

Милош К. МИЛЧИЋ и Снежана Д. ЗАРИЋ

Хемијски факултет Универзитета у Београду, Студентски трг 12-16, Београд, Србија
(e-mail: mmilcic@chem.bg.ac.yu)

„ТИПОВИ“ АРОМАТИЧНОСТИ

У ирејходном броју смо већ рекли да је још од Мајеровој (Meier) открића тинофена, који је веома сличан бензену по физичким и хемијским осодинама, постојало јасно да је појам ароматичности мноо ишири од хемије бензена и његових једињења. Данас постоји мноо „тшшшова“ ароматичности, а самом појму ароматичности су додати разни префикси (анти-, нон-, хомо-, исеудо-, квази-, сујер-, итд.). Сви ови тшшшови ароматичности указују да се концепт ароматичности састоји од мноојдрожних структурних, хемијских и физичких манифестација, тшј. да је ароматичност један мултидимензиони феномен. У овом чланку биће представљени неки од најрасиросирањених тшшшова ароматичности.

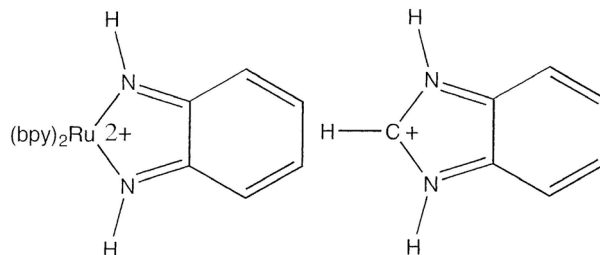
(I) МЕТАЛОАРОМАТИЧНОСТ

Концепт металоароматичности је први пут поменуто у раду Калвина (Calvin) и Вилсона (Wilson) 1945. године да би се објаснила велика стабилност бакар(II)-1,3-дикетоната комплекса али је интересовање за ову област све до недавно било само спорадично. Сам израз „металоароматичност“ се први пут појавио у чланку Fenskea (Fenske) и сарадника 1979. године². У тим раним данима за велику стабилност хелатних прстенова користили су се још и изрази „псеудо-ароматичан“ и „квази-ароматичан“³⁻⁵. У задњих десет година је установљено да металоароматична прелазна стања имају важну улогу у реакцијама које катализују органометална једињења, тако да је интересовање за област металоароматичности нагло порасло.

Један од основних принципа за разумевање металоароматичности је изолобална аналогија коју је први увео нобелобац Роалд Хофман⁶ (Roald Hoffmann). По Хофману неоргански фрагмент је изолобалан са органским фрагментом „...ако су им број, симетријске особине, айроксимативне енергије и облици граничних орбитала и број електрона у њима слични – не идентични нећо слични...“⁶. Као последица тога изолобални фрагменти би требали да учествују у сличним реакцијама. На пример; $Mn(CO)_5$ фрагмент је изолобалан са CH_3 фрагментом, јер је полупопуњена гранична d орбитала $Mn(CO)_5$ фрагмента веома слична полупопуњеној p орбитали метил радикала. Оба фрагмента подлежу реакцији димеризације формирајући $Mn(CO)_5-Mn(CO)_5$ и CH_3-CH_3 молекуле. Шта више, један од фрагмената може да замени други у реакцији димеризације и да се добије $Mn(CO)_5-CH_3$ молекул. По истом овом принципу супституција једног атома у ароматичном молекулу са изолобалним металним фрагментом би требала да очува ароматичност у новом молекулу.

Један од лепших примера изолобалне аналогије са α, α' -незасићеним лигандом су дали Масуи (Masui) и

сарадници на рутенијумском комплексу са бензохинондиимином (Слика 1)⁷.



Слика 1. Изолобална аналогија између $[Ru(bpy)_2(bqdi)]^{2+}$ комплекса и бензимидазолијум јона. Приказане резонантне структуре су мање заступљене форме, али су овде приказане да би се нагласила аналогија између неорганског и органског система.

Овај комплекс се може упоредити са бензимидазолијум јоном, тако што је $(bpy)_2Ru^{2+}$ фрагмент изолобалан са HC^+ фрагментом⁸. Неоргански $(bpy)_2Ru^{2+}$ фрагмент има граничне орбитале које су сличне по енергији, оријентацији, попуњености и знаку⁹ са граничним орбиталама HC^+ фрагмента, иако једне потичу од $4d$ орбитала а друге од $2p$ орбитала. Изолобална аналогија може се применити и на остале системе као нпр. комплекси прелазних метала са α, β -незасићеним лигандима са азотом, као што су дииминато лиганди, су изолобални са протонваним пиримидином⁹. Међутим, изолобална аналогија није довољно јасно дефинисана да би се само на основу ње могло са сигурношћу говорити о ароматичним хелатним прстеновима у комплексима прелазних метала. Највећи проблем код изолобалне аналогије представља енергија граничних орбитала фрагмента, за коју не постоји начин да се експериментално одреди или довољно прецизно израчуна.

