

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 9

СЕНТЯБРЬ — 1969 г.

ТОМ XXXVIII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541+004

## НОВЫЙ ВКЛАД В РАЗВИТИЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*P. X. Фрейдлина, М. И. Кабачник и В. В. Коршак*

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1539
II. Металлоорганические соединения переходных металлов . . . . .	1541
1. Ценовые и ареновые соединения железа (ферроцен) . . . . .	1541
2. Карбонилы и металлоорганические производные карбонилов металлов . . . . .	1546
3. Гетерополиметаллические производные карбонилов металлов . . . . .	1549
4. Металлоорганические соединения титана, циркония и графия . . . . .	1554
III. Металлоорганические соединения непереходных металлов и вопросы сопряжения, двойственной реакционной способности и таутомерии . . . . .	1555
IV. Исследования в области органических соединений . . . . .	1557
1. Исследования в области $\beta$ -замещенных винилкетонов . . . . .	1558
2. Ониевые соединения . . . . .	1561

### I. ВВЕДЕНИЕ

Еще двадцать лет назад при составлении обзора о достижениях химии элементоорганических соединений необходимо было начинать с определения понятия «элементоорганическая химия», формулировать область, охватываемую этой наукой, характеризовать ее пограничное положение между химией органической и неорганической. В настоящее время уже в этом нет необходимости. Элементоорганическая химия утвердилась в науке как обширная и важная область химии, охватывающая бесчисленное множество типов соединений, располагающая многочисленными и хорошо разработанными синтетическими путями, специфическими реакциями и закономерностями реакционной способности, нашедшая разнообразные и важные практические применения — от элементоорганических лекарственных веществ, промышленный синтез которых представляет типичный пример тонкого органического синтеза, до элементоорганических полимерных материалов, регуляторов горения, средств химизации сельского хозяйства и многих других продуктов крупнотоннажного, так называемого основного органического синтеза.

Элементоорганическая химия заняла прочные позиции в разработке общих и теоретических вопросов химии, предоставив для теоретиков и экспериментаторов исключительно удобные объекты изучения. Не только в СССР, где был создан первый в мире Институт элементоорганичес-

ских соединений, но и в других странах появились институты и крупные лаборатории, специализировавшиеся на изучении элементоорганической химии, стал издаваться международный журнал по химии металлоорганических соединений, а тематика «Журнала общей химии» более чем наполовину оказалась посвященной элементоорганическим соединениям.

В этом становлении и бурном развитии элементоорганической химии как самостоятельной области науки выдающуюся роль сыграл А. Н. Несмеянов, в трудах которого и в работах его многочисленных учеников элементоорганическая и особенно металлоорганическая химия получили наибольшее развитие.

Десять лет назад на страницах этого журнала мы имели возможность дать краткий обзор научной деятельности Несмеянова<sup>1</sup>. Отсылая читателя к этому обзору, мы в данной статье сосредоточим свое внимание на результатах исследований последних лет.

Для А. Н. Несмеянова характерен необычайно широкий диапазон научных интересов. Ему и его школе принадлежат ведущие основополагающие исследования в ряде областей металлоорганической, элементоорганической и органической химии.

Несмотря на разнообразие предметов научных исследований А. Н. Несмеянова, в них имеется глубокая внутренняя связь в логике постановки вопросов и логике развития исследования. В качестве примера укажем на логическую и методическую связь, существующую между разработанным им диазометодом (1929 г.) и осуществленным в 1955 г. синтезом солей диарилхлорониев, существенно обогатившим одну из старейших областей органической химии — область хлорорганических соединений. Подобно тому как в свое время диазометод, первоначально предложенный для синтеза ртутьорганических соединений, был им затем развит в обширный цикл работ, приведших к созданию методов синтеза органических соединений ряда непереходных элементов, так и «ониевый» синтез был распространен на получение солей ароматических и гетероциклических диарилхлорониевых, диарилбромониевых, триарилоксониевых, сульфоксониевых и сполна ароматических аммониевых соединений.

Глубокая внутренняя связь существует между такими, казалось бы, отдаленными линиями исследований А. Н. Несмеянова, как исследования  $\beta$ - (и  $\alpha$ -) замещенных металлоорганических соединений (квазикомплексных соединений),  $\beta$ -хлорвинилкетонов, тautомерии и двойственной реакционной способности органических и металлоорганических соединений.

Используя крылатое определение ученых как романтиков и классиков, можно сказать, что А. Н. Несмеянов — романтик по широте интересов, по своей жажде открытия нового и классик — по верности раз родившимся интересам, глубине и обширности разработки вопросов.

В последние 10—15 лет А. Н. Несмеянов развил совместно с учениками исследования в ряде совершенно новых областей. Сюда относятся, например, обширное чрезвычайно интенсивное исследование металлоорганических соединений переходных металлов, открытие и исследование явления металлотропии, уже упоминавшиеся исследования ониевых и  $\beta$ -хлорвинильных соединений; он обосновал и возглавил исследования в области синтетической пищи. Последнему вопросу в этом номере журнала посвящается отдельная статья В. М. Беликова, Р. В. Головни, С. В. Рогожина, Г. Л. Слонимского и В. Б. Толстогузова.

Ниже кратко рассмотрены некоторые новые исследования А. Н. Несмеянова в области химии металлоорганических соединений переходных металлов, непереходных металлов и в области общих вопросов органической химии.

## II. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Последние два десятилетия характеризуются бурным развитием исследований в области органических соединений переходных металлов.

Еще недавно — два десятка лет назад — считалось, что переходные металлы не образуют металлоорганических соединений. Известные тогда немногочисленные вещества этого рода, вроде тетраметилплатины, считались нетипичными, исключениями из правила. Вместе с тем для переходных металлов было весьма типично образование многочисленных комплексных соединений вернеровского типа, широко изучавшихся химией неорганических комплексных соединений и карбонилов металлов, которые образовывали весьма своеобразный, изолированный «остров» химических соединений, ограниченный от «континентов» неорганических и органических веществ. За последнее время произошли коренные изменения в этой области. Оказалось, что переходные металлы способны к образованию исключительно многочисленных металлоорганических соединений сэндвичевого типа, а также  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексов, иногда весьма устойчивых, как, например, ферроцен, на основе которых оказалось возможным построить новые древа органических производных — не только металлоуглеводородов, но и галоидопроизводных, спиртов, альдегидов, кетонов, нитро- и аминопроизводных, карбоновых и элементоорганических кислот и многих других; оказалось также, что между неорганическими комплексными соединениями и новыми органическими производными переходных металлов лежит обширная область смешанных структур, включающих сэндвичи,  $\pi$ -комpleксы и карбонилы. Остров карбонилов оказался частью обширного нового материка.

Химия органических соединений переходных металлов оказалась исключительно богатой новыми типами химической связи, новыми закономерностями и новыми реакциями. Советская школа металлооргаников во главе с А. Н. Несмеяновым внесла исключительно важный вклад в развитие этой области.

### 1. Ценовые и ареновые соединения железа (ферроцен)

Сначала главной нитью этих работ явилось развитие химии ферроцена<sup>2</sup>. К настоящему времени А. Н. Несмеянов и его ученики развили широкие исследования в области органических соединений большой группы переходных металлов: Fe, Co, Mp, Re, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf и некоторых других элементов.

В исследовании ферроцена и его производных Несмеянов с сотр. решали большой комплекс общих вопросов этой области химии. Сюда относятся, например, следующие вопросы: выяснение реакционной способности ферроценовых соединений как небензойных ароматических систем; установление специфических различий в реакционной способности ферроценовых и ароматических бензойных соединений; правила ориентации в реакциях замещения в ферроцене и его производных; влияние полярных эффектов в реакциях ферроценовых соединений; полярная характеристика ферроцильной группы как заместителя; влияние ферроцинила на стабильность соседнего катионного, радикального и анионного центров; электронные эффекты в ферроценовом ряду; разработка методов доказательства строения производных ферроцена; переход от ферроцена к соединениям других типов. Перечень вопросов может быть легко увеличен.

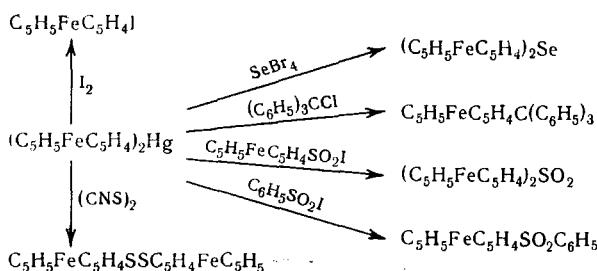
В решении этих задач А. Н. Несмеянов широко использовал всю имеющуюся палитру химических, физических и физико-химических ме-

тодов исследования. Естественно, в этой статье может быть дан лишь краткий обзор некоторых полученных результатов.

Для решения поставленных задач прежде всего требовалась разработка путей синтеза и исследование химических превращений разнообразных производных ферроцена. К началу этого цикла исследований была известна единственная реакция замещения в циклопентадиенильном ядре ферроцена — реакция с галоидангидридами и ангидридами кислот с образованием кетонов<sup>3</sup>. Поскольку в ферроценовом ряду затруднены классические реакции электрофильного замещения: галоидирование, нитрование, сульфирование и т. п. (из-за легкого окисления ферроцена), Фишер и Йира<sup>4</sup> высказались против аналогии ферроцена с ароматическими соединениями.

В первой же работе этой серии Несмеянов с сотр.<sup>5</sup> (совместно с Э. Г. Переваловой, Р. В. Головней, О. А. Несмеятовой) показал неправильность такой точки зрения, осуществив меркурирование ферроцена ацетатом ртути и металлизацию бутиллитием. В дальнейшем ртутные и литиевые производные ферроцена были широко использованы для получения других ферроценовых соединений (см. схему 1). В частности,

Схема 1



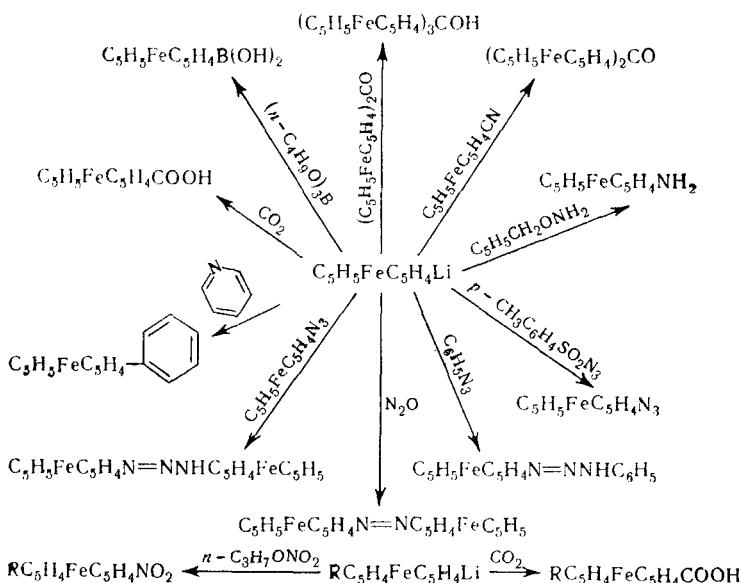
исходя из ртутных производных ферроцена, удалось впервые получить галоидопроизводные ферроцена<sup>6</sup>, а из ферроциниллития — ферроциниламин<sup>7</sup> (см. схему 2).

Превращения литиевых соединений ведут к карбоновым и борным кислотам, кетонам, спиртам, аминам, азидам, нитро-, азо- и диазоамино-производным ферроценового ряда (схема 2).

Прямое алкилирование ферроцена<sup>8,9</sup> галоидными алкилами и олефинами в присутствии  $\text{AlCl}_3$  осуществили Несмеянов и Кочеткова в 1956—1958 гг. Введение первой алкильной группы в молекулу ферроцена способствует дальнейшему алкилированию. В дальнейшем Несмеянов, Кочеткова и Витт методом ГЖХ показали, что при этом образуются все возможные изомеры ди- и три-алкил-замещенных ферроцена<sup>10—12</sup>. Использование смеси безводного хлористого алюминия и алюмогидрида лития настолько увеличивает выход, что алкилирование становится препаративным способом получения некоторых гомологов ферроцена.

Изучение спектров поглощения моно- и гетероаннулярных диалкильных замещенных ферроцена и сравнение их со спектрами поглощения соответствующих ацильных производных позволило сделать отнесение полос поглощения самого ферроцена<sup>10—12</sup>. Совпадение теоретически ожидаемого (на основании расчета методом МО в приближении Хюкеля) изменения спектров при переходе от ферроцена к замещенным ферроценам с экспериментально найденными данными подтвердило правильность этого отнесения<sup>13</sup>.

Схема 2



где  $R = CH_3, C_2H_5, n - C_3H_7$ ,

Исследование ЯМР спектров гомологов ферроцена, содержащих первичные, вторичные и третичные алкильные группы, позволило предположить наличие гиперконъюгации алкильного заместителя с циклопентадиенильным кольцом системы ферроцена<sup>14</sup>.

