

УДК 547.13 : 541.49

О ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ КООРДИНАЦИИ В ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

А. К. Прокофьев, В. И. Брегадзе и О. Ю. Охлобыстин

Впервые собран, систематизирован и критически рассмотрен вопрос о внутримолекулярной координации в элементоорганических соединениях. Предложено определение внутримолекулярной координации и различных ее форм. Показано, что внутримолекулярная координация может быть движущей силой ряда элементоорганических реакций (α , β и γ -элиминирование).

Библиография — 210 наименований.

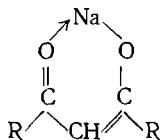
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	412
II. Понятие о внутримолекулярной координации	413
III. Внутримолекулярная координация и физические свойства молекул	414
IV. Химические последствия внутримолекулярной координации	428

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время для объяснения ряда физических аномалий, связанных со строением металлоорганических молекул, а также при истолковании многих их реакций все чаще привлекаются представления о внутримолекулярной координации между атомом металла, имеющим вакантные орбитали, и атомом-донором, входящим в состав той же молекулы. Поскольку принципиальная возможность такой координации не вызывает сомнений, часто она постулируется на основании чисто интуитивных соображений, не имеющих под собой более серьезного обоснования.

Характерно, например, что еще в 1925 г. натриевым енолятам β -дикарбонильных соединений была приписана хелатная структура с ковалентными связями на основании относительно низких температур плавления и заметной растворимости в аprotонных растворителях¹.



В дальнейшем Брендстром^{2, 3} пытался использовать эти представления для объяснения двойственной реакционной способности щелочнных енолятов.

Цель настоящей работы — систематизировать наиболее существенные положения, выдвигавшиеся в связи с внутримолекулярной координацией, и оценить ее возможную роль в металлоорганических реакциях. Бряд ли целесообразно рассматривать здесь многочисленные и хорошо известные случаи донорно-акцепторного взаимодействия между двумя соседними атомами (например, атомами бора и азота в системах типа

боразола, d_{π} - p_{π} -взаимодействие в силиламинах и т. п.), хотя их и можно считать частным случаем внутримолекулярной координации. Хелатные соединения, в которых атом-донор находится в боковой цепи, но сама цепь отделена от металла каким-либо гетероатомом (ацетилацетонаты и родственные им соединения), также не будут подробно рассматриваться, если они не являются истинно металлоорганическими, т. е. не содержат хотя бы одну прямую связь металл — углерод. Главное внимание будет уделено соединениям, в которых углеродная цепь, несущая донорный атом, связана с металлом через атом углерода:



где D — электронодонорный атом.

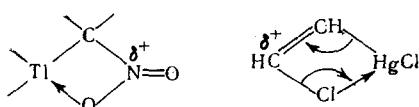
Часто — в тех случаях, когда внутримолекулярная координация в нереагирующей молекуле по каким-либо причинам отвергается, — допущения такого рода делаются для переходного состояния. Такого рода случаи также будут кратко рассмотрены.

II. ПОНЯТИЕ О ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ КООРДИНАЦИИ

До сих пор нет серьезного теоретического обоснования природы такой внутримолекулярной связи. По-видимому, большинство авторов, ее постулирующих, сходятся на том, что это — донорно-акцепторное взаимодействие «типа водородной связи». Тем не менее очевидно, что в действительности здесь возможны крайние случаи, которые при желании можно считать качественно различными. С одной стороны, взаимодействие $D \rightarrow M$ может быть эквивалентно почти полному переносу заряда, т. е. передаче двух электронов; в этом случае мы имеем дело со стабильным внутримолекулярным комплексом типа «обратного ония» (*anti*-комплекса). К этому классу внутримолекулярных комплексных металлоорганических соединений можно отнести, например, γ -алкоксильные производные алюминия и некоторые аминные комплексы бора, например:

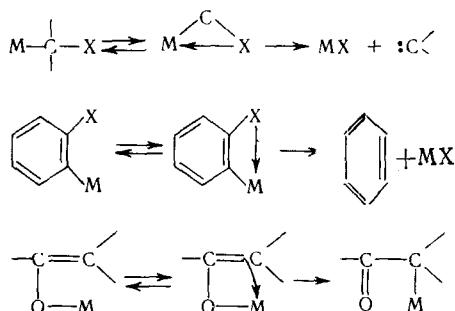


Перенос заряда может быть и не столь полным; такие соединения по своей природе ближе к классическим электронодефицитным молекулам (дигоран, trimetilалюминий), содержащим трехцентровые мостиковые связи, где связь между тремя ядрами осуществляется двумя электронами. В этом случае в роли электронодефицитных центров выступают координационно ненасыщенный атом металла и атом, несущий значительный положительный заряд, обусловленный его электроотрицательными партнерами. Таковы, по-видимому, α -нитроалкильные производные таллия, хлористая *cis*- β -хлорвинил — ртуть:

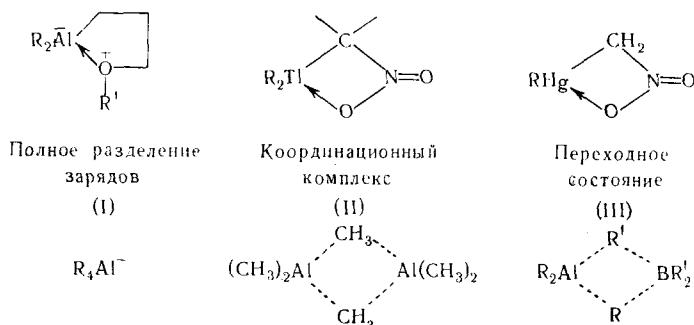


Сходство таких структур с четырехцентровыми переходными состояниями в реакциях типа S_E^i не является формальным: возможен, нако-

нец, и такой случай, когда замкнутая структура с координационной внутримолекулярной связью реализуется только как переходное состояние. Это — хорошо известные реакции образования карбенов, дегидробензола, O—C-перегруппировки ионных енолятов:



Таким образом, можно выделить три различных типа внутримолекулярного координационного взаимодействия в металлоорганических соединениях. Во-первых, координационное взаимодействие с полным разделением зарядов, как в соединениях типа солей тетраалкилалюминия. Во-вторых, координационный комплекс, аналогичный димеру trimетилалюминия с мостиковыми связями; третий тип внутримолекулярного координационного взаимодействия реализуется лишь как переходное состояние, подобно мостиковому переходному состоянию при реакциях обмена радикалами в ряду A1- и B-органических соединений:



Важно помнить, однако, что во всех упомянутых случаях движущая сила образования связей, возможных перегруппировок или отщепления одна и та же: координационная ненасыщенность атома металла, стремящегося покрыть свой электронный дефицит за счет донора, входящего в состав той же молекулы, причем их взаимодействие (D → M) осуществляется через пространство, помимо цепи сопряжения или индуктивности.

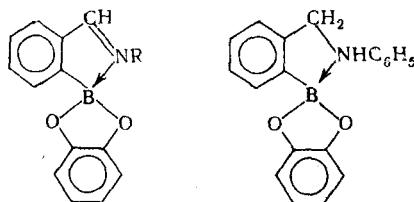
III. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ КООРДИНАЦИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ

Несомненно, что наличие внутримолекулярной координации должно сказываться на физических свойствах металлоорганических молекул. Действительно, во многих случаях на счет такого координационного взаимодействия относят особенности колебательных ЯМР- и ЯКР-спектров, дипольных моментов, аномальные эффекты орто-заместителей и т. п. Анализ литературных данных приводит к выводу, что фактически ни

один из обычно применяемых методов сам по себе не может дать однозначного ответа о наличии или отсутствии внутримолекулярной координации. Очевидно, с достаточной вероятностью судить о такой координации можно только на основании согласующихся данных разных методов. Дело осложняется еще и тем, что на внутримолекулярное координационное взаимодействие накладываются такие факторы, как межмолекулярная ассоциация (особенно в кристалле), индуктивный и резонансный эффекты, электростатические притяжение или отталкивание через пространственно («эффект поля») и т. д.

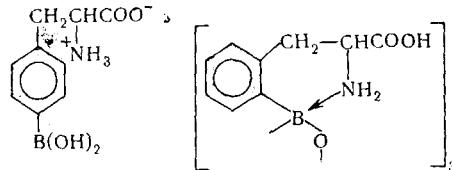
Колебательные спектры. Выводы о наличии внутримолекулярной координации часто делаются на основании оптических спектров органических производных бора, проявляющего отчетливое стремление к достижению тетраэдрической sp^3 -конфигурации.

Координационное взаимодействие $B \rightarrow N$ предполагается⁴ в соединениях типа:

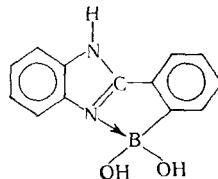


на основании широкой абсорбционной полосы при 1220 cm^{-1} , которая может быть объяснена $B \rightarrow N$ -колебаниями. Авторы допускают также возможность межмолекулярного взаимодействия.

Сравнение ИК-спектров борсодержащих фенилаланинов показывает⁵, что в орто-производном, в отличие от пара-производного, присутствует сильная широкая полоса при 1710 cm^{-1} , характерная для неионизированной карбоновой кислоты:



Внутримолекулярная координация $B \rightarrow N$ предложена⁶ для 2(2-борофенил)бензимидазола на основании высокой температуры плавления ($>320^\circ$) и присутствия в УФ-спектре $\lambda_{\text{макс}} \sim 310 \text{ m}\mu$ (в 95%-ном этаноле), тогда как 2(2-метилфенил)бензимидазол имеет $\lambda_{\text{макс}} 277 \text{ m}\mu$. Отсутствие сильного поглощения в области $7,2-7,8 \mu$ свидетельствует о четырехкоординационности атома бора:

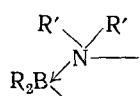


В УФ-спектрах 2-фенилбензо-1, 3, 2-диазоборолинов на основании уменьшения интенсивности абсорбции в области $350-400 \text{ m}\mu$ по сравнению с незамещенными 2-(нитрофенил)бензимидазолами сделан вывод

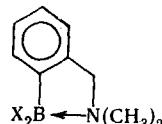
о наличии внутримолекулярной координации $O \rightarrow B$, которая отсутствует в соответствующих мета- и пара-нитропроизводных ⁷:



На примере γ -аминопропильных соединений бора определена зависимость силы координационной связи $B \rightarrow N$ от заместителей ^{8, 9}:

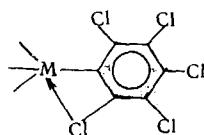


В незамещенном амине ($R' = H$) координация предполагается на основании сдвига в длинноволновую область полос валентных колебаний NH_2 -группы (3292 и 3350 cm^{-1}), что характерно для соединений с координационной связью $B \leftarrow N$. В пользу такого взаимодействия говорит также высокая для несимметричных бортириалкилов устойчивость к диспропорционированию (до 200°), относительная стабильность на воздухе и наличие больших дипольных моментов ($4,0$ — $4,2 \text{ D}$). Замена атома водорода при азоте на алкильные группы или введение алcoxигруппы к атому бора снижает прочность связи $B \leftarrow N$, а у соединения $(EtO)_2BCH_2CH_2CH_2NEt_2$ координация, по-видимому, вообще отсутствует ($\mu = 1,44 \text{ D}$). Аналогичная координация предложена ¹⁰ для соединений типа

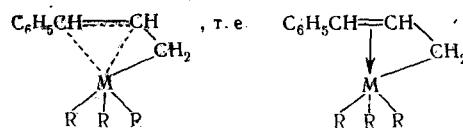


где $X = OH, N(CH_3)_2$. Эти соединения относительно устойчивы к гидролизу; кроме того, диаминбор перегоняется в вакууме (75 — $76^\circ/0,4 \text{ mm}$).

В УФ-спектрах пентахлорфенильных производных кремния и олова значительно более сильное поглощение, чем в спектрах водородных аналогов, на основании чего ряд необычных свойств пентахлорфенильных производных кремния и олова был объяснен внутримолекулярной координацией ¹¹:

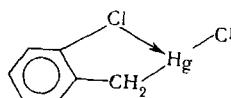


Замещение в *транс*- β -метилстироле β -метильного протона на групировку $(C_2H_5)_3M$ (где $M = Si, Ge, Sn$) вызывает батохромный сдвиг, что было объяснено ¹² увеличением делокализации π -электронов аллильной двойной связи за счет перекрывания с вакантными d -орбиталами металла:



где $M = Si, Ge, Sn$; $R = C_2H_5$.

Наличие в ИК-спектре хлорида σ -хлорбензилртути расщепления частоты $Hg-Cl$ (314, 364 и 251 cm^{-1}) объясняется существованием нескольких поворотных изомеров¹³. Наиболее интенсивная полоса (314 cm^{-1}) приписывается конформации с возможным внутримолекулярным взаимодействием:



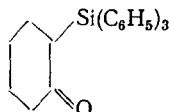
За последнее время накоплен обширный экспериментальный материал по спектрам α -карбонильных металлорганических соединений¹⁴. В α -карбонильных соединениях ртути и олова имеется сдвиг карбонильного поглощения в ИК-спектрах в низкочастотную область ($1686-1660\text{ cm}^{-1}$), а в УФ-спектрах отмечено незначительное смещение полосы CO-группы в длинноволновую область и значительное увеличение интенсивности (в 200—300 раз) по сравнению с углеродными аналогами, что приближает эти соединения к сопряженным системам. Эти данные, вместе с найденной двойственной реакционной способностью α -металлизированных альдегидов и кетонов, привели к выводу о наличии σ , π -сопряжения в подобных соединениях^{15, 16}. Однако, по мнению японских авторов¹⁷, значительный сдвиг $\nu_{CO} = 1645\text{ cm}^{-1}$ в $Hg(CH_2CHO)_2$ и $ClHgCH_2CHO$ объясняется внутримолекулярной координацией $CO \rightarrow Hg$ (возможно и образование полимера), так как в меркурацетальдегиде $\nu_{CH} = 2720\text{ cm}^{-1}$, что соответствует нормальным колебаниям в альдегидах; кроме того, это соединение дает обычные реакции на альдегидную группу.