Проучавајући особине (трис(N, N' -диметил-1,2-етандииминато)-гвожђе(II)) комплекса Бајер (Bayer) је његову чудну реактивност приписао металоароматичности¹⁰. То је закључио на основу реакције комплекса са елементарним бромом. Уместо да дође до оксидације гвожђа(II) у гвожђе(III) како је Бајер очекивао дошло је до супституције водоника са угљеникових атома хелатног прстена атомима брома. Бајер је ову реакцију поистоветио са електрофилном ароматском супституцијом и на основу тога извео закључак да је хелатни прстен овог комплекса ароматичан.

Колман (Collman) је проучавао реакцију електрофилне ароматске супституције на трис(ацетилацетонато)-комплексима $Cr(III)$, $Co(III)$ и $Rh(III)$ ^{11,12}. Истраживање је укључивало замену водоника из CH групе

ацетилацетонато лиганда са I, Cl, Br, SCN, SAr, SCl, NO₂, CH₂Cl, CH₂N(CH₃)₂, COR, CHO електрофилима. Закључио је да су сва три комплекса реактивна према електрофилној ароматској супституцији и да су комплекси са Cr(III) и Co(III) металним јонима реактивнији. Други значајан закључак овог истраживања је да постоји значајна комуникација између хелатних прстенова у овим трис(ацетилацетонато) комплексима. Наиме када дође до супституције електрофилом на једном прстену, супституција постаје много тежа на осталим прстеновима. Ова кооперативност указује да до делокализације π електрона долази преко сва три лиганда.

Из NMR спектра [Ru(NH₃)₄(bqdi)]²⁺ комплекса се може видети да овај комплекс показује одређену магнетну анизотропију. Водоници са аксијалних NH₃ лиганда се налазе у области повећане заштите због кружних струја хелатног прстена, тако да су њихови хемијски помаци померени ка нижим δ вредностима. Водоници са екваторијалних NH₃ лиганда се налазе у области у којој су линије сила магнетног поља, индукваног кружним кретањем делокализованих електрона из хелатног прстена, паралелне са линијама сила спољашњег магнетног поља тако да ће они бити померени ка већим δ вредностима¹³. Ова магнетна анизотропија [Ru(NH₃)₄(bqdi)]²⁺ комплекса је протумањена као последица металоароматичности хелатног прстена^{14,15}.

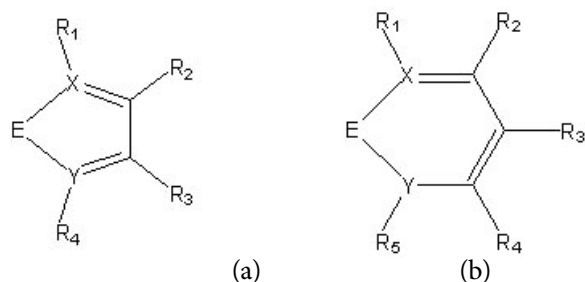
На основу високих вредности ¹H-NMR хемијских помаци водоника из СН групе ацетилацетонато лиганда претпоставило се да је велики број комплекса са овим лигандом металоароматичан. Међутим, ове претпоставке су оборене истраживањем Холма (Holm) и Котона (Cotton)¹⁶. Они су синтетисали низ ацетилацетонато комплекса са различитим металима од којих су неки имали способност да граде π везе са лигандом а други нису. Упоредивши NMR спектре ове две групе комплекса установили су да нема разлике у хемијским помацима водоника из СН групе ацетилацетонато лиганда (највећа разлика је била 0,1 ppm). Очигледно је да су истраживачи олако приписали високе δ вредности централног водоника Лондоновом дијамагнетизму и нису довољно пажње посветили осталим факторима који утичу на хемијске помаци водоника. Кур (Kühr) и сарадници¹⁷ су употребили мезитил и антранил групу ковалентно везане за ацетилацетонато лиганд као ¹H-NMR узорке за испитивање дијатропне магнетне анизотропије у околини хелатног прстена. Пронашли су да је анизотропија око прстена веома мала и да нема никакве систематске зависности од тога да ли централни метални јон може да гради π везу са лигандом или не. Ови резултати говоре против постојања ароматичности у хелатним прстеновима са ацетилацетонато ли-

гандом. Са друге стране, користећи исти принцип са мезитил групом ковалентно везаном за лиганд као пробом Хефелингер (Häfelinger) је показао да у комплексима прелазних метала са α, α'-дииминским лигандима постоји веома изражена анизотропија.