В дальнейшем Несмелянов с учениками открыли много новых реакций электрофильного замещения — ацилирование<sup>15, 16</sup>, сульфирование<sup>17</sup>, фосфорилирование<sup>18</sup>. В совместных работах Несмелянова с Курсановым, Сеткиной и сотр. изучено дейтерирование ферроцена и замещенных ферроцена<sup>19–23</sup>. Исследованы реакции нуклеофильного замещения галоида в ферроценилгалогенидах<sup>24–26</sup>, радикальное замещение — арилирование ароматическими диазосоединениями<sup>5, 7, 27</sup> и многие другие реакции<sup>2, 28</sup>, например конденсацию ферроцена с альдегидами<sup>29</sup>.

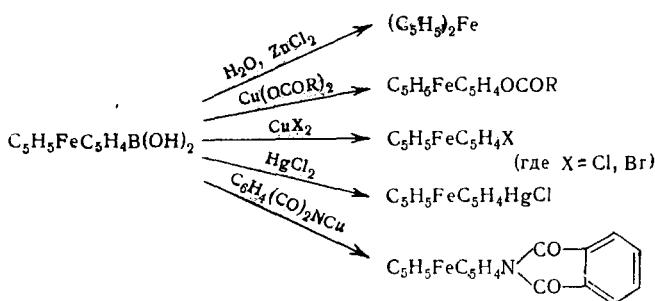
Исследованию своеобразных реакций орто-карбоксибензоилферроцена посвящены работы<sup>30–33</sup>. Путем кольчатацепной тautомеризации в своей циклической форме орто-карбоксибензоилферроцен дает ряд реакций  $\alpha$ -ферроценилкарбоневого иона, например чрезвычайно легко протекающие реакции нуклеофильного замещения, инициируемые кислотами. Рядом превращений «открытой» нециклической формы  $\alpha$ -карбоксибензоилферроцена был получен ферроценовый аналог антрахинона — «ферроноантрахинон».

Несмелянов, Вильчевская, Кочеткова и сотр. осуществили фосфорилирование ферроцена треххлористым фосфором, при этом получили три-ферроценилфосфиноксид. Эта реакция имеет достаточно большое значение для алкильных, аралкильных и арильных производных ферроцена. Своебразие поведения этих соединений по отношению к действию нуклеофильных и электрофильных реагентов отличает их от поведения соответствующих фосфорорганических соединений ароматического и алифатического ряда<sup>34, 35</sup>.

Весьма плодотворным в синтетическом направлении оказалось развитое Несмеляновым, Сазоновой и Дроздом, исследование ферроценил-

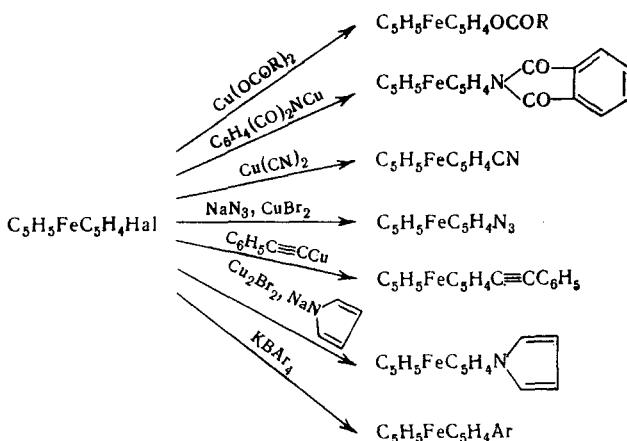
борных кислот<sup>36–40</sup>. В частности, замещением  $B(OH)_2$  группы в ферrocенилборных кислотах были впервые получены моно- и 1,1'-дихлорферrocен, этим же путем были получены окси- и амино-ферrocены (см. схему 3).

Схема 3



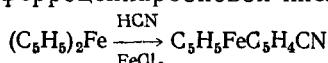
Синтез хлорзамещенных ферrocена открыл возможности получения разнообразных соединений путем нуклеофильного замещения хлора на другие группы. Было показано<sup>24, 25, 41, 42</sup>, что галоид легко обменивается в галоидферrocенах в присутствии солей меди; таким образом были получены амино- и оксипроизводные ферrocена, а также азиды, нитрилы и другие производные ферrocена (схема 4).

Схема 4



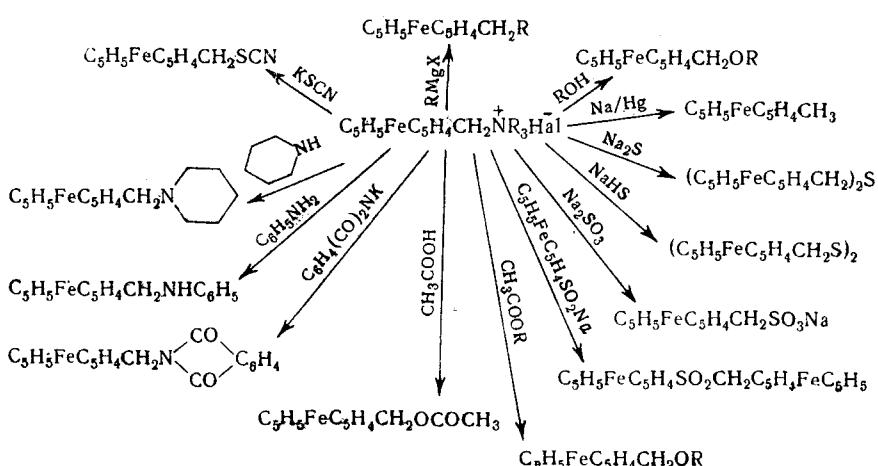
Не пытаясь исчерпать все разработанные Несмияновым и его учениками пути синтеза соединений ферrocенового ряда, укажем еще на цикл работ по синтезам на основе N,N,N-триалкиламмониевых производных ферrocена (схема 5) (совместно с Переваловой, Шиловцевой, Устинюком и др.)<sup>43–48</sup>.

В работах<sup>49–51</sup> открыта специфическая реакция «рикошетного» замещения (цианирование), идущая с участием железа. Соли феррициния (или ферrocен в присутствии  $AlCl_3$ ) цианируются синильной кислотой с образованием нитрила ферrocенкарбоновой кислоты:



Этот процесс не является реакцией нуклеофильного бимолекулярного замещения, так как оно не подчиняется правилам ориентации при ну-

Схема 5



клеофильном замещении. Так, электроноакцепторные заместители (*p*-нитрофенил, хлор, бром, циан,  $C_6H_5SO_2^-$ , ацетил- и нитрогруппа) затрудняют цианирование и благоприятствуют образованию гетероаннулярных изомеров<sup>50</sup>. По-видимому, циан-анион атакует сначала атом железа феррициний-катиона с освобождением протона из молекулы синильной кислоты (рН среды уменьшается). Затем циангруппа перемещается в пятичленное кольцо с одновременным восстановлением железа.

Перечисленными реакциями и рядом других были получены представители основных типов соединений ферроценового ряда, в большинстве случаев установлен механизм их образования (электрофильное, нуклеофильное, радикальное замещение), изучены их химические свойства.

Было показано, что реакции многих функциональных производных ферроцена аналогичны превращениям соответствующих ароматических соединений. Обнаружен ряд принципиальных отличий в химической реакционноспособности ферроценовых соединений по сравнению с их ароматическими аналогами. Так, было найдено, что ферроценовые соединения не способны к типичным перегруппировкам ароматических соединений. Азоферроцен, например, не способен к бензидинной перегруппировке<sup>52</sup>, аллиловый эфир ферроценола не способен к перегруппировке в аллилферроценол<sup>53</sup>. Это объясняется неспособностью ферроценового ядра передавать *T*-эффекты, требующие хиноидных переходных состояний.

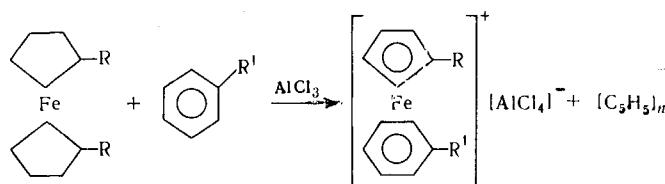
Цикл работ Несмеянова с Губиным и Переваловой посвящен изучению электронных эффектов в ферроценовом ряду<sup>54–57</sup>. Были определены формальные окислительные потенциалы большой серии производных ферроцена<sup>54, 55</sup>, константы диссоциации кислот и фенолов и константы основности аминов ферроценового ряда<sup>56</sup>, а также изучены ИК и УФ спектры ряда замещенных ферроцена. Применение корреляционных уравнений к анализу полученных данных позволило выяснить различие во взаимодействии заместителей с фенильным и ферроценильным ядрами и охарактеризовать ферроценил как заместитель<sup>57</sup>.

Было выяснено, что ферроценил в качестве заместителя как в ферроценовом ядре, так и в бензольном кольце проявляет электронодонорные свойства, при этом влияние ферроценила как заместителя определяется сочетанием сильного положительного индуктивного эффекта и довольно слабого положительного эффекта сопряжения.

В соответствии с вышеприведенной характеристикой ферроценила как заместителя находятся результаты изучения влияния ферроценила на

стабильность соседнего катионного центра. Было показано, что ферроценил стабилизирует соседний карбониевый центр; карбониевые соли, содержащие в  $\alpha$ -положении ферроциенильные остатки, весьма устойчивы<sup>58, 59</sup>. Триферроциенилметильный кation также оказался стабильным при комнатной температуре<sup>60</sup>.

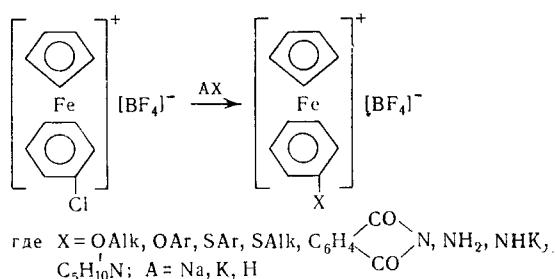
Замечательная реакция обмена лиганда в ферроцене открыта Несмейновым и Волькеном<sup>61, 62</sup>. При взаимодействии ферроцена с бензолом и его производными в присутствии  $AlCl_3$  происходит обмен одного пятичленного кольца на ареновое с образованием аренцикlopентадиенильных производных железа



где  $R = H, Alk, Ar, Hal, CN, CH_3CO$ ;  $R' = H, Alk, Ar, Hal, OAlk, OAr, CH_3, CH_3CONH$ .

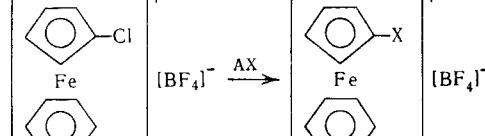
Исследовано влияние на эту реакцию замещающих групп как в ферроцене, так и в арене.

Изучена реакционная способность ставших таким способом доступными аренцикlopентадиенильных соединений железа. В частности, исследованы реакции замены галоида в пятичленном и шестичленном циклах на группы:



где  $X = OAlk, OAr, SAR, SAlk, C_6H_4\begin{matrix} CO \\ | \\ CO \end{matrix}-N, NH_2, NHK,$

$C_5H_{10}N$ ;  $A = Na, K, H$



где  $X = OAlk, C_6H_5S, C_6H_4\begin{matrix} CO \\ | \\ CO \end{matrix}-N, NH_2, NHC_6H_{11}, C_5H_{10}N$

$A = Na, K, H$

## 2. Карбонилы и металлоорганические производные карбонилов металлов

В обширном цикле работ Несмейнова с Анисимовым, Колобовой, Макаровым, Пасынским, Иогансоном разработаны методы синтеза, изучены химические превращения, физико-химические свойства, сравнительная реакционноспособность, природа связи, взаимное влияние групп и многие другие вопросы химии металлоорганических соединений Mn, Re, Nb, Ta, V и некоторых других переходных металлов<sup>63, 64</sup>.

Исследованы смешанные соединения, в которых металл связан с циклопентадиенильными и карбонильными группами, ароматические производные карбонилов марганца и рения с  $\sigma$ -связью металл — углерод, полиметаллические производные карбонилов молибдена и вольфрама, содержащих непосредственную связь металл — металл с элементами четвертой Б группы.