Понижение ν_{CO} в $(C_6H_5)_3SiCH_2COC_6H_5$ (1667 cm^{-1}) по сравнению с углеродным аналогом (1698 cm^{-1}) было объяснено действием индуктивного эффекта кремния на карбонильную группу¹⁸.

Таким образом, невозможно объяснить каким-либо одним эффектом необычные спектральные свойства α -металлизированных кетонов и альдегидов. Поэтому в ряде работ были предприняты попытки выявить основной эффект, ответственный за эти аномалии. Существенная разница между наблюдаемыми и расчетными частотами для карбонильной группы (расчет проводился по уравнению Томсона $\nu_{CO} = 1720 + 15 \Sigma \sigma^* \text{ cm}^{-1}$)¹⁹ у $(CH_3)_3SiCH_2COCH_3$ (1698 и 1716 cm^{-1}) и у $(CH_3)_3CCH_2COCH_3$ (1723 и 1717 cm^{-1}) дала основание сделать вывод, что внутримолекулярная координация в $(CH_3)_3SiCH_2COCH_3$ превалирует над индуктивным эффектом кремния²⁰. Однако соотношение Томсона было выведено на основе соединений типа CCl_3COCl , в которых эффект поля и другие факторы могут иметь большее значение, чем индуктивные эффекты. Поэтому нельзя переносить это соотношение без изменений к рассматриваемым кетонам. Те же авторы позднее объяснили увеличение $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода в 4—5 раз в α -силилкетонах относительно их углеродных аналогов подтверждением наличия внутримолекулярной координации $CO \rightarrow Si$, так как, с их точки зрения, интенсивность этого перехода в родственных кетонах не может быть объяснена стерическими и индуктивными эффектами²¹. Однако изучение β -замещенных кетонов показывает, что экзаль-

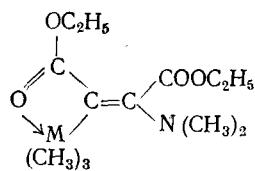
тация $n-\pi^*$ -перехода в них объясняется многими факторами, а не обязательно теми же, которые вызывают сдвиг карбонильной частоты^{22, 23}.

Была сделана попытка отделить индуктивный эффект от других эффектов, действующих на частоту карбонильного поглощения в α -трифенилсилилциклогексаноне²⁴:

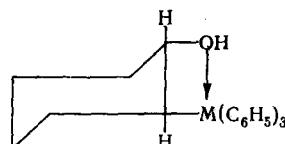


Так как для этого соединения в вазелиновом масле частота CO-группы представляет собой синглет при 1678 см^{-1} , а для углеродного аналога — при 1709 см^{-1} , был сделан вывод, что Ферми-резонанс маловероятен. В четыреххлористом углероде синглет для углеродного соединения наблюдается при 1720 см^{-1} , а в случае кремния он расщепляется на две полосы (1682 и 1692 см^{-1}). Расщепление не зависит от концентрации в пределах $0,2$ — 10% , что исключает межмолекулярное взаимодействие. Это расщепление объясняется конформационным равновесием, так как относительная интенсивность двух пиков менялась в зависимости от температуры. Индуктивный эффект кремния не должен зависеть от конформации кольца циклогексана, в то время как только в тех конформациях, где Si экваториален, возможна внутримолекулярная координация. Наблюдаемые результаты можно объяснить согласованным действием внутримолекулярной координации $\text{CO} \rightarrow \text{Si}$ и индуктивного эффекта кремния.

Внутримолекулярная координация была предложена и в α -карбетоксипроизводных элементов IV группы, хотя она должна быть ослаблена по сравнению с соответствующими α -кетонами. В оловоорганических диазоэфирах $\text{R}_{4-n}\text{Sn}[\text{C}(\text{N}_2)\text{COOC}_2\text{H}_5]_n$ ($n=1, 2$) она предполагается на основании $\mu=2,2 D$ (для $n=1$; $\text{R}=\text{CH}_3$), а также значительного смещения частот карбонильной (2070 — 2045 см^{-1}) и диазогрупп (1675 — 1655 см^{-1}) по сравнению с углеродными аналогами²⁵. Внутримолекулярная координация является причиной расщепления полос $\text{C}=\text{O}$ (Si 1735 и 1680; Ge 1739 и 1698; Sn 1740 и 1705 см^{-1}) и $\text{C}=\text{C}$ -колебаний (Si 1570 и 1550; Ge 1590 и 1555; Sn 1625 и 1590 см^{-1}) в ИК-спектрах соединений типа²⁶:



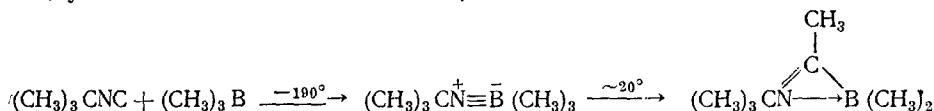
Была установлена²⁴ большая кислотность 1, 2-дизамещенных циклогексанолов $2-(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{MC}_6\text{H}_{10}\text{OH}$ ($\text{M}=\text{Si, Ge}$) по сравнению с 1-трифенилметилциклогексанолом-2 на основании больших изменений частот колебаний гидроксильной группы при добавлении диметилсульфоксида и тетрагидрофурана. Поскольку электроположительное влияние кремния и германия должно понижать силу кислот, указанное аномальное повышение кислотности объясняется внутримолекулярным взаимодействием кислорода с металлом:



Подобное же взаимодействие предполагается на основании изменений ИК-спектров в аналогичных условиях для кремниевого и германиевого аналогов 1,1,1-трифенилэтанола²⁷.

Радиоспектроскопия. В ряде случаев наличие внутримолекулярной координации в борорганических соединениях пытались обосновать методом протонного резонанса.

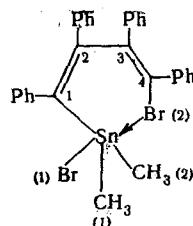
Продукт присоединения триметилбора к трет.-бутилизоцианату при комнатной температуре изомеризуется в трехчленный внутренний комплекс, устойчивый к действию кислорода и влаги²⁸:



Спектр ПМР комплекса в бензole состоит из трех пиков (δ): 2,57 м. д. (очень широкий), 1,18 м. д. (острый) и 0,20 м. д. (широкий) в соотношении 1:3:2, что соответствует группам $=C-CH_3$, $-C-CH_3$ и, соответственно, $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} B-CH_3$. В ИК-спектре отсутствует частота валентных колебаний группы $\overset{+}{N}\equiv\bar{C}$ (2247 cm^{-1}), но есть частота $\nu_{N=C}$ 1548 cm^{-1} . Масс-спектр комплекса соответствует мономерной структуре*. Причиной образования трехчленного цикла безусловно является наличие пространственного фактора, так как в случае менее затрудненных изонитрилов происходит димеризация с образованием 2,5-дигора-2,5-дигидропиразинов²⁹.

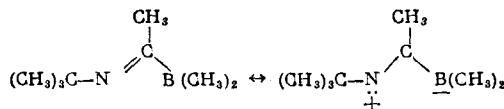
Внутримолекулярная координация (наряду с межмолекулярной)³⁰ допускается в молекуле диметиламинометилбора $(CH_3)_2BCH_2NH_2$. Это соединение является более слабой кислотой и более слабым основанием, чем соответствующие монофункциональные производные; в спектрах ПМР δ_{CH_2} сдвигается в сильное поле $-0,24\text{ м. д.}$ (60 MГц) (δ_{CH_2} в циклопропане 0,20 м. д.).

Наиболее убедительно внутримолекулярное взаимодействие $Sn \leftarrow Br$ показано на примере 4-бром 1,2,3,4-тетрафенил-*цис*-*цис*-1,3-бутадиенилдиметилбромида олова³¹:



В спектре ПМР этого соединения в четыреххлористом углероде имеется дублет одинаковой интенсивности от метильных протонов при 36° (δ 0,48 и 0,98 м. д.), сливающийся в синглет при $t \approx 87^\circ$. Существует рез-

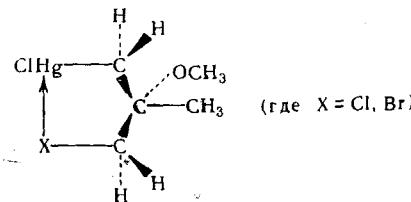
* Впрочем, на основании масс-спектров авторы считают более предпочтительной структуру, которая может быть представлена как резонансный гидрид:



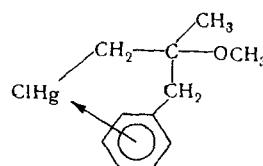
ко выраженный эффект растворителя: добавление оснований (пиридин, эфиры, спирты и др.) к раствору соединения в четыреххлористом углероде приводит к синглету при δ 0,73 м. д. В то же время в хлористом тиониле (сильно ионизирующий растворитель) температура слияния очень близка к таковой в четыреххлористом углероде. Неэквивалентность метильных протонов в диене была объяснена внутримолекулярным взаимодействием $\text{Sn} \leftarrow \text{Br}$, которое стабилизирует неплоскую цисоидную конформацию и препятствует вращению вокруг связи $\text{C}(2) - \text{C}(3)$ при пониженных температурах в неосновных растворителях. Барьер вращения вокруг связи $\text{C}(2) - \text{C}(3)$, определенный из спектров ПМР, равен $18,3 \pm 0,23$ ккал/моль. Заторможенное вращение диена и неэквивалентность метильных протонов можно устраниТЬ разрушением слабой координационной связи $\text{Sn} \leftarrow \text{Br}$, что экспериментально наблюдается при нагревании образца, добавлении основания, конкурирующего с Br (2) при координации с Sn , замене Br (2) на водород. Предложенная конформация диена была подтверждена рентгеноструктурным анализом³¹.

Образование внутримолекулярного комплекса в реактиве Реформатского из $\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ предполагается на основании сдвига сигнала протонов CH_2 -группы в ЯМР-спектре в сильное поле с увеличением сольватирующей способности растворителя³².

Образование цикла за счет внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия между атомами ртути и галоида в γ -галоидпропильных производных ртути служит причиной неэквивалентности метиленовых протонов ($\Delta\nu \text{CH}_2\text{Br} = 19,1$ Гц, $\Delta\nu \text{CH}_2\text{Hg} = 13,6$ Гц)³³:



Эта неэквивалентность резко уменьшается при использовании растворителя типа пиридина, способного нарушать координационную связь. При этом уменьшается также и константа спин-спинового взаимодействия J_{HgCCCH_3} (36 Гц в дейтерохлороформе и 20 Гц в пиридине). Внутримолекулярная π -координация фенильной группы с атомом ртути показана для хлористой 3-фенил-2-метил-2-метоксипропилртути на основании неэквивалентности метиленовых протонов, константы J_{HgCCCH_3} , влияния растворителей, температурного фактора и разбавления³⁴:



Мощным инструментом для исследования внутри- и межмолекулярной координации оказались спектры ЯКР. Наличие в спектре ЯКР³⁵ Cl соединений Cl_3CHgBr (37, 590; 37, 893; 38, 794; 39, 032 МГц), Cl_3CHgCl (37, 604; 37, 968; 39, 032; 39, 172 МГц) и $(\text{Cl}_3\text{C})_2\text{Hg}$ (37, 037; 37, 681; 38, 675 МГц) большого ($>2\%$) расщепления линий, принадлежащих атомам хлора в CCl_3 -группе, которое превышало предельное кристаллографическое расщепление для молекулярных кристаллов с ван-дер-ваальсовым взаимодействием между молекулами³⁵, было объяснено внутримо-

лекулярным взаимодействием одного из атомов хлора CCl_3 -группы с атомом ртути^{36, 37}. Однако эта координация, подтвержденная рентгеноструктурным анализом³⁷, легко разрушается при комплексообразовании вышеперечисленных соединений ртути с диметоксиэтаном (в спектрах ЯКР³⁵ Cl исчезает большое расщепление линий)³⁸. Интересно, что с диэтиловым эфиром комплексообразование не происходит. Внутримолекулярная координация в $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{Cl}$, предложенная на основании спектральных данных³⁹, получила подтверждение⁴⁰ в спектрах ЯКР³⁵ Cl . Спектр, отвечающий группе SnCl_3 , состоит из двух линий с соотношением интенсивностей 1:2 и расщеплением 6% (23, 072; 23, 072; 21, 832 $M\text{g}\mu$), что в три раза больше предельно возможного кристаллографического расщепления. Неэквивалентность атомов хлора можно объяснить координационным взаимодействием $\text{Cl} \rightarrow \text{Sn}$ в плоскости $\text{Cl} - \text{Sn} - \text{CH}_2 - \text{Cl}$. Определение молекулярного веса криоскопическим путем в бензоле показало отсутствие ассоциации. Кроме того, возможность координации не противоречит и результатам исследования спектров ЯКР³⁵ Cl $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{Cl}$ в бензоле и эфире (1:1 и 1:2)⁴¹. Спектры $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{Cl}$ при молярном отношении вещество — растворитель 1:1 и 1:2 оказались идентичными; следовательно, образуются только комплексы 1:1.

