано для  $\text{C}_{22}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{FeN}_3\text{P}_2$ : С 45.77, Н 6.81, N 7.28; найдено: С 46.04, Н 6.78, N 7.29.

*Получение* [ $\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PhP}(\text{NEt}_2)_2)(\text{PF}_6)$ ] (**16i**): Из гексафторфосфата ферроцена (166 мг, 0.502 ммоль) и  $\text{PhP}(\text{NEt}_2)_2$  (150 мкл, 0.577 ммоль) в хлористом метиле (15 мл) получили **16i** (69 мг, 47 %). Взаимодействие занимает 30 минут.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 7.84\text{--}8.00$ , 8.18–8.28 (м, 5 H, Ph), 4.95 (м, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 4.72 (м, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 4.34 (с, 5 H, Cp), 3.40 (м, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.23 (т,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Гц, 12 H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 134.84$  (д,  $^4J_{\text{C,P}} = 2.9$  Гц,  $\text{C}_{\text{пара}}(\text{Ph})$ ), 132.83 (д,  $^3J_{\text{C,P}} = 11.2$  Гц,  $\text{C}_{\text{мета}}(\text{Ph})$ ), 129.81 (д,  $^2J_{\text{C,P}} = 13.7$  Гц,  $\text{C}_{\text{орто}}(\text{Ph})$ ), 124.61 (д,  $^1J_{\text{C,P}} = 129.1$  Гц,  $\text{C}_{\text{ипсо}}(\text{Ph})$ ), 74.07 (д,  $J_{\text{C,P}} = 10.8$  Гц,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 73.94 (д,  $J_{\text{C,P}} = 8.8$  Гц,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 70.83 (с, Cp), 63.99 (д,  $^1J_{\text{C,P}} = 145.0$  Гц,  $\text{C}_{\text{ипсо}}(\text{Cp})$ ), 41.15 (д,  $^2J_{\text{C,P}} = 3.8$  Гц,  $\text{CH}_2$ ), 13.13 (д,  $^3J_{\text{C,P}} = 2.7$  Гц,  $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 58.79$  (с), -144.25 (септ,  $^1J_{\text{P,F}} = 711$  Гц,  $\text{PF}_6$ ). Элементный анализ (%): рассчитано для  $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{FeN}_2\text{P}_2$ : С, 49.50; Н, 5.89; N, 4.81; найдено: С, 49.26; Н, 5.69; N, 4.77.

*Получение* [ $\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ph}_2\text{P}(\text{NEt}_2))(\text{PF}_6)$ ] (**16j**): Из гексафторфосфата ферроцена (166 мг, 0.502 ммоль) и  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{NEt}_2)$  (285 мкл, 1.154 ммоль) в хлористом метиле (15 мл) получили **16j**

(33 мг, 22 %). Взаимодействие занимает 4 часа.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 7.87\text{--}8.20$  (м, 10 H, Ph), 5.01 (уш. с, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 4.78 (уш. с, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 4.20 (с, 5 H, Cp), 3.30 (дк,  $^3J_{\text{H,P}} = 13.9$  Гц,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Гц, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.12 (т,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Гц, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 135.14$  (д,  $^4J_{\text{C,P}} = 2.9$  Гц,  $\text{C}_{\text{пара}}(\text{Ph})$ ), 133.22 (д,  $^3J_{\text{C,P}} = 10.9$  Гц,  $\text{C}_{\text{мета}}(\text{Ph})$ ), 130.07 (д,  $^2J_{\text{C,P}} = 12.9$  Гц,  $\text{C}_{\text{орто}}(\text{Ph})$ ), 122.57 (д,  $^1J_{\text{C,P}} = 104.7$  Гц,  $\text{C}_{\text{ипсо}}(\text{Ph})$ ), 74.64 (д,  $J_{\text{C,P}} = 11.0$  Гц,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 74.35 (д,  $J_{\text{C,P}} = 13.0$  Гц,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 70.97 (с,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 61.72 (д,  $^1J_{\text{C,P}} = 124.7$  Гц,  $\text{C}_{\text{ипсо}}(\text{Cp})$ ), 42.29 (д,  $^2J_{\text{C,P}} = 3.7$  Гц,  $\text{CH}_2$ ), 13.69 (д,  $^3J_{\text{C,P}} = 1.8$  Гц,  $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 51.31$  (с), -144.25 (септ,  $^1J_{\text{P,F}} = 711$  Гц,  $\text{PF}_6$ ). Элементный анализ (%): рассчитано для  $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{FeNP}_2$ : С, 53.17; Н, 4.98; N, 2.38; найдено: С, 53.07; Н, 4.86; N, 2.26.

*Получение  $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CpP}(\text{NEt}_2)_2)](\text{PF}_6)$  (**16k**):* Из гексафторфосфата ферроцена (176 мг, 0.532 ммоль) и  $\text{CpP}(\text{NEt}_2)_2$  (171 мкл, 0.612 ммоль) в хлористом метиле (15 мл) получили **16k** (73 мг, 47 %). Взаимодействие занимает 30 минут.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 4.97$  (м, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 4.68 (м, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 4.53 (с, 5 H, Cp), 3.57 (м, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.32 (т,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.08$  Гц, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.95–1.20, 1.36–2.03 (м, 11 H, Cy).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 73.67$  (д,  $J_{\text{C,P}} = 6.2$  Гц,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 73.55 (д,  $J_{\text{C,P}} = 8.2$  Гц,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 70.98 (с,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 39.08 (с,  $\text{CH}_2$ ), 26.76 (д,  $J_{\text{C,P}} = 2.5$  Гц, Cy), 25.69 (д,  $J_{\text{C,P}} = 14.9$  Гц, Cy), 25.35 (д,  $J_{\text{C,P}} = 1.5$  Гц, Cy), 12.47 (д,  $^3J_{\text{C,P}} = 3.2$  Гц,  $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 66.45$  (с), -144.25 (септ,  $^1J_{\text{P,F}} = 711$  Гц,  $\text{PF}_6$ ). Элементный анализ (%): рассчитано для  $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{F}_6\text{FeN}_2\text{P}_2$ : С, 48.99; Н, 6.85; найдено: С, 49.13; Н, 6.92.

*Получение  $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{NEt}_2))](\text{PF}_6)$  (**16l**):* Из гексафторфосфата ферроцена (400 мг, 1.209 ммоль) и  $^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{NEt}_2)$  (263 мг, 1.391 ммоль) в хлористом метиле (15 мл) получили **16l** (50 мг, 16 %). Взаимодействие занимает менее 5 минут.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 5.02$  (м, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 4.83 (м, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 4.53 (с, 5 H, Cp), 3.71 (дк,  $^3J_{\text{H,P}} = 9.3$  Гц,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Гц, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.12 (м, 2 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.39 (дд,  $^3J = 17.7$  Гц,  $^3J = 7.1$  Гц, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.36 (т,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Гц, 6 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.29 (дд,  $^3J = 16.8$  Гц,  $^3J = 7.1$  Гц, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 73.64$  (д,  $J_{\text{C,P}} = 9.8$  Гц,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 73.05 (д,  $J_{\text{C,P}} = 11.3$  Гц,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 71.21 (с, Cp), 39.82 (с,  $\text{CH}_2$ ), 23.86 (д,  $^1J_{\text{C,P}} = 58.5$  Гц, CH), 16.06 (д,  $^2J_{\text{C,P}} = 1.6$  Гц,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 15.20 (д,  $^2J_{\text{C,P}} = 3.0$  Гц,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 12.67 (д,  $^3J_{\text{C,P}} = 2.1$  Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 74.19$  (с), -144.25 (септ,  $^1J_{\text{P,F}} = 711$  Гц,  $\text{PF}_6$ ). Элементный анализ (%): рассчитано для  $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{FeNP}_2$ : 46.26; Н, 6.41; N, 2.70; найдено: С, 46.29; Н, 6.49; N, 2.78.

*Получение  $[\text{CpFe}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3](\text{PF}_6)$  (**18m**):* Из гексафторфосфата ферроцена (166 мг, 0.502 ммоль) и  $\text{P}(\text{OMe})_3$  (261 мкл, 2.208 ммоль) в хлористом метиле (15 мл) получили **18m** (71 мг, 44 %) и ферроцен (30 мг, 64 %). Реакционную смесь фильтровали через 1 см слой силикагеля перед дальнейшей обработкой. Взаимодействие занимает 1 час.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$

= 4.86 (с, 5 Н, Ср), 3.80 (м, 27 Н, СН<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С{<sup>1</sup>Н} ЯМР (400 МГц, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>СО): δ = 81.8 (с, Ср), 53.9 (м, СН<sub>3</sub>). <sup>31</sup>Р{<sup>1</sup>Н} ЯМР (400 МГц, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>СО): δ = 176.6 (с), -144.3 (септ, <sup>1</sup>J<sub>Р,Ф</sub> = 711 Гц, РF<sub>6</sub>). Элементный анализ (%): рассчитано для С<sub>14</sub>Н<sub>32</sub>Ф<sub>6</sub>FeO<sub>9</sub>Р<sub>4</sub>: С 26.35, Н 5.05, Fe 8.75; найдено: С 26.27, Н 5.09, Fe 8.7.

*Получение [CpFe{P(OEt)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>) (18n):* Из гексафторфосфата ферроцена (166 мг, 0.502 ммоль) и Р(ОEt)<sub>3</sub> (378 мкл, 2.208 ммоль) в хлористом метиле (15 мл) получили **18n** (54 мг, 28 %). Реакционную смесь фильтровали через 1 см слой силикагеля перед дальнейшей обработкой. Взаимодействие занимает 1 час. <sup>1</sup>Н ЯМР (400 МГц, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>СО): δ = 4.73 (д, J<sub>Н,Р</sub> = 1.1 Гц, 5 Н, Ср), 4.18 (м, 18 Н, СН<sub>2</sub>СН<sub>3</sub>), 1.32 (т, <sup>3</sup>J<sub>Н,Н</sub> = 7.0 Гц, 27 Н, СН<sub>2</sub>СН<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С{<sup>1</sup>Н} ЯМР (400 МГц, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>СО): δ = 82.4 (с, Ср), 63.0 (м, СН<sub>2</sub>СН<sub>3</sub>), 16.5 (м, СН<sub>2</sub>СН<sub>3</sub>). <sup>31</sup>Р{<sup>1</sup>Н} ЯМР (400 МГц, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>СО): δ = 171 (с), -144.3 (септ, <sup>1</sup>J<sub>Р,Ф</sub> = 711 Гц, РF<sub>6</sub>). Элементный анализ (%): рассчитано для С<sub>23</sub>Н<sub>50</sub>Ф<sub>6</sub>FeO<sub>9</sub>Р<sub>4</sub>: С 36.14, Н 6.59; найдено: С 35.91, Н 6.61.