Разработан метод синтеза циклопентадиенильных производных карбонилов металлов VII группы<sup>63, 64</sup>:

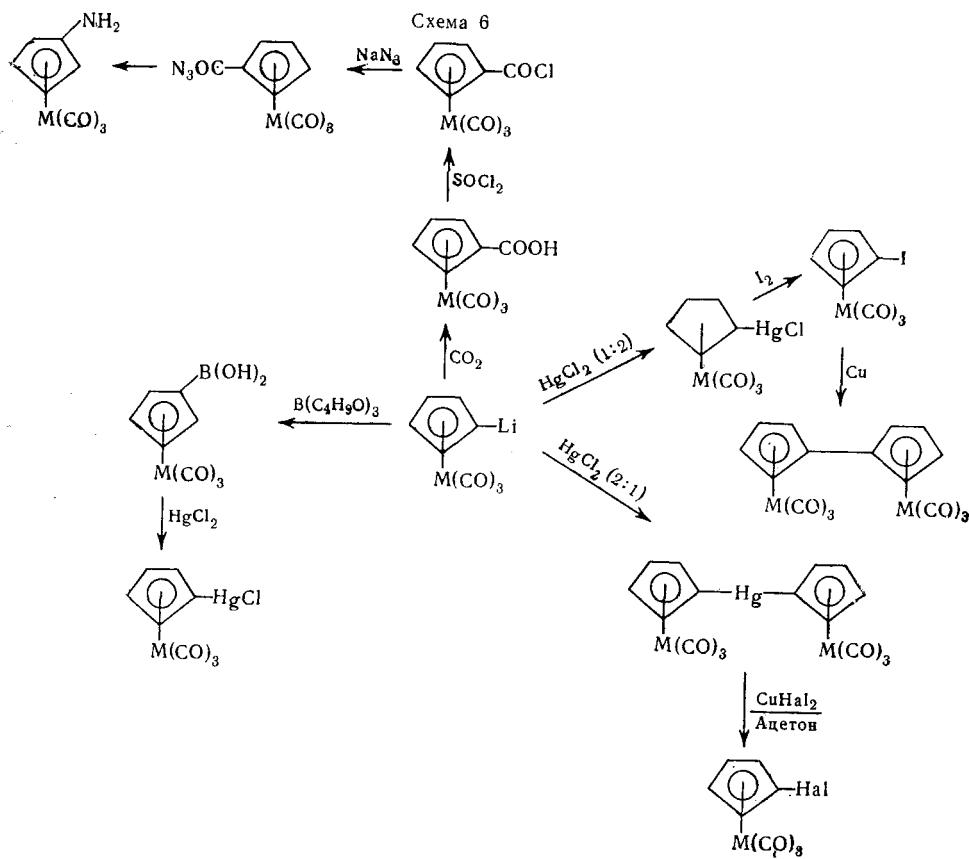


где  $M = \text{Mn, Re}$ .

Было осуществлено ацилирование<sup>65</sup>, меркурирование<sup>65</sup>, хлорметилирование<sup>65</sup>, фосфорилирование<sup>65</sup>, дейтерирование циклопентадиенилмарганецтрикарбонила (ЦТМ) и отчасти его гомологов<sup>66–68</sup>, дейтерированием<sup>66–68</sup>, сульфирование<sup>69</sup>, меркурирование<sup>69</sup> циклопентадиенилрений-трикарбонила (ЦТР). Показано, что циклопентадиенильные производные металлов VII группы, подобно ферроцену, обладают ароматическими свойствами, при этом ЦТР менее активен в реакциях электрофильного замещения, но более активен в реакциях протофильтного замещения, чем ЦТМ.

Открыта реакция металлирования кольца циклопентадиенилмарганец- и ренийтикарбонилов<sup>70, 71</sup>.

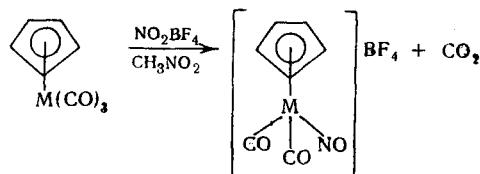
Изучены превращения литиевых, ртутных и хлорпроизводных ЦТМ и ЦТР<sup>70, 71</sup>. Разработаны методы синтеза разнообразных соединений, содержащих в циклопентадиеновом кольце такие группировки, как COOH, NH<sub>2</sub>, B(OH)<sub>2</sub>, HgCl, Cl, Br, RCO и многие другие. Эти реакции представлены на схеме 6.



(где  $\text{Hal} = \text{Cl, Br, I}$ )

Изучено хлорметилирование ЦТМ и химические превращения хлорметильных производных<sup>65</sup>.

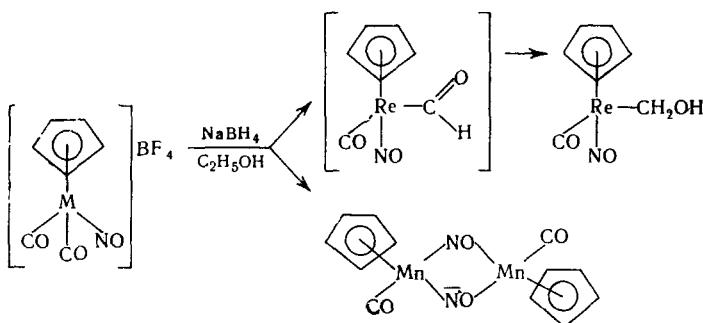
Очень своеобразно ЦТМ и ЦТР взаимодействуют с нитронийтетрафторборатом  $\text{NO}_2\text{BF}_4$ . Вместо ожидаемой реакции нитрования кольца проходит реакция одновременного окисления-восстановления и лигандного обмена с образованием нитрозильных комплексов:



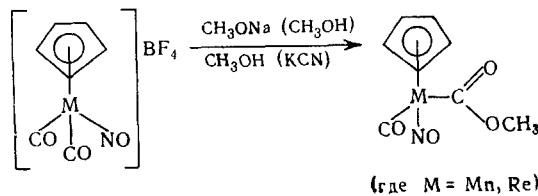
(где  $M = \text{Mn}, \text{Re}$ )

Установлен ряд отличий в химическом поведении цикlopентадиенилкарбонилов марганца и рения.

При восстановлении борфторидных комплексов  $\text{NaBH}_4$  в этиловом спирте марганцевое производное дает димерный продукт, а рениевый аналог — спирт:

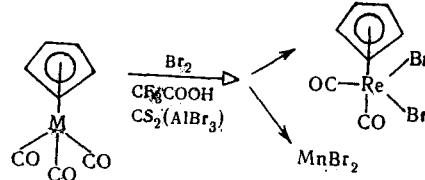


Действие алкоголята натрия в метаноле или метанола в присутствии  $\text{KCN}$  на борфторидные комплексы приводят к сложным эфирам (реакция по карбонильной группе):



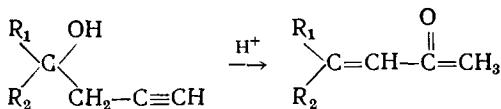
(где  $M = \text{Mn}, \text{Re}$ )

Показано различное направление реакции бромирования в условиях электрофильного замещения для  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$  и  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ :



Исследовано химическое поведение кетонов ЦТМ. Осуществлено восстановление кетонов<sup>72</sup>, гидратация карбонилов, взаимодействие кетонов

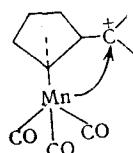
с реактивами Гриньара и Иоцича, изучена перегруппировка третичных  $\alpha$ -ацетиленовых спиртов<sup>73, 74</sup>. Открыта перегруппировка  $\beta$ -ацетиленовых спиртов<sup>75</sup>:



где  $\text{R}_1 = \text{ЦТМ}, -\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$ ;  $\text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$ .

Установлено, что кетоны ЦТМ при действии брома дают  $\alpha$ -бромкетоны<sup>76</sup>. Изучена подвижность галоида в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе в реакциях нуклеофильного замещения и конденсации.

Найдено, что остаток ЦТМ более эффективен в стабилизации соседнего карбониевого центра, чем фенил. В то же время в реакциях с участием соседнего  $\alpha$ -анионного центра остаток ЦТМ также превосходит фенил. Остаток ЦТМ, таким образом, обладает более сильным отрицательным и положительным мезомерными эффектами, чем фенил. Более сильный положительный мезомерный эффект ( $+M$ ) остатка ЦТМ, очевидно, связан с участием электронного окружения марганца в стабилизации  $\alpha$ -карбониевого центра



На основании исследования циклопентадиентрикарбонилов марганца и рения и их производных физическими методами (ИК, ЯМР, ЯКР и др.) сформулированы отличия в тонком строении соединений марганца и рения (сравнительная электронная плотность циклопентадиенильных колец, кратность связи металл — карбонил и др.).

Исследованы реакции циклопентадиенилкарбонильных комплексов ванадия, ниobia, tantalа<sup>77</sup> с  $p$ - и  $\pi$ -донорными лигандами получены новые типы комплексов этих металлов, содержащих циклопентадиенильные, карбонильные и замещенные ацетиленовые группировки. Например, выделены продукты последовательного внедрения одной, двух и трех молекул толана к одному атому ниobia с конечным образованием гексафенилбензола. Этот процесс может быть рассмотрен как модель тримеризации ацетиленовых углеводородов на комплексах переходных металлов.

Разработаны методы синтеза производных карбонилов марганца и рения, содержащих  $\sigma$ -связи металл — углерод<sup>78</sup>, типов  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COM}(\text{CO})_5$  и  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{M}(\text{CO})_5$ , где X — заместитель в ароматическом кольце. Различными физическими методами исследован характер передачи электронного влияния заместителей X в этих соединениях через атом металла на карбонильные группы<sup>79</sup>.

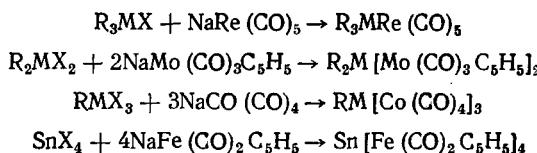
### 3. Гетерополиметаллические производные карбонилов металлов

Как известно, в отличие от  $\pi$ -комплексов переходных металлов,  $\sigma$ -органические производные переходных металлов, не содержащие других стабилизирующих лигандов, неустойчивы. Введение в координационную сферу атома металла лигандов, способных к оттягиванию электронной плотности с металла на вакантные  $\pi$ -орбитали ( $\text{CO}$ ,  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$  и др.), приводит к значительной стабилизации  $\sigma$ -связи металл — углерод. Получение ряда стабильных  $\sigma$ -органических производных карбонилов металлов

позволило предположить возможность синтеза стабильных соединений с σ-связями между атомами переходных металлов и элементами IV Б группы, отличными от углерода.

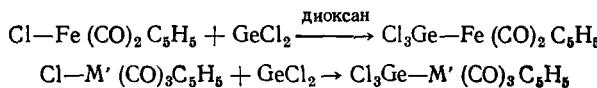
Проведенные Несмейновым и его учениками исследования показали, что соединения с ковалентными связями между атомами переходных металлов и элементов IV Б группы можно получить с помощью нескольких методов.

1. Обменное взаимодействие солей карбонилов металлов с органогалогенидами кремния, германия, олова или свинца<sup>80-93</sup>, например:

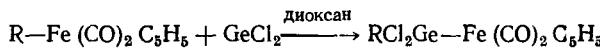


где M=Si, Ge, Sn, Pb; R=Alk, Ar; X=Cl, Br.

2. Реакции «внедрения» дихлорида германия по связям металл — галоид<sup>84</sup>:



где M'=Mo, W, или по связи металл — углерод:

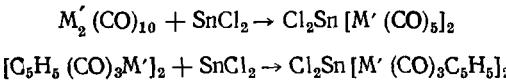


где R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>.

Показана также возможность внедрения GeCl<sub>2</sub> по связям металл — металл в мягких условиях:

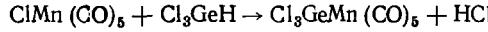


Внедрение дигалогенидов олова в биядерные карбонилы, в которых два фрагмента связаны непосредственной связью M—M, например [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>3</sub>M']<sub>2</sub> (M'=Mo, W) или M'<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> (M'=Mn, Re), проходит при высоких температурах или при УФ облучении:

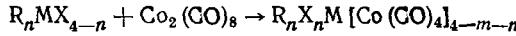


В случае производных молибдена и вольфрама наряду с вышеприведенными продуктами внедрения выделены производные с одной металлокарбонильной группой типа Cl<sub>3</sub>SnM'(CO)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

3. Трихлоргермильные производные карбонилов молибдена, вольфрама, железа и марганца были получены при взаимодействии трихлоргермана с соответствующими карбонилгалогенидами<sup>85, 86</sup>:



4. Соединения со связями кобальт — элемент IV Б группы были получены также непосредственно из дикобальтооктакарбонила и органогалогенидов германия, олова или свинца<sup>87</sup>:



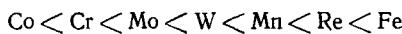
где R=алкил, арил; n=1÷3 m=2÷0, M=Ge, Sn, Pb. Число связанных с атомом непереходного элемента кобальтооктакарбонильных фрагментов

определяется соотношением исходных компонентов реакции, но не превышает трех.

Перечисленными выше методами было получено много новых соединений, молекулы которых включают, кроме атомов элементов IV Б группы, от одного до шести одинаковых или различных атомов переходных металлов.

Производные элементов IV Б группы и карбонилов металлов, содержащие  $\sigma$ -связь металл — металл, — в большинстве своем кристаллические вещества, растворимые в обычных органических растворителях и нерастворимые в воде. Значительная часть этих соединений окрашена в цвета от светло-желтого до красного.