Комплекс $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ представляет собой тетрагональную бипирамиду, в которой четыре атома хлора находятся в ее основании, а в вершинах — эфирные группы⁴². Число линий и их расщепление, отнесенные к группе SnCl_3 в комплексах $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{Cl}$ с бензолом и эфиром, очень похожи на таковые в $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Поэтому можно предположить, что и эти комплексы имеют структуру тетрагональной бипирамиды, в которой три атома хлора лежат в ее основании. При этом, по-видимому, одна из вершин бипирамиды занята координационно-связанным хлором CH_2Cl -группы, а другая — молекулой лиганда (рис. 1).

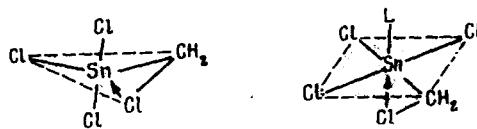
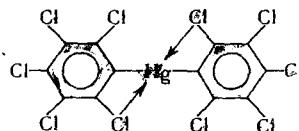


Рис. 1. Предполагаемые структуры $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{Cl}$ и его комплексов с эфиром и бензолом

Тем же методом показана внутримолекулярная координация атомов хлора, находящихся в положениях 2,2' или 6,6' в бис (пентахлорфенил) ртути (38, 220; 38, 220; 38, 094; 37, 828 и 36, 421 $M\text{g}\mu$), где характер по-

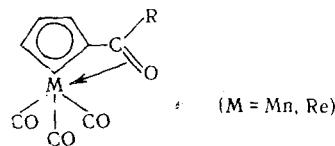


добной координации вытекает также из кристаллографической эквивалентности атомов хлора в положениях 3, 4, 5 и 3', 4', 5'. Аналогичный вывод был сделан и для соединений ряда $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{HgX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$) на основании аномально большого, по сравнению с обычными заместителями, сдвига частот в спектре ЯКР³⁵ Cl *o*-хлоридов по отношению к *m*- и *p*-хлоридам⁴³.

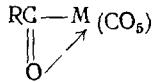
На основании данных ЯКР³⁵ Cl ⁴⁴, дипольных моментов⁴⁵ и сравнительной способности к комплексообразованию⁴⁶ *цис*- и *транс*- β -хлорви-

нилмеркурхлоридов было выдвинуто предположение о наличии сильной внутримолекулярной координации в молекуле *цис*-хлорида. Кристаллы *цис*-хлорида (т. пл. 55°) рентгеноаморфны и в спектре ЯКР ^{35}Cl обнаруживают единственную частоту C—Cl (33, 132 $M\text{g}\zeta$), что исключает возможность межмолекулярной координации, как это имеет место в кристалле *транс*-хлорида. Если дипольный момент *транс*-хлорида (1,82 D ; бензол, 25°) хорошо совпадает с вычисленным для идеальной модели (1, 92 D), то в случае *цис*-хлорида наблюдается резкое несоответствие найденного и вычисленного моментов (2,92 и 3,57 D соответственно). Последнее обстоятельство, по-видимому, может быть объяснено лишь значительным сокращением углов ClCC и CCHg вследствие внутримолекулярной координации. В отличие от *транс*-аналога *цис*-хлорид не образует комплекса с пиридином, что указывает на координационную насыщенность атома ртути; способность *цис*-изомера к элиминированию ацетилена при действии нуклеофильных реагентов также резко понижена⁴⁵.

Вывод о наличии внутримолекулярного прямого взаимодействия между атомом металла и заместителем сделан⁴⁷ на основании увеличения параметра асимметрии (η) в спектрах ЯКР ^{55}Mn , ^{187}Re , ^{185}Re при введении групп COR ($R = \text{CH}_3$, CF_3 , C_6H_5) в цикlopентадиенильное кольцо цикlopентадиенилметаллтрикарбонилов:



Взаимодействие того же типа между кислородом ацильной группы и металлом постулировано для ацильных производных пентакарбонилов марганца и рения исходя из особенностей ИК-спектров⁴⁸ в сочетании с рентгеноструктурными данными^{49, 50}:



Структуры. Рентгеноструктурный анализ привлекался для установления структур металлоорганических соединений с возможной внутримолекулярной координацией сравнительно редко.

Было найдено⁵¹, что фенилсилатран $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ представляет собой искаженную тригональную бипирамиду, в вершинах которой находятся атомы азота и углерода (из фенильной группы). Атомы N—Si—C лежат почти на прямой (отклонение 0,016 Å). Атом кремния выходит из плоскости атомов кислорода на 0,204 Å в сторону атома углерода из фенильной группы. $\angle \text{C}—\text{Si}—\text{O}$ (ср.) 97,1°; $\angle \text{O}—\text{Si}—\text{O}$ (ср.) 118,5°; $l_{\text{SiO}} = 1,638—1,665$ Å; $l_{\text{SiN}} = 2,193$ Å

Аналогичную конфигурацию имеет этилгерманатран⁵². Атом герmania выходит из плоскости атомов кислорода на 0,23 Å в сторону атома углерода из этильной группы. $\angle \text{N}—\text{Ge}—\text{C} = 176^\circ$; $l_{\text{GeN}} = 2,25$ Å. Ввиду экспериментально установленной изоморфности кристаллов этилгерманатрана и этилсилатрана последний имеет аналогичную структуру с поправками на изменение ковалентного радиуса кремния.

Фенил (2, 2', 2"-нитрилотрифенокси) силан $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_4)_3\text{N}$ также имеет конфигурацию искаженной тригональной бипирамиды⁵³. $\angle \text{C}—\text{Si}—\text{O}$ (ср.) 100,0°, заметно больший, чем аналогичный угол, равный

97,3° для триэтоксианалога и лежит примерно посередине между 90° (в идеальной тригональной бипирамиде) и 109,5° в тетраэдре. Угол N—Si—C равен 180°, расстояние Si—N 2,344 Å (в триэтоксианалоге 2,179 Å), на 0,5 Å длиннее, чем нормальная связь Si—N (рис. 2).

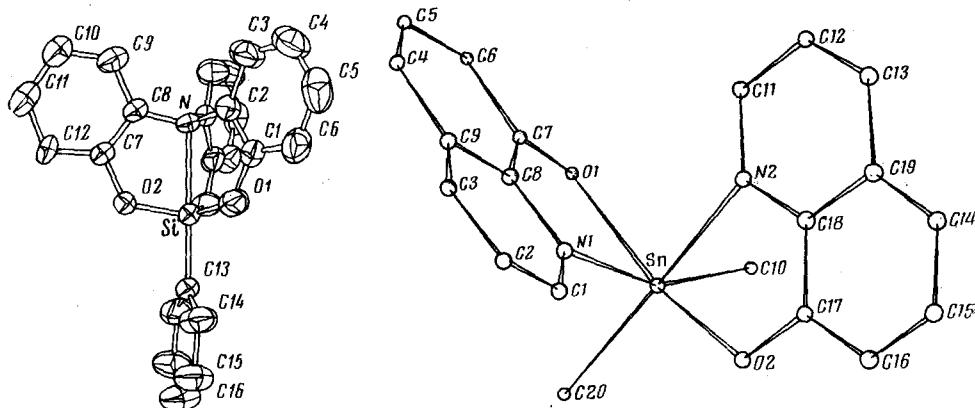


Рис. 2. Фенол (2,2',2''-нитрило-трифенокси)силан

Рис. 3. Диметилдиоксинатолово

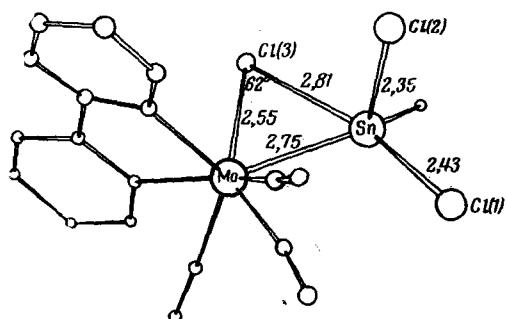


Рис. 4. Структура bipy $(OC)_3ClMoSnCH_3Cl_2$

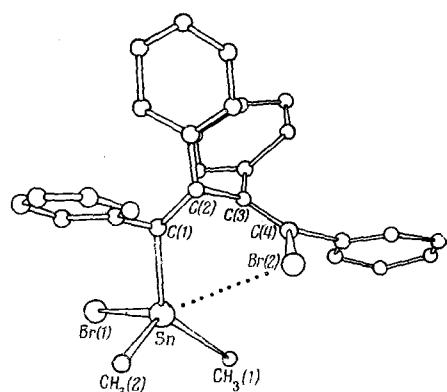


Рис. 5. Бромид (4-бром-1,2,3,4-тетрафенил-*цис*, *цис*-1,3-бутадиенил)-диметитолова

Определена также конфигурация диметилдиоксинатолова $(CH_3)_2SnOx_2$ (8-оксихинолин)⁵⁴, которая оказалась сильно искаженным октаэдром с *транс*-положением метильных групп и длинами связей (Å): Sn—C 2,15 и 2,17; Sn—O 2,10 и 2,11; Sn—N 2,31 и 2,38; $\angle CSnC$ почти тетраэдрический ($110,7 \pm 0,80$)° (рис. 3).

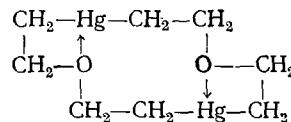
Внутримолекулярное координационное взаимодействие Sn—Cl неожиданно найдено в bipy $(OC)_3ClMoSnCH_3Cl_2$ ⁵⁵. Олово в кристалле этого соединения можно рассматривать как искаженный тригональный бипирамидальный энвиртомер с Cl (1), связанным с оловом, и Cl (3), связанным с молибденом, причем $\angle Cl(1)—Sn—Cl(3) = 168$ °. Связанный с молибденом атом хлора находится на расстоянии 2,81 Å от атома олова и явно связан с обоими металлами (рис. 4).

Рентгеноструктурный анализ подтвердил внутримолекулярное взаимодействие Sn—Br, предложенное для (4-бром-1,2,3,4-тетрафенил-

цис, цис-1,3-бутадиенил)диметилбромида олова³¹. Показано наличие слабой координационной связи $\text{Sn} \leftarrow \text{Br}$ длиной $3,769 \pm 0,007$ Å, которая на $0,4$ Å короче суммы ван-дер-ваальсовских радиусов Sn и Br. Для обеспечения возможности этого взаимодействия угол C(1)—Sn—CH₃(1) увеличился до $130,3^\circ$ от нормального тетраэдрического угла $109,5^\circ$. Кроме того, увеличены длины связей при Sn от их нормальных величин и наблюдается сильное удлинение связи C(4)—Br(2). Наблюдаемые и нормальные связи (Å): Sn—Br (1) $2,507 \pm 0,007$ (2,46); Sn—C (1) $2,19 \pm 0,04$ (2,14); Sn—CH₃(1) = Sn—CH₃(2) $2,24 \pm 0,04$ (2,18); C(4)—Br(2) $2,01 \pm 0,04$ (1,89) см. рис. 5.

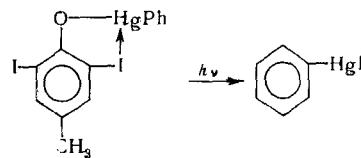
Проведено изучение структур кристаллов α -замещенных: CCl_3HgBr , CCl_3HgCl ³⁷, $\text{CBr}_2\text{ClHgBr}$ ⁵⁶, CBr_3HgBr ⁵⁷; β -замещенных: транс-ClCH=CHHgCl⁵⁸, транс-ClCH=CHHgBr⁵⁹, ClHgCH₂CHO⁵⁶; γ -замещенных $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3\text{HgSCN}$ ⁶⁰, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{HgSCN}$ ⁶¹, $\sigma\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{HgCl}$ ⁵⁶, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{I}_2)\text{OHgC}_6\text{H}_5$ ⁶² ртутьорганических соединений.

Найдено, что для соединений, имеющих в α , β , γ -положениях атомы хлора и кислорода, взаимодействие Hg...X обычно не приводит к сильно-му отличию расстояний Hg...X от обычных для межмолекулярных касаний. Исключение наблюдается для димерной молекулы β , β' -оксидодиэтилртути⁶³, где атом ртути включает в координацию кроме двух атомов углерода и атом кислорода (расстояние Hg...O 2,21 Å):

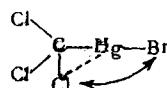


В том случае, если заместителями в α , β , γ -положениях являются атомы брома, серы или иода, внутримолекулярное взаимодействие приводит к отклонению расстояний Hg...X от межмолекулярных касаний: в CBr_3HgBr (Hg...Br₁ 3,00 Å, Hg...Br_{II} 3,36 Å, Hg...Br_{III} 3,40 Å); в производных дитизона $\text{Hg}(\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S})_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ конфигурация атома ртути приближается к тетраэдрической: в окружении ртути имеются два атома серы на расстоянии 2,4 Å и два атома серы на расстоянии 2,5—2,6 Å, валентные углы S—Hg—S 155° и NHgN 102° .