Повећање дијамагнетне суцептибилности (Λ) је обично немогуће израчунати за комплексе прелазних метала јер референтни параметри за различите типове веза нису одређени. Зато је употребљено неколико експерименталних метода које се заснивају на поређењу хемијских помаци атома водоника испитиваног комплекса са хемијским помацима у неком сличном молекулу у коме ароматичност не може да постоји. Овакви приступи су дали доста поузданих резултата и разрешили многе недоумице по питању металоароматичности¹⁶⁻¹⁸.

Ab-initio прорачуни^{19,20} и синтезе²¹⁻²³ хетероатомних аналога бензена формуле (X₃Y₃R₆) су показали да што је већа разлика у електронегативности атома који чине прстен то ће молекул бити мање ароматичан. Ипак, електронегативност чланова прстена није једини фактор који одређује ароматичност молекула, што је евидентно из Шлејерових (Schleyer) прорачуна на поточланим C₄H₄X системима²⁴. Молекул пирола показује већу ароматичност него његов фосфински аналог, иако је фосфор по електронегативности ближи угљенику него азот. Очигледно је да се енергије граничних орбитала хетероатома морају поклопити са орбиталама угљеника да би дошло до стварања делокализованих π орбитала. У комплексима прелазних метала то значи да ће од типа донорског атома лиганда и металног фрагмента зависити да ли ће награђени комплекс бити ароматичан или не²⁵.

Приказ литературе у којој се констатује да је испитивани комплекс прелазног метала ароматичан дат је за комплексе са лигандом α, α'-типа (слика 2(a)) у табели 1 а за комплексе са α, β-незасићеним лигандима (слика 2(б)) у табели 2.



Слика 2. (а) комплекс прелазног метала (E) са лигандом α, α'-типа. (б) комплекс прелазног метала (E) са α, β-незасићеним лигандом.

Табела 1. Примери металоароматичних хелатних прстенова са лигандом α, α'-типа

X*	Y	E	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	референца
S	S	W	-	<i>p</i> -C ₆ H ₅ X	<i>p</i> -C ₆ H ₅ Y	-	26
S	S	Ni	-	разни	разни	-	27
S	S	Ni, Pd, Pt	-	C ₆ H ₅ X	C ₆ H ₅ X	-	28

S	S	V, Re, Mo	-	H	H	-	29, 30
S	S	разни метали	-	разни	разни	-	31
C	S	Ir(PEt ₃) ₃ H	Me	H	¼	H	32
N	N	Fe	H	H	H	H	10,33,34
N	N	Fe, Co	H	мезитил	H	H	35
N	N	Fe, Co, Ni	Me	Me	Me	Me	36
N	N	Mo(CO) _x (PPh ₃) _y	разни	H, Me	разни	H, Me	37,38
N	O	Mo(CO) _x (PPh ₃) _y	разни	H, Me	разни	H, Me	37,38

* Положај сваке групе је приказан на слици 4(a)

Табела 2. Примери металоароматичних хелатних прстенова са α,β -незасићеним лигандом

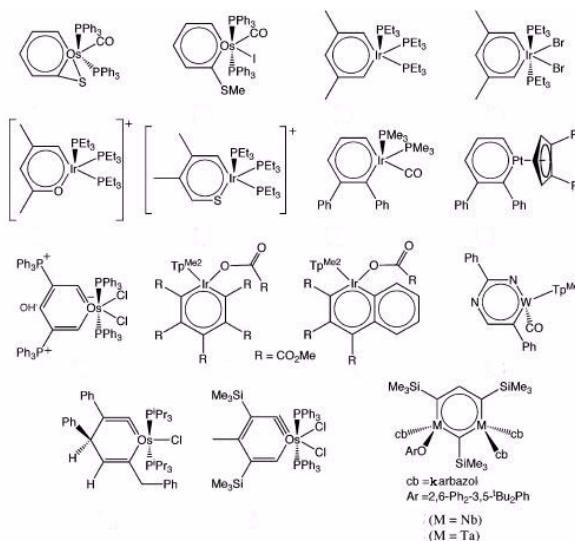
X*	Y	E	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	референца
N	N	Pt, Au	H	Me	H	Me, CF ₃	H	39
N	N	Ni	алкил	H	H	H	алкил	40
N	N	Co	алкил	Me	H	Me	алкил	41
N	O	Si, Ge, Sn, Pb	H	Me	H	Me	H	42
N	O	Ni, Cu	алкил	Me, Ph	H, Cl, Br	Me	-	43
O	O	Be, Al, Sc, Zr, Th	H	Me	H	Me	H	44
O	O	разни	H	Me	H	Me	H	11,16
O	O	Cr, Co, Fe, Ni, Cu	-	Me	H	фурил	-	45
O	O	Ru	-	Me, Ph	Ru-acac	Me, Ph	-	46
S	S	Co, Ni, Pd	-	Me	H	Me	-	47