Соединения со связями металл — металл в твердом состоянии устойчивы (за исключением некоторых производных кобальта) к действию кислорода и влаги воздуха. В зависимости от природы переходного металла термическая и оксидативная стабильность комплексов повышается в ряду:



Наибольшую стабильность имеют соединения, содержащие связь олово — переходный металл. Меньшую стабильность проявляют производные, содержащие атомы германия и особенно свинца. Из соединений со связями переходный металл — кремний наиболее стабильны производные карбонилов металлов VII группы ( $\text{Mn}$ ,  $\text{Re}$ ). Они выдерживают длительное нагревание (35 час.,  $160\text{--}170^\circ$ ) без заметного разложения. С увеличением числа металкарбонильных групп, связанных с непереходными металлами, термическая и оксидативная устойчивость уменьшаются. Наименее стабильны производные с тремя и четырьмя атомами металлов типов  $\text{R}_2\text{M}'[\text{M}'(\text{CO})_m\text{L}]_2$  и  $\text{RM}'[\text{M}'(\text{CO})_m\text{L}]_3$ . Тетраметаллические производные получены в основном для олова и кремния.

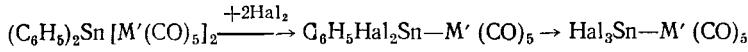
Химические свойства соединений со связями металл — металл, содержащие два или более металл-связанных фрагмента, в значительной степени зависят от природы стабилизирующих лигандов, электроотрицательности заместителей, связанных с непереходными металлами, и ряда других факторов.

Для соединений рассматриваемого типа, имеющих связи  $\text{R}-\text{M}-\text{M}'-\text{CO}$ , где  $\text{R}=\text{Alk}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Hal}$ , возможны три направления реакций: по связям металл — металл; металл — углерод; металл — карбонильная группа.

Исследовано действие галоидов, галоидоводородов, галоидоводородных кислот, а также ряда других реагентов.

Реакции биметаллпроизводных проявляются специфично и зависят от условий реакций, характера переходного металла и связанных с ним лигандов.

Действие хлора или брома на Sn-производные карбонилов марганца и рения при температурах от 0 до  $70^\circ$  сопровождается разрывом связей углерод — олово с сохранением связей металл — металл. При этом замещение фенильных групп может быть последовательным:



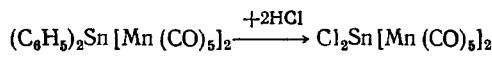
где  $\text{M}'=\text{Mn}$ ,  $\text{Re}$ ;  $\text{Hal}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ .

В кобальтсодержащих комплексах под действием галоидов при любых условиях всегда разрывается связь металл — металл.

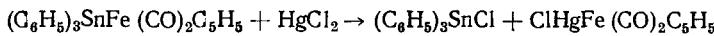
Гермиллизированные карбонилы металлов VII группы с галоидоводородами не реагируют, тогда как станильные производные взаимодействуют с ними с разрывом связей  $\text{C}-\text{Sn}$  и сохранением связей металл —

металл. В зависимости от условий реакции замещение фенильных групп может быть частичным или полным. Приведенные реакции биметалл-производных аналогичны реакциям классических оловоорганических соединений.

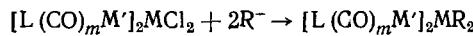
В случае триметаллических комплексов реакции с галогеноводородами также идут с замещением фенильных групп и сохранением связей металл — металл, например:



Наличие электроотрицательных заместителей при непереходном металле значительно стабилизирует связь металл — металл. Так, взаимодействие  $(C_6H_5)_3SnFe(CO)_2C_5H_5$  с хлоридом ртути сопровождается разрывом связи Sn—Fe, тогда как соответствующее хлорпроизводное с сулемой не реагирует:



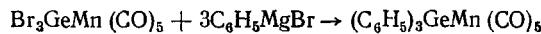
Галоидсодержащие гермил- и станиллпроизводные карбонилов металлов, так же как и обычные металлоорганические галогениды элементов IV группы, при взаимодействии с нуклеофильными агентами обменивают галоиды на соответствующие анионы с образованием производных с различными функциональными заместителями при атоме непереходного металла и сохранением связей металл — металл<sup>88–90</sup>



где R=NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>S, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, NCS и др.

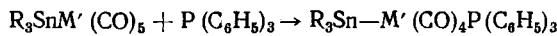
Проведение этих реакций позволило выяснить отношение связей металл — металл в этих комплексах к различным нуклеофильным реагентам, реакционным средам и получить ряд производных с донорными или акцепторными заместителями у атома непереходного металла. Наиболее стабильными в этих условиях оказались станиллпроизводные карбонилов металлов VII и VIII групп. Производные металлов VI группы легко разрушаются в условиях щелочных сред. Напротив, для производных карбонила железа наблюдается исключительная стабильность как к кислотным, так и к щелочным реагентам. Производные карбонилов марганца и рения занимают промежуточное положение, причем соединения марганца менее стабильны, чем аналогичные соединения рения. Наиболее чувствительными к условиям в реакциях обмена являются производные карбонила кобальта.

Реакции с реагентами Гриньяра в случае гермил- и станильных производных марганца, рения, железа проходят по обычным для этих реакций схемам:



где R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; M=Ge, Sn.

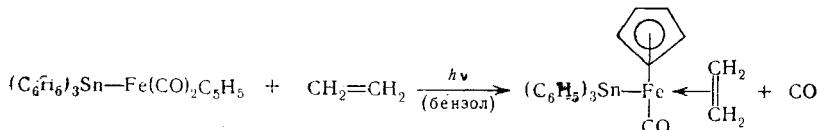
Металлкарбонильные фрагменты в би- и полиядерных производных карбонилов металлов проявляют все свойства, характерные для обычных карбонилов металлов: они способны к обмену карбонильных групп на другие лиганды, например на трифенилфосфин, -арсин и -стибин. В процессах замещения не наблюдается разрыв связей металл — металл:



Исследование этих реакций показало, что легкость обмена в значительной степени обусловлена электроотрицательностью заместителей при атоме непереходного металла.

Наличие электроноакцепторных заместителей облегчает обмен; электронодонорные заместители, напротив, затрудняют его.

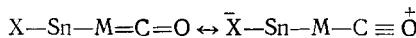
Весьма интересно взаимодействие биметаллприводных с π-донорными лигандами в условиях фотохимических реакций. Так, УФ облучение  $(C_6H_5)_3Sn—Fe(CO)_2C_5H_5$  в присутствии этилена при атмосферном давлении приводит к отщеплению одной карбонильной группы и образованию π-этиленового комплекса:



При изучении кристаллической структуры соединений<sup>91</sup> со связями Sn—Fe, Sn—Mn, Sn—Co рентгенографическим методом было показано, что длины связей металл — металл всегда короче суммы односвязанных ковалентных радиусов металлов и очень чувствительны к природе заместителей при атоме элемента IV Б группы. Так, в соединениях типа  $X_2Sn[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$  при увеличении электроотрицательности X происходит заметное укорочение связей Sn—Fe, а также увеличение углов Fe—Sn—Fe (см. таблицу).

Соединение	Длины связей, Å			Углы, ° Fe—Sn—Fe	$\nu_{CO}$ , см <sup>-1</sup>	$\sigma_{C_6H_5}$ , м. д. п.
	Sn—Fe	Fe—CO	C—O			
$(CH_3)_2Sn[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$	2,60	1,72	1,20	124	1981	4,91
$(ONO)_2Sn[CO]_2C_5H_5]_2$	2,56	1,72	1,19	126	2027	4,93
$Cl_2Sn[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$	2,49	1,76	1,08	128,6	2022	5,19

Параллельно в этом же ряду соединений наблюдается повышение частоты  $\nu_{CO}$ , свидетельствующее об увеличении кратности C—O:



Все эти изменения были объяснены на основании гипотезы о существовании  $d_\pi-d_\pi$ -взаимодействия между заполненными  $d$ -орбиталью переходного металла и вакантными  $d$ -орбиталью атома олова, приводящего к повышению порядка связи Sn—Fe. Дальнейшие подтверждения существования  $d_\pi-d_\pi$ -взаимодействия были получены на основании анализа ИК спектров<sup>79</sup>. Наиболее удобными объектами для этих исследований являются спектры производных карбонила марганца типа  $X_3MMn(CO)_5$ . Эти соединения имеют приблизительно октаэдрическую структуру; в одной из вершин октаэдра находится заместитель, отличный от CO. Наличие двух типов CO-групп в этих молекулах (экваториальных и аксиальной) позволяет разграничивать электронные эффекты заместителей  $X_3M$ , передающиеся через атом металла на карбонильные группы.

При анализе ИК спектров выяснилось, что частота полосы колебаний экваториальных CO-групп находится в линейной зависимости от индуктивного параметра  $\sigma^*$  Тафта для групп  $X_3M$ , в то время как на частоту колебаний аксиальной группы влияют как индуктивный, так и мезомерный эффекты заместителя.

Для всех соединений со связью между атомом марганца и непереходным элементом IVB группы обнаружен значительный вклад  $d_{\pi}-d_{\pi}$ -взаимодействия в связь металл — металл.

В ИК спектрах  $\pi$ -цикlopентадиенильных производных карбонилов молибдена, вольфрама<sup>92</sup> и железа<sup>93</sup>, содержащих связи M—Ge или M—Sn типов  $[C_5H_5(CO)_3M']_2MX_2$  или  $[C_5H_5(CO)_2Fe]_2MX_2$ , величины частот  $\nu_{CO}$  удовлетворительно коррелируются с величинами  $\sigma^*$  для заместителей X, что свидетельствует о преимущественно индуктивном характере передачи электронных влияний заместителей при непереходном металле на карбонильные группы, расположенные под углом к связи металл — металл.

При изучении ИК спектров соединений типа  $X_2M[Fe(CO)_2C_5H_5]_2$ , где M=Ge или Sn, было сделано предположение о существовании в растворах этих соединений поворотных изомеров, возникающих в результате вращения вокруг связей Ge—Fe или Sn—Fe<sup>94</sup>. Аналогичные изомеры возможны и для молекул с одной связью металл — металл, в которых с атомом непереходного металла связано несколько различных заместителей. Для соединения  $CH_3Cl_2GeFe(CO)_2C_5H_5$  это предположение было подтверждено при определении соотношения интенсивностей полос  $\nu_{CO}$  в ИК спектрах, измеренных в различных растворителях и при различных температурах.

#### 4. Металлоорганические соединения титана, циркония и гафния

Несмейнов совместно с Ногиной и сотр. развил исследования цикlopентадиенильных производных титана, обладающих рядом существенных отличий от ферроцена и его производных. Ими установлено, что цикlopентадиенильные соединения титана легко разлагаются под действием нуклеофильных реагентов<sup>95–97</sup>. В ряде случаев (например,  $C_5H_5Ti(OC_2H_5)_3$  и  $(C_5H_5)_2Ti(OCOCH_3)_2$ ) связь Ti— $C_5H_5$  разрывается уже при действии этилового спирта при 20°. Кроме того, на примере моно- и бис-цикlopентадиенильных производных четырехвалентного титана было показано, что в этих веществах, в отличие от ферроцена, не происходят реакции замещения (ацилирование, алкилирование, меркурирование, цианирование, а также, по-видимому, и реакции радикального замещения). В связи с этим наибольшее внимание в химии цикlopентадиенильных производных титана Несмейнов обратил на реакции обмена лигандов титана и изменения при этом свойств связи Ti— $C_5H_5$ . Был разработан ряд удобных и доступных методов получения различных типов моно- и бис-цикlopентадиенильных производных титана<sup>98–101</sup>. В качестве примеров могут быть упомянуты методы синтеза триаллоксидов, триагогенидов, а также цикlopентадиенильных производных титана, являющихся в то же время и его внутрикомплексными соединениями; соединений, содержащих у атома титана одновременно различные группировки атомов (аллокси-, арилокси-, ацилокси-, атомы галоида и некоторые другие).

Химическими и физическими методами исследована передача влияния различных лигандов через атом титана на цикlopентадиенильное кольцо<sup>102–104</sup>. Оказалось, что по мере уменьшения в молекуле числа электроноакцепторных атомов галоида увеличивается выход цикlopентадиена при алкоголизе и гидролизе приведенных выше веществ и выход ферроцена в реакции с ионом двухвалентного железа<sup>102–104</sup>. Такое химическое поведение в совокупности с данными, полученными при проведении обширных физических исследований этих соединений методами ИК, масс- и ЯМР спектроскопии и измерением электропроводности не-

которых веществ, позволило прийти к выводу, что с уменьшением электроакцепторных свойств лигандов связь титан — циклопентадиенильное кольцо делается более полярной<sup>102—104</sup>.

Природа лигандов, связанных с титаном, оказывает влияние и на характер вращения циклопентадиенильных колец в его *бис*-циклопентадиенильных производных, что было показано методом ЯМР. При наличии у титана лигандов большого объема вращение колец затруднено, что, по-видимому, обусловлено «зацеплением» атомов водорода циклопентадиенильных колец, находящихся под углом друг к другу<sup>105</sup>.

При исследовании большого числа моноциклопентадиенильных производных титана методом ИК спектроскопии в области 200—500  $\text{cm}^{-1}$  сделано отнесение частот валентных колебаний Ti — циклопентадиенильное кольцо и Ti — галоид<sup>106</sup>.