В случае соединения $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{I})_2\text{OHgC}_6\text{H}_5$ внутримолекулярное взаимодействие Hg...I приводит к фотохимическому распаду кристалла под действием рентгеновских лучей и образованию иодистой фенилртути⁶²:

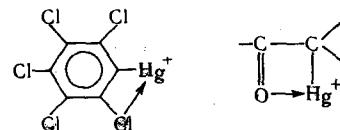


Для кристаллов CCl_3HgBr воздействие рентгеновских лучей приводит к обмену одного из атомов хлора в CCl_3 -группе на бром³⁷:

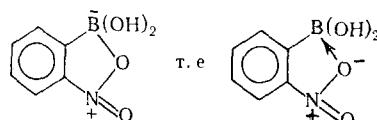


Прочие методы. Низкое значение константы скорости электрохимического восстановления β -карбонильных и пентахлорфенильных производ-

ных ртути было объяснено уменьшением положительного заряда на атоме ртути за счет внутримолекулярной координации⁶⁴:



Аномально низкая кислотность *o*-нитрофенилборной кислоты ($K_a = 0,56 \cdot 10^{-6}$) по сравнению с мета- ($K_a = 6,9 \cdot 10^{-9}$) и пара-изомерами ($K_a = 9,8 \cdot 10^{-9}$) была объяснена⁶⁵ образованием циклического соединения:

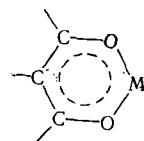


Возможность внутримолекулярной координации, предложенной в $(C_2H_5)_3SnCH_2COCH_3$ на основании заметного квадрупольного расщепления в ГР-спектре (эффект Мессбауэра)⁶⁶⁻⁶⁸ была изучена на различных α - и β -карбонилсодержащих станинах⁶⁹. Было найдено значительное квадрупольное расщепление в α -станилкарбонильных соединениях. Его происхождение нельзя объяснить индуктивным эффектом галоидметильной группы, поскольку оно отсутствует даже в случае фтора⁷⁰.

Енолятная структура $R_3Sn-O-C\backslash$ исключается спектральными данными, кроме того, ГР-спектры алcoxистанинов существенно отличны. Наличие внутримолекулярной координации $CO \rightarrow Sn$ не противоречат также их масс-спектры. В β -карбонильных соединениях олова квадрупольное расщепление отсутствует, что хорошо согласуется с данными ИК-спектров, в которых, в отличие от станилкетонов, значение карбонильной частоты (1718 cm^{-1}) совпадает с таковым углеродных аналогов.

«Атраны» и родственные соединения. Несколько особняком стоят элементоорганические соединения, в которых цепь, несущая донорный атом, соединена с металлом через неуглеродный атом. Сюда относятся элементоорганические производные дикетонов, диазенов, дитиокарбаматы и т. п. Данные по соединениям этого ряда, примыкающие к основному предмету настоящего обзора, кратко приведены ниже.

Рентгеноструктурные исследования ацетилацетонатов^{71, 72} показывают, что ацетилацетонатные кольца в них плоские и что две $M-O$, $C-O$ и $C-C$ -связи равны:



Было показано, что эти системы подвергаются разнообразным реакциям электрофильного замещения, характерным для ароматических систем⁷³.

Очень подробно внутримолекулярное координационное взаимодействие $M \leftarrow N$ исследовано в моно-, ди- и триэтаноламинных производных бора и кремния. Впервые соединения этого типа получены в 1933 г.⁷⁴, и в течение 30 лет исследовались почти исключительно соединения бора. Наличие связи $B \leftarrow N$ доказано на основании мономерности⁷⁵, больших дипольных моментов^{76, 77}, хорошей растворимости в воде^{78, 79}, отсутст-

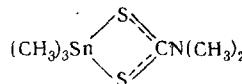
вия заметных донорных свойств у атома азота⁸⁰. Наличие связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ доказано на основании подобных данных⁸¹, а также ИК-^{81, 82}, ПМР-спектров⁸¹ и рентгеноструктурного анализа^{52, 53}. Соединения кремния обладают высокой биологической активностью: фенилсилатран $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ оказался в несколько раз токсичнее синильной кислоты⁸¹. В станинатранах существование связи $\text{Sn} \leftarrow \text{N}$ доказано на основании спектров ПМР и ГР⁸³. Исчерпывающие данные по всем известным соединениям такого типа приведены в⁴¹.

Сюда же следует отнести и внутрикомплексные соли аминотиуксусной кислоты типа $\text{X}_{n-3}\text{M}(\text{OCOCH}_2)_3\text{N}$ ^{84, 85}. Обнаружена их высокая биологическая активность⁸⁶.

Координационная связь $\text{Sn} \leftarrow \text{N}$, предложенная для оксинатов $\text{R}_n\text{Sn}(\text{Ox})_{4-n}$ на основании появления желтой окраски, ИК-, УФ- и ПМР-спектров^{87, 88, 89} и мономерности⁸⁹, была подтверждена рентгеноструктурным анализом⁵⁴.

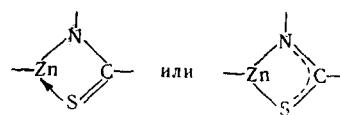
Оловоорганические карбоксилаты типа $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OCOR}')_2$ в расплавленном и кристаллическом состояниях существуют в виде полимеров с шестикоординационным атомом олова, в котором между соседними атомами олова находятся две карбоксигруппы (по данным ИК-спектров)⁹⁰. Однако в неполярных растворителях межмолекулярная координация разрушается и дикарбоксилаты образуют несимметричную хелатированную структуру с нелинейным скелетом (по данным ИК- и ПМР-спектров)^{90, 91}. Карбоксилаты типа $\text{R}_3\text{SnOCOR}'$ ⁹²⁻⁹⁴ в кристаллическом и расплавленном состоянии также представляют собой полимеры. Однако в замещенных карбоксилатах типа $\text{ClR}_2\text{SnOCOR}'$ в растворе постулируется внутримолекулярная координация $\text{CO} \rightarrow \text{Sn}$ (по данным ИК-спектров)⁹⁵.

Хелатная структура предложена и для N, N -диметилдитиокарбамата триметилолова на основании исследований ИК-спектров в вазелиновом масле и растворе, а также мономерности соединения в бензole⁹⁶:

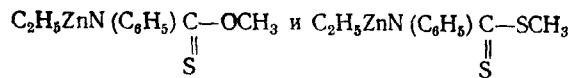


Любопытно, что его кислородный аналог имеет полимерную структуру.

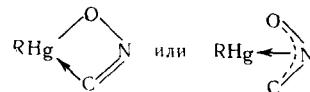
Такое же различие серы и кислорода в способности образовывать внутримолекулярную координационную связь было отмечено⁹⁷ при сравнении спектров ПМР N -(этилцинк)ацетанилида, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COCH}_3$ и его сернистого аналога. Значительное увеличение химического сдвига метильных протонов в N -(этилцинк)тиоацетанилиде и его комплексах с пиридином и $\text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}'$ -тетраметилэтилендиамином служит, по мнению авторов, веским доводом в пользу координации тиокарбонильной группы с атомом цинка:



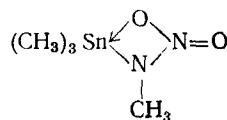
Аналогичная координация предложена и для других серусодержащих соединений:



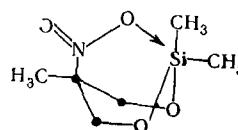
Взаимодействие такого типа постулировано и для ртутьорганических фульминатов на основании предварительных структурных данных и особенностей их химического поведения^{98, 99}:



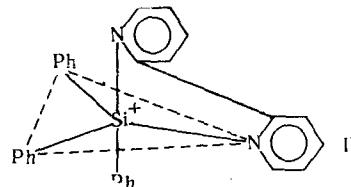
Трансаннулярная координационная связь между одним из атомов кислорода нитрогруппы и атомом металла предложена и для ряда металлоорганических нитросоединений. В оловоорганических нитроаминах $R_3SnN(NO_2)R'$ она предполагается на основании появления светло-коричневой окраски, низких температур плавления, устойчивости на воздухе, низкой проводимости в нитробензоле, ИК- и ГР-спектров¹⁰⁰,



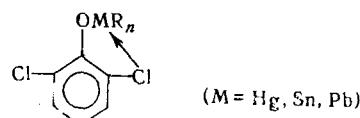
а в 5-нитро-2, 2, 5-триметил-2-сила-1, 3-диоксане — на основании расщепления сигналов протонов метиленовых групп в спектре ПМР (в отличие от аналогичных соединений без нитрогруппы)¹⁰¹:



Хелатная структура предложена для иодистого трифенил(дипиридинил)силикония¹⁰² и перхлората дифенил(2,2'-дипиридинил)борония¹⁰³, однако доказательств предложенных структур явно недостаточно.



Внутримолекулярное координационное взаимодействие $M \leftarrow Cl$, по-видимому, имеет место и в металлоорганических производных 2,6-дихлорфенола, так как спектры ЯКР ^{35}Cl дают для атомов хлора в положениях 2 и 6 ароматического кольца два различных сигнала, причем расщепление между ними для производных олова и свинца 0,13—0,45 $M\bar{z}$ (т. е. находится в пределах эффекта кристалла), а для ртути — 0,83—1,2 $M\bar{z}$ (т. е. 2—3% от измеряемой величины). Если допустить, что величина расщепления пропорциональна интенсивности координационного взаимодействия, то, следовательно, в указанных выше соединениях большей координационной способностью обладают ртутьорганические группировки¹⁰⁴. Однако авторы не исключают полностью и межмолекулярное взаимодействие в этих системах:

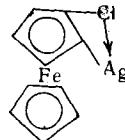


Аналогичная координация была предположена и в металлоорганических производных 2,6-дибром-4-фторфенола¹⁰⁵ на основании возрастания химического сдвига ^{19}F под влиянием группировок Et_3SnO и PhHgO в спектрах ЯМР ^{19}F по сравнению с таковыми в несодержащих брома производных 4-фторфенола. И в этих системах координация сильнее в случае ртутьорганической группировки.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ КООРДИНАЦИИ

Химические проявления внутримолекулярной координации могут быть чрезвычайно разнообразны. Логично ожидать, что она будет проявляться главным образом в «аномальности» реакций ввиду перераспределения электронной плотности в молекуле по сравнению с «нормальными» реакциями в родственных соединениях, в которых внутримолекулярная координация заведомо отсутствует.

Первый из возникающих здесь вопросов — влияние внутримолекулярной координации на прочность металл-углеродных связей и, следовательно, стабильности молекулы в целом. Высказывавшиеся на этот счет точки зрения отражают по меньшей мере две, на первый взгляд противоположных, тенденций. С одной стороны, наличием внутримолекулярной координации стремятся объяснить аномальную стабильность ряда соединений, которым, по априорным оценкам, такая стабильность не должна быть свойственна. Характерный в этом отношении пример — серебряные производные хлорферроцена, описанные Несмияновым с сотр.¹⁰⁶; их необычную для органических σ -производных серебра устойчивость авторы объясняют координацией $\text{Cl} \rightarrow \text{Ag}$:

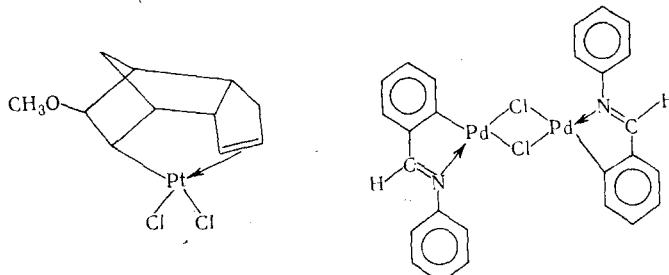


С другой стороны, представления о внутримолекулярной координации все чаще привлекаются для объяснения термической неустойчивости функционально замещенных металлоорганических соединений, в частности для объяснения реакций элиминирования, а также механизма металлотропных перегруппировок^{107, 108}.

По-видимому, никакого противоречия между этими двумя точками зрения нет. В случае переходных металлов (или примыкающих к ним серебра, меди и золота) внутримолекулярная координация, как и координация извне, действительно должна повышать устойчивость σ -связей металл — углерод. Те же связи, образованные непереходным металлом, под влиянием координации поляризуются, что значительно увеличивает их реакционную способность и, следовательно, делает их химически более лабильными (см.¹⁰⁹).

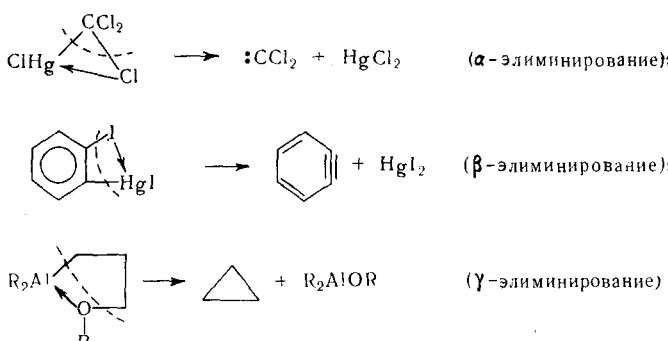
На основании данных рентгеноструктурного анализа¹¹⁰, ИК-¹¹¹ и ЯМР-спектров¹¹² постулируется стабилизация обычно неустойчивых σ -производных переходных металлов за счет внутримолекулярного координационного взаимодействия вакантных орбиталей атомов металлов с

π -электронами связей или свободными электронными парами других атомов, например:

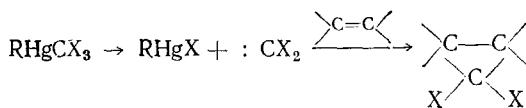


Подобные внутримолекулярные комплексы или отвечающие им переходные состояния рассматриваются в обзоре Джонса (см.¹¹³) и ряде последних работ¹¹⁴⁻¹¹⁷.