*Получение [CpFe{PhP(OMe)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>) (18p):* Из гексафторфосфата ферроцена (134 мг, 0.405 ммоль) и PhP(OMe)<sub>2</sub> (141 мкл, 0.891 ммоль) в хлористом метиле (15 мл) получили **18p** (110 мг, 70 %) и ферроцен (26.5 мг, 70 %). Взаимодействие занимает 1 час. <sup>1</sup>Н ЯМР (400 МГц, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>СО): δ = 7.46–7.58 (м, 15 Н, Ph), 4.43 (д, J<sub>Н,Р</sub> = 1.3 Гц, 5 Н, Ср), 3.70 (м, 18 Н, СН<sub>3</sub>). <sup>13</sup>С{<sup>1</sup>Н} ЯМР (400 МГц, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>СО): δ = 140.4 (м, С<sub>ипсо</sub>(Ph)), 131.5 (с, С<sub>пара</sub>(Ph)), 130.9 (м, Ph), 129.4 (м, Ph), 83.3 (с, Ср), 55.4 (м, СН<sub>3</sub>). <sup>31</sup>Р{<sup>1</sup>Н} ЯМР (400 МГц, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>СО): δ = 201.3 (с), -144.3 (септ, <sup>1</sup>J<sub>Р,Ф</sub> = 711 Гц, РF<sub>6</sub>). Элементный анализ (%): рассчитано для С<sub>29</sub>Н<sub>38</sub>Ф<sub>6</sub>FeO<sub>6</sub>Р<sub>4</sub>: С 44.87, Н 4.93, Fe 7.19; найдено: С 45.04, Н 4.81, Fe 7.2.

*Получение [CpFe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(OMe))](PF<sub>6</sub>) (16t):* Из гексафторфосфата ферроцена (178 мг, 0.538 ммоль) и <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(OMe) (88 мг, 0.592 ммоль) в хлористом метиле (10 мл) получили **16t** (97 мг, 75 %). Внимание: <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(OMe) пирофорен. Взаимодействие занимает 15 минут. <sup>1</sup>Н ЯМР (400 МГц, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>СО): δ = 5.01 (м, 2 Н, С<sub>5</sub>Н<sub>2</sub>), 4.93 (уш с, 2 Н, С<sub>5</sub>Н<sub>2</sub>), 4.56 (с, 5 Н, Ср), 4.30 (д, <sup>3</sup>J<sub>Н,Р</sub> = 10.8 Гц, 3 Н, ОСН<sub>3</sub>), 3.17 (м, 2 Н, СН(СН<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.46 (ддд, J = 17.5, 8.6, 7.3 Гц, 12 Н, СН(СН<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>13</sup>С{<sup>1</sup>Н} ЯМР (400 МГц, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>СО): δ = 75.1 (д, J<sub>С,Р</sub> = 10.4 Гц, С<sub>5</sub>Н<sub>2</sub>), 73.6 (д, J = 12.1 Гц, С<sub>5</sub>Н<sub>2</sub>), 71.8 (с, Ср), 58.4 (д, <sup>2</sup>J<sub>С,Р</sub> = 9.3 Гц, ОСН<sub>3</sub>), 57.9 (д, <sup>1</sup>J<sub>С,Р</sub> = 101 Гц, С<sub>ипсо</sub>(Ср)), 25.6 (д, <sup>1</sup>J<sub>С,Р</sub> = 61.4 Гц, СН(СН<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 16.1 (д, <sup>2</sup>J<sub>С,Р</sub> = 41.6 Гц, СН(СН<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>31</sup>Р{<sup>1</sup>Н} ЯМР (400 МГц, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>СО): δ = 99.6 (с), -144.3 (септ, <sup>1</sup>J<sub>Р,Ф</sub> = 711 Гц, РF<sub>6</sub>). Элементный анализ (%): рассчитано для С<sub>17</sub>Н<sub>26</sub>Ф<sub>6</sub>FeOP<sub>2</sub>: С 42.7, Н 5.48; найдено: С 42.39, Н 5.31.

*Получение [CpFe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(OEt))](PF<sub>6</sub>) (16u):* Из гексафторфосфата ферроцена (331 мг, 1.001 ммоль) и <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(OEt) (179 мг, 1.101 ммоль) в хлористом метиле (10 мл) получили **16u** (190 мг, 77 %). Внимание: <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P(OEt) пирофорен. Взаимодействие занимает 15 минут. <sup>1</sup>Н ЯМР

(400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 5.00$  (уш с, 2 Н,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 4.91 (уш с, 2 Н,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 4.64 (м, 2 Н,  $\text{OCH}_2$ ), 4.55 (с, 5 Н, Ср), 3.16 (м, 2 Н,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.42–1.59 (м, 15 Н,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 75.1$  (д,  $J_{\text{C,P}} = 10.5$  Гц,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 73.5 (д,  $J_{\text{C,P}} = 12.2$  Гц,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 71.7 (с, Ср), 68.7 (д,  $^2J_{\text{C,P}} = 8.9$  Гц,  $\text{POCH}_2$ ), 58.3 (д,  $^1J_{\text{C,P}} = 102$  Гц,  $\text{C}_{\text{ипсо}}(\text{Cp})$ ), 25.7 (д,  $^1J_{\text{C,P}} = 61.5$  Гц,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 16.5 (д,  $^3J_{\text{C,P}} = 7.1$  Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 16.2 (д,  $^2J_{\text{C,P}} = 41.6$  Гц,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 97.1$  (с), -144.3 (септ,  $^1J_{\text{P,F}} = 711$  Гц,  $\text{PF}_6$ ). Элементный анализ (%): рассчитано для  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{FeOP}_2$ : С 43.92, Н 5.73; найдено: С 43.90, Н 5.69.

*Получение  $[\text{CpFe}\{\text{Ph}_2\text{PH}\}_3](\text{BF}_4)$  (**18v**):* Из тетрафторбората ферроцена (67 мг, 0.246 ммоль) и  $\text{Ph}_2\text{PH}$  (171 мкл, 0.983 ммоль) в хлористом метиле (15 мл) получили **18v** (36 мг, 38 %) и ферроцен (20 мг, 88 %). Взаимодействие занимает 24 часа.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 7.10$ –7.65 (м, 30 Н, Ph), 6.57 (д,  $^1J_{\text{H,P}} = 370$  Гц, 3 Н, PH), 4.97 (с, 5 Н, Ср).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 56.2$  (с). Элементный анализ (%): рассчитано для  $\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{BF}_4\text{FeP}_3$ : С, 64.26; Н, 5.00; найдено: С, 64.10; Н, 5.10.

*Получение  $[\text{CpFe}\{\text{Cy}_2\text{PH}\}_3](\text{PF}_6)$  (**18w**):* Из гексафторфосфата ферроцена (180 мг, 0.544 ммоль) и  $\text{Cy}_2\text{PH}$  (440 мкл, 2.176 ммоль) в хлористом метиле (15 мл) получили **18w** (98 мг, 42 %). Взаимодействие занимает 5 часов.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 4.81$  (д,  $J_{\text{H,P}} = 1.4$  Гц, 5 Н, Ср), 4.50 (д,  $^1J_{\text{H,P}} = 335.2$ , 3 Н, PH), 1.24–1.45, 1.64–2.17 (м, 66 Н, Cy).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 76.20$  (с, Ср), 42.16 (м, Cy), 36.66 (с, Cy), 30.66 (с, Cy), 28.75 (уш с, Cy), 28.26 (м, Cy), 26.36 (с, Cy).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 66.81$  (с), -144.25 (септ,  $^1J_{\text{P,F}} = 711$  Гц,  $\text{PF}_6$ ). Элементный анализ (%): рассчитано для  $\text{C}_{41}\text{H}_{74}\text{F}_6\text{FeP}_4$ : С, 57.21; Н, 8.67; найдено: С, 56.85; Н, 8.88.

*Получение  $[\text{CpFe}\{\text{Et}_2\text{PH}\}_3](\text{PF}_6)$  (**18x**):* Из гексафторфосфата ферроцена (166 мг, 0.502 ммоль) и  $\text{Et}_2\text{PH}$  (116 мкл, 1.003 ммоль) в хлористом метиле (15 мл) получили **18x** (22 мг, 16 %). Взаимодействие занимает 2 минуты.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 4.69$  (с, 5 Н, Ср), 4.50 (д,  $^1J_{\text{H,P}} = 333.7$  Гц, 3 Н, PH), 1.98 (уш с, 12 Н,  $\text{CH}_2$ ), 1.29 (уш с, 18 Н,  $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 50.04$  (с), -144.25 (септ,  $^1J_{\text{P,F}} = 711$  Гц,  $\text{PF}_6$ ).