Несмелянов совместно с Брайниной и сотр.<sup>107—109</sup> разработал ряд новых методов синтеза циклопентадиенильных соединений циркония и гафния. Получены и детально исследованы соединения новых типов таких, например, как циклопентадиенильные диметаллоксаны, смешанные соединения, содержащие цирконий (или гафний), циклопентадиенильные и хелатные группы.

Несмелянов и Крицкая изучили  $\pi$ -аллильные комплексы железа типа  $\pi$ -аллилжелезотрикарбонилгалогенид и (*бис*- $\pi$ -аллил)-железо и карбонил. Показано, в частности, что имеет место вращение  $\pi$ -аллильных групп вокруг оси, проходящей через центр плоскости аллильного лиганда и атом железа. Величина ротационного барьера зависит от природы других групп, имеющихся в молекуле<sup>110—113</sup>.

Те же авторы показали, что конденсированные ароматические системы, начиная от нафтилина, сравнительно легко образуют комплексы  $\pi$ -бензильного типа с железом. Получен ряд соединений, содержащих одновременно  $\pi$ - и  $\sigma$ -связанные с железом нафтотметильные группы.  $\pi$ -Бензилы — это новый тип лигандов — бензолов  $\pi$ -аллила<sup>114</sup>.

### III. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ВОПРОСЫ СОПРЯЖЕНИЯ, ДВОИСТВЕННОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И ТАУТОМЕРИИ

В последние годы исследования Несмелянова сосредоточены преимущественно на развитии химии металлоорганических соединений переходных металлов. Исследования в области соединений непереходных металлов, продолжающиеся и ныне, являются главным образом развитием ранее установленных направлений, подробно охарактеризованных в обзоре<sup>1</sup>. Поэтому ниже они будут освещены лишь кратко. Отметим, что эти направления в последние годы были продолжены учениками А. Н. Несмелянова уже самостоятельно. Сюда относятся исследования О. А. Реутова с сотр. по стереохимии электрофильного замещения металла у насыщенного и олефинового атомов углерода, цикл работ И. Ф. Луценко с сотр. над металлоорганическими производными оксо-соединений и ряд других.

Изучая свойства, особенности строения и влияния атомов и групп на реакционную способность металлоорганических соединений, А. Н. Несмелянов внес крупный вклад в решение важных принципиальных вопросов, имеющих общее значение для химической науки. Так, например, исследование А. Н. Несмелянова, Р. Х. Фрейдлиной, А. Е. Борисова  $\beta$ - и  $\alpha$ -алкилзамещенных металлоорганических соединений («квазикомплексных» соединений) привело не только к созданию ряда общих методов

синтеза разнообразных соединений этого класса и решению ранее спорного вопроса об их строении, но и к созданию новых представлений о двойственной реакционной способности веществ, о «переносе реакционного центра» по цепи  $\alpha\beta$ -,  $\beta\delta$ -,  $\rho\pi$ -сопряжения в молекуле и к ограничению этих явлений от явлений таутомерии как равновесной изомеризации. Многие из этих представлений широко и повсеместно вошли в обиход химического исследования.

А. Н. Несмиянов совместно с И. Ф. Луценко расширил исследование этой области разработкой метода синтеза и изучением свойств  $\alpha$ -меркурированных альдегидов и кетонов и эфиров карбоновых кислот. Соединениям этого строения также оказалось присущее двойственное реагирование.

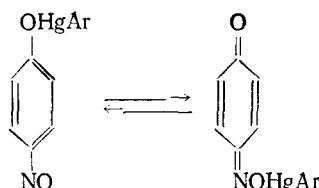
В этих исследованиях Несмияновым и Борисовым были заложены также основы стереохимии непредельных металл- и элементоорганических соединений. Были разработаны методы синтеза, разделения и идентификации разнообразных  $\beta$ -замещенных непредельных металлоорганических соединений *цикло*- и *транс*-ряда и установлены основные стереохимические закономерности в реакциях обмена и восстановления таких соединений. Авторы сформулировали общее правило, согласно которому электрофильтральные и радикальные замещения у углеродного атома, связанного двойной углерод-углеродной связью, происходят с сохранением геометрической конфигурации<sup>2</sup>. Значение этого правила вполне сопоставимо с известными правилами обращения-необращения стереохимической конфигурации в химии оптических изомеров.

В тесной идейной связи с исследованиями квазикомплексных соединений и  $\alpha$ -меркурированных оксосоединений находится цикл работ А. Н. Несмиянова и В. А. Сазоновой по изучению двойственной реакционной способности металлических (магниевых, литиевых, натриевых и др.) производных дифенилпропиономезитиlena. Эти еноляты были получены в двух стереоизомерных формах — *цикло*- и *транс*-, неспособных в определенных условиях к взаимному превращению, т. е. к таутомерным переходам<sup>2</sup>. Исследование в этих условиях двойственной реакционной способности этих енолятов послужило экспериментальным обоснованием для распространения представлений о двойственной реакционной способности и перенесении реакционного центра, выработанных при изучении главным образом ковалентных ртутных соединений, на реакции обычных металлических производных кетоенольных и других таутомерных систем и обобщить их на всю область таутомерии. В этот период Несмиянов публикует серию обобщающих статей<sup>115—117</sup>; совместно с Кабачником<sup>117</sup>, Фрейдлиной и Борисовым<sup>116</sup>, посвященных вопросам таутомерии и двойственной реакционной способности.

В последние годы дальнейшее развитие работ в области винильных соединений металлов привело Несмиянова и Борисова к синтезу винильных производных Sb, As, Sn, Ge и получению бис-металлоорганических производных этилена, в которых при C=C-связи находятся 2 металлоорганические группировки с одноименными или разноименными атомами металла<sup>118—121</sup>. Было также подтверждено строение  $\beta$ -хлорвинильных соединений Hg с помощью ЯМР и показано, что скорость ацидолиза *цикло*-изомера ниже, чем *транс*-изомера, что подтвердило ранее развитую концепцию Несмиянова о  $\alpha\beta$ -сопряжении в этих соединениях и о связи, существующей между геометрической конфигурацией молекул указанных соединений и их реакционной способностью<sup>122—124</sup>.

А. Н. Несмиянов и сотр. разработали метод синтеза солей трихлорметил- и полигалоидметилртути и трихлорметиларилртути, представляющих интерес как источник галоидсодержащих карбенов, получаемых не в щелочной среде<sup>125</sup>.

Несмейнов и Кравцов предприняли широкое исследование строения металлоорганических производных таутомерных и потенциально таутомерных систем, обладающих малополярными связями металл — катионоакцепторный центр, с помощью спектральных методов. При этом было установлено, что в большинстве случаев металлоорганические производные имеют строение одной из двух возможных таутомерных форм, природа которой зависит от характера атома металла и атома таутомерного вещества<sup>126—129</sup>. Вместе с тем в результате указанных работ на примере ртуть-, свинец- и оловоорганических производных нитрозофенолов было открыто явление металлотропии, т. е. обратимой миграции металлоорганической группировки в таутомерной системе, и было показано, что положение таутомерного равновесия зависит от природы растворителя, металлоорганической группировки и заместителей в системе, например нитрозофенола<sup>130</sup>. Аналогичные результаты были получены для N-ртутьорганических производных арилсульфониламинопиридинов<sup>131</sup>. Далее на примере N-ртутьорганических производных галоидимиазолов было установлено, что в результате межмолекулярной координации в кристаллическом состоянии может возникнуть межмолекулярная мезомерия, при которой металл оказывается одновременно связанным с обоими возможными катионоакцепторными центрами таутомерной системы<sup>132</sup>:



Аналогичное, промежуточное между двумя возможными состояниями строение возможно в случае внутримолекулярной мезомерии, характерной для ртутных и ртутьорганических производных циклопентадиена<sup>133</sup>. Таким образом, было показано, что в зависимости от характера таутомерной системы, природы металла и физического состояния могут осуществляться все возможные типы структуры металлопроизводных таутомерных систем: 1) одна из крайних форм, 2) таутомерное равновесие двух форм, 3) меж- и внутримолекулярная мезомерия. Итак, к единственно известному виду катионотропии — прототропии добавлен новый вид — металлотропия.

Исследования Несмейнова в области строения металлоорганических производных таутомерных систем обусловили необходимость выяснения ряда смежных вопросов теоретической металлоорганической химии. В ходе этих работ было установлено, что электронный эффект ртутьсодержащих заместителей носит индуктивный характер и резко зависит от природы растворителя, а также была продемонстрирована способность ртуть-, свинец- и оловоорганических группировок к внутримолекулярной координации с атомами галоида<sup>134—136</sup>.

#### IV. ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Работы, посвященные изучению двойственной реакционной способности и таутомерии, равно относятся как к области металлоорганической, так и органической химии. Переходя далее к краткому изложению некоторых новых результатов исследования Несмейнова в области органической химии, упомянем цикл работ (с Р. Х. Фрейдлиной, Е. И. Васильевой, Ф. К. Величко, Л. И. Захаркиным, Ш. А. Карапетьянном, В. Н. Костом, Р. Г. Петровой, Е. Ц. Чуковской и др.), посвященных ра-

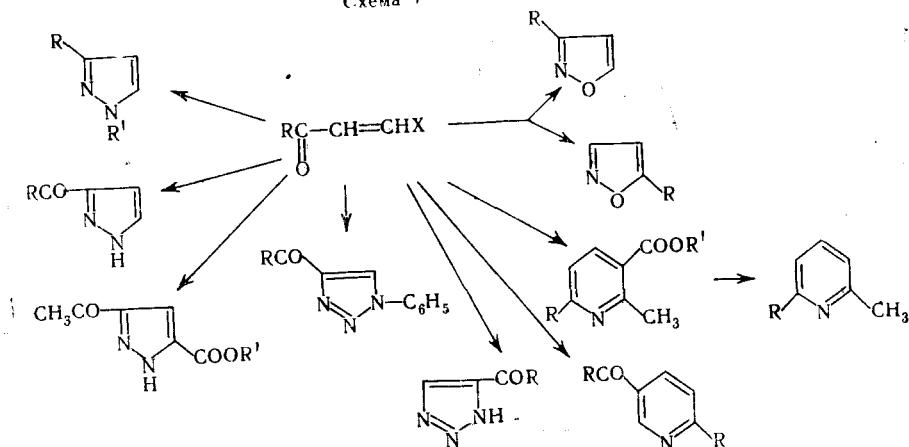
дикальной теломеризации и перегруппировкам радикалов, отчасти изложенных выше<sup>1</sup>. В настоящее время исследования в данной области ведут широким фронтом ученики А. Н. Несмиянова.

### 1. Исследования в области $\beta$ -замещенных винилкетонов

Характерной чертой научно-исследовательской деятельности А. Н. Несмиянова является тесное переплетение в его работах трех отраслей химии: теоретической, органической и элементоорганической. Тесная взаимосвязь этих трех отраслей химии особенно наглядно прослеживается на его работах в области  $\beta$ -замещенных винилкетонов<sup>137, 138</sup>.

Высокая активность карбонильной группы наряду с подвижностью  $\beta$ -заместителя в соединениях типа  $\text{RCOCH}=\text{CHX}$  были удачно использованы А. Н. Несмияновым совместно с Н. К. Кочетковым и М. И. Рыбинской для разработки методов синтеза различных пятичленных азотсодержащих гетероциклов. На основе тех же соединений А. Н. Несмиянов и Н. К. Кочетков с сотр. разработали методы синтеза производных пиридина (см. схему 7).

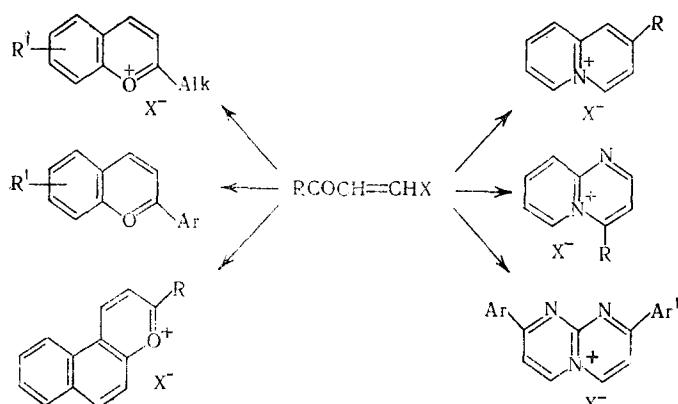
Схема 7



Особенно интересными среди этих гетероциклов оказались катионы, изоэлектронные нафталину и фенантрену и содержащие ониевый гетероатом  $\text{O}^+$  и  $\text{N}^+$ . Так, на основе реакции  $\beta$ -хлорвинилкетонов с фенолами и  $\beta$ -нафтоловом был разработан метод синтеза солей бензопирилия, флавилия и нафтопирилия. Впоследствии был осуществлен синтез гетероциклических катионов, содержащих аммониевый атом азота в мостике, так называемых солей дегидрохинолизиния и их 1-аза- и 1,9-диаза-аналогов<sup>138</sup> (см. схему 8).