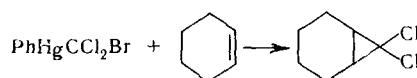
Наличие внутримолекулярной координации уже в нереагирующей молекуле или ее возникновение в ходе начавшейся реакции можно рассматривать как своего рода «предсуществование» отщепляющегося фрагмента:



α -Элиминирование. Как уже отмечалось (стр. 421), наличие внутримолекулярной координации в молекуле хлористой трихлорметилртути следует из данных рентгеноструктурного анализа³⁷ и спектров³⁸ ЯКР³⁵Cl. В этой связи неудивительна способность соединений такого типа к α -элиминированию с отщеплением галоидной ртути и дигалоидкарбена:



Обычно дигалоидкарбены легко образуются при термолизе тригалоидметильных производных ртути при 80° в инертном растворителе (бензоле). Однако некоторые из них выделяют дигалоидкарбены с удовлетворительной скоростью даже при комнатной температуре. Так, очень медленное разложение протекает в соединениях PhHgCCl₂Br, PhHgCClBr₂, PhHgCBr₃ и PhHgCCl₃¹³²:



Выходы 7,7-дихлорноркарана составляют 3, 12 и 66% после 3, 24 часов и 11 суток соответственно. К тригалоидртутьорганическим соединениям,

по крайней мере формально являющимся донорами дигалоидкарбенов, относятся также PhHgCX_3 ($X = \text{Cl, Br}$) ¹¹⁸⁻¹²³, $\text{Cl}_3\text{CHgCCl}_3$, Cl_3CHgCl ¹²⁴; PhHgCX_2Br ($X = \text{Cl, Br}$) ¹²⁵, $\text{PhHgCCl}_2\text{Br}$ ^{120, 121, 126-136}, PhHgCClBr_2 ^{121, 127}; $\text{XC}_6\text{H}_4\text{HgCCl}_2\text{Br}$ ¹³⁷, $\text{Hg(CBr}_3)_2$ ¹³⁸.

Этот тип термического распада претерпевают и другие α -галоидметильные металлоорганические соединения: ICH_2MgI ¹³⁹, IZnCH_2I ¹⁴⁰, $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{X})_2$ ($\text{X}=\text{Cl, I}$)^{141, 142}, $\text{Cd}(\text{CH}_2\text{I})_2$ ¹⁴¹, ICH_2HgI , $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{Br})_2$ ¹⁴³, $\text{Et}_2\text{AlCH}_2\text{Cl}$ ¹⁴⁴, $\text{In}(\text{CH}_2\text{I})_3$ ¹⁴¹. Моногалоидкарбены: CHX ($\text{X}=\text{Cl, Br}$) выделяются при разложении ряда металлоорганических соединений: LiCHCl_2 ¹⁴⁵, $\text{Zn}(\text{CHCl}_2)$ ¹⁴⁵, $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCHXBBr}$ ^{146, 147}.

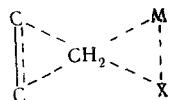
В очень мягких условиях (-65°) образуется дихлорноркарбен из LiCCl_3 и циклогексена $^{148-151}$, а при 80° и из $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbCCl}_3$ 143 . Стабильность металлоорганических соединений такого типа зависит от природы металла. Дихлоркарбен с высоким выходом образуется при кипячении $(\text{CH}_3)_3\text{SnCCl}_3$ и $(\text{CH}_3)_3\text{SnCCl}_2\text{Br}$ в циклооктене 152 и только при 250° из трихлорметилтрихлорсилана 153 . Дифторкарбен выделяется при $180-220^\circ$ из *тристрифторметиларсина* и *-стибина* 154 , а при $100-200^\circ$ — из трифторметильных производных пятивалентного фосфора $(\text{CF}_3)_n\text{PF}_{5-n}$ ($n=1-3$) $^{155, 156}$.

Возможно, что дигалоидкарбены образуются в результате обмена галоида на металл в тетрагалоидметанах, например в реакции метиллития с трифториодметаном¹⁵⁷, или при действии *n*-бутиллития на дигалоидфторметан¹⁵⁸. Однако достоверных данных о промежуточном образовании металлоорганических соединений здесь нет, поэтому подобные реакции здесь рассматриваться не будут.

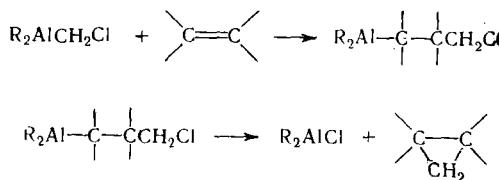
Взаимодействие карбенов :CZ₂ (Z=H, Hal) с олефинами, приводящее к циклопропанам, происходит стереоспецифично и является *cis*-присоединением; из этого следует, что вступающие в реакцию карбены находятся в синглетной форме.

Было предложено несколько различных механизмов для объяснения образования циклопропанов.

1. Бимолекулярный одноступенчатый перенос: CZ_2 , при котором металлоорганический реагент вступает в реакцию непосредственно с олефином через пятицентровое переходное состояние^{140, 141}.

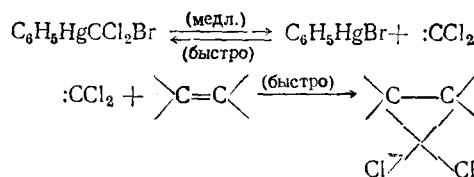


2. Бимолекулярный двухступенчатый процесс через стадию присоединения металлоорганического реагента к олефину с последующим отрывом галогенида металла¹⁴²:

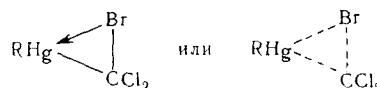


Однако в этом случае трудно согласовать селективность реакций присоединения и отщепления, а также конфигурационную устойчивость промежуточно образующегося элементоорганического соединения со стереоспецифичностью присоединения карбенов к олефинам.

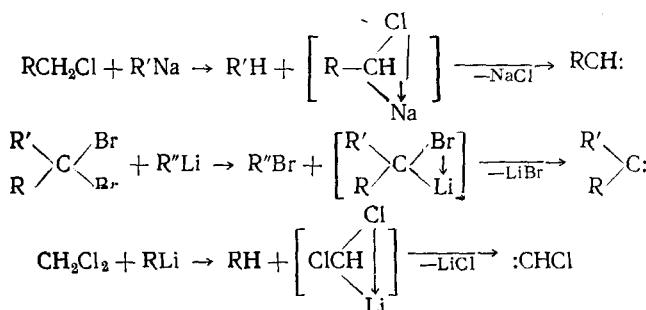
3. Процесс, в котором определяющей скоростью стадией (возможно, обратимой) является разложение металлоорганического соединения до карбена с последующей быстрой реакцией карбена с олефином и образованием циклопропана. Карбеновый механизм, предложенный в работах^{153, 156, 159} и детально исследованный Сейфертом^{132, 137}, можно изобразить следующими уравнениями:



На ряде примеров промежуточное образование карбенов доказано кинетически. Таким образом, карбен образуется в результате α -элиминирования, требующего внутренней нуклеофильной атаки атома галоида на металл через следующие переходные состояния:

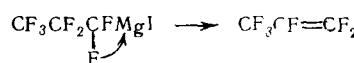


На α -элиминировании промежуточно образующихся металлоорганических соединений основаны главные методы получения алкил(арил)-, диалкил(диарил)- и моногалоидкарбенов, например:



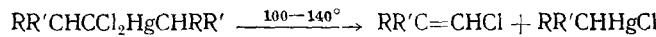
Подробно о химии карбенов см. монографии Кирмсе¹⁶⁰ и Хайна¹⁶¹.

Предполагают, что α -элиминирование из полигалоидалкильных соединений различных элементов с выбросом карбена является общей реакцией¹⁵³. Это подтверждается термической неустойчивостью подобного рода соединений. Иодистый трифторметилмагний начинает разлагаться уже при -60° ¹⁶²; перфторпропиллитий¹⁵⁷, иодистые перфторпропилмагний¹⁶³ и -цинк¹⁶⁴ разлагаются при 40, выше 20 и $130-150^\circ$ соответственно.

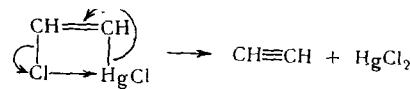


В том случае, если в α -положении находится любой галоид, кроме фтора, металлоорганические соединения щелочных и щелочноземельных металлов вообще не удается выделить^{160, 161, 164}. Очень медленное разло-

жение α , α -дигалоиддиалкильных соединений ртути наблюдается уже при комнатной температуре; процесс резко ускоряется при 100° ¹⁶⁵.

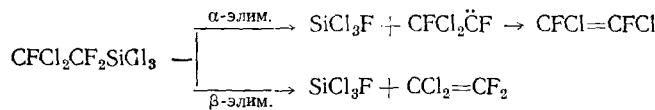


β -Элиминирование. Реакция β -элиминирования весьма обстоятельно изучена в ряду ртутьорганических соединений (см.¹⁶⁶). Если реакция протекает под действием стороннего реагента, то β -элиминирование обычно объясняют по Несмеянову¹⁶, перенесением реакционного центра по цепи σ , π - или σ , σ -сопряжения. До самого последнего времени возможность координационного взаимодействия через пространство, т. е. помимо цепи сопряжения, в таких случаях не учитывалась. Тем не менее существование (или возникновение) внутримолекулярной координационной связи в какой-то мере эквивалентно нуклеофильной атаке на атом металла, в результате чего возникает замкнутый цикл, и цепь σ , σ - или σ , π -сопряжения оказывается «включенной», как и при обычной нуклеофильной атаке:

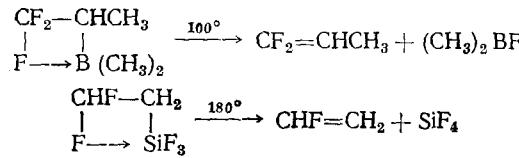


Очевидно, именно так и следует трактовать реакции самопроизвольного и термического β -элиминирования. В тех случаях, когда координация внутри одной молекулы невозможна, тот же эффект достигается за счет координации межмолекулярной, что происходит, например, при распаде транс- β -хлорвинилмеркурхлорида.

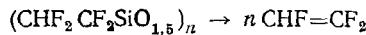
Если галоид в полигалоиддиалкильных производных кремния присутствует как в α -, так и в β -положениях, то α -элиминирование сопровождается параллельным β -элиминированием, хотя и в значительно меньшей степени, например^{153, 167}:



При 185° выходы $\text{CFCI}=\text{CFCI}$ и $\text{CCl}_2=\text{CF}_2$ составляют 80 и 7% соответственно. При отсутствии галоида в α -положении осуществляется β -элиминирование, что показано на полифторалкильных соединениях бора¹⁶⁸ и кремния¹⁵³:

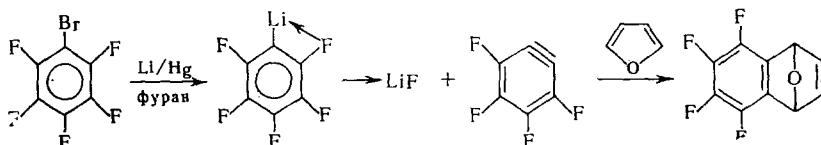


Когда атом фтора в полифторалкилсиликонах и -полисилоксанаах находится как в α -, так и в β -положениях, термическое разрушение сопровождается α - и β -элиминированием, причем оба процесса дают олефин¹⁶⁹:



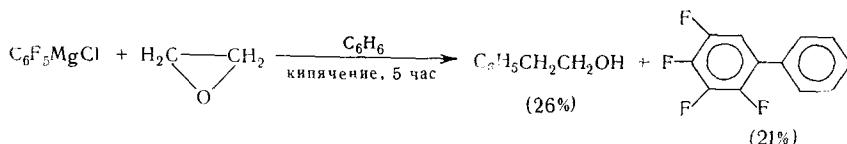
В отличие от перфторалкильных металлоорганических соединений соответствующие пентафторфенильные производные, как правило, более

устойчивы. Особенно это относится к литиевым производным. Пентафторфениллитий¹⁷⁰ является превосходным исходным веществом для синтеза других пентафторфенильных производных металлов. Будучи более устойчивым, чем *o*-фтор- и *o*-бромфениллитий, пентафторфениллитий все же разлагается с образованием тетрафтордегидробензола, по-видимому, за счет внутримолекулярного координационного взаимодействия между атомами лития и фтора. Промежуточное образование тетрафтордегидробензола было доказано реакциями с бромом и хлором, а также путем выделения аддукта реакции Дильса — Альдера с фураном:



Получение 2-бромнонафтобифенила из бромпентафторбензола и пентафторфениллития также было объяснено¹⁷¹ промежуточным образованием тетрафтордегидробензола, поскольку обычно прямая атака соединений типа C_6F_5X нуклеофильными реагентами приводит не к орто-, а к пара-замещению. Промежуточное образование тетрафтордегидробензола в этой реакции было подтверждено и другими авторами¹⁷².

Изучение продуктов реакций пентафторфенильных магнийорганических соединений также указывает на промежуточное образование тетрафтордегидробензола. Взаимодействие хлористого пентафторфенилмагния с окисью этилена в бензole приводит к 2,3,4,5-тетрафторбифенилу, образующемуся, по-видимому, за счет вырывания водорода из бензола¹⁷³:



При использовании в этой реакции в качестве растворителя циклогексана и добавлении к реакционной смеси фурана образуется упоминавшийся выше продукт присоединения к фурану. Бромистый пентафторфенилмагний в кипящем толуоле также дает тетрафтордегидробензол¹⁷⁴.