*Взаимодействие с  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OMe})$ :* Гексафторфосфат ферроцена (173 мг, 0.523 ммоль) вводили во взаимодействие с  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OMe})$  (231 мкл, 1.151 ммоль) в хлористом метиле (10 мл). Взаимодействие занимает 4 часа. Реакционную смесь фильтровали через 1 см слой силикагеля и обрабатывали по общей методике. Собирали желто-оранжевую фракцию в ходе хроматографии, из которой получили 76 мг остатка, содержащего **16q** и **18q**.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР спектр (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) содержит два сигнала, отвечающих продуктам:  $\delta = 72.2$  (с, **16q**) и  $\delta = 166.5$  (с, **18q**). Остаток (21.15 мг) помещали в ЯМР ампулу вместе с ацетилферроценом (5.1

мг) и регистрировали  $^1\text{H}$  ЯМР спектр (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ). Количественный состав смеси определяли по интегральным интенсивностям хорошо разделимых сигналов в спектре:  $\delta = 2.35$  (с, 3 Н,  $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ), 3.24 (ушир с, 9 Н,  $\text{OCH}_3$ ), 5.06 (ушир с, 2 Н,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ). Такую же процедуру проводили для смеси, содержащей ферроцен ( $\delta = 4.15$  (с, 10 Н,  $\text{Cp}$ )). На основании анализа, из исходных 0.523 ммоль соли ферроцена получили 0.04 ммоль (15 %) **16q**, 0.03 ммоль (12 %) **18q** и 0.21 ммоль (80 %) ферроцена.

*Взаимодействие с  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})$ :* Гексафторфосфат ферроцена (180 мг, 0.544 ммоль) вводили во взаимодействие с  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})$  (257 мкл, 1.197 ммоль) в хлористом метиле (10 мл). Взаимодействие занимает 4 часа. Реакционную смесь фильтровали через 1 см слой силикагеля и обрабатывали по общей методике. Собирали желто-оранжевую фракцию в ходе хроматографии, из которой получили 100 мг остатка, содержащего **16r** и **18r**. Остаток медленно переосаждали из хлористого метилена эфиром (24 часа), что дало желтые игольчатые кристаллы (10 мг), которые аккуратно отделяли от маслянистого коричневого остатка и промывали эфиром. Кристаллы представляют собой свободную от примесей смесь **16r** и **18r** согласно ЯМР анализу. Выходы составили 3 % для **16r** и 2 % для **18r** на основании анализа  $^1\text{H}$  ЯМР спектра (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ).  $^1\text{H}$  ЯМР **16r** (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 7.3\text{--}8.1$  (м, 10 Н, Ph), 5.05 (дд,  $J = 4.0$  Гц, 2.1 Гц, 2 Н,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 4.80 (дд,  $J = 3.7$  Гц, 1.8 Гц, 2 Н,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 4.48 (пент,  $J = 7.0$  Гц, 2 Н,  $\text{CH}_2$ ), 4.44 (с, 5 Н,  $\text{Cp}$ ), 1.53 (т,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Гц, 3 Н,  $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР **16r** (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 69.0$  (с),  $-144.3$  (септ,  $^1J_{\text{P,F}} = 711$  Гц,  $\text{PF}_6$ ).  $^1\text{H}$  ЯМР **18r** (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 7.3\text{--}8.1$  (м, 30 Н, Ph), 4.10 (д,  $J_{\text{H,P}} = 1.9$  Гц, 5 Н,  $\text{Cp}$ ), 3.31–3.45 (м, 6 Н,  $\text{CH}_2$ ), 1.31 (т,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Гц, 9 Н,  $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР **18r** (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 162.3$  (с),  $-144.3$  (септ,  $^1J_{\text{P,F}} = 711$  Гц,  $\text{PF}_6$ ).

*Взаимодействие с  $\text{PhP}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ :* Гексафторфосфат ферроцена (110 мг, 0.333 ммоль) вводили во взаимодействие с  $\text{PhP}(\text{O}^i\text{Pr})_2$  (332 мкл, 1.463 ммоль) в хлористом метиле (10 мл). Взаимодействие занимает 15 минут. Реакционную смесь фильтровали через 1 см слой силикагеля перед дальнейшей обработкой. Реакционная смесь содержит три окрашенных соединения согласно ТСХ (хлористый метилен-ацетон 5:1): предположительно, смесь **16s**, **18s** и ферроцена. После выделения катионных продуктов по общей методике, было получено следовое количество **18s**.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 7.45\text{--}7.80$  (м, 15 Н, Ph), 4.73 (ушир с, 6 Н,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.49 (с, 5 Н,  $\text{Cp}$ ), 1.35 (д,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$  Гц, 18 Н,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.19 (д,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$  Гц, 18 Н,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (400 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 189.0$  (с),  $-144.3$  (септ,  $^1J_{\text{P,F}} = 711$  Гц,  $\text{PF}_6$ ).

*Получение тетрафторбората этилферроцена [CpFe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Et)](BF<sub>4</sub>) (20):* *n*-Бензохинон (128 мг, 1.185 ммоль) растворяли в эфире (5 мл) и добавляли при перемешивании HBF<sub>4</sub>\*Et<sub>2</sub>O (0.7 мл, 5.144 ммоль). К полученной смеси при перемешивании добавляли раствор этилферроцена (0.4 мл, 2.347 ммоль) в эфире (8 мл). Смесь перемешивали 10 минут, затем отстаивали 10 минут, эфир декантировали, темно-синий маслянистый остаток промывали эфиром до обесцвечивания экстракта, затем высушивали. Остаток растворяли в ацетоне (7 мл) и выливали в холодный эфир (65 мл) при интенсивном перемешивании. Эфир декантировали, остаток промывали дополнительно эфиром и высушивали. Выход 692 мг (98 %) в виде сильновязкого темно-синего масла.

*Взаимодействие тетрафторбората этилферроцена с PMe<sub>3</sub>:* Тетрафторборат этилферроцена (173 мг, 0.575 ммоль) вводили во взаимодействие с PMe<sub>3</sub> (660 мкл, 1 М, 0.660 ммоль) в хлористом метиле (10 мл). Взаимодействие занимает 20 минут. Реакционную смесь упаривали, растворяли в смеси хлористый метилен-ацетон 5:1 и фильтровали через 1 см слой кизельгура. Фильтрат упаривали, подвергали медленному переосаждению из хлористого метилена эфиром (24 часа). Остаток сушили и подвергали хроматографированию (сорбент – силикагель, колонка 1\*15см, нанесение в хлористом метиле, элюент – ацетон), собирали желтую фракцию и упаривали. Получили 19 мг (18 %) желтого остатка, который подвергали анализу посредством <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР спектроскопии. Согласно анализу, смесь содержит продукты типа **21-а** и **21-б**. Выходы составили 8 % и 10 %, однако не удалось соотнести их с конкретными продуктами ввиду слишком сложного спектра <sup>1</sup>H ЯМР. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР (400 МГц, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = 24.69 (с), 24.54 (с).

*Взаимодействие тетрафторбората этилферроцена с PhP(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>:* Тетрафторборат этилферроцена (150 мг, 0.499 ммоль) вводили во взаимодействие с PhP(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (149 мкл, 0.573 ммоль) в хлористом метиле (10 мл). Взаимодействие занимает 2 часа. По общей методике для незамещенного ферроцена получили 29 мг (21 %) смеси в виде желтого масла, которую подвергали анализу посредством <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР спектроскопии. Согласно анализу, смесь содержит 19 мг (14 %) одного продукта типа **21-а** или **21-б** и 10 мг (7 %) продукта типа **21-в**. Сигналы продуктов совпадают в <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР спектре (400 МГц, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = 39.23 (с). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = 8.19–8.24, 7.84–8.00 (м, Ph), 4.89 (с, CH), 4.86 (с, CH), 4.70 (с, CH), 4.69 (с, CH), 4.59 (с, CH), 4.29 (с, CH), 4.28 (с, Cp), 4.13 (с, CH), 3.29–3.49 (м, NCH<sub>2</sub>), 2.54 (кв, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Гц, CCH<sub>2</sub>), 2.26 (кв, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Гц, CCH<sub>2</sub>), 1.18–1.28 (м, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.12 (т, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Гц, CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.08 (т, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Гц, CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).



*Взаимодействие тетрафторбората этилферроцена с  $Ph_2P(OEt)$ :* Тетрафторборат этилферроцена (225 мг, 0.748 ммоль) вводили во взаимодействие с  $Ph_2P(OEt)$  (1066 мкл, 4.936 ммоль) в хлористом метиле (10 мл). Взаимодействие занимает 5 часов. По общей методике для незамещенного ферроцена получили 71 мг (36 %) смеси в виде желтого порошка, которую подвергали анализу посредством  $^1H$  и  $^{31}P\{^1H\}$  ЯМР спектроскопии. Согласно анализу, смесь содержит 51 мг (26 %) одного продукта типа **21-а** или **21-β** и 20 мг (10 %) **21-н**. Сигналы продуктов совпадают в  $^{31}P\{^1H\}$  ЯМР спектре (400 МГц,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = 69.12$  (с).  $^1H$  ЯМР спектр (400 МГц,  $(CD_3)_2CO$ ) содержит большое количество налагающихся сигналов и слишком сложен для текстового описания.

*Взаимодействие тетрафторбората этилферроцена с  $PhP(OMe)_2$ :* Тетрафторборат этилферроцена (228 мг, 0.758 ммоль) вводили во взаимодействие с  $PhP(OMe)_2$  (529 мкл, 3.334 ммоль) в хлористом метиле (10 мл). Взаимодействие занимает 3 часа. По общей методике для незамещенного ферроцена получили 82 мг (29 %) смеси в виде желтого порошка, которую подвергали анализу посредством  $^1H$  и  $^{31}P\{^1H\}$  ЯМР спектроскопии. Согласно анализу, смесь содержит 34 мг (12 %) **22-и** и 48 мг (17 %) **22-с**.  $^{31}P\{^1H\}$  ЯМР (400 МГц,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = 201.33$  (с, **22-и**), 200.13 (с, **22-с**).  $^1H$  ЯМР спектр содержит небольшое количество примесей.  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta = 7.37-7.82$  (уш с, Ph), 4.66 (уш с,  $C_5H_2$ ), 4.44 (уш с, Cp), 4.15 (уш с,  $C_5H_2$ ), 3.71 (уш с,  $OSCH_3$ ), 1.74 (к,  $^3J_{H,H} = 7.2$  Гц,  $CH_2$ ), 0.85 (т,  $^3J_{H,H} = 7.2$  Гц,  $CH_3$ ).