После того как было сформулировано правило о сохранении геометрической конфигурации при электрофильном и гомолитическом замещении у этиленового углеродного атома, А. Н. Несмиянов совместно с Н. К. Кочетковым и М. И. Рыбинской предприняли изучение стереохимии нуклеофильного замещения. В качестве модельных соединений для этой работы были выбраны  $\beta$ -замещенные винилкетоны. Проведение этого исследования потребовало большой подготовительной работы, которая вылилась в развитие широкого синтетического метода, получившего название метода  $\beta$ -кетовинилирования<sup>138</sup>. Реакция  $\beta$ -кетовинилирования, под которой теперь подразумевается введение готовой

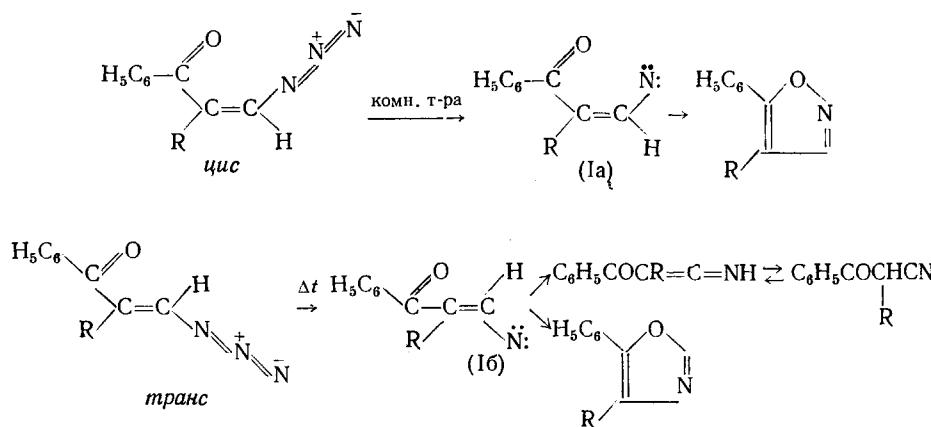
Схема 8



$\text{RCOCH}=\text{CH}$ -группировки в молекуле, позволила получить самые разнообразные *цис*- и *транс*- $\beta$ -замещенные винилкетоны. Кетовинильный фрагмент в этих соединениях оказался связанным с атомами различных элементов: C, N, O, S, H, Fe, Co и W. В результате развития метода кетовинилирования был осуществлен синтез органических соединений разных классов. В ходе этого исследования было показано, что очень важен выбор кетовинилирующего средства, и были сформулированы основные принципы такого выбора. Так, например,  $\beta$ -хлорвинилкетоны могут быть использованы для кетовинилирования слабоосновных и сильнонеполяризующихся анионов, таких, как  $\text{SCN}$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{N}_3$  и т. п., тогда как в случае сильноосновных и малополяризующихся нуклеофилов ( $\text{Alk}^-$ ,  $\text{Ar}^-$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ) реакция приводит к продукту присоединения по карбонильной группе<sup>138</sup>. Приведенный пример является, таким образом, свидетельством того, что при выборе кетовинилирующего средства необходимо считаться с селективностью нуклеофильных реагентов к определенному реакционному центру. Поэтому для кетовинилирования сильноосновных и слабополяризующихся нуклеофилов было рекомендовано использование  $\beta$ -диметиламиновинилкетонов. Кроме того, для очень слабонуклеофильных анионов ( $\text{OCOCH}_3$ ,  $\text{NO}_2$  и т. д.) было предложено применять очень активные четвертичные соли  $\beta$ -ацилвинилтриметиламмония<sup>138</sup>.

В результате этой большой синтетической работы было найдено, что наиболее удобной модельной реакцией для изучения стереохимии нуклеофильного замещения у этиленового реакционного центра является реакция соединений  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCR}=\text{CHX}$  с азид-ионом в разных средах. На этой реакции Несмиянов и Рыбинская показали, что стереохимический ход нуклеофильного замещения у этиленового углеродного атома зависит от природы уходящей группы X. Для субстратов с «легкоуходящими» в виде анионов группами X (типа аниона хлора) было найдено сохранение геометрической конфигурации. В случае «медленно уходящих» групп X (типа  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2^-$ ) в результате реакции в основном образуется термодинамически более устойчивый изомер; и для «очень трудноуходящих» групп X ( $X=\text{CN}$ ,  $\text{SO}_3^-$ ) в реакции с азид-ионом вместо  $\beta$ -азидовинилкетонов образуются изомерные им 4-ацил-1,2,3-триазолы. Полученные таким образом стереохимические результаты позволили предположить для нуклеофильного замещения у активированной двойной связи механизм прямого замещения с промежуточным образованием карбанионов, что подтвердили также кинетические исследования<sup>138</sup>. На примере  $\beta$ -азидовинилкетонов была изучена очень интересная пере-

группировка, показавшая, что стабилизация промежуточно образующейся нитреновой частицы (Ia и Iб) зависит в основном от ее конфигурации:



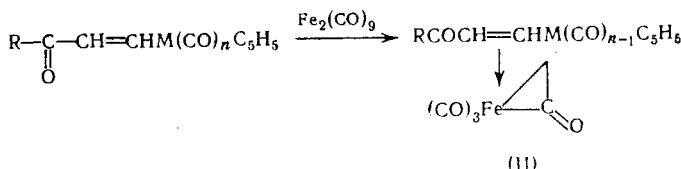
В ходе реакций  $\beta$ -кетовинилирования были получены очень интересные соединения —  $\beta$ -аминовинилектоны, на примере которых был открыт новый вид таутомерии кетиминол $\rightleftharpoons$ енаминкетон<sup>138</sup>.

Еще одно направление исследования, вытекающее из изучения реакций кетовинилирования, связано с определением ориентации нуклеофильной атаки в системах  $\text{XCH}=\text{CHY}$ , где X и Y — сильные электроноакцепторные группы. В результате кинетического исследования, проведенного Несмейновым с Рыбинской и Рыбиным, была сформулирована гипотеза, позволяющая предсказывать ориентацию нуклеофильной атаки для такого типа систем, сравнивая данные по кинетической или термодинамической кислотностям соответствующих  $\text{CH}_3\text{X}$  и  $\text{CH}_3\text{Y}$ . При этом авторы исходили из представлений, согласно которым ориентация нуклеофильной атаки должна зависеть от относительной устойчивости промежуточно образующихся карбанионов  $\text{XCH}^-\text{CHYZ}$  и  $\text{XZHCH}^-\text{CHY}$  (где Z — нуклеофильный реагент)<sup>137</sup>.

В последнее время химия  $\beta$ -замещенных винилкетонов была существенно дополнена Несмейновым с сотр. исследованиями  $\sigma$ - и  $\pi$ -комплексов переходных металлов, в которых  $\beta$ -замещенные винилкетоны использовались в качестве лигандов. Применение комплексных анионов  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5-\pi]^-$ ,  $[\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5-\pi]^-$  (пиридинатокобалоксим)<sup>-</sup> в реакциях кетовинилирования привело к синтезу комплексов  $\sigma\text{-RCOCH}=\text{CH-ML}_n$  (M — переходный металл, L — монодентатный лиганд)<sup>138</sup>.

Однако наиболее широко удалось использовать  $\beta$ -замещенные винилкетоны для получения  $\sigma$ -комплексов с карбонилами железа<sup>139—142</sup>. При этом удалось качественно проследить изменение комплексообразующей способности  $\text{RCOCH}=\text{CHX}$  в зависимости от природы заместителя X. В результате этого исследования выяснилось, что  $\pi$ -комpleксы не образуются из лигандов, содержащих сильно электронодонорные группы (например, X = NAlk<sub>2</sub>) и из  $\text{RCOCH}=\text{CHX}$ , где X = CN и NO<sub>2</sub>. В двух последних случаях были выделены полимеры с нестехиометрическим содержанием железа. Устойчивые комплексы были получены только из

лигандов с  $X=Cl, SO_2R, COOR, COC_6H_5$ . Сравнение этих результатов с данными расчета энергий разрыхляющих орбиталей для соответствующих лигандов показало, что эта энергия слишком высока для образования устойчивого  $\pi$ -комплекса в случае  $RCOCH=CHN(Alk)_2$  и слишком низка для лигандов  $RCOCH=CHX$  ( $X=CN$  и  $NO_2$ ). Образование при этом полимеров с нестехиометрическим содержанием железа было объяснено возможностью полного переноса электрона от металла к лиганду. Получившийся, в свою очередь, анион-радикал  $(RCOCH=CHX)^-$  мог дать начало полимерной цепи. Интересно отметить, что лиганды при  $\pi$ -координации с металлами сохраняли свою исходную конфигурацию. Исследование  $\sigma$ -кетовинильных комплексов в реакциях с  $Fe_2(CO)_9$  позволило Несмелянову с сотр. получить ряд новых биядерных смешанных  $\sigma, \pi$ -комплексов типа (II), для структуры которых характерна связь металл — металл и мостиковая карбонильная группа:



где  $M=Fe, n=2; M=W, n=3$ .

## 2. Ониевые соединения

Первая работа этой серии исследований относится к 1929 г., когда, исследуя распад двойных диазониевых солей с иодной рутью, Несмелянов установил образование иодониевых солей<sup>143</sup>:



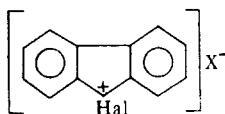
Одной из новейших работ этого направления (1967 г.) является статья, посвященная исследованию реакций борофторидов арилдиазониев с замещенными иодбензолами, в которой показано влияние природы заместителей как в ядре диазониевой соли, так и иодбензола на выход солей диарилиодониев<sup>144</sup>.

Создана система методов — ониевый синтез<sup>2</sup>, основанный на передаче арилрадикала или арилкатиона ониевых соединений на атом металла, соли, непредельные соединения и на вещества, содержащие атомы с неподеленной парой электронов — O, S, Se, N, P, As, Sb, P, Cl, Br, I.

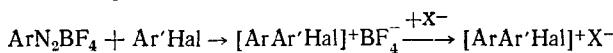
К самым общим результатам этих исследований относится, во-первых, установление двух типов распада солей диазониев, иодониев и некоторых других ониев с передачей арилкатионов или арилрадикалов<sup>145</sup>. Разработаны условия, определяющие тип распада (влияние строения ароматического ядра ониевого соединения, природы аниона соли, природы субстрата — акцептора арила, природы растворителя, присутствия катализатора и т. д.). В настоящее время в синтетической практике широко используются закономерности, установленные А. Н. Несмеляновым совместно с Л. Г. Макаровой, Т. Т. Толстой и сотр. для направленного синтеза разнообразных соединений, исходя из солей диазониев или других ониев (см., например, синтез солей арилизотиурониев взаимодействием борофторидов арилдиазониев с тиомочевиной<sup>146, 147</sup>).

Другим важнейшим результатом этих работ явился вклад ониевого метода в синтез ранее неизвестных новых типов соединений многовалентного хлора, брома, кислорода, азота, серы. Так, в отличие от соединений многовалентного иода, известных уже давно, простейшие соединения

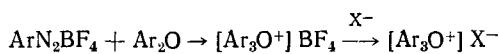
многовалентного хлора и брома — соли диарилхлорония и диарилбромония — не были известны до работ Несмеянова, Толстой и сотр.<sup>148, 149</sup>. Единственные ранее известные соединения этого типа относились к гетероциклическому ряду<sup>150</sup>:



Казалось, что гетероциклическое положение галогенониевой группировки является необходимым условием существования достаточно стабильных галогенониевых соединений. Однако Несмеянов, Толстая и сотр. получили многочисленные соли симметричных, несимметричных диарилиодониев и диарилбромониев, а также и гетероциклические соединения этого типа. Синтез солей диарилхлорониев и диарилбромониев осуществлен реакцией арилдиазонийборофторидов с арилгалогенидами:

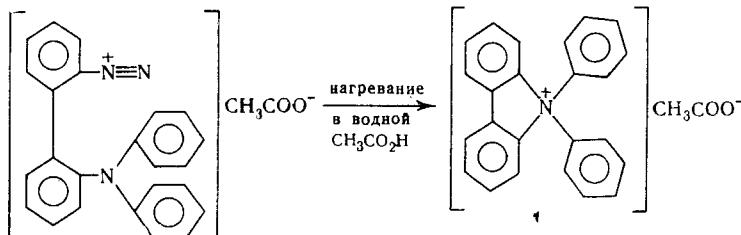


Этим же методом удалось получить ранее неизвестные соли триарилоксония<sup>151</sup>:

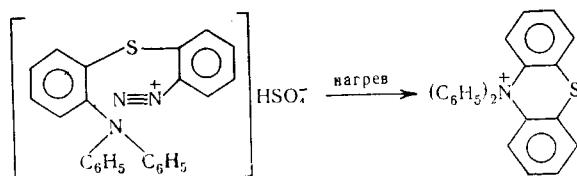


В отличие от триалкилоксониевых солей Meerweina<sup>152, 153</sup> соли трифенилоксония представляют собой чрезвычайно прочные соединения, разлагающиеся лишь при нагревании выше 150°.