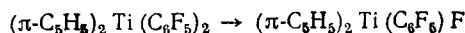
В случае трифторметильных производных олова склонность атома металла вступать в координационное взаимодействие с атомом фтора проявляется в значительной степени, и триметилтрифторометилолово оказывается термически неустойчивым из-за миграции фтора к атому олова¹⁵⁹. Однако пентафторфенильные соединения такого типа гораздо более устойчивы; так, триметилпентафторфенилолово устойчиво при 250°, разложение происходит лишь при 350°¹⁷⁵.

Координационным взаимодействием атомов фтора и бора можно объяснить и необычно протекающее разложение пентафторфенилтрифторбората калия¹⁷⁶:

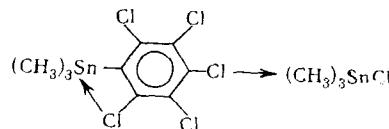


Перфторполифенилены получаются, по-видимому, за счет промежуточно образующихся тетрафтордегидробензолов.

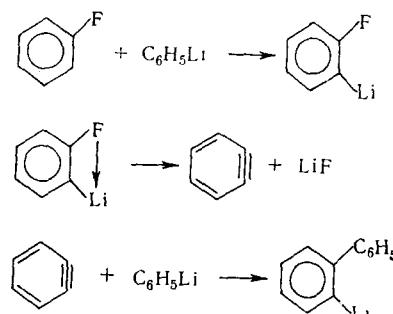
Продолжительный пиролиз *бис*-(π -цикlopентадиенил)-*бис*-(пентафторфенил)титана в вакууме при 150° приводит к миграции атома фтора к атому титана и частичному разложению вещества:



Пентахлорфенильные металлоорганические соединения изучены не столь широко, как пентафторфенильные, но и здесь получены результаты, которые могут быть следствием внутримолекулярной координации атома металла с орто-атомом хлора. Так, trimетил(пентахлорфенил)олово разлагается при 300° с образованием хлористого trimетилолова¹⁷⁷:

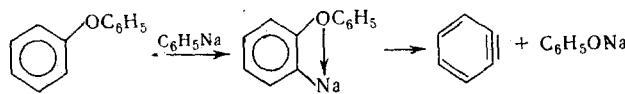


Во всех приведенных выше примерах координационного взаимодействия атомов металла и галоида доказано промежуточное образование производных дегидробензола. Поэтому такое разложение пентафтор- и пентахлорфенильных металлоорганических соединений можно рассматривать как частный случай общей склонности ароматических соединений, имеющих в орто-положении атомы металла и галоида, к разложению с образованием дегидробензолов. Впервые Виттиг^{178, 179} постулировал возникновение дегидробензола как промежуточного продукта при образовании *o*-литийдифенила из фторбензола и фениллития:



Определяющей стадией реакции является отщепление фтористого лития за счет внутримолекулярного координационного взаимодействия, приводящее к образованию дегидробензола. Тот факт, что при применении меченого фторбензола-1-¹⁴C получается смесь почти равных количеств двух изомерных бифенилов, говорит в пользу промежуточного образования дегидробензола¹⁸⁰.

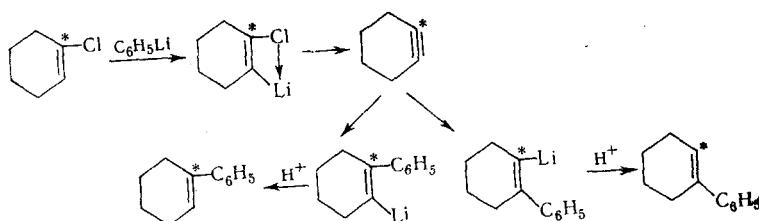
Существование дегидробензола доказано также для взаимодействия дифенилового эфира с фенилнатрием^{181, 182}:



Эlimинирование фенолята натрия в этом случае, по-видимому, вызвано внутримолекулярным координационным взаимодействием эфирного кислорода с атомом натрия.

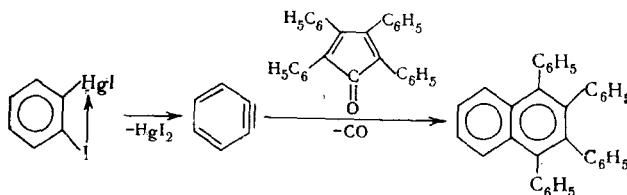
Подобное отщепление фрагментов MX, приводящее к аналогам дегидробензола, известно и для олеинового ряда. Так, 1-фенилциклогексен, который получается при реакции 1-хлорциклогексена с фениллитием в эфире^{183, 184}, и 1-фенилцикlopентен — аналогично из 1-хлорцикlopентена¹⁸⁵ — оба, вероятно, образуются через промежуточные циклогексин и

цикlopентин. Подтверждением этого служит тот факт, что при использовании меченого атома углерода в 1-хлорциклогексене в почти равных соотношениях были получены два фенилциклогексена с заместителями у обоих олефиновых атомов углерода¹⁸⁶:

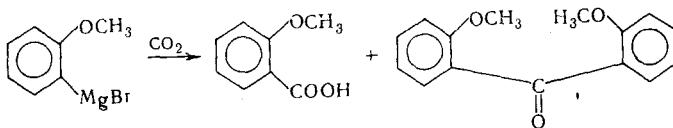


Координационным взаимодействием магния с бромом обусловлено, по-видимому, образование циклогексина из магнийорганического производного 1,2-дибромциклогексена¹⁸⁷.

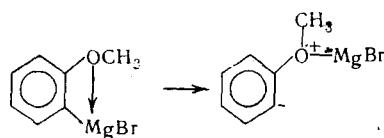
При УФ-облучении становится достаточно сильным координационное взаимодействие атома ртути с орто-атомом иода в 1-иод-2-иодмеркурибензole. При этом образуются иодная ртуть и дегидробензол, который был идентифицирован реакцией с тетрафенилцикlopентадиеноном, дающей тетрафенилнафталин с выходом 25%^{188, 189}:



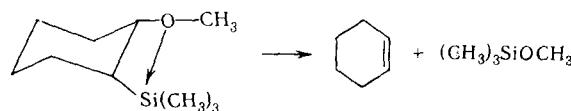
Реакции между углекислым газом и реактивами Гриньяра, полученными из *o*-метоксибензилхлорида, *o*-диметиламинобромбензола и *o*-(метилтио)бромбензола, привели к получению как кислот, так и кетонов¹⁹⁰. Например, в случае бромистого *o*-метоксифенилмагния получены *o*-метоксибензойная кислота и 2,2-диметоксибензофенон:



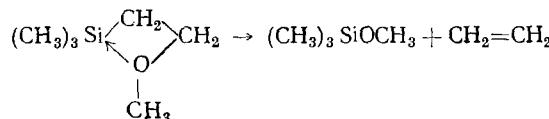
В тех же условиях реактивы Гриньяра, полученные из *m*- или *p*-метоксибромбензола, β -(*o*-метоксифенил)этилхлорида, *o*-метилбромбензола, γ -метоксипропилбромида, образуют только соответствующие кислоты. Аномальные реакции, ведущие к образованию кетонов, были объяснены образованием напряженных плоских колец в результате внутримолекулярной координации:



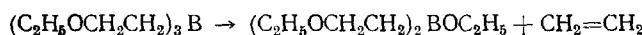
Термическое разложение метилового эфира *цис*-2- trimетилсилилциклогексанола (реакция первого порядка)¹⁹¹ приводит с количественным выходом к циклогексену и метокситриметилсилану:



Этилен выделяется с количественным выходом при пиролизе метоксиэтилтриметилсилана (реакция первого порядка)¹⁹¹:

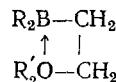


Термически неустойчивы и легко выделяют олефины 2-алкоксиэтильные производные бора¹⁹². Так, три(2-этоксиэтил)бор начинает выделять этилен уже при -10° :

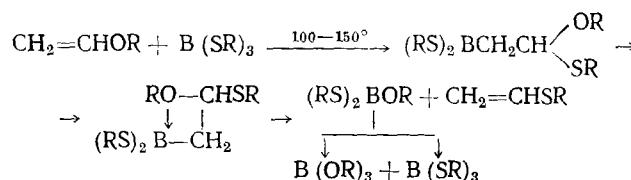


2-Этоксиэтилдиэтоксибор разлагается при более высокой температуре (160—170°), чем бутиловый эфир ди(2-этоксиэтил)-борной кислоты. Следовательно, термическая устойчивость возрастает по мере замещения 2-алкоксиэтильных групп на алкоксигруппы.

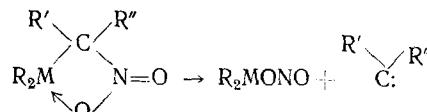
Дейтероборирование *цис*-1,2-фенилэтоксиэтилена дипропилдейтеробораном при 0° с последующим стоянием смеси при комнатной температуре в течение 1 часа дает в 40%-ном выходе *транс*- β -дейтеростирол. В этом случае происходит *цис*-элиминирование, хотя исходный олефин при гидроборировании не изомеризуется¹⁹³. Интересно отметить, что при замене кислорода на серу в исходном олефине реакция некатализированного элиминирования не происходит. Термическая неустойчивость 2-алкоксиэтильных производных бора была объяснена внутримолекулярной координацией:



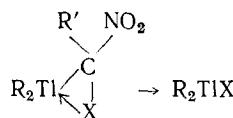
Аналогичной координацией можно объяснить реакцию тиоборатов с виниловыми эфирами, в результате которой образуются винилалкилсульфиды и алкилбораты¹⁹⁴:



Существование внутримолекулярного координационного взаимодействия предлагается для α -нитроалкильных производных ртути и таллия, которые при нагревании разлагаются с образованием нитритов и, по-видимому, карбенов¹⁹⁵.

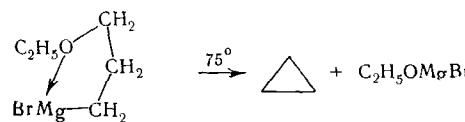


При введении атомов галоида к α -атому углерода α -нитроалкильных производных таллия имеет место конкурирующее внутримолекулярное взаимодействие, и в ряде случаев образуется не нитрит, а соответствующий галогенид:

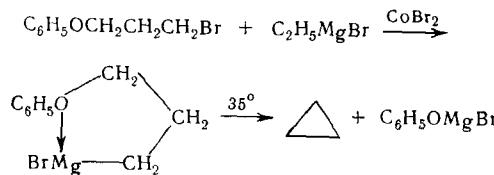


где $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$.

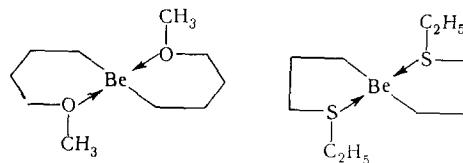
γ -Элиминирование. Внутримолекулярной координацией можно объяснить термическую неустойчивость 3-алоксипроизводных реактивов Гриньяра, в результате которой легко образуются циклопропан и его производные^{196, 197}:



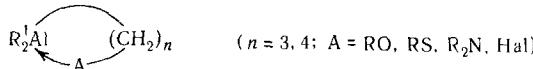
Циклопропан образуется также при обменной реакции реактивов Гриньяра с 3-феноксипропилбромидом в присутствии солей двухвалентного кобальта (реакция Хараша)¹⁹⁸:



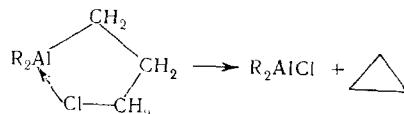
В виде внутрикомплексных солей, по-видимому, существуют *бис*-(δ -метоксибутил) бериллий и *бис*-(γ -этилмеркаптопропил) бериллий¹⁹⁹, так как они перегоняются в вакууме:



Приведены веские доказательства в пользу существования внутримолекулярной координации в γ -амино-, аллокси-, окси-, алкилмеркапто- и галоид-, а также δ -алоксипроизводных алюминия^{144, 200, 201}:

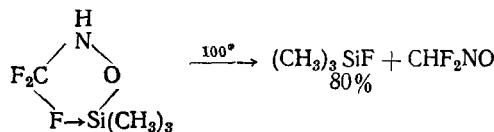


γ -Галоидалкильные производные алюминия легко выделяют циклопропан¹⁴⁴:

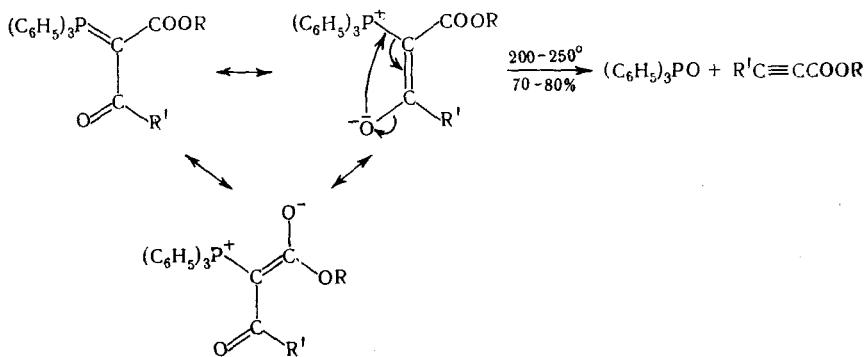


Доказательства координации в остальных соединениях основаны на мономерности в бензоле и отсутствии межмолекулярной координации с диэтиловым эфиром; в случае аминов — на отсутствии донорных свойств у атома азота (не четвертируется иодистым метилом)^{200, 201}. Когда атом фтора находится в γ -положении, термическая и гидролитическая устойчивость соответствующих полисилоксанов очень высока, и $(CF_3CH_2CH_2SiO_{1.5})_n$ не расщепляются щелочами при 20—80°, а $(CF_3CH_2CH_2)_3Si$ устойчив при 100°¹⁶⁸.

