

УДК 547.433

**ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ ХИМИИ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТАЛЛИЯ (III)\***

*Рокуро Окавара*

Кратко обсуждаются получение реакции и строениеmonoалкил- и алкилцианоталлиевых соединений, а также несимметричных производных таллия с двумя органическими радикалами, причем автор, в основном, касается своих собственных работ.

Библиография — 40 наименований.

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Последние достижения химии таллийорганических соединений уже рассмотрены нами в обзоре<sup>1</sup>, в котором упоминается 452 органических производных таллия (III) и 26 производных таллия (I), описанных к концу 1969 г. Этому же вопросу посвящен еще ряд кратких обзоров<sup>2, 3</sup>.

После 1930 г. получено несколько соединений таллия  $R_3Tl$  с тремя органическими радикалами. Они легко гидролизуются влагой воздуха, а некоторые из них самопроизвольно воспламеняются. Часто одна из трех органических групп этих соединений легко замещается более электроотрицательными группами, в результате образуются стабильные производные таллия с двумя органическими радикалами.

Другая замечательная особенность триалкилталлиевых соединений проявляется в их способности легко вступать в межмолекулярную реакцию обмена алкильной группы, хотя они мономерны в растворе.

С тех пор, как был получен диэтилталлий, синтезировано множество разнообразных таллийорганических производных типа  $R_2TlX$ , которые известны как одни из наиболее стабильных металлоорганических соединений. Полагают, что большинство соединений этого типа являются солями катиона  $R_2Tl^+$ , изоэлектронного соответствующим ртутьорганическим производным  $R_2Hg$ .

Считалось, что реакция обмена алкильной группы, в которую легко вступает триалкилталлий, в случае диалкилталлиевых соединений затруднена из-за особой стабильности  $C-Tl-C$ -группировки.

Мы нашли, что у некоторых метилэтилталлиевых соединений  $CH_3(C_2H_5)TlX$  обмен алкильной группы все же происходит в мягких условиях с образованием продуктов диспропорционирования. Другими интересными реакциями соединений  $RR'TlX$  являются замещение на алкильную группу и дезалкилирование.

Впервые в 1967 г. мы выделили несколько новых дикарбоксилатов монометилталлия из продуктов реакции карбоксилата диметилталлия с дикарбоксилатом ртути, а также разработали удобный метод получения monoалкилталлиевых производных из водного ацетата таллия с помощью мягких алкилирующих агентов в отсутствие анионов хлорида,

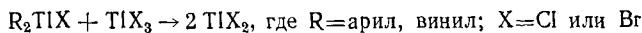
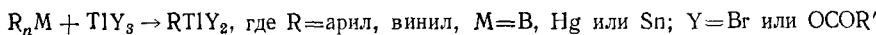
\* Доклад на V Международном конгрессе по металлоорганической химии, Москва, август 1971 г. (см. тезисы докладов, т. III, стр. 23). Перев. с англ. И. Тихоновой. Полный текст доклада см. J. Pure Appl. Chem., 30, № 3—4 (1972).

бромида и иодида. Эти соединения довольно устойчивы на воздухе, но медленно разлагаются при комнатной температуре.

В этом докладе, наряду с обсуждением методов получения, свойств и некоторых интересных реакций различных таллийорганических соединений типа  $RTlX_2$  и  $R_2TlX$  будут рассмотрены данные о структуре этих соединений по результатам ИК- и ПМР-спектроскопических исследований.

## II. МОНОАЛКИЛТАЛЛИЕВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Моноарил- и моновинилтальевые производные можно получить реакцией солей таллия с соответствующими органическими соединениями бора<sup>4-7</sup>, ртути<sup>8-13</sup> и олова<sup>14</sup>:



Синтезировать низшие моноалкильные соединения оказалось не так легко.

Мельников и Грачева сообщили<sup>15</sup>, что им впервые удалось получить несколько моноалкилтальидигалогенидов  $RTlX_2$  ( $R=CH_3, C_2H_5, i-C_5H_{11}$ ).

Однако Саррак<sup>16</sup>, а также Харт и Ингольд<sup>17</sup> не смогли подтвердить эти результаты и на основании виртуозных экспериментов предположили, что эти соединения либо не могут существовать, либо разлагаются в условиях опыта.

Мы исследовали взаимодействие  $(CH_3)_2TlOAc$  с  $Tl(OAc)_3$  в воде и в метаноле и установили, что при комнатной температуре реакция не идет.

При повышенной температуре образуются  $TlOAc$  и  $CH_3OAc$ , которые, по-видимому, являются продуктами разложения ожидаемого соединения  $CH_3Tl(OAc)_2$ .