Полноароматические ониевые соединения были известны для всех элементов главной подгруппы V группы периодической системы, за исключением азота. Тетраариламмониевые соли не удалось получить арилированием трифениламина борофторидом дифенилиодония. Соединения этого типа, а именно соли дифенил-O,O-дифениленаммония, удалось получить<sup>154</sup> по схеме:

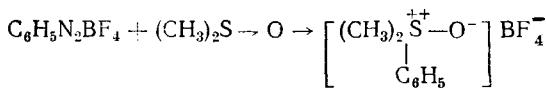


Недавно те же авторы описали получение и свойства еще одного полноароматического аммониевого катиона — N,N-дифенилфентиазина<sup>155</sup>, полученного по схеме:



При разложении борофторида фенилдиазония в смеси диметилсульфоксида с хлорбензолом, бромбензолом или ацетоном происходит ари-

лирование атома серы в молекуле сульфоксида с образованием ранее неизвестных ониевых солей диметилфенилсульфоксида<sup>156</sup>:

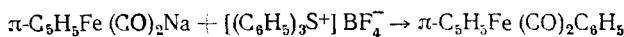


Несмейнов и сотр. широко исследовали химические превращения вновь полученных ониевых соединений. Так, например, они показали, что соли дифенилхлорония и дифенилбромония нитруются в мета-положение, подчиняясь общей закономерности ориентации при нитровании ароматических ониевых соединений. Напротив, нитрование борофторида трифенилоксония, которое удалось осуществить лишь в жестких условиях (смесью безводной азотной и конц. серной кислот при 100°) приводит к получению борофторида три-*p*-нитротрифенилоксония. Нитрование борофторида трифенилоксония с помощью NO<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> идет уже при комнатной температуре и также приводит к тому же борофториду три-*p*-нитротрифенилоксония.

Необычное поведение трифенилоксоневого катиона авторы объяснили следующим образом. Сильный отрицательный индуктивный эффект оксоневого кислорода, пассивирующий фенильные ядра, все же перекрывается, как и в галогенбензолах, сопряжением свободной пары электронов кислородного атома с π-электронами фенила (+T-эффект)<sup>157</sup>.

Борофторид три-*p*-нитротрифенилоксония был восстановлен до соответствующего аминопроизводного. Под влиянием оксоневого кислорода основные свойства аминогрупп в три-*p*-аминотрифенилоксоневых солях заметно ослаблены. Эти аминогруппы диазотируются только в условиях диазотирования слабоосновных аминов, например при действии нитрозилсерной кислоты. Катион три-*p*-аминотрифенилоксония по своему строению является формальным аналогом катиона паракусина, однако, в отличие от последнего, он бесцветен<sup>158</sup>. Авторы приводят соображения, объясняющие это различие. ИК спектры дифенилгалогенониевых и трифенилоксоневых соединений (см. 159).

В самое последнее время А. Н. Несмейновым совместно с Л. Г. Макаровой, Ю. А. Чаповским, Н. А. Устинюком показано, что арилирование диазониевыми и другими ониевыми соединениями применимо для синтеза σ-арильных производных переходных металлов. Действием солей фенилдиазония, диарилиодония и трифенилсульфония на анионы циклопентадиенилкарбонилжелеза<sup>160, 161</sup>, вольфрама<sup>162</sup> и молибдена<sup>163</sup> получены их σ-арильные производные. Так, взаимодействие борофторида трифенилсульфония с натриевой солью π-цикlopентадиенилдикарбонила железа получено σ-фенильное производное по схеме:

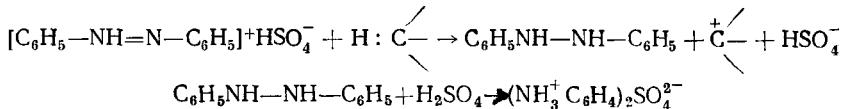


Кратко упомянем исследование А. Н. Несмейнова в области гидридного перемещения.

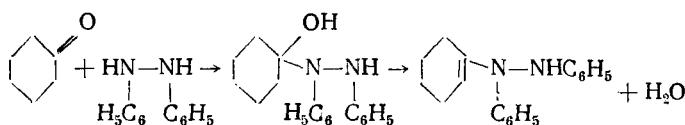
В 1960 г. Несмейнов и Головня впервые показали, что атом азота в азо- и диазогруппах органических веществ может быть акцептором гидридного водорода, причем более энергичным, чем карбониевый катион<sup>164</sup>. Соли азобензола с электрофильтными реагентами, такими, как BF<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HBr, HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub> и др. способны отрывать гидридный водород от большинства органических растворителей.

Поразительная способность азобензола вырывать водород из таких устойчивых к окислению соединений, как бензол, нитробензол, циклогексан и *n*-гексан, легкость протекания реакции с циклогептатриеном, а так-

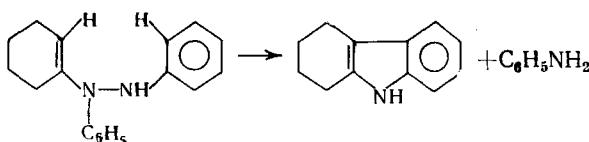
же отсутствие реакции с хлороформом и нитрометаном позволили авторам предложить следующий механизм реакции:



В ходе исследования<sup>164</sup> Несмейяновым и Головней найден новый вариант классического синтеза индолов по Фишеру — Арбузову. Показано, что азобензол в присутствии трехфтористого бора реагирует с циклогексаном с образованием тетрагидрокарбазола. Реакция идет также с гомологами циклогексанона. Реакция начинается с восстановления азобензола гидридным водородом, вырываемым из циклогексанона, образовавшийся гидразобензол реагирует с кетоном, давая соответствующий энгидразин по схеме:



который циклизуется в тетрагидрокарбазол с отщеплением анилина, а не аммиака, как при обычном индольном замыкании.



#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Х. Фрейдлина, М. И. Кабачник, В. В. Коршак, Усп. химии, **28**, 1135 (1959).
2. А. Н. Несмейянов, Избр. труды, т. II, Изд. АН СССР, М., 1959.
3. R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3458 (1952).
4. E. O. Fischer, R. Iiga, Naturforsch., **88**, 1 (1953).
5. А. Н. Несмейянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, О. А. Несмейянова, ДАН, **97**, 459 (1954).
6. А. Н. Несмейянов, Э. Г. Перевалова, О. А. Несмейянова, ДАН, **100**, 1099 (1955).
7. А. Н. Несмейянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, Л. С. Шиловцева, ДАН, **102**, 535 (1955).
8. А. Н. Несмейянов, Н. С. Кочеткова, ДАН, **109**, 543 (1956); **114**, 800 (1957); **117**, 92 (1957).
9. А. Н. Несмейянов, Н. С. Кочеткова, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 242.
10. А. Н. Несмейянов, Н. С. Кочеткова, С. В. Витт, В. Б. Бондарев, Е. И. Ковшов, ДАН, **156**, 99 (1964).
11. Б. М. Яворский, Н. С. Кочеткова, Г. Б. Заславская, А. Н. Несмейянов, ДАН, **149**, 111 (1963).
12. А. Н. Несмейянов, Б. М. Яворский, Г. Б. Заславская, Н. С. Кочеткова, ДАН, **160**, 237 (1965).
13. Г. Б. Заславская, Б. М. Яворский, Н. С. Кочеткова, Н. П. Гамбарян, ДАН, **179**, 589 (1968).
14. А. Н. Несмейянов, Н. С. Кочеткова, Э. И. Федин, Е. В. Леонова, П. В. Петровский, ДАН, **178**, 362 (1968).
15. A. N. Nesmeyanov, Proc. Chem. Soc., A246, 495 (1958).
16. А. Н. Несмейянов, Н. А. Волькенгауз, ДАН, **111**, 605 (1956).
17. А. Н. Несмейянов, Э. Г. Перевалова, С. С. Чуринов, ДАН, **114**, 335 (1957).
18. А. Н. Несмейянов, В. Д. Вильчевская, Н. С. Кочеткова, ДАН, **152**, 627 (1963).

19. А. Н. Несмейнов, Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Н. В. Кислякова, Н. С. Кочеткова, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1932.
20. А. Н. Nesmeyanov, D. N. Kursanov, V. N. Setkina, N. V. Kislyakova, N. S. Kochetkova, Tetrahedron Letters, **1961**, 41.
21. М. Н. Нефедова, В. Н. Сеткина, Э. Г. Перевалова, Д. Н. Курсанов, А. Н. Несмейнов, Реакционная способность органических соединений, Тарту, 1965, т. 2, стр. 69.
22. А. Н. Несмейнов, Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Н. В. Кислякова, Р. Б. Материкова, ДАН, **143**, 351 (1962).
23. А. Н. Несмейнов, М. Н. Нефедова, Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Э. Г. Перевалова, ДАН, **166**, 374 (1966).
24. А. Н. Несмейнов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд, ДАН, **129**, 1060 (1959); **130**, 1030 (1960); **154**, 158 (1946).
25. А. Н. Несмейнов, В. А. Соколова, В. Н. Дрозд, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 45.
26. A. N. Nesmeyanov, W. A. Sazonova, W. N. Drzod, Tetrahedron Letters, **1959**, 13.
27. А. Н. Несмейнов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, ДАН, **99**, 539 (1954).
28. А. Н. Несмейнов, Э. Г. Перевалова, Усп. химии, **27**, 3 (1958).
29. А. Н. Несмейнов, И. И. Крицкая, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 352.
30. А. Н. Несмейнов, В. Д. Вильчевская, Н. С. Кочеткова, ДАН, **138**, 390 (1961).
31. А. Н. Несмейнов, Н. С. Кочеткова, В. Д. Вильчевская, Ю. Н. Шейнкер, Л. Б. Синявина, М. Н. Стручкова, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1990.
32. А. Н. Несмейнов, В. Д. Вильчевская, Н. С. Кочеткова, ДАН, **165**, 835 (1965).
33. А. Н. Несмейнов, В. Д. Вильчевская, Н. С. Кочеткова, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1966**, 938.
34. А. Н. Несмейнов, В. Д. Вильчевская, И. С. Кочеткова, Н. П. Палицин, Там же, **1963**, 2051.
35. А. Н. Несмейнов, В. Д. Вильчевская, А. И. Макарова, ДАН, **169**, 354 (1968).
36. А. Н. Несмейнов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд, ДАН, **126**, 1004 (1959).
37. A. N. Nesmeyanov, W. A. Sazonova, W. N. Drzod, Beg., **93**, 2717 (1960).
38. А. Н. Несмейнов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд, Л. А. Никонова, ДАН, **131**, 1088 (1960).
39. А. Н. Несмейнов, В. А. Сазонова, А. В. Герасименко, В. Г. Медведева, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 2073.
40. А. Н. Несмейнов, В. Н. Дрозд, В. А. Сазонова, В. И. Романенко, А. К. Прокофьев, Л. А. Никонова, Там же, **163**, 667.
41. А. Н. Несмейнов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд, ДАН, **137**, 102 (1961).
42. А. Н. Несмейнов, В. Н. Дрозд, В. А. Сазонова, ДАН, **150**, 321 (1963).
43. А. Н. Несмейнов, Э. Г. Перевалова, Л. С. Шиловцева, З. А. Бейноровичуте, ДАН, **121**, 117 (1958).
44. А. Н. Несмейнов, Э. Г. Перевалова, Л. С. Шиловцева, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1982.
45. А. Н. Несмейнов, Э. Г. Перевалова, Л. С. Шиловцева, В. Д. Тюрин, Там же, **1962**, 1997.
46. А. Н. Несмейнов, Э. Г. Перевалова, Л. С. Шиловцева, Ю. А. Устинюк, ДАН, **124**, 331 (1959).
47. Э. Г. Перевалова, Ю. А. Устинюк, А. Н. Несмейнов, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1036, 1977; Изв. АН СССР, Сер. хим., **1968**, 1045.
48. Ю. А. Устинюк, Э. Г. Перевалова, А. Н. Несмейнов, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1964**, 70.
49. A. N. Nesmeyanov, E. G. Perewalowa, L. P. Yuguewa, Beg., **93**, 2729 (1960).
50. А. Н. Несмейнов, Э. Г. Перевалова, Л. П. Юрьева, К. И. Грандберг, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1773.
51. А. Н. Несмейнов, Э. Г. Перевалова, Л. П. Юрьева, Л. Н. Какурина, Там же, **1964**, 1897.
52. А. Н. Несмейнов, Э. Г. Перевалова, Т. В. Никитина, ДАН, **138**, 1118 (1961).
53. А. Н. Несмейнов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд, Л. А. Никонова, ДАН, **133**, 126 (1960).
54. С. П. Губин, Э. Г. Перевалова, ДАН, **143**, 1351 (1962).
55. Э. Г. Перевалова, С. П. Губин, С. А. Смирнова, А. Н. Несмейнов, ДАН, **147**, 384 (1962); **155**, 857 (1964).