* Положај сваке групе је приказан на слици 4(b).

Осим „стандардних“ комплекса прелазних метала још два типа једињења са металима показују ароматичне особине: (i) металолеи и металабени; (ii) метални кластери.

Металолеи су класа органометалних једињења са петочланим прстеном (C₄R₄E) који су аналогни са циклопентадиеном. Многи металолеи граде η^5 -везу са прелазним металима у ниском оксидационом стању као и циклопентадиенилни анјон. Постоје бројни теоријски, НМР и кристалографски докази да су металолеи ароматична једињења. Разни металолеи силицијума^{48,49}, германијума⁵⁰, арсена⁵¹, гвожђа⁵² и рутенијума⁵³ имају све C-C везе у прстену исте дужине и граде η^5 -комплексе у којима се метал налази изнад центра прстена металолеиа. Ипак, код неких металолеиа као што су металолеи иридијума⁵⁴, родијума, титанијума, хафнијума, паладијума и кобалта⁵⁵ постоји локализација C-C веза у прстену, иако у овим молекулима постоји значајна делокализација електрона.

Металабени су органометална једињења са шесточланим прстеном и општом формулом C₅R₅E⁵⁶. Многа од ових једињења имају структуре и НМР спектре који указују на њихову ароматичност⁵⁷⁻⁶¹. У обимном истраживању ароматичности металабена Мартина (Martin) и сарадника⁶² синтетисани су, одређена је стабилност и реактивност металабена Os, Ru, Fe, Ir, Rh, Pt, Pd и Re (Слика 3).



Слика 3. Примери изолованих и испитаних металабена и сличних једињења из референце 62.

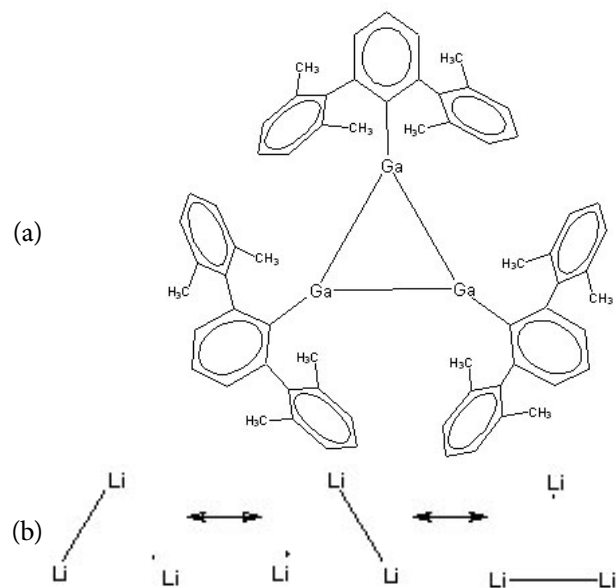
Теоријским методама високог нивоа испитани су геометријски параметри ових једињења и упоређени су са параметрима добијеним из решених кристалних структура. Одређени су параметри реакције настајања осмалабена, иридабена и платинабена, израчунате су реакционе баријере, геометрије прелазних стања као и највероватнији реакциони путеви по којима се дешавају ове реакције. Одређене су молекулске орбитале испитиваних металабена и упоређене су са моле-

кулским орбиталама бензена. Од магнетних особина ових молекула израчунате су вредности НИЦС¹ параметара и анизотропије магнетне суцептибилности ($\Delta\chi$). Резултати овог веома обимног и комплетног истраживања показују да металабензени имају планарне геометрије хелатних прстена са С-С везама једнаких дужина. Молекулске орбитале металабензена су веома сличне орбиталама бензена. НИЦС вредности указују да би неки од њих (не сви) могли бити ароматични, док анизотропија магнетне суцептибилности даје другачију слику. Једино један рутабензенски комплекс је задовољио оба магнетна критеријума ароматичности. Што се реактивности тиче утврђено је да иако металабензени подлежу реакцијама електрофилне ароматске супституције много лакше ступају у реакције циклоадиције. На основу ових резултата није се могло закључити ништа поуздано о ароматичности металабензена, тако да је ово питање остало отворено.