## 5. Результаты и выводы

1. Систематически изучено взаимодействие солей ферроцена с рядом третичных фосфинов, аминокосфинов и фосфинитов  ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{OR})$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ), приводящее к замещению атома водорода в циклопентадиенильном кольце и образованию эквимольных количеств соответствующей ферроценилфосфониевой соли  $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PR}_3)]^+$ , ферроцена и соли фосфония  $[\text{HPR}_3]^+$ .

2. Данные реакции представляют первый пример C–H функционализации лиганда  $\pi$ -комплекса переходного металла, протекающей по механизму окислительного нуклеофильного замещения. В представленных случаях стадия окисления металлоорганического субстрата (т.е. получение и выделение соли ферроцена) отделена от дальнейшего взаимодействия с фосфорным нуклеофилом.

3. Осуществлено электрохимическое фосфинирование ферроцена третичными фосфинами, что является первым примером анодного замещения водорода в ферроцене, протекающего по механизму окислительного нуклеофильного замещения.

4. На примере реакций солей ферроцена с рядом вторичных фосфинов и P–O нуклеофилов найдены первые случаи замещения циклопентадиенильного лиганда и образования полусэндвичевых комплексов железа  $[\text{CpFe}\{\text{PR}_3\}_3]^+$  в результате взаимодействия солей ферроцена с нуклеофилами.

## 6. Список сокращений

Ac – ацетильный заместитель

AIBN – азобисизобутиронитрил

Alk – алкильный заместитель

Ar – арильный заместитель

бipy – бипиридин

Bn – бензильный заместитель

Сp – циклопентадиенил

DDQ – 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон

DMF, ДМФА – диметилформамид

DMSO, ДМСО – диметилсульфоксид

EWG – электроноакцепторная группа

Fc – ферроценильный заместитель  $[(C_5H_5)Fe(C_5H_4)]$

HMPTA, ГМФТА – гексаметилфосфортриамид

NH<sub>3</sub> liq. – жидкий аммиак

NBS – *N*-бромсукцинимид

Oxine – остаток 8-оксихинолина  $[C_9H_6ON]^-$

phen – фенантролин

r.t. – комнатная температура

reflux – кипячение с обратным холодильником

TFA – трифторуксусная кислота

THF – тетрагидрофуран

TMS – триметилсилильный заместитель

X – если не указано иное, обозначает галогенидную группу

ППЭ – поверхность потенциальной энергии

ХСЭ – хлоридсеребряный электрод

ЦВА – циклическая вольтамперограмма

## 7. Список литературы

1. Металлоорганическая химия / Эльшенбройх К.; пер. с нем. Опруненко Ю.Ф., Перекалин Д.С. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 746 с.
2. Leusmann E., Wagner M., Rosemann N.W., Chatterjee S., Dehnen S. Synthesis, crystal structure, and photoluminescence studies of a ruthenocenyl-decorated Sn/S cluster // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53. № 8. – P. 4228 – 4233.
3. Top S., Kaloun B., Toppi S., Herrbach A., McGlinchey M. Jaouen, G. Decomplexation of Cyclopentadienylmanganese Tricarbonyls under Very Mild Conditions: A Novel Route to Substituted Cyclopentadienes and Their Application in Organometallic Synthesis // *Organometallics.* – 2001. – V. 20. № 22. – P. 4554 – 4561.
4. Seyferth D. (Cyclobutadiene)iron Tricarbonyl A Case of Theory before Experiment // *Organometallics.* – 2003. – V. 22. № 1. – P. 2 – 20.
5. Борисов Ю.А., Устынюк Н.А. Изучение протонирования ферроцена, рутеноцена и осмоцена методом функционала плотности // *Изв. Акад. Наук. Сер. хим.* – 2002. – № 10. – С. 1749 – 1756.
6. Benkeser R.A., Nagai Y., Hooz J. Electronic and Steric Effects in Monosubstituted Ferrocenes as Determined by Relative Site Reactivities and Desilylation // *J. Am. Chem. Soc.* – 1964. – V. 86. № 18. – P. 3742 – 3746.
7. Rinehart K.L., Bublitz D.E., Gustafson D.H. Organic Chemistry of Ferrocene. VI. Acetylation of Mono-, Di- and Tri-bridged Ferrocenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1963. – V. 85. № 7. – P. 970 – 982.
8. Rosenblum M., Abbate F.W. The Problem of Metal Atom Participation in Electrophilic Substitution Reactions of the Iron Group Metallocenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – V. 88. № 18. – P. 4178 – 4184.
9. Ware J.C., Traylor T.G. Resonance stabilization of  $\alpha$ -ferrocenyl carbonium ions // *Tetrahedron Lett.* – 1965. – V. 6. № 18. – P. 1295 – 1302.
10. Rosenblum M., Santer J.O., Howells W. Glenn The Chemistry and Structure of Ferrocene. VIII. Interannular Resonance and the Mechanism of Electrophilic Substitution // *J. Am. Chem. Soc.* – 1963. – V. 85. № 10. – P. 1450 – 1458.
11. Curphey T.J., Santer J.O., Rosenblum M., Richards J.H. Protonation of Metallocenes by Strong Acids. Structure of the Cation // *J. Am. Chem. Soc.* – 1960. – V. 82. № 19. – P. 5249 – 5250.
12. Cunningham A.F. Friedel-Crafts acetylation of bis(trimethylsilyl)- and bis(tributylstannyl)ferrocene: implications on the mechanisms of acylation and proton exchange of ferrocene derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 113. № 13. – P. 4864 – 4870.

13. Cunningham A.F. Sequential Friedel-Crafts Diacetylation of Ferrocene: Interannular Proton Transfers as a Mechanistic Probe // *Organometallics*. – 1994. – V. 13. № 6. – P. 2480 – 2485.
14. Cunningham A.F. Mechanism of Mercuration of Ferrocene: General Treatment of Electrophilic Substitution of Ferrocene Derivatives // *Organometallics*. – 1997. – V. 16. № 6. – P. 1114 – 1122.
15. Astruc D. Why is Ferrocene so Exceptional? // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. – V. 2017. № 1. – P. 6 – 29.
16. *Organic Chemistry* / Morrison R., Boyd R.N. – 2-е изд. – Allyn and Bacon, 1972. – 1204 с.
17. Теоретические основы органической химии / Ингольд К.; пер. с англ. Бутин К.П.; под ред. Белецкой И.П. – М.: Мир, 1973. – 1055 с.
18. Chupakhin O.N., Charushin V.N. Nucleophilic C–H functionalization of arenes: a new logic of organic synthesis // *Pure Appl. Chem.* – 2017. – V. 89. № 8. – P. 1195 – 1208.
19. Charushin V.N., Chupakhin O.N. Nucleophilic aromatic substitution of hydrogen and related reactions // *Mendeleev Commun.* – 2007. – V. 17. № 5. – P. 249 – 254.
20. Гулевская А.В., Тягливая И.Н. Реакции окислительного нуклеофильного замещения водорода в ряду нитроаренов // *Изв. Акад. Наук, Сер. хим.* – 2012. – № 7. – С. 1307 – 1326.
21. Чупахин О.Н., Постовский И.Я. Нуклеофильное замещение водорода в ароматических системах // *Успехи химии*. – 1976. – Т. 45. № 5. – С. 908 – 937.
22. Chupakhin O.N., Charushin V.N. Recent advances in the field of nucleophilic aromatic substitution of hydrogen // *Tetrahedron Lett.* – 2016. – V. 57. № 25. – P. 2665 – 2672.
23. *Metal Free C-H Functionalization of Aromatics, Nucleophilic Displacement of Hydrogen* / под ред. Чарушина В., Чупахина О. – Springer International Publishing, 2014. – 283 с.
24. *Nucleophilic Substitution of Hydrogen in Heteroaromatics in Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen* / Chupakhin O.N., Charushin V.N., Pias H.C. – Elsevier, 1994. – P. 89 – 245.
25. Charushin V.N., Chupakhin O.N. SNH methodology and new approaches to condensed heterocyclic systems // *Pure Appl. Chem.* – 2004. – V. 76. № 9. – P. 1621 – 1631.
26. Makosza M., Wojciechowski K. Nucleophilic substitution of hydrogen in heterocyclic chemistry // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104. № 5. – P. 2631 – 2666.
27. Makosza M. Nucleophilic substitution of hydrogen in electron-deficient arenes, a general process of great practical value // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V. 39. № 8. – P. 2855 – 2868.
28. Mąkosza M. Nucleophilic Substitution of Hydrogen in Nitroarenes: A New Chapter of Aromatic Chemistry // *Synthesis*. – 2011. – V. 2011. № 15. – P. 2341 – 2356.
29. Mąkosza M., Wojciechowski K. Synthesis of Heterocycles via Nucleophilic Substitution of Hydrogen in Nitroarenes // *Heterocycles*. – 2014. – V. 88. № 1. – P. 75.