56. Э. Г. Перевалова, К. И. Грандберг, Н. А. Жарикова, С. П. Губин, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1966, 832.
57. Э. Г. Перевалова, А. Н. Несмеянов, С. П. Губин, Сб. рефератов научных сообщений на 19 междунар. конгр. по чистой и прикладной химии, Лондон, 1963, стр. 187.
58. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд, Н. А. Родионова, ДАН, 100, 355 (1965).
59. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд, Н. А. Родионова, Г. И. Зудкова, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1965, 2061.
60. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Л. И. Леонтьева, Ю. А. Устинюк, Там же, 1966, 556, 558.
61. А. Н. Несмеянов, Н. А. Волькенау, И. Н. Болесова, ДАН, 149, 615 (1963).
62. А. Н. Nesmeyanov, N. A. Woikenau, I. N. Belesova, Tetrahedron Letters, 1963, 175.
63. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Л. И. Барышников, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 194.
64. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1963, 1880; 1964, 2220.
65. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, З. П. Валуева, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1780; 1962, 1683; 1963, 2233; Изв. АН СССР, Сер. хим., 1964, 763.
66. А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Н. В. Кислякова, Н. С. Кочеткова, Р. Б. Материкова, ДАН, 143, 351 (1962).
67. А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Н. В. Кислякова, Н. Е. Колобова, И. Б. Злотина, К. Н. Анисимов, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1967, 30.
68. А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Н. В. Кислякова, Н. Е. Колобова, К. Н. Анисимов, Там же, 1965, 762; 1966, 944.
69. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Л. И. Барышников, Там же, 1964, 1135.
70. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Ю. В. Макаров, ДАН, 178, 1335 (1968).
71. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Ю. В. Макаров, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1968, 686; 1969, 357.
72. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, И. Б. Злотина, ДАН, 154, 391 (1964).
73. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Г. К. Магомедов, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 2073.
74. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Г. К. Магомедов, ЖОРХ, 3, 1149 (1967).
75. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Г. К. Магомедов, ДАН, 158, 163 (1964); 163, 1159 (1965).
76. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, И. Б. Злотина, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1968, 898.
77. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. А. Пасынский, ДАН, 182, 112 (1968); 181, 1142 (1968); Изв. АН СССР, Сер. хим., 1969, 100.
78. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. А. Иогансон, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1968, 1892; ДАН, 175, 358, 1293 (1967).
79. А. А. Иогансон, Б. В. Локшин, А. Б. Антонова, Н. Е. Колобова, К. Н. Анисимов, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, Сер. хим. (в печати).
80. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, В. Н. Хандошко, ДАН, 156, 383 (1964).
81. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, М. Я. Захарова, ДАН, 156, 612 (1964).
82. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Б. Антонова, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1966, 161; ДАН, 176, 844, (1967).
83. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, В. В. Скрипкин, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1967, 2364.
84. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. С. Колобова, Ф. С. Денисов, Там же, 1968, 142, 1419.
85. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Б. Антонова, Там же, 1965, 1319.
86. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, М. Я. Захарова, Там же, 1967, 1880.
87. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, В. Н. Хандошко, Там же, 1967, 1879.
88. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, В. В. Скрипкин, Там же, 1966, 1230.

89. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Б. Антонова, Там же, **1968**, 202.
90. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Ф. С. Денисов, Там же, **1968**, 142.
91. Б. П. Бирюков, Ю. Т. Стручков, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, В. В. Скрипкин, Chem. Comptin., **3**, 159, 750 (1967).
92. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, М. Я. Захаров, Б. В. Локшин, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1969**, 529.
93. К. Н. Анисимов, Б. В. Локшин, Н. Е. Колобова, В. В. Скрипкин, Там же, **1968**, 1024.
94. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Б. В. Локшин, Н. Е. Колобова, Ф. С. Денисов, Там же, **1969**, 758.
95. А. Н. Несмеянов, О. В. Ногина, А. М. Берлин, ДАН, **134**, 607 (1960).
96. А. Н. Несмеянов, О. В. Ногина, А. М. Берлин, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 804.
97. А. Н. Несмеянов, О. В. Ногина, В. А. Дубовицкий, Там же, **1962**, 1481.
98. А. Н. Несмеянов, О. В. Ногина, А. М. Берлин, А. С. Гиршович, Г. В. Шаталов, Там же, **1961**, 2146.
99. А. Н. Несмеянов, О. В. Ногина, Там же, **1963**, 831.
100. А. Н. Несмеянов, О. В. Ногина, Н. А. Лазарева, В. А. Дубовицкий, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1967**, 808.
101. А. Н. Несмеянов, О. В. Ногина, В. А. Дубовицкий, Там же, **1968**, 527.
102. А. Н. Несмеянов, В. А. Дубовицкий, О. В. Ногина, В. Н. Бочкарев, ДАН, **165**, 125 (1965).
103. А. Н. Несмеянов, Э. И. Федин, П. В. Петровский, В. А. Дубовицкий, О. В. Ногина, Н. А. Лазарева, ДАН, **163**, 659 (1965).
104. Г. Г. Дворянцева, Ю. Н. Шейнер, А. Н. Несмеянов, О. В. Ногина, Н. А. Лазарева, В. А. Дубовицкий, ДАН, **161**, 603 (1965).
105. A. N. Nesmeyanov, E. J. Fedin, O. V. Nogina, N. S. Kochetkova, V. A. Dubovitsky, P. V. Petrovsky, Tetrahedron, Suppl. 8, Part II, 389 (1966).
106. А. Н. Несмеянов, О. В. Ногина, Б. В. Локшин, В. А. Дубовицкий, ДАН, **182**, 844 (1968).
107. Э. М. Брайнина, Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов, ДАН, **154**, 1113 (1964).
108. Р. Х. Фрейдлина, Э. М. Брайнина, А. Н. Несмеянов, ДАН, **138**, 1369 (1961).
109. А. Н. Несмеянов, Р. Б. Материкова, Э. М. Брайнина, Н. С. Кошеткова, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1969** (в печати).
110. A. N. Nesmeyanov, J. J. Kritskaya, J. Organometal Chem., **14**, 387 (1968).
111. A. N. Nesmeyanov, Yu. A. Ustupuyuk, J. J. Kritskaya, Там же, **14**, 395 (1968).
112. G. A. Shchembelov, Там же, **14**, 395 (1968).
113. А. Н. Несмеянов, И. И. Крицкая, Ю. А. Устинюк, Э. И. Федин, ДАН, **176**, 341 (1967).
114. А. Н. Несмеянов, И. И. Крицкая, Г. П. Зольникова, Ю. А. Устинюк, Г. М. Бабахина, А. М. Вайнберг, ДАН, **182**, 1091 (1968).
115. А. Н. Несмеянов, Уч. зап. МГУ, **1950**, вып. 132, стр. 5.
116. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. Е. Борисов, Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, 137.
117. А. Н. Несмеянов, М. И. Кабачник, ЖОХ, **25**, 41 (1965).
118. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, ДАН, **174**, 96 (1967).
119. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, Н. В. Новикова, ДАН, **172**, 1329 (1967).
120. А. Н. Несмеянов, А. С. Борисов, Ван-Ши-Хуа, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1967**, 1141.
121. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, Н. В. Новикова, Там же, **1965**, 763.
122. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, И. С. Савельева, ДАН, **172**, 1092 (1967).
123. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, И. С. Савельева, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1968**, 286.
124. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, И. С. Савельева, Там же (в печати).
125. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Ф. К. Величко, ДАН, **114**, 557 (1957); Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 40.
126. А. Н. Несмеянов, Д. Н. Кравцов, ДАН, **137**, 614 (1961); **140**, 1334 (1961); **142**, 1088 (1962).
127. Д. Н. Кравцов, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1967**, 1747.

128. А. Н. Несмейнов, В. И. Гольданский, В. В. Храпов, В. Я. Рочев, Д. Н. Кравцов, Е. М. Рохлина, Там же, **1968**, 793.
129. Д. Н. Кравцов, Е. М. Рохлина, А. Н. Колесников, Там же, **1968**, 1035.
130. А. Н. Несмейнов, Д. Н. Кравцов, ДАН, **135**, 331 (1960); А. Н. Несмейнов, Л. Альфонсо, Д. Н. Кравцов, Б. В. Локшин, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1968**, 296.
131. Д. Н. Кравцов, А. Н. Несмейнов, Там же, **1967**, 1024.
132. А. Н. Несмейнов, Д. Н. Кравцов, А. П. Жуков, П. М. Кочергин, Г. К. Семин, ДАН, **179**, 102 (1968).
133. А. Н. Несмейнов, Л. А. Федоров, Р. Б. Материкова, Э. И. Федин, Н. С. Кочеткова, ДАН, **183**, 356 (1968).
134. Д. Н. Кравцов, Б. А. Квасов, Э. И. Федин, Б. А. Файнгор, Л. С. Головченко, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1969**, 536.
135. Д. Н. Кравцов, А. П. Жуков, Б. А. Файнгор, Е. М. Рохлина, Г. К. Семин, А. Н. Несмейнов, Там же, **1968**, 1703.
136. А. Н. Несмейнов, Д. Н. Кравцов, Э. И. Федин, Б. А. Квасов, В. М. Пачевская, Л. С. Головченко, ДАН, **183**, 1098 (1968).
137. А. Н. Несмейнов, М. И. Рыбинская, Л. В. Рыбин, Усп. химии, **36**, 1089 (1967).
138. М. И. Рыбинская, А. Н. Несмейнов, Н. К. Кочетков, Там же, **38**, 961 (1969).
139. А. Н. Несмейнов, Халил Ахмед, Л. В. Рыбин, М. И. Рыбинская, Ю. А. Устинюк, ДАН, **175**, 1070 (1967).
140. А. Н. Несмейнов, Л. В. Рыбин, М. И. Рыбинская, Н. Т. Чубенко, И. Ф. Лещева, Ю. А. Устинюк, ЖХХ, **38**, 1476 (1968).
141. A. N. Nesmejanov, Khalil Ahmed, L. V. Rybin, M. J. Rybinskaya, Yu. A. Ustyanuk, J. Organometal. Chem., **10**, 121 (1967).
142. А. Н. Несмейнов, Л. В. Рыбин, М. И. Рыбинская, Н. Т. Губенко, И. Ф. Лещева, Ю. А. Устинюк, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1969**, 1242.
143. А. Н. Несмейнов, Ztschr. anorg. allg. Chem., **178**, 300 (1929).
144. А. Н. Несмейнов, Т. П. Толстая, И. Н. Лисичкина, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1967**, 194.
145. А. Н. Несмейнов, Л. Г. Макарова, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 213.
146. Р. Х. Фрейдлина, Б. В. Копылова, ДАН, **173**, 839 (1967).
147. Р. Х. Фрейдлина, Б. В. Копылова, М. Н. Хасанова, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1968**, 1910.
148. А. Н. Несмейнов, Т. П. Толстая, Л. С. Исаева, ДАН, **104**, 872 (1955).
149. А. Н. Несмейнов, Т. П. Толстая, ДАН, **105**, 95 (1955).
150. R. B. Sandin, A. S. Hay, J. Am. Chem. Soc., **74**, 274 (1952).
151. А. Н. Несмейнов, Т. П. Толстая, ДАН, **117**, 626 (1957).
152. H. Meegwein, G. Hinze и др., J. prakt. Chem., **147**, 257 (1937).
153. H. Meegwein, E. Blattenberg и др., Там же, **154**, 83 (1939).
154. А. Н. Несмейнов, Т. П. Толстая, А. В. Гриб, ДАН, **158**, 608 (1963).
155. А. Н. Несмейнов, Т. П. Толстая, А. В. Гриб, С. Р. Киргизбаева, ДАН, **174**, 856 (1967).
156. А. Н. Несмейнов, Л. С. Исаева, Т. П. Толстая, ДАН, **151**, 1339 (1953).
157. А. Н. Несмейнов, Т. П. Толстая, Л. С. Исаева, А. В. Гриб, ДАН, **133**, 602 (1960).
158. А. Н. Несмейнов, Т. П. Толстая, А. В. Гриб, ДАН, **139**, 114 (1961).
159. А. Н. Несмейнов, Л. М. Эпштейн, Л. С. Исаева, Т. П. Толстая, Л. А. Казицина, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1964**, 613.
160. А. Н. Несмейнов, Л. Г. Макарова, Ю. А. Чаповский, Там же, **1965**, 1310.
161. A. N. Nesmejanov, Yu. A. Chapirovsy, J. V. Polovyanuk, L. G. Makarova, J. Organometal. Chem., **7**, 329 (1967).
162. А. Н. Несмейнов, Ю. В. Чаповский, Б. В. Локшин, А. В. Киссин, Л. Г. Макарова, ДАН, **171**, 637 (1966).
163. А. Н. Несмейнов, Л. М. Эпштейн, Л. С. Исаева, Т. П. Толстая, Л. А. Казицина, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1964**, 613.
164. А. Н. Несмейнов, Р. В. Головня, ДАН, **133**, 1337 (1960); **136**, 836 (1961); ЖХХ, **31**, 1067 (1961).