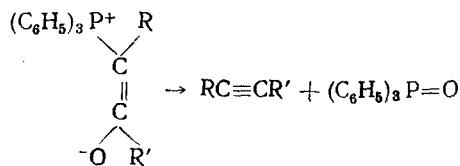
Если же атом галоида отделен от металла гетероатомом (в N-трифторометил-O-триметилсилогидроксиламине), по-видимому, может иметь место γ -элиминирование²⁰²:



Любопытным примером влияния возможной внутримолекулярной координации на реакционную способность являются замещенные фосфораны²⁰³. Ацилалкоксикарбонилметилентрифенилфосфораны, стабильность которых объясняется резонансом, при 220—250° разлагаются, давая соответствующие пропиоловые эфиры и окись трифенилфосфина.



Исходя из резонансных формул эту реакцию можно рассматривать как внутримолекулярный синтез Виттига. В случае бетаинов, в которых R и R' не являются водородами, а любой электроноакцепторной группой, получаются с хорошими выходами дизамещенные ацетилены^{204, 205}:

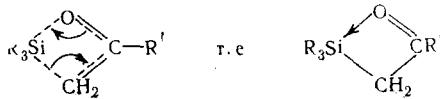


Если же R = $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$, то таким путем можно получить диацетилены.

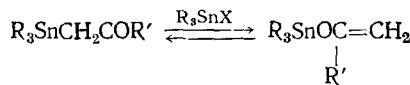
Металлотропия. В последнее время началось интенсивное изучение различных металлотропных перегруппировок, в том числе и металлотропной таутомерии. Во всех этих работах постоянно используются представления о внутримолекулярной координации, которая обычно постулируется в переходном состоянии. Едва ли, впрочем, су-

ществует резкая качественная грань между переходным комплексом, имеющим явно координационную природу, и координационным (внутри- или межмолекулярным) взаимодействием в еще не реагирующей системе. Наличие такого взаимодействия, проявляющегося, например, в предпочтительности нужной для перегруппировки конформации, безусловно должно облегчать саму перегруппировку, снижая необходимую энергию активации.

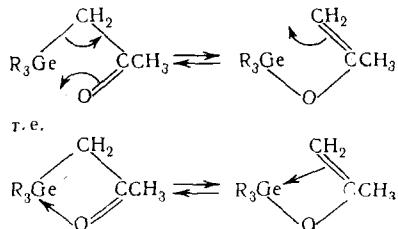
К таким металлотропным перегруппировкам относится, например, перегруппировка α -силикетонов в силиленоляты при нагревании^{107, 108} или в присутствии солей ртути, цинка, хлорсиланов^{108, 206}. Термическая перегруппировка должна быть внутримолекулярной, так как, во-первых, перегруппировка $(C_6H_5)_3SiCH_2COCH_3$ является реакцией первого порядка¹⁰⁷, во-вторых, при нагревании смесей $(C_2H_5)_3SiCH_2COCH_3$ и $(CH_3)_3SiCH_2COCH_3$ не удалось выделить продуктов межмолекулярной перегруппировки¹⁰⁸. Полагают, что перегруппировка идет через четырехцентровый активированный комплекс^{107, 108}, имеющий внутрикоординационную природу:



В ряду аналогичных соединений олова быстрая каталитическая перегруппировка носит равновесный характер²⁰⁷:



Соответствующие производные триалкилгерманов — истинная металлотропная таутомерная система с относительно медленной (~ 1 месяц) скоростью установления равновесия. Можно полагать, что и здесь перегруппировка протекает через четырехчленный координационный комплекс^{208, 209}:



При объяснении недавно открытых случаев металлотропной таутомерии металлоорганических производных *p*-нитрозофенолов²¹⁰ аналогично используются представления о межмолекулярной координации.

Из приведенного обзора видно, что представления о внутримолекулярной координации стали применять для объяснения широкого круга явлений, связанных со строением и реакционной способностью металлоорганических соединений. Тем не менее экспериментальное обоснование внутримолекулярного координационного взаимодействия во многих случаях явно недостаточно, и сами эти представления часто остаются лишь полезной рабочей гипотезой. Однако это новое направление элементоорганической химии обещает стать весьма плодотворным и, следовательно, заслуживает широкой и беспристрастной разработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. V. Sidgwick, F. M. Brewster, J. Chem. Soc., **1925**, 2379.
2. A. Brändström, Arkiv för Kemi, **6**, 155 (1953).
3. A. Brändström, Там же, **7**, 181 (1954).
4. H. E. Dunn, J. C. Caltin, H. R. Snyder, J. Org. Chem., **33**, 4483 (1968).
5. J. R. Kuszewski, W. J. Lenhart, H. R. Snyder, Там же, **33**, 4479 (1968).
6. R. Lestinger, D. B. MacLean, J. Amer. Chem. Soc., **85**, 2230 (1963).
7. R. Hemming, D. G. Johnston, J. Chem. Soc., **1966**, (B), 314.
8. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, Н. В. Мостовой, Изв. АН СССР. Сер. хим., **1964**, 199.
9. Н. В. Мостовой, В. А. Дорохов, Б. М. Михайлов, Там же, **1966**, 90.
10. M. Francois, C. r., **C262**, 1092 (1966).
11. H. Gilman, S.-Y. Sim, J. Organomet. Chem., **7**, 249 (1967).
12. R. M. G. Roberts, F. E. Kaissi, Там же, **12**, 79 (1968).
13. Я. Минк, Ю. А. Пентиц, И. П. Белецкая, ЖОРХ, **4**, 195 (1968).
14. А. Н. Несмиянов, Л. А. Казицина, И. Ф. Луценко, Г. А. Руденко, ДАН, **127**, 115 (1959).
15. А. Н. Несмиянов, И. Ф. Луценко, Там же, **59**, 707 (1948).
16. А. Н. Несмиянов, М. И. Кабачник, ЖХХ, **25**, 41 (1955).
17. S. Murahashi, S. Nosakura, S. Fuji, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1840 (1965).
18. A. G. Brook, J. B. Pierce, Canad. J. Chem., **42**, 298 (1964).
19. H. W. Thompson, D. A. Jameson, Spectrochim. acta, **13**, 236 (1959).
20. W. K. Mucker, G. L. Larson, J. Organomet. Chem., **6**, 627 (1966).
21. W. K. Mucker, R. W. Ashby, J. Org. Chem., **31**, 4237 (1966).
22. N. L. Allinger, J. C. Tai, M. A. Muller, J. Amer. Chem. Soc., **88**, 4495 (1966).
23. N. L. Allinger, J. Allinger, L. A. Freiberg, R. F. Czaja, N. A. LeBel, Там же, **82**, 5876 (1960).
24. G. J. D. Peddle, J. Organomet. Chem., **14**, 115 (1968).
25. J. Lorberth, Там же, **15**, 251 (1968).
26. T. A. George, M. F. Lappert, Там же, **14**, 327 (1968).
27. G. I. Peddle, R. J. Woznow, S. G. McGeechin, Там же, **17**, 331 (1969).
28. J. Casanova, мл., R. E. Schuster, Tetrahedron Letters, **1964**, 405.
29. S. Bresadola, G. Caggiano, C. Recile, A. Turco, Там же, **1964**, 3185.
30. R. Schaeffer, L. J. Todd, J. Amer. Chem. Soc., **87**, 438 (1965).
31. F. P. Boer, J. J. Flynn, H. H. Freedman, S. V. McKinley, V. R. Sandel, Там же, **89**, 5068 (1967).
32. G. Marcel, M. Maguoppe, C. r., **C267**, 1053 (1968).
33. E. F. Kiefer, W. Gericke, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 5131 (1968).
34. E. F. Kiefer, W. L. Waters, D. A. Carlson, Там же, **90**, 5127 (1968).
35. Т. А. Бабушкина, В. И. Робас, Г. К. Семин, Радиоспектроскопия твердого тела, Атомиздат, М., 1967.
36. Г. К. Семин, В. И. Робас, Там же, стр. 229.
37. Т. А. Бабушкина, Е. Ф. Брюхова, Ф. К. Величко, В. И. Пахомов, Г. К. Семин, Ж. структ. химии, **9**, 207 (1968).
38. Е. В. Брюхова, Ф. К. Величко, Г. К. Семин, Изв. АН СССР, сер. хим. **1969**, 960.
39. Р. Г. Костяновский, А. К. Прокофьев, Там же, **1968**, 274.
40. Г. К. Семин, Т. А. Бабушкина, А. К. Прокофьев, Р. Г. Костяновский, Там же, **1968**, 1401.
41. А. К. Прокофьев, Синтез и свойства оловоорганических соединений с возможной внутримолекулярной координацией, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1969.
42. D. Biedenkapp, A. Weiss, Naturforsch., **19a**, 1518 (1964).
43. В. И. Брегадзе, Т. А. Бабушкина, О. Ю. Охлобыстин, Г. К. Семин, Теорет. и экспер. химия, **1967**, 547.
44. Е. В. Брюхова, Т. А. Бабушкина, М. В. Кашутина, О. Ю. Охлобыстин, Г. К. Семин, ДАН, **183**, 827 (1968).
45. Ю. В. Колодяжный, А. Д. Гарновский, О. Ю. Охлобыстин, ДАН (в печати).
46. М. В. Кашутина, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 448.
47. А. Н. Несмиянов, Г. К. Семин, Е. В. Брюхова, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Ю. В. Макаров, Т. Л. Хоцянова, Там же, **1968**, 929.
48. Б. В. Локини, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. А. Иогансон, А. Н. Несмиянов, Там же, **1968**, 2447.
49. I. S. Astakhova, A. A. Johannsson, Yu. T. Struchkov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, Chem. Comm., **1969**, 488.
50. А. А. Иогансон, Исследование ароматических производных карбонилов мар-

- ганица и рения с σ -связями металл — углерод, Канд. диссерт., ИНЭОС АН СССР, М., 1969.
51. J. W. Turley, F. P. Boeg, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 4026 (1968).
 52. Я. Я. Блейделис, А. А. Кемме, Л. О. Атовмян, Р. П. Шибаева, ХГС, 1968, 185.
 53. F. P. Boeg, J. W. Turley, J. J. Flynn, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 5102 (1968).
 54. E. O. Schlemper, Inorg. Chem., **6**, 2012 (1967).
 55. M. Elder, W. A. Graham, D. Hall, R. Kummer, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 2189 (1968).
 56. В. И. Пахомов, Рентгеноструктурные исследования в области кристаллохимии ртутьоорганических соединений, Канд. диссерт., ИНЭОС АН СССР, М., 1964.
 57. В. И. Пахомов ДАН (в печати).
 58. В. И. Пахомов, А. И. Китайгородский, Ж. структур. химии, **7**, 860 (1966).
 59. А. И. Китайгородский, Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, 170.
 60. В. И. Пахомов, Кристаллография, **5**, 800 (1960).
 61. В. И. Пахомов, Там же, **7**, 456 (1962).
 62. В. И. Пахомов, А. В. Медведев, Д. Н. Кравцов, Б. А. Файнгор, Ж. структур. химии, **9**, 925 (1968).
 63. D. Grdenic, Acta cryst., **5**, 367 (1952).
 64. K. P. Butin, I. P. Beletzkaya, A. N. Kashin, O. A. Reutov, J. Organomet. Chem., **10**, 197 (1967).
 65. B. Bettman, G. E. K. Branch, D. L. Yabroff, J. Amer. Chem. Soc., **56**, 1865 (1934).
 66. В. В. Храпов, Исследования строения и реакционной способности соединений олова с помощью метода ядерного гамма-резонанса (ЯГР), ИХФ АН СССР, 1965.
 67. V. I. Goldanskii. The Mössbauer Effect and its Application in Chemistry, N. Y., 1964.
 68. V. I. Goldanskii, V. V. Khrapov, O. Yu. Okhlobystin, V. Ya. Rachev, Chemical Application of Mössbauer Spectroscopy (Ed. by V. I. Goldanskii, R. H. Herber), Academic Press, N. Y., 1968, стр. 336—376.
 69. В. В. Храпов, В. И. Гольданский, А. К. Прокофьев, В. Я. Рочев, Р. Г. Костяновский, Изв. АН СССР, серия хим., **1968**, 1261.
 70. В. В. Храпов, В. И. Гольданский, А. К. Прокофьев, Р. Г. Костяновский, ЖОХ, **37**, 3 (1967).
 71. E. C. Lingafelter, R. L. Brinton, J. Amer. Chem. Soc., **88**, 2951 (1966).
 72. E. C. Lingafelter, Coord. Chem. Rev., **1**, 151 (1966).
 73. J. P. Collman, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., **4**, 132 (1965).
 74. C. A. Rojahn, Герм. пат. 582149 (1933); С., **1933**, II, 2704.
 75. F. Hein, R. Burkhardt, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **268**, 159 (1952).
 76. I. M. Pugh, R. H. Stokes, Austr. J. Chem., **16**, 204 (1963).
 77. H. C. Fu, T. Psarras, H. Weidmann, H. K. Zimmerman, Ann., **641**, 116 (1961).
 78. H. Steinberg, D. L. Hunter, Industr. Engng Chem., **49**, 174 (1957).
 79. H. Steinberg, D. L. Hunter, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 853 (1960).
 80. H. C. Brown, E. A. Fletcher, Там же, **73**, 2808 (1951).
 81. M. G. Voronkov, Pure and Appl. Chem., **13**, 35 (1966).
 82. C. L. Gray, G. E. Vogel, J. A. Hall, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 996 (1961).
 83. Р. Г. Костяновский, А. К. Прокофьев, В. И. Гольданский, В. В. Храпов, В. Я. Рочев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 270.
 84. H. Bräntzinger, G. Hesse, Ztschr. anorg. allg. Chem., **249**, 299 (1942).
 85. М. Г. Воронков, С. В. Михайлов, ХГС, **1969**, 49.
 86. М. Г. Воронков, Вестник АН СССР, **1968**, 48.
 87. D. Blake, G. E. Coates, J. M. Tate, J. Chem. Soc., **1961**, 756.
 88. A. H. Westlake, D. F. Martin, J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 1579 (1965).
 89. K. Kawakami, R. Okawara, J. Organomet. Chem., **6**, 249 (1966).
 90. Y. Maeda, R. Okawara, Там же, **10**, 247 (1967).
 91. J. Wada, C. R. Dillard, R. Okawara, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **2**, 197 (1966).
 92. I. R. Beattie, T. Gilson, J. Chem. Soc., **1961**, 2585.
 93. R. Okawara, M. Ohara, J. Organomet. Chem., **1**, 360 (1964).
 94. D. H. Lohmann, Там же, **4**, 382 (1965).
 95. M. Wada, M. Shindo, R. Okawara, Там же, **1**, 95 (1963).
 96. T. A. Georg, K. Jones, M. F. Laport, J. Chem. Soc., **1965**, 2157.
 97. J. Boersma, J. G. Noltes, J. Organomet. Chem., **17**, 1 (1969).
 98. M. V. Kashutina, O. Yu. Okhlobystin, Там же, **9**, 5 (1967).
 99. М. В. Кашутина, О. Ю. Охлобыстин Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 2311.
 100. L. J. Winters, D. T. Hill, Inorg. Chem., **4**, 1433 (1965).
 101. М. Г. Воронков, В. А. Пестунович, Ю. П. Ромадан, ХГС, **1969**, 178.