30. Małkosza M., Wojciechowski K. Application of nucleophilic substitution of hydrogen in nitroarenes to the chemistry of indoles // *Chem. Heterocyc. Compd.* – 2015. – V. 51. № 3. – P. 210 – 222.
31. Щепочкин А.В., Чупахин О.Н., Чарушин В.Н., Петросян В.А. Прямая нуклеофильная функционализация C(sp<sup>2</sup>)-H связей в аренах и гетероаренах электрохимическими методами // *Успехи химии.* – 2013. – Т. 82. № 8. – С. 747 – 771.
32. Ковалев И.С., Копчук Д.С., Зырянов Г.В., Русинов В.Л., Чупахин О.Н., Чарушин В.Н. Литийорганические соединения в реакциях нуклеофильного замещения атома водорода в ряду аренов и гетаренов // *Успехи химии.* – 2015. – Т. 84. № 12. – С. 1191 – 1225.
33. *Green chemistry and catalysis* / Sheldon R.A., Arends I., Hanefeld U.; под ред. Wilson K. – Wiley-VCH, 2007. – 448 с.
34. Blaziak K., Danikiewicz W., Makosza M. How Does Nucleophilic Aromatic Substitution Really Proceed in Nitroarenes? Computational Prediction and Experimental Verification // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. № 23. – P. 7276 – 7281.
35. Małkosza M., Paszewski M. Synthesis of Substituted Nitrooxindoles via Intramolecular Oxidative Nucleophilic Substitution of Hydrogen in *m*-Nitroacylanilides // *Synthesis.* – 2002. – № 15. – P. 2203 – 2206.
36. Gorbunov E.B., Rusinov G.L., Ulomsky E.N., Rusinov V.L., Charushin V.N., Chupakhin O.N. C–H functionalization of triazolo[*a*]-annulated 8-azapurines // *Tetrahedron Lett.* – 2016. – V. 57. № 21. – P. 2303 – 2305.
37. Verbitskiy E.V., Cheprakova E.M., Slepukhin P.A., Kodess M.I., Ezhikova M.A., Pervova M.G., Rusinov G.L., Chupakhin O.N., Charushin V.N. Combination of the Suzuki–Miyaura cross-coupling and nucleophilic aromatic substitution of hydrogen (SNH) reactions as a versatile route to pyrimidines bearing thiophene fragments // *Tetrahedron.* – 2012. – V. 68. № 27-28. – P. 5445 – 5452.
38. Verbitskiy E.V., Rusinov G.L., Charushin V.N., Chupakhin O.N., Cheprakova E.M., Slepukhin P.A., Pervova M.G., Ezhikova M.A., Kodess M.I. Consecutive SNH and Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions - an Efficient Synthetic Strategy to Pyrimidines Bearing Pyrrole and Indole Fragments // *Eur. J. Org. Chem.* – 2012. – V. 2012. № 33. – P. 6612 – 6621.
39. Chupakhin O.N., Utepova I.A., Kovalev I.S., Rusinov V.L., Starikova Z.A. Direct C–C Coupling of Ferrocenyllithium and Azaheterocycles by Nucleophilic Substitution of Hydrogen – Synthesis of Mono- and 1,1'-Diazinylferrocenes // *Eur. J. Org. Chem.* – 2007. – V. 2007. № 5. – P. 857 – 862.
40. Senge M., Bischoff I. Synthesis of Benzoporphyrins with One or Two Meso-Substituents via Substitution Reactions // *Heterocycles.* – 2005. – V. 65. № 4. – P. 879 – 886.

41. Woźniak M., Barański A., Szpakiewicz B. Regioselectivity of the amination of some 3-nitropyridines by liquid ammonia/potassium permanganate // *Liebigs. Ann. Chem.* – 1991. – V. 1991. № 9. – P. 875 – 878.
42. Bartoli G. Conjugate addition of alkyl Grignard reagents to mononitroarenes // *Accounts Chem. Res.* – 2002. – V. 17. № 3. – P. 109 – 115.
43. Bartoli G., Bosco M., Baccolini G. Conjugate addition of RMgX to nitroarenes. A very useful method of alkylation of aromatic nitro compounds // *J. Org. Chem.* – 1980. – V. 45. № 3. – P. 522 – 524.
44. Małosza M., Paszewski M., Sulikowski D. Synthesis of Diphenyl(nitroaryl)phosphine Oxides via Oxidative Nucleophilic Substitution of Hydrogen in Nitroarenes with Diphenylphosphine Anion // *Synlett.* – 2008. – V. 2008. № 19. – P. 2938 – 2940.
45. Матерн А.И., Чарушин В.Н., Чупахин О.Н. Прогресс в исследовании окисления дигидропиридинов и их аналогов // *Успехи химии.* – 2007. – Т. 76. № 1. – С. 27 – 45.
46. Wohl A. Ueberführung von Nitrobenzol ino-Nitrophenol durch Kalihydrat // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* – 1899. – V. 32. № 3. – P. 3486 – 3488.
47. Galliamova L.A., Varaksin M.V., Chupakhin O.N., Slepukhin P.A., Charushin V.N. Heterocyclic and Open-Chain Carboranes via Transition-Metal-Free C–H Functionalization of Mono- and Diazine-N-oxides // *Organometallics.* – 2015. – V. 34. № 21. – P. 5285 – 5290.
48. Kazin N.A., Kvashnin Yu.A., Irgashev R.A., Dehaen W., Rusinov G.L., Charushin V.N. Direct arylalkenylation of furazano[3,4-b]pyrazines via a new C–H functionalization protocol // *Tetrahedron Lett.* – 2015. – V. 56. № 14. – P. 1865 – 1869.
49. Makosza M., Hoser H. Intramolecular Vicarious Nucleophilic Substitution of Hydrogen in 3-Nitrochloroacetanilides. A Synthesis of Oxidole Derivatives // *Heterocycles.* – 1994. – V. 37. № 3. – P. 1701.
50. Yamagishi H., Matsumoto K., Iwasaki K., Miyazaki T., Yokoshima S., Tokuyama H., Fukuyama T. Synthesis of eudistomin C and E: improved preparation of the indole unit // *Org. Lett.* – 2008. – V. 10. № 12. – P. 2369 – 2372.
51. Makosza M., Bialecki M. Reactions of organic anions. 194. Amination of nitroarenes with sulfenamides via vicarious nucleophilic substitution of hydrogen // *J. Org. Chem.* – 1992. – V. 57. № 18. – P. 4784 – 4785.
52. Makosza M., Sienkiewicz K. Hydroxylation of nitroarenes with alkylhydroperoxide anions via vicarious nucleophilic substitution of hydrogen // *J. Org. Chem.* – 1990. – V. 55. № 17. – P. 4979 – 4981.



53. Mattersteig G., Pritzkow W., Voerckel V. The reaction of organic hydroperoxides with aromatic nitro compounds: First examples of a Vicarious Nucleophilic Hydroxylation // *J. Prakt. Chem.* – 1990. – V. 332. № 4. – P. 569 – 572.
54. RajanBabu T.V., Reddy G.S., Fukunaga T. Nucleophilic addition of silyl enol ethers to aromatic nitro compounds: scope and mechanism of reaction // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V. 107. № 19. – P. 5473 – 5483.
55. Макоша М. Электрофильное и нуклеофильное ароматическое замещение: аналогичные и комплементарные процессы // *Изв. Акад. Наук, Сер. хим.* – 1996. – № 3. – С. 531 – 544.
56. Petrosyan V.A. Reactions of anodic and chemical aromatic substitution // *Mendeleev Commun.* – 2011. – V. 21. № 3. – P. 115 – 121.
57. Electrooxidation in organic chemistry : the role of cation radicals as synthetic intermediates, chapters II–IV / Yoshida K. – John Willey & Sons : New York, 1984. – 323 с.
58. Papouchado L., Adams R.N., Feldberg S.W. Anodic catalytic currents involving cyanide ion // *J. Electroanal. Chem.* – 1969. – V. 21. № 2. – P. 408 – 410.
59. Evans J.F., Blount H.N. Reactions of cation radicals of EE systems. IV. The kinetics and mechanism of the homogeneous and the electrocatalyzed reaction of the cation radical of 9,10-diphenylanthracene with hydrogen sulfide // *J. Phys. Chem.-US.* – 1976. – V. 80. № 9. – P. 1011 – 1017.
60. Evans J.F., Blount H.N. Reactions of cation radicals of EE [electron capture] systems. III. Chlorination of 9,10-diphenylanthracene // *J. Org. Chem.* – 1976. – V. 41. № 3. – P. 516 – 519.
61. Rudd E.J., Finkelstein M., Ross S.D. Anodic oxidations. VII. Reaction mechanism in the electrochemical oxidation of N,N-dimethylformamide in acetic acid and in methanol // *J. Org. Chem.* – 1972. – V. 37. № 11. – P. 1763 – 1767.
62. *Technique of Chemistry* / Denger D.; под ред. Weinberger N.L., Tilac B.V. – Wiley : New York, 1982. – V. 5. – Part 3. – P. 273.
63. Gitkis A., Becker J.Y. Anodic thiocyanation of mono- and disubstituted aromatic compounds // *Electrochim. Acta.* – 2010. – V. 55. № 20. – P. 5854 – 5859.
64. Петросян В.А., Бурасов А.В., Вахотина Т.С. Электрохимическое N-арилрование азолов в MeOH при бездиафрагменном электролизе их смесей с 1,4-диметоксибензолом // *Изв. Акад. Наук, Сер. хим.* – 2005. – № 5. – С. 1166 – 1171.
65. Петросян В.А., Бурасов А.В. Анодное азотирование 1,2- и 1,3-диметоксибензолов // *Изв. Акад. Наук, Сер. хим.* – 2010. – № 3. – С. 512 – 516.
66. Петросян В.А., Бурасов А.В. Аренииевый катион - ключевой интермедиат электросинтеза N-диметоксифенилазолов. Развитие представлений о закономерностях этого