Метални кластери који у себи имају ароматични прстен сачињен искључиво од атома метала су трећа класа једињења на које се примењује појам металоароматичности. Прво синтетисано органометално једињење са „све металним“ ароматичним прстеном било је $\text{Na}_2[(\text{Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Ga}_3]$ (слика 4(a))⁶³. Ово једињење садржи Ga_3^{2-} прстен у геометрији једнакоугаоног троугла са Ga-Ga растојањем од 2,441 Å, као и Ga-Ga-Ga углова од тачно 60,0°. Ароматични карактер овог једињења је доказан прорачунима магнетне заштите на одређеним местима као функције електронске густине^{64, 65}. Такође су примећена померања ка нижим δ вредностима за алкалне катјоне који имају улогу контрајона у овом једињењу. Та померања износе 6,57 и 108 ppm за Li^+ , Na^+ и K^+ и указују на постојање кружних струја у Ga_3^{2-} прстену. Израчунате вредности НИЦС параметара у овом молекулу су веома негативне што додатно указује на постојање ароматичности⁶⁶. Прорачуни електронске структуре Ga_3^{2-} анјона указали су на постојање два потпуно делокализована π електрона веома слична онима у C_3H_3^+ јону⁶⁷. Овакви ароматични системи са два π електрона се зову $4n + 2$ ($n=0$) Хикелови ароматични системи.

Најједноставнији метални кластер који има ароматични карактер је *цикло*- $[\text{Li}_3]^+$ кластер, чији је глобални минимум у геометрији једнакоугаоног троугла⁶⁸. Теоријским прорачунима је објашњена планарност и релативна стабилност овог кластера⁶⁹. Пошто литијум има само 2s валентну орбиталу очекује се да ће овај кластер имати σ ароматичност. У складу са тим квантно-хемијски прирачуни су показали да *цикло*- $[\text{Li}_3]^+$ кластер има само једну комплетно делокализовану везивну σ молекулску орбиталу која се састоји од суме 2s атомских орбитала сва три атома литијума. Ова орбитала веома подсећа на одговарајућу π молекулску орбиталу ароматичног циклопропенијум катјона $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$. У оквиру теорије валентне везе σ ароматичност се може објаснити резонанцијом три класичне структуре како је то приказано на слици 4(б). Резонантна енергија добијена услед стабилизације електрона

због делокализације у σ орбитали израчуната је као разлика у енергији између *цикло*- Li_3Cl ароматичног молекула и Li_2 и LiCl референтних молекула. Вредност ове σ -резонантне енергије износи 35,7 килокалорија по молу. Предложено је да уколико је σ -ароматична молекулска орбитала начињена од s атомских орбитала тада важи Хикелово $4n+2$ електронско правило^{70,71}. Наравно уколико систем има $4n$ делокализованих електрона онда је он σ -антиароматичан. Такав је $[\text{Li}_3]^-$, који поседује четири σ електрона, и који подлеже веома израженој Јан Телер-овој дисторзији која тера систем у линеарну конформацију⁶⁸.



Слика 4. (а) $[(\text{Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Ga}_3]^{2-}$ органометални кластер. (б) Резонантне структуре $[\text{Li}_3]^+$ јона