102. I. Y. Corey, R. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 4034 (1963).
 103. I. M. Davidson, C. M. French, *Chem. a. Ind.*, **1959**, 750.
 104. Д. Н. Кравцов, А. П. Жуков, Б. А. Файнгор, Е. М. Рохлина, Г. К. Семин, А. Н. Несмиянов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 1703.
 105. А. Н. Несмиянов, Д. Н. Кравцов, Э. И. Федин, Б. А. Квасов, В. М. Пачевская, Л. С. Головченко, *ДАН*, **183**, 1098 (1968).
 106. А. Н. Несмиянов, В. А. Сазонова, Н. С. Сазонова, *Там же*, **175**, 598 (1967).
 107. A. G. Brook, D. M. McRae, W. W. Limburg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 5493 (1967).
 108. I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, O. V. Dudukina, E. N. Kramarova, *J. Organomet. Chem.*, **11**, 35 (1968).
 109. О. Ю. Охлобыстин, *Усп. химии*, **36**, 34 (1967).
 110. W. A. Whitla, H. Powell, L. M. Venanzi, *Chem. Comm.*, **1966**, 310.
 111. S. P. Molnar, M. Orchin, *J. Organomet. Chem.*, **16**, 196 (1969).
 112. J. M. Kliegman, A. C. Cope, *Там же*, **16**, 309 (1969).
 113. R. Jones, *Chem. Rev.*, **68**, 785 (1968).
 114. A. N. Nesmeyanov, S. P. Gubin, A. Z. Rubezhov, *J. Organomet. Chem.*, **16**, 163 (1969).
 115. Y. Takahashi, S. Sakai, Y. Ishii, *Там же*, **16**, 177 (1969).
 116. W. Keim, *Там же*, **16**, 191 (1969).
 117. M. I. Bruce, J. R. Knight, *Там же*, **12**, 411 (1968).
 118. D. Seyferth, J. M. Burlitch, J. K. Heeren, *J. Org. Chem.*, **27**, 1491 (1962).
 119. D. Seyferth, J. M. Burlitch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2730 (1964).
 120. D. Seyferth, J. M. Burlitch, *Там же*, **87**, 4259 (1965).
 121. S. Seyferth, J. M. Burlitch, *Am. пат.* 3265745 (Aug. 6, 1966); *C. A.* **65**, 13577B (1966).
 122. R. Robson, I. E. Dickson, *J. Organomet. Chem.*, **15**, 7 (1968).
 123. L. Sommer, L. A. Ulland, A. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4486 (1968).
 124. T. J. Logan, *J. Org. Chem.*, **28**, 1129 (1963).
 125. D. Seyferth, J. Burlitch, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2667 (1963).
 126. D. Seyferth, R. J. Minasz, A. J.—H. Treiber, J. M. Burlitch, S. R. Down, *J. Org. Chem.*, **28**, 1163 (1963).
 127. D. Seyferth, J. M. Burlitch, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1757 (1962).
 128. D. Seyferth, S. S. Washburne, *J. Organomet. Chem.*, **5**, 389 (1966).
 129. M. E. Gordon, K. V. Darragh, D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1831 (1966).
 130. D. Seyferth, R. Damrauer, S. S. Washburne, *Там же*, **89**, 1538 (1967).
 131. D. Seyferth, J. M. Burlitch, H. Dertouros, H. D. Simmons, *J. Organomet. Chem.*, **7**, 405 (1967).
 132. D. Seyferth, J. Y.-P. Mui, J. M. Burlitch, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4953 (1967).
 133. D. Seyferth, T. E. Jula, H. Dertouros, M. Pereyre, *J. Organomet. Chem.*, **11**, 63 (1968).
 134. D. Seyferth, H. Dertouros, *Там же*, **11**, 263 (1968).
 135. D. Seyferth, H. Dertouros, J. Y.-P. Mui, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2944 (1968).
 136. D. Seyferth, R. Damrauer, *J. Org. Chem.*, **31**, 1660 (1966).
 137. D. Seyferth, J. Y.—P. Mui, R. Damrauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6182 (1968).
 138. R. Robson, I. E. Dickson, *J. Organomet. Chem.*, **15**, 7 (1968).
 139. G. Wittig, F. Winkler, *Chem. Ber.*, **97**, 2139 (1964).
 140. H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4256 (1959).
 141. G. Wittig, K. Schwarzenbach, *Ann.*, **650**, 1 (1962).
 142. G. Wittig, F. Winkler, *Chem. Ber.*, **97**, 2146 (1964).
 143. D. Seyferth, M. A. Eisert, L. J. Todd, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 121 (1964).
 144. H. Hoberg, *Ann.*, **656**, 1, 15 (1962).
 145a. G. J. M. van der Kerk, *Ind. Eng. Chem.*, **58**, 29 (1966).
 145. G. Körblich, H. R. Merkle, *Chem. Ber.*, **99**, 1782 (1966).
 146. D. Seyferth, H. D. Simmons, Jr., L. J. Todd, *J. Organomet. Chem.*, **2**, 282 (1964).
 147. D. Seyferth, H. D. Simmons, Jr., G. Singh, *Там же*, **3**, 337 (1965).
 148. W. T. Miller, Jr., C. S. Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5008 (1959).
 149. W. T. Miller, Jr., D. M. Whalen, *Там же*, **86**, 2089 (1964).
 150. D. F. Hoeg, D. I. Lusk, A. L. Crumaliss, *Там же*, **87**, 4147 (1965).
 151. G. Körblich, K. Flory, R. H. Fischer, *Chem. Ber.*, **99**, 1793 (1966).
 152. D. Seyferth, F. M. Armbrecht, Jr., B. Prokai, R. J. Cross, *J. Organomet. Chem.*, **6**, 573 (1968).
 153. W. T. Bewan, R. N. Haszeldine, J. C. Young, *Chem. a. Ind.*, **1961**, 789.
 154. P. B. Ayscough, H. J. Emelius, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 3381.
 155. W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4600 (1962).

156. W. Mahler, Inorg. Chem., **2**, 230 (1963).
 157. O. R. Pierce, E. T. McVee, G. F. Judd, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 474 (1954).
 158. F. Franzen, Chem. Ber., **95**, 1964 (1962).
 159. H. C. Clark, C. J. Willis, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1888 (1960).
 160. В. Кирмсе, Химия карбенов, «Мир», М., 1966.
 161. J. Hine, Divalent Carbon, The Ronald Press Co., N. Y., 1964.
 162. R. Haszeldine, J. Chem. Soc., **1954**, 1273.
 163. R. Haszeldine, Там же, **1952**, 3423.
 164. W. T. Miller, Jr., E. Bergman, A. H. Fainberg, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 4159 (1957).
 165. J. A. Langrebe, R. D. Mathis, Там же, **88**, 3552 (1966).
 166. Л. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов, Методы элементоорганической химии. Ртуть, «Наука», М., 1965.
 167. R. N. Haszeldine, J. G. Young, Proc. Chem. Soc., **1959**, 394.
 168. J. M. Burchall, R. N. Haszeldine, J. E. Marsh, Chem. a. Ind., **1962**, 1080.
 169. R. N. Haszeldine, M. J. Newlands, J. B. Plumb, Proc. Chem. Soc., **1960**, 147.
 170. P. L. Coe, R. Stephens, J. C. Tatlow, J. Chem. Soc., **1967**, 3227.
 171. D. E. Fenton, A. J. Park, D. Shaw, A. G. Massey, J. Organomet. Chem., **2**, 437 (1964).
 172. P. L. Coe, Lecture at the 3rd Int. Symp. on Fluorine Chemistry, Munich, 1965.
 173. Н. Н. Ворожцов, В. А. Бархаш, Н. Г. Иванова, А. К. Петров, Tetrahedron Letters, **1964**, 3575.
 174. J. I. W. Pohlman, F. E. Brinckman, Naturforsch., **20b**, 5 (1965).
 175. R. D. Chambers, T. Chivers, J. Chem. Soc., **1964**, 4782.
 176. R. D. Chambers, T. Chivers, D. A. Pyke, Там же, **1965**, 5144.
 177. T. Chivers, B. David, J. Organomet. Chem., **13**, 177 (1968).
 178. G. Wittig, Naturwiss., **30**, 696 (1942).
 179. G. Wittig, Angew. Chem., **66**, 10 (1954).
 180. E. F. Jenny, J. D. Roberts, Helv. chim. acta, **38**, 1248 (1955).
 181. G. Wittig, L. Pohmer, Chem. Ber., **89**, 1334 (1956).
 182. A. Lüttringhaus, H. Schuster, Angew. Chem., **60**, 438 (1958).
 183. G. Wittig, G. Harborth, Ber., **77**, 306 (1944).
 184. G. Wittig, W. Böll, K.-H. Krück, Там же, **95**, 2514 (1962).
 185. J. D. Roberts, F. Scarchiglia, Tetrahedron, **1**, 343 (1957).
 186. L. K. Montgomery, J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 4750 (1960).
 187. G. Wittig, V. Mayer, Ber., **96**, 329 (1963).
 188. G. Wittig, H. F. Ebel, Angew. Chem., **72**, 564 (1960).
 189. G. Wittig, H. F. Ebel, Ann., **650**, 20 (1961).
 190. G. A. Holmberg, Acta chem. scand., **6**, 1137 (1952); **8**, 728. (1954), **9**, 555 (1955).
 191. W. K. Musker, G. L. Larson, J. Amer. Chem. Soc., **91**, 514 (1969).
 192. Б. М. Михайлов, А. Н. Блохина, Изв. АН СССР, сер. хим., **1962**, 1373.
 193. D. J. Pasto, R. Snyder, J. Org. Chem., **31**, 2777 (1966).
 194. В. А. Дорохов, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1956**, 364.
 195. В. И. Брегадзе, И. И. Иванова, Л. А. Лейтес, Л. В. Охлобыстин, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, сер. хим. (в печати).
 196. N. Rabyohn, M. S. Cohen, J. Am. Chem. Soc., **74**, 6290 (1952).
 197. J. T. Gradson, K. W. Greenlee, J. M. Derrfer, C. E. Voord, J. Org. Chem., **20**, 275 (1955).
 198. L. H. Slaugh, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 2734 (1961).
 199. G. Bähr, K.-H. Thiele, Chem. Ber., **90**, 1578 (1957).
 200. Л. И. Захаркин, Л. А. Савина, Изв. АН СССР, сер. хим., **1959**, 444.
 201. G. Bähr, G. Müller, Chem. Ber., **88**, 151, 1765 (1955).
 202. A. C. Delany, R. N. Haszeldine, A. E. Tipping, J. Chem. Soc., (C), **1968**, 2537.
 203. G. Märke, Ber., **94**, 305 (1961).
 204. S. T. Gough, S. Trippett, J. Chem. Soc., **1962**, 2333.
 205. S. Trippett, D. M. Walker, Там же, **1959**, 3874.
 206. О. В. Литвинова, Ю. И. Бауков, И. Ф. Луценко, ДАН, **173**, 578 (1967).
 207. I. F. Lutsenko, Yu. I. Baikov, I. Yu. Belavin, J. Organomet. Chem., **17**, Р13 (1969).
 208. И. Ф. Луценко, В. Л. Фосс, Н. М. Семененко, ЖХХ, **39**, 1174 (1969).
 209. I. F. Lutsenko, Yu. I. Baikov, I. Yu. Belavin, A. N. Turogov, J. Organomet. Chem., **14**, 229 (1968).
 210. А. Н. Несмеянов, Д. Н. Кравцов, ДАН, **135**, 331 (1960).