- процесса и новый подход к получению N-диметоксифенилазолов // Изв. Акад. Наук, Сер. хим. – 2007. – № 11. – С. 2101 – 2109.
67. Петросян В.А., Бурасов А.В. Роль кислотного катализа при электросинтезе N-диметоксифенилазолов // Изв. Акад. Наук, Сер. хим. – 2008. – № 2. – С. 285 – 290.
68. Rozhkov I.N., Alyev I.Y. Anodic oxidation of p-disubstituted benzenes in the presence of fluoride ion // *Tetrahedron*. – 1975. – V. 31. № 8. – P. 977 – 981.
69. Рожков И.Н. Катион-радикальный механизм анодного фторирования органических соединений // *Успехи химии*. – 1976. – Т. 45. № 7. – С. 1222 – 1250.
70. *Organic electrochemistry – an introduction and a guide* / Baizer M.M. – 2-е изд. – Marcel Dekker : New York, 1983. – 1166 с.
71. *Organic electrochemistry : an introduction and a guide* / Baizer M.M. – 1-е изд. – Marcel Dekker : New York, 1973. – 1072 с.
72. *Organic Electrochemistry, chapter XXIV* / под ред. Lund H., Hammerich O. – 4-е изд. – Marcel Dekker : New York, 2001. – 1393 с.
73. Петросян В.А., Вахотина Т.С., Бурасов А.В. Закономерности анодного ацетоксилирования 1,4-диметоксибензола в апротонных и протонных средах // Изв. Акад. Наук, Сер. хим. – 2005. – № 7. – С. 1534 – 1538.
74. Burasov A.V., Petrosyan V.A. Electrophilic components in the electrochemical acetoxylation of substituted arenes // *Mendeleev Commun.* – 2008. – V. 18. № 4. – P. 196 – 197.
75. Hammerich O., Parker V.D. Reaction of the anthracene cation radical with acetonitrile. A novel anodic acetamidation // *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* – 1974. – № 7. – P. 245 – 246.
76. Петросян В.А., Ниязымбетов М.Е. Общие положения электроокисления полинитрокарбанионов // Изв. Акад. Наук, Сер. хим. – 1987. – № 36. – С. 553 – 557.
77. Ниязымбетов М.Е., Петросян В.А. Образование нитрометилидов в условиях анодного электролиза // Изв. Акад. Наук, Сер. хим. – 1985. – № 34. – С. 1114 – 1114.
78. Петросян В.А., Ниязымбетов М.Е., Певзнер М.С., Уграк Б.И. Электродные превращения карбанионов и гетероанионов // Изв. Акад. Наук, Сер. хим. – 1988. – № 7. – С. 1643 – 1646.
79. Ниязымбетов М.Е., Михальченко Л.В., Петросян В.А. // IV Всесоюзная Конференция "Ароматическое Нуклеофильное Замещение". Новосибирск. – 1989. – С. 91.
80. *Electroorganic Syntheses – Methods and Applications, chapters III–V* / Torii, S. – Kodansha VCH : Tokyo, 1985. – 319 с.
81. *Structure and Mechanism in Organic Chemistry, chapter V* / Ingold C.K. – 2-е изд. – Cornell University Press, Ithaca : London, 1969. – 1266 с.

82. Efraty A., Maitlis P.M. Cyclobutadiene-metal complexes. IX. Tetraphenylcyclobutadienecobalt(I) complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1967. – V. 89. № 15. – P. 3744 – 3750.
83. Khand I.U., Pauson P.L., Watts W.E. Dienyl complexes of transition metals. Part IV. Stereochemistry of addition of methyl-lithium and other nucleophiles to arenecyclopentadienyliron cations and of hydride abstraction from the resulting cyclohexadienyl complexes // *J. Chem. Soc. C.* – 1969. – № 15. – P. 2024 – 2030.
84. Nesmeyanov A.N., Vol'kenau N.A., Shilovtseva L.S., Petrakova V.A. The reactivity of cyclohexadienyl(cyclopentadienyl)iron derivatives // *J. Organomet. Chem.* – 1975. – V. 85. № 3. – P. 365 – 373.
85. Wang Y., Latouche C., Rapakousiou A., Lopez C., Ledoux-Rak I., Ruiz J., Saillard J.Y., Astruc D. Uncatalyzed hydroamination of electrophilic organometallic alkynes: fundamental, theoretical, and applied aspects // *Chem-Eur. J.* – 2014. – V. 20. № 26. – P. 8076 – 8088.
86. Werner R., Werner H. Aromaten(phosphan)metall-Komplexe, VI. Synthese von [(RC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)OsI(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>] aus (exo-6-RC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)OsI(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: Ein Beitrag zum Mechanismus der Aromatisierung substituierter Cyclohexadienylliganden durch „endo-H-Abstraktion“ // *Chem. Ber.* – 1984. – V. 117. № 1. – P. 161 – 171.
87. Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, chapter 7 / Collman J.P., Hegedus L.S., Norton J.R., Finke R.G. – University Science Books : California, 1987. – 989 c.
88. Auffrant A., Prim D., Rose-Munch F., Rose E. Preparation of new (η<sup>6</sup>-arene)Mn(CO)<sub>3</sub><sup>+</sup> complexes involving Pd-catalysed/exo-hydride abstraction sequence // *CR Chim.* – 2002. – V. 5. № 2. – P. 137 – 141.
89. Fretzen A., Ripa A., Liu R., Bernardinelli G., Kündig E.P. 1,2-Disubstituted [(η<sup>6</sup>-Arene)Cr(CO)<sub>3</sub>] Complexes by Sequential Nucleophilic Addition/endo-Hydride Abstraction // *Chem-Eur. J.* – 1998. – V. 4. № 2. – P. 251 – 259.
90. El Murr N. endo-hydride abstraction from exo-substituted cyclopentadienecyclopentadienylcobalt; synthesis of monosubstituted cobalticinium salts // *J. Organomet. Chem.* – 1981. – V. 208. № 1. – P. C9 – C11.
91. Vanicek S., Kopacka H., Wurst K., Müller T., Schottenberger H., Bildstein B. Chemoselective, Practical Synthesis of Cobaltocenium Carboxylic Acid Hexafluorophosphate // *Organometallics.* – 2014. – V. 33. № 5 – P. 1152 – 1156.
92. Yan Y., Deaton T.M., Zhang J., He H., Hayat J., Pageni P., Matyjaszewski K., Tang C. // *Macromolecules.* – 2015. – V. 48. № 6 – P. 1644 – 1650.
93. Escribano A., Steenbock T., Stork C., Herrmann C., Heck J. Why Are Dithienylethene-Linked Biscobaltocenes so Hard to Photoswitch? // *Chemphyschem.* – 2017. – V. 18. № 6. – P. 596 – 609.

94. Ziemann E.A., Freudenreich N., Speil N., Stein T., Van Steerteghem N., Clays K., Heck J. Synthesis, structure and NLO properties of a 1,3,5-substituted tricationic cobaltocenium benzene complex // *J. Organomet. Chem.* – 2016. – V. 820. – P. 125 – 129.
95. Устынюк Н.А., Петерлейтнер М.Г., Гусев О.В., Денисович Л.И. Окислительно-восстановительные свойства диен-циклопентадиенильных комплексов родия // *Изв. Акад. Наук, Сер. хим.* – 1993. – № 10. – С. 1802 – 1805.
96. Gusev O.V., Morozova L.N., Peganova T.A., Peterleitner M.G., Peregudova S.M., Denisovich L.I., Petroskii P.V., Oprunencko Y.F., Ustynyuk N.A. Redox-induced activation of C–H bonds in 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadiene platinum complexes // *J. Organomet. Chem.* – 1995. – V. 493. № 1-2. – P. 181 – 187.
97. Gusev O.V., Morozova L.N., Peterleitner M.G., Peregudova S.M., Petrovskii P.V., Ustynyuk N.A., Maitlis P.M. Synthesis of palladium cyclopentadienyl complexes. Decamethylpalladocene dication  $[Pd(v5-C5Me5)]_2^{2+}$  // *J. Organomet. Chem.* – 1996. – V. 509. № 1. – P. 95 – 99.
98. Ширина-Эйнгорн И.В., Новикова Л.Н., Устынюк Н.А., Денисович Л.И., Петерлейтнер М.Г. Окисление экзо- и эндо-фенилциклогексадиенильных комплексов железа  $Fe(\eta^5-PhC_6H_6)(\eta^5-C_5H_5)$  // *Изв. Акад. Наук, Сер. хим.* – 1996. – № 7. – С. 1698 – 1700.
99. Prins R., Korswagen A.R., Kortbeek, A.G.T.G. Decomposition of the ferricenium cation by nucleophilic reagents // *J. Organomet. Chem.* – 1972. – V. 39. № 2. – P. 335 – 344.
100. Несмеянов А.Н., Перевалова Е.Г., Юрьева Л.П. Реакция тетрафторбората феррициния с тиоцианатом аммония и ферроцена с роданом // *Изв. Акад. Наук, Сер. хим.* – 1968. – № 10. – С. 2406 – 2407.
101. Aly M.M. New reactions for the ferricenium cation // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* – 1973. – V. 9. № 3. – P. 369 – 376.
102. Несмеянов А.Н., Юрьева Л.П., Материкова Р.Б., Гетнарски Б.Я. // *Изв. Акад. Наук СССР, Сер. хим.* – 1965. – С. 731.
103. Бабин В.Н., Белоусов Ю.А., Белоусова Т.А., Борисов Ю.А., Гуменюк В.В., Некрасов Ю.С. Реакции солей феррициния с основаниями Льюиса // *Изв. Акад. Наук, Сер. хим.* – 2011. – № 10. – С. 2044 – 2050.
104. Нефедов В.А., Тарыгина Л.К. Окислительное замещение X. Высокая эффективность взаимодействия катион-радикал–радикал. Прямой синтез производных ферроцена // *Журн. орг. хим.* – 1976. – Т. XII. № 9. – С. 2012 – 2019.
105. Nesmejanow A.N., Perewalowa E.G., Jurjewa L.P. Unmittelbare Cyanierung der Ferriciniumsalze // *Chem. Ber.* – 1960. – V. 93. № 11. – P. 2729 – 2735.
106. Перевалова Е.Г., Юрьева Л.П., Бауков Ю.И. // *Докл. Акад. Наук СССР.* – 1960. – Т. 135. – С. 1402.