(II) ХОМОАРОМАТИЧНОСТ

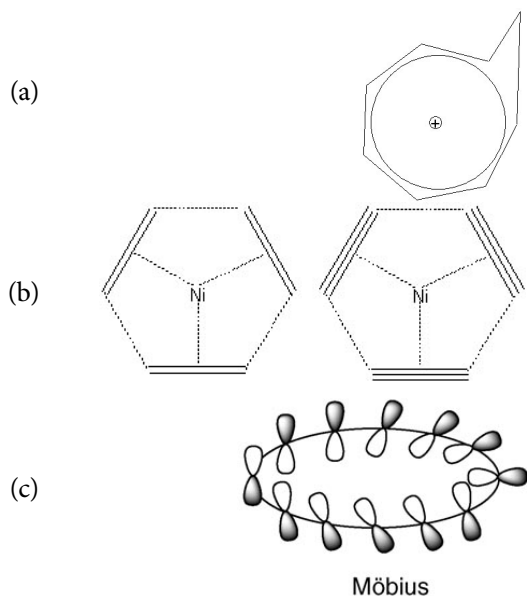
Историјски, други откривени тип ароматичности је хомоароматичност коју је први приметио Винштајн (Winstein)⁷² 1959. године. Хомоароматичност је особина једињења која показују карактеристична ароматична својства иако имају један или више засићених атома у прстену који формално прекидају цикличну коњугацију. Хомоароматичност се најчешће јавља у катјонским и анјонским системима у којима делокализација наелектрисања представља додатну покретачку силу за хомоароматичност. Занимљиво је да код неутралних радикала не долази до хомокоњугације и код њих се не јавља хомоароматичност. Потенцијални хомоароматични молекули могу се извести од цикличних, коњугованих $(4n+2)$ π -електронских угљоводоника додавањем $-\text{CH}_2-$ групе у прстен. Најпознатији хомоароматични систем, хомотропилиум катјон, се добија додавањем $-\text{CH}_2-$ групе у молекул бензена (Слика 5(а)). Хомоароматичност се јавља и у комплексима прелазних метала са три молекула етена или ацетилена као лигандима у планарном распореду око метала. Прорачуни које је урадио Хергес (Herges)⁷³ на трис(етен)никл(0) и трис(етин)никл(0) (слика 5(б)) комплексима, помоћу

¹ Значење акронима се објашњава у првом тексту.

своје АЦИД (*anisotropy of the induced current density*) методе показују да у овим молекулима постоји велика тежња ка цикличној делокализацији електрона између лиганда.

(III) МОБИЈУСОВА АРОМАТИЧНОСТ

Мобијусова (Möbius) ароматичност је особина једињења са ригидним σ -костуром који узрокује постепено извртање коњугованих орбитала (Слика 5(ц)). У Мобијусовој ароматичности моноциклични низ орбитала, у коме постоји барем један, или уопштеније непаран број, преклапања изван равни се понаша супротно у односу на Хикелов ароматични систем; Мобијусова једињења са $4n$ π делокализованих електрона су стабилна, тј. ароматична, док су једињења са $4n+2$ π електрона нестабилна, тј. антиароматична. Концепт Мобијусове ароматичности је први увео Хајлбронер (Heilbronner)⁷⁴, 1964. године. Име Мобијусове ароматичности се изводи из тополошке аналогије између уређења коњугованих орбитала и „бесконачне“ Мобијусове траке.



Слика 5. (а) хомотропилиум катјон. (б) трис(етен)никл(0) и трис(етин)никл(0) хоомароматични комплекси. (ц) Коњугација π орбитала у Мобијусовој структури.

(IV) АНТИАРОМАТИЧНОСТ

Антиароматичност је први пут примећена као појава 1965. године у истраивањима Бреслова (Breslow)⁷⁵. Антиароматични молекули су они молекули који имају циклични, планаран π -коњуговани систем са $4n$ електрона. У антиароматичним молекулима везе нису једнаке дужине већ иду наизменично проста и двострука, нема стабилизације резонанцијом а магнетне особине су им потпуно супротне од ароматичних система. Антиароматичност неког молекула може се смањити тако што ће молекул постати непланаран као што је то случај код циклооктатетраена.

(V) СУПЕРАРОМАТИЧНОСТ И 3Д-АРОМАТИЧНОСТ

Појмови суперароматичност⁷⁶ и 3Д-ароматичност⁷⁷ се користе да опишу ароматичност тродимензионих система са геометријом која је близу сферне, као што су делтаедарски борани и карборани, водонични и литијумски кластери,... Данас се ове врсте ароматичности најчешће спомињу у контексту еикосаедарских фуларена, који су сферни молекули са коњугованим π електронски системом. Молекули који поседују суперароматичност или 3Д-ароматичност се понашају по $2(n+1)^2$ електронском правилу, што значи да ће стабилни бити молекули са 2, 8, 18, 32, 50... π електрона.

Овде су поменути само неки од многобројних „типова“ ароматичности јер циљ овог рада није детаљно улажење у све области иначе сложеног појма ароматичности. Неки „типови“ који још увек нису баш најјасније дефинисани, као што су d-ароматичност⁷⁸, локална ароматичност, двострука ароматичност⁷⁹ су намерно избачени, док су неки други, као што су σ ароматичност и квази-ароматичност већ поменути у делу о металоароматичности.