107. Несмеянов А.Н., Перевалова Е.Г., Юрьева Л.П., Грандберг К.И. // Изв. Акад. Наук СССР, Сер. хим. – 1962. – С. 1772.
108. Несмеянов А.Н., Перевалова Е.Г., Грандберг К.И. // Изв. Акад. Наук СССР, Сер. хим. – 1964. – С. 1903.
109. Nekrasov L.N., Yur'eva L.P. Electrochemical approach to direct homogeneous chemical cyanation of ferricenium salts: The complexing of system components // Russ. J. Electrochem+. – 2000. – V. 36. № 3. – P. 299 – 307.
110. Zakurin N.V., Denisovich L.I., Gubin S.P. Electrochemical alkylation of ferrocene // J. Organomet. Chem. – 1977. – V. 129. № 2. – P. 203 – 206.
111. Gubin S.P., Denisovich L.I., Zakurin N.V., Peterleitner M.G. Electrochemical substitution of hydrogen in ferrocene // J. Organomet. Chem. – 1978. – V. 146. № 3. – P. 267 – 278.
112. Rosenblum M., Howells W.G., Banerjee A.K., Bennett C. The Structure and Chemistry of Ferrocene. VI. Mechanism of the Arylation Reaction // J. Am. Chem. Soc. – 1962. – V. 84. № 14. – P. 2726 – 2732.
113. Broadhead G.D., Pauson P.L. Ferrocene derivatives. Part II. Arylation // J. Chem. Soc. – 1955. – P. 367 – 370.
114. Weinmayr V. The Condensation of Dicyclopentadienyliron with Aromatic Diazonium Salts // J. Am. Chem. Soc. – 1955. – V. 77. № 11. – P. 3012 – 3014.
115. Несмеянов А.Н., Перевалова Е.Г., Головня Р.В., Несмеянова О.А. // Докл. Акад. Наук СССР. – 1954. – Т. 97. – С. 459.
116. Несмеянов А.Н., Перевалова Е.Г., Головня Р.В. // Докл. Акад. Наук СССР. – 1954. – Т. 99. – С. 539.
117. Несмеянов А.Н., Перевалова Е.Г., Головня Р.В., Шиловцева Л.С. // Докл. Акад. Наук СССР. – 1955. – Т. 102. – С. 535.
118. Pauson P.L., Sandhu M.A., Watts W.E. Ferrocene derivatives. Part XV. New routes to symmetrically disubstituted ferrocenes // J. Chem. Soc. C. – 1966. – P. 251 – 255.
119. Little W.F., Clark A.K. Ferrocenylazobenzenes. Resonance Interaction of Ferrocene with Substrates // J. Org. Chem. – 1960. – V. 25. № 11. – P. 1979 – 1982.
120. Pauson P.L. Ferrocene and related compounds // Q. Rev. Chem. Soc. – 1955. – V. 9. № 4. – P. 391 – 414.
121. Cais M., Eisenstadt A. Metal  $\pi$ -complexes of the sesquifulvalene and calicene systems // J. Am. Chem. Soc. – 1967. – V. 89. № 21. – P. 5468 – 5469.
122. Beckwith A.L.J., Leydon R.J. Free-Radical Phenylation of Ferricenium Ion // J. Am. Chem. Soc. – 1964. – V. 86. № 5. – P. 952 – 953.

123. Erasmus E. Synthesis and unexpected electrochemical reaction of p-substituted phenyl diphenylphosphinites // *J. Electroanal. Chem.* – 2014. – V. 727. – P. 1 – 7.
124. Chamkin A.A., Krivykh V.V., Nikitin O.M., Kreindlin A.Z., Shteltser N.A., Dolgushin F.M., Artyushin O.I., Ikonnikov N.S., Borisov Yu.A., Belousov Yu.A., Ustynyuk N.A. Direct Phosphination of Ferrocenium Ion with Tertiary Phosphines by the Mechanism of Oxidative Nucleophilic Substitution // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2018. – V. 2018. № 40. – P. 4494 – 4504.
125. Чамкин А.А., Кривых В.В., Штельцер Н.А., Семейкин О.В., Долгушин Ф.М., Устынюк Н.А. Фосфинирование катиона ферроцена аминфосфинами // *Изв. Акад. Наук. Сер. хим.* – 2019. – № 3. – С. 532 – 539. [Chamkin A.A., Krivykh V.V., Shtel'tser N.A., Semeikin O.V., Dolgushin F.M., Ustynyuk N.A. Phosphination of ferrocenium cation with aminophosphines // *Russ. Chem. B+*. – 2019. – V. 68. № 3. – P. 532 – 539.]
126. Abdur-Rashid K., Fong T.P., Greaves B., Gusev D.G., Hinman J.G., Landau S.E., Lough A.J., Morris R.H. An Acidity Scale for Phosphorus-Containing Compounds Including Metal Hydrides and Dihydrogen Complexes in THF: Toward the Unification of Acidity Scales // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. № 38. – P. 9155 – 9171.
127. Nifant'ev E.E., Gratchev M.K., Burmistrov S.Yu., Antipin M.Yu., Struchkov Yu.T. Protonated Aminophosphines // *Phosphorus Sulfur.* – 1992. – V. 70. № 1. – P. 159 – 174.
128. Maier L. Organische Phosphorverbindungen XV. Eine neue Methode zur Darstellung von Aminophosphinen und einige ihrer Reaktionen // *Helv. Chim. Acta.* – 1964. – V. 47. № 8. – P. 2129 – 2137.
129. Horner L., Jordan M. Phosphororganische Verbindungen // *Phosphorus Sulfur.* – 2006. – V. 8. № 2. – P. 235 – 241.
130. Deshmukh S.S., Gaikwad S.R., Pandey S., Mali P.S., Chikkali S.H. Synthesis of meta-substituted monodentate phosphinite ligands and implication in hydroformylation // *J. Chem. Sci.* – 2017. – V. 129. № 8. – P. 1143 – 1152.
131. Jensen K.A., Dahl O., Engels-Henriksen L., Resser D., Rasmussen S.E., Sunde E., Sørensen N.A. Reactions of Aminophosphines with Carbon Disulfide // *Acta Chem. Scand.* – 1970. – V. 24. – P. 1179 – 1190.
132. Cragg R.H., Lappert M.F. Amino-derivatives of metals and metalloids. Part IV. Aminosilylation and aminophosphination of some unsaturated substrates // *J. Chem. Soc. A.* – 1966. – P. 82 – 85.
133. McEwen W.E., Sullivan C.E., Day R.O. Crystal and molecular structure of benzyldiphenylferrocenylphosphonium chloride: through-space overlap effects in the Wittig reaction // *Organometallics.* – 1983. – V. 2. № 3. – P. 420 – 425.

134. Imrie C., Modro T.A., Rooyen P.H. Structural study of arylmethyldiphenylferrocenylphosphonium salts // *Polyhedron*. – 1994. – V. 13. № 11. – P. 1677 – 1682.
135. Kubler P., Sundermeyer J. Ferrocenyl-phosphonium ionic liquids - synthesis, characterisation and electrochemistry // *Dalton T.* – 2014. – V. 43. № 9. – P. 3750 – 3766.
136. Mallov I., Stephan D.W. Ferrocenyl-derived electrophilic phosphonium cations (EPCs) as Lewis acid catalysts // *Dalton T.* – 2016. – V. 45. № 13. – P. 5568 – 5574.
137. Pandey S., Lönnecke P., Hey-Hawkins E. Phosphorus-Boron-Based Polymers Obtained by Dehydrocoupling of Ferrocenylphosphine-Borane Adducts // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2014. – V. 2014. № 14. – P. 2456 – 2465.
138. Seibert A.R., Dougherty W.G., Kassel W.S., Nataro C. Bis(dialkylaminophosphino)ferrocenes: Reactivity and electrochemistry // *Inorg. Chim. Acta.* – 2010. – V. 364. № 1. – P. 30 – 38.
139. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* – 1965. – V. 140. № 4A. – P. A1133 – A1138.
140. Zhao Y., Truhlar D.G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 125. № 19. – P. 194101.
141. McLean A.D., Chandler G.S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18 // *J. Chem. Phys.* – 1980. – V. 72. № 10. – P. 5639 – 5648.
142. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions // *J. Chem. Phys.* – 1980. – V. 72. № 1. – P. 650 – 654.
143. Wachters A.J.H. Gaussian Basis Set for Molecular Wavefunctions Containing Third-Row Atoms // *J. Chem. Phys.* – 1970. – V. 52. № 3. – P. 1033 – 1036.
144. Hay P.J. Gaussian basis sets for molecular calculations. The representation of 3d orbitals in transition-metal atoms // *J. Chem. Phys.* – 1977. – V. 66. № 10. – P. 4377 – 4384.
145. Raghavachari K., Trucks G.W. Highly correlated systems. Excitation energies of first row transition metals Sc–Cu // *J. Chem. Phys.* – 1989. – V. 91. № 2. – P. 1062 – 1065.
146. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – V. 113. № 18. – P. 6378 – 6396.
147. Gaussian 09, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N.

Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

148. Gusev D.G. Assessing the Accuracy of M06-L Organometallic Thermochemistry // *Organometallics*. – 2013. – V. 32. № 15. – P. 4239 – 4243.

149. Marcus R.A., Sutin N. Electron transfers in chemistry and biology // *BBA-Bioenergetics*. – 1985. – V. 811. № 3. – P. 265 – 322.

150. Cook B.J., Pink M., Pal K., Caulton K.G. Electron and Oxygen Atom Transfer Chemistry of Co(II) in a Proton Responsive, Redox Active Ligand Environment // *Inorg. Chem.* – 2018. – V. 57. № 10. – P. 6176 – 6185.

151. Чамкин А.А., Кривых В.В., Штельцер Н.А., Утегенов К.И., Долгушин Ф.М., Устынюк Н.А. Реакция катиона ферроценция со вторичными фосфинами: замещение циклопентадиенильного лиганда вместо его C—H-функционализации // *Изв. Акад. Наук. Сер. хим.* – 2019. – № 7. – С. 1380 – 1383. [Chamkin A.A., Krivykh V.V., Shtel'tser N.A., Utegenov K.I., Dolgushin F.M., Ustynyuk, N. A. Reaction of ferrocenium ion with secondary phosphines: replacement of cyclopentadienyl ligand rather than its C—H functionalization // *Russ. Chem. B+*. – 2019. – V. 68. № 7. – P. 1380 – 1383.]

152. Hudson H.R. Quasi phosphonium intermediates and compounds // *Topics. Phos. Chem.* – 1983. – V. 11. – P. 339 – 436.

153. Herbert D.E., Tanabe M., Bourke S.C., Lough A.J., Manners I. Strain-controlled, photochemically, or thermally promoted haptotropic shifts of cyclopentadienyl ligands in group 8 metallocenophanes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. № 12. – P. 4166 – 4176.

154. Edwards P.G., Malik K.M., Ooi L.L., Price A.J. Iron complexes of facially capping triphosphorus macrocycles // *Dalton T.* – 2006. – № 3. – P. 433 – 441.

155. Tolman C.A. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis // *Chem. Rev.* – 1977. – V. 77. № 3. – P. 313 – 348.

156. Neese F. Importance of direct spin-spin coupling and spin-flip excitations for the zero-field splittings of transition metal complexes: a case study // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. № 31. – P. 10213 – 10222.

157. *Organometallic radical processes* / под ред. Trogler W.C. – Elsevier Science Publishers : Amsterdam and New York, 1990. – 388 с.



158. Harlow R.L., Krusic P.J., McKinney R.J., Wreford S.S. Preparation and properties of paramagnetic bis(eta-butadiene)(Lewis base)manganese complexes // *Organometallics*. – 1982. – V. 1. № 11. – P. 1506 – 1513.
159. Harlow R.L., McKinney R.J., Whitney J.F. Paramagnetic organometallic complexes. Comparison of geometric and electronic structures of paramagnetic bis(triethylphosphine)cyclopentadienylcobalt(II) tetrafluoroborate and diamagnetic bis(triethylphosphine)cyclopentadienylcobalt(I) // *Organometallics*. – 1983. – V. 2. № 12. – P. 1839 – 1842.
160. Therien M.J., Trogler W.C. Theoretical study of bimolecular nucleophilic substitution at four-, five-, and six-coordinate metal carbonyl radicals // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – V. 110. № 15. – P. 4942 – 4953.
161. Holland G.F., Manning M.C., Ellis D.E., Trogler W.C. The electronic structure of vanadium hexacarbonyl. Why it is black // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – V. 105. № 8. – P. 2308 – 2314.
162. Kowaleski R.M., Basolo F., Osborne J.H., Trogler W.C. Electronic structures and EPR spectra of carbonylbis(cyclopentadienyl) vanadium(II) and carbonylbis(pentadienyl)vanadium(II) // *Organometallics*. – 1988. – V. 7. № 6. – P. 1425 – 1434.
163. Bentrude W.G. Phosphoranyl Radicals // *Phosphorus Sulfur*. – 1977. – V. 3. № 1. – P. 109 – 130.
164. Haines R.J., Nolte C.R. Reactions of metal carbonyl derivatives // *J. Organomet. Chem.* – 1970. – V. 24. № 3. – P. 725 – 736.
165. Haines R.J., Du Preez A.L., Marais I.L. Reactions of metal carbonyl derivatives VI. Further studies of the reaction of bis(tricarbonyl- $\pi$ -cyclopentadienyl)molybdenum) with tertiary phosphites, phosphonites and phosphinites // *J. Organomet. Chem.* – 1971. – V. 28. № 1. – P. 97 – 104.
166. Tyler D.R. 19-Electron organometallic adducts // *Accounts Chem. Res.* – 2002. – V. 24. № 11. – P. 325 – 331.
167. Stiegman A.E., Tyler D.R. Reactivity of Seventeen- and Nineteen-Valence Electron Complexes in Organometallic Chemistry // *Comment. Inorg. Chem.* – 1986. – V. 5. № 5. – P. 215 – 245.
168. Shi Q., Richmond T.G., Trogler W.C., Basolo F. Mechanism of carbon monoxide substitution in a metal radical: vanadium hexacarbonyl // *J. Am. Chem. Soc.* – 1982. – V. 104. № 14. – P. 4032 – 4034.
169. Shi Q.Z., Richmond T.G., Trogler W.C., Basolo F. Mechanism of carbon monoxide substitution in metal carbonyl radicals: vanadium hexacarbonyl and its phosphine-substituted derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* – 1984. – V. 106. № 1. – P. 71 – 76.
170. Fox A., Malito J., Poë A. Associative substitution reactions of  $\cdot\text{Re}(\text{CO})_5$  // *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* – 1981. – № 20. – P. 1052 – 1053.

171. Herrinton T.R., Brown T.L. Substitution of manganese pentacarbonyl is associative // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V. 107. № 20. – P. 5700 – 5703.
172. Turaki N.N., Huggins J.M. Ligand substitution in the cyclopentadienyltricarbonyltungsten radical // *Organometallics*. – 1986. – V. 5. № 8. – P. 1703 – 1706.
173. Hershberger J.W., Klingler R.J., Kochi J.K. Kinetics, thermodynamics, and mechanism of the radical-chain process for ligand substitution of metal carbonyls // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – V. 105. № 1. – P. 61 – 73.
174. Ruiz J., Lacoste M., Astruc D. Arene exchange by phosphorus donors in the 19-electron complexes FeICp(arene): kinetics, mechanism, and salt effects. Interconversion, radical-type reactions, and electron-transfer chemistry of the new 17-electron and 19-electron radicals FeICpLn (L = phosphine, phosphite; n = 2, 3) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – V. 112. № 14. – P. 5471 – 5483.
175. Astruc D. Transition-metal radicals: chameleon structure and catalytic function // *Accounts Chem. Res.* – 2002. – V. 24. № 2. – P. 36 – 42.
176. Lee C.C., Gill U.S., Iqbal M., Azogu C.I., Sutherland R.G. Some ring replacement and nucleophilic substitution reactions of  $\eta^6$ -substituted arene- $\eta^5$ -cyclopentadienyliron hexafluorophosphates // *J. Organomet. Chem.* – 1982. – V. 231. № 2. – P. 151 – 159.
177. Shearer J., Zhang C.X., Zakharov L.N., Rheingold A.L., Karlin K.D. Substrate oxidation by copper-dioxygen adducts: mechanistic considerations // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 5469 – 5483.
178. Connelly N.G., Geiger W.E. Chemical Redox Agents for Organometallic Chemistry // *Chem. Rev.* – 1996. – V. 96. № 2. – P. 877 – 910.
179. Wolfsberger W., Schmidbaur H. Eine Befriedigende Darstellungsmethode für Trimethylphosphin // *Syn. React. Inorg. Met.* – 1974. – V. 4. № 2. – P. 149 – 156.
180. Benn F.R., Briggs J.C., McAuliffe C.A. Notes. Unsymmetrical bis(phosphorus) compounds: synthesis of unsymmetrical ditertiary phosphines, phosphine oxides, and diquatery phosphonium salts // *J. Chem. Soc. Dalton*. – 1984. – № 2. – P. 293.
181. Bianco V.D., Doronzo S., Reimer K.J., Shaver A.G., Fiess P., Clark H.C. Tertiary Phosphines // *Inorg. Syn.* – 1976. – V. 16. – P. 155 – 161.
182. Bianco V.D., Doronzo S. Diphenylphosphine // *Inorg. Syn.* – 1976. – V. 16. – P. 161 – 163.
183. Issleib K., Tzschach A. Darstellung sekundärer aliphatischer Phosphine // *Chem. Ber.* – 1959. – V. 92. № 3. – P. 704 – 711.
184. Montanari V., DesMarteau D.D. A novel synthesis of perhalogenated alkenes // *J. Org. Chem.* – 1992. – V. 57. № 18. – P. 5018 – 5019.
185. Bigler R., Otth E., Mezzetti A. Chiral Macrocyclic N<sub>2</sub>P<sub>2</sub> Ligands and Iron(II): A Marriage of Interest // *Organometallics*. – 2014. – V. 33. № 15. – P. 4086 – 4099.

186. Cristau H.-J., Chêne A., Christol H. Synthesis of Aminophosphonium Salts by Arylation of Aminophosphines // *Synthesis*. – 1980. – V. 1980. № 07. – P. 551 – 554.
187. Андреев Н.А., Гришина О.Н. // *Журн. общ. хим.* – 1979. – Т. 49. № 10. – С. 2230 – 2236.
188. Bergin E., O'Connor C.T., Robinson S.B., McGarrigle E.M., O'Mahony C.P., Gilheany D.G. Synthesis of P-stereogenic phosphorus compounds. Asymmetric oxidation of phosphines under Appel conditions // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. № 31. – P. 9566 – 9567.
189. Grunanger C.U., Breit B. Branched-regioselective hydroformylation with catalytic amounts of a reversibly bound directing group // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2008. – V. 47. № 38. – P. 7346 – 7349.
190. Spreider P.A., Breit B. Palladium-Catalyzed Stereoselective Cyclization of in Situ Formed Allenyl Hemiacetals: Synthesis of Rosuvastatin and Pitavastatin // *Org. Lett.* – 2018. – V. 20. № 11. – P. 3286 – 3290.
191. Rinehart N.I., Kendall A.J., Tyler D.R. A Universally Applicable Methodology for the Gram-Scale Synthesis of Primary, Secondary, and Tertiary Phosphines // *Organometallics*. – 2018. – V. 37. № 2. – P. 182 – 190.
192. Collins D.J., Drygala P.F., Swan J.M. Organophosphorus compounds. XVIII. Synthesis of 2-Phenyl-2,3-dihydro-1H-1,2-benzazaphosphole 2-sulfide by pyrolysis of (2-Aminobenzyl)phenyldithiophosphinic acid // *Aust. J. Chem.* – 1983. – V. 36. № 10. – P. 2095 – 2110.
193. APEX II software package, 2005, Bruker AXS Inc., 5465, East Cheryl Parkway, Madison, WI-53179, USA.
194. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr. C*. – 2015. – V. 71. № 1. – P. 3 – 8.
195. Fukui K. The path of chemical reactions - the IRC approach // *Accounts Chem. Res.* – 2002. – V. 14. № 12. – P. 363 – 368.
196. Bauernschmitt R., Ahlrichs R. Stability analysis for solutions of the closed shell Kohn–Sham equation // *J. Chem. Phys.* – 1996. – V. 104. № 22. – P. 9047 – 9052.
197. Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0 // *Wires Comput. Mol. Sci.* – 2018. – V. 8. № 1. – P. e1327.
198. Chemcraft - графическое ПО для визуализации квантово-химических расчетов [Электронный ресурс]. <http://www.chemcraftprog.com>.