Abstract

“TYPES” OF AROMATICITY

Miloš K. Milčić and Snežana D. Zarić

Faculty of Chemistry University of Belgrade, Studentski trg 12-16, Belgrade, Srbija

The field of aromaticity continues to be controversial. The central theme of this controversy is the definition of aromaticity itself. Today, the proliferation of “types” of aromaticity goes far beyond the conventional confines and has been extended to include heterosystems, chelate metallocycles in which metalloaromaticity stabilizes coordinated chelate ligands, inorganic molecules, and transition metal oxides. A considerable number of prefixes joined to the term of aromaticity (*anti*-, *non*-, *homo*-, *quasi*-, *pseudo*-, etc.) and other “types” of aromaticity suggested so far, such as classical aromaticity, magnetic aromaticity, Möbius aromaticity, σ -aromaticity, local-aromaticity, 3D-aromaticity and spherical aromaticity pose additional problems.

All these terms related to specific properties of the molecular system illustrate that aromaticity should take into consideration multiple structural, chemical and physical manifestations – it must be a multi-dimensional phenomenon. In the following we will briefly outline the various “types” of aromaticity for the reader, to get insight into the complexity of the vexing and nebulous concept of aromaticity.

REFERENCE

1. Calvin, M.; Wilson, K. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 2003.
2. Bursten, B. E.; Fenske, R. F. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1760.
3. D.P. Craig, *J. Chem. Soc.* **1951**, 3175;
4. D.P. Craig, in: D. Ginsberg (Ed.), *Non-Benzenoid Aromatic Compounds*, Interscience, New York, 1959, p. 1.
5. D. Lloyd, D.R. Marshall, in: E.D. Bergmann, B. Pullman (Eds.), *Aromaticity, Pseudo-Aromaticity*, The Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem, 1971, pp. 85–89.
6. Hoffmann, R. *Les Prix Nobel* (1983) 169.
7. Masui, H.; Lever, A.B.P. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 258;

8. Lever, A.B.P.; Masui, H.; Metcalfe, R.A.; Stufkens, D.J.; Dodsworth, E.S.; Auburn, P.R. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *125*, 317.
9. Masui, H. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219–221*, 957–992
10. Bayer, E. *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 533.
11. Collman, J.P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 132;
12. J.P. Collman, in: R. Carlin (Ed.), *Transition Metal Chemistry*, vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1966, pp. 35–45.
13. Metcalfe, R.A.; Lever, A.B.P. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4762.
14. Bayer, E.; Breitmaier, E.; Schurig, V. *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1594.
15. Tasuku, I.; Tanaka, N. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 155.
16. Holm, R.H.; Cotton, F.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5658.
17. Kuhr, M.; Bock, B.; Musso, H. *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1195.
18. Daltrozzo, von E.; Feldmann, K. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 1140.
19. Matsunaga, N.; Cundari, T.R.; Schmidt, M.W.; Gordon, M.S. *Theor. Chim. Acta* **1992**, *83*, 57;
20. Fink, W.H.; Richards, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3393.
21. Waggoner, K.M.; Power, P.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3385;
22. Olmstead, M.M.; Power, P.P.; Shoner, S.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3379;
23. Power, P.P. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 49 (
24. Schleyer, P.v.R.; Freeman, P.K.; Jiao, H.; Goldfuss, B. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 337.
25. Miller, E.J.; Landon, S.J.; Brill, T.B. *Organometallics* **1985**, *4*, 533.
26. Shrauzer, G.N. *Acc. Chem. Res.* **1969**, *2*, 72
27. Shrauzer, G.N.; Mayweg, V.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3585;
28. Shrauzer, G.N.; Mayweg, V.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1483;
29. Schrauzer, G.N.; Mayweg, V.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3235.
30. Boyde, S.; Garner, C. D.; Joule, J.A.; Rowe, D.J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 800.
31. Eisenberg, R. in: S. Lippard (Ed.), *Progress in Inorganic Chemistry*, vol. 12, Wiley, New York, 1970, pp. 295–369.
32. Bleeke, J.R.; Ortwerth, M.F.; Chiang, M.Y. *Organometallics* **1993**, *12*, 985.
33. Ito, T.; Tanaka, N.; Hanazaki, I.; Nagakura, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 365.
34. Busch, D.H.; Bailar Jr., J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1137.
35. Hafelinger, G.; Weissenhorn, R.B.; Hack, F.; Westermayer, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 725.
36. Figgins, P.E.; Busch, D.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 820.
37. Dieck, H. tom; Renk, I.W. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 793;
38. Dieck, H. tom; Renk, I.W. *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 110.
39. Brawner, S.A.; Lin, I.J.B.; Kim, J.-H.; Everett, G.W. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1304;
40. Hussain, M.S.; Schlemper, E.O.; Yelon, W.B. *Acta Crystallogr. B* **1981**, *37*, 347.
41. Roberts, G.W.; Cummings, S.C.; Cunningham, J.A. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2503.
42. Agrawal, M.; Tandon, J.P. *J. Indian Chem. Soc.* **1985**, *62*, 61.
43. Kasuga, K.; Nagahara, T.; Masuda, T.; Kiyota, S.; Yamamoto, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 1631
44. Singh, P.R.; Sahai, R. *Aust. J. Chem.* **1970**, *23*, 269.
45. Sasaki, T.; Kanematsu, K.; Kinoshita, G. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 680.
46. Reimers, J.R.; Hall, L.E.; Crossley, M.J.; Hush, N.S. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4385.
47. Martin, R.L.; Stewart, I.M. *Nature* **1966**, *210*, 522
48. Goldfuss, B.; Schleyer, P.V. *Organometallics* **1997**, *16*, 1543
49. Freeman, W.P.; Tilley, T.D.; Liable-Sands, L.M.; Rheingold, A.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10457
50. Freeman, W.P.; Tilley, T.D.; Arnold, F.P.; Rheingold, A.L.; Gantzel, P.K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1887.
51. Sunderlin, L.S.; Panu, D.; Puranik, D.B.; Ashe, A.J.; Squires, R.R. *Organometallics* **1994**, *13*, 4732.
52. Luo, S.; Ogilvy, A.E.; Rauchfuss, T.B.; Rheingold, A.L.; Wilson, S.R. *Organometallics* **1991**, *10*, 1002;
53. Low, P.J.; Udachin, K.A.; Enright, G.D.; Carty, A.J. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 103;
54. Bleeke, J.R.; Behm, R.; Xie, Y.-F.; Clayton, T.W., Jr.; Robinson, K.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4093
55. Thorn, D.L.; Hoffman, R. *Nouveau J. Chem.* **1971**, *3*, 39
56. Bleeke, J.R.; *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 271
57. Jutzi, P. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 232
58. Ashe, A.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3293.
59. Elliott, G. P.; Roper, W. P.; Waters, J. M. *J. Chem. Soc. Chem Commun.* **1982**, 811.
60. Kralik, M.S.; Rheingold, A.L.; Ernst, R.D. *Organometallics* **1987**, *6*, 2612;
61. Bleeke, J.R.; Xie, Y.-F.; Peng, W.-J.; Chiang, M.Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4118.
62. Iron, M. A.; Lucassen, A. C. B.; Cohen, H.; van der Boom, M.; Martin, J. M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11699–11710.
63. Li, X.-W.; Pennington, W. T.; Robinson, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7578.
64. Li, X.-W.; Xie, Y.; Schreiner, P. R.; Gripper, K. D.; Crittendon, R. C.; Campana, C. F.; Schaefer, H. F., III; Robinson, G. H. *Organometallics* **1996**, *15*, 3798.
65. Xie, Y.; Schreiner, P. R.; Schaefer, H. F., III; Li, X.-W.; Robinson, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10635.
66. Xie, Y.; Schreiner, P. R.; Schaefer, H. F., III; Li, X.-W.; Robinson, G. H. *Organometallics* **1998**, *17*, 114.
67. Robinson, G. H. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 773,
68. Bishop, D. M.; Chaillet, M.; Larrieu, K.; Pouchan, C. *Mol. Phys.* **1984**, *51*, 179.
69. Alexandrova, A. N.; Boldyrev, A.I. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 554.
70. Tsipis C. A. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2740–2762.
71. Boldyrev, A. I.; Wang, L. S. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3716–3757
72. Winstein, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6524.
73. Herges, R.; Papafilippopoulos, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4671–4673
74. Heilbronner, E. *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1923.
75. Breslow, R. *Chem. Eng. News* **1965**, 90
76. Osawa, E. *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1993**, *343*, 1.
77. Aihara, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3339.
78. Tsipis, A. C.; Tsipis, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**,
79. Chandrasekhar, J.; Jemmis, E. D.; Schleyer, P. v. R. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3707–3710.