Однако при анализе данных ПМР-спектров\* реакционной системы (1), где  $R=R'=CH_3$ , мы обнаружили<sup>18</sup>, что производное монометилталья существует довольно продолжительное время при комнатной температуре



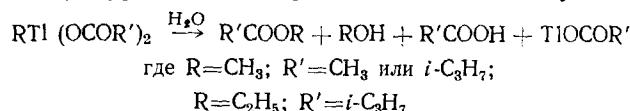
### 1. Получение и свойства дикарбоксилатов *i*-алкилталья

В соответствии со схемой (1) реакцией в метаноле были получены и выделены следующие соединения:

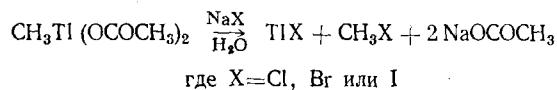
| Соединение                  | Ссылки<br>на литературу | T. пл, °C |
|-----------------------------|-------------------------|-----------|
| $CH_3Tl(OCOCH_3)_2$         | <sup>21, 22</sup>       | 102—3     |
| $CH_3Tl(OCOC_3H_7-i)_2$     | <sup>22</sup>           | 130—4     |
| $C_2H_5Tl(OCOC_3H_7-i)_2$   | <sup>22</sup>           | 121—2     |
| $n-C_3H_7Tl(OCOC_3H_7-i)_2$ | <sup>23</sup>           | 124—5     |

\* Отношение константы спин-спинового взаимодействия  $J(Tl-CH_3)$  монометилтальевого производного к константе  $J$  производного катиона диметилталья почти такое же, как отношение  $J(RTl^{2+})/J(R_2Tl^+)$ , наблюдаемое в ряду винильных и ароматических производных<sup>19, 20</sup>.

Эти дикарбоксилаты моноалкилталья в водных растворах даже при комнатной температуре медленно разлагаются по следующей схеме<sup>22-24</sup>:



В водных растворах галогенидов натрия разложение диацетата метилталья происходит мгновенно, как представлено ниже:



Галогенид талья (1) осаждается почти количественно, а в газообразных продуктах был обнаружен метилгалогенид<sup>22</sup>.

Другим интересным свойством этих соединений является их ярко выраженная склонность к образованию стабильных диорганотальлиевых производных в реакциях с мягкими алкилирующими агентами.

Взаимодействие дикарбоксилата монометилталья с тетраметилоловом приводит к образованию (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>TlOCOR', а в случае NaB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> получается фенилированный продукт состава CH<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Tl[B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>].

С этой тенденцией может быть связано образование довольно стабильного CH<sub>3</sub>(CN)TlOAc при реакции CH<sub>3</sub>Tl(OAc)<sub>2</sub> с CH<sub>3</sub>SnCN в хлорформе<sup>25</sup>.

## 2. Карбоксилаты алкилтальицианидов

Мы нашли, что при алкилировании Tl(OAc)<sub>3</sub> вначале образуются монометилтальлиевые производные с довольно хорошим выходом. Количество образовавшегося катиона диметилталья увеличивается со временем, а также когда молярное отношение алкилирующего агента к исходному соединению талья было больше единицы, как показано<sup>26</sup> в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

### Метилирование ацетата талья различными метилирующими агентами

| Метилирующий агент                               | Молярное<br>отношение<br>Sn/Tl | Растворитель | Выход, % за время реакции        |   |                                  |   |
|--|--------------------------------|--------------|----------------------------------|---|----------------------------------|---|
|  |                                |              | 3 час.                           |   | 24 час.                          |   |
|  |                                |              | CH <sub>3</sub> Tl <sup>2+</sup> | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Tl <sup>+</sup> | CH <sub>3</sub> Tl <sup>2+</sup> | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Tl <sup>+</sup> |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Sn               | 1                              | Метанол      | 70                               | 28  | 26                               | 62  |
|  | 1                              | Метанол      | 59                               | 0   | —                                | —   |
|  | 1/4                            | Метанол      | —                                | —   | —                                | —   |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnOAc            | 1                              | Метанол      | 78                               | 8   | 22                               | 52  |
|  | 1*                             | Метанол      | —                                | —   | 57                               | 9   |
|  | 1/3                            | Метанол      | 61                               | 0   | —                                | —   |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnF <sub>2</sub> | 1                              | Вода         | 56                               | 8   | 0**                              | 20**  |
|  | 1/2                            | Вода         | 43                               | 0   | —                                | —   |

\* В присутствии NaCN (молярное отношение Tl/CN=1).

\*\* Монометилтальлиевое производное разлагается, по-видимому, на CH<sub>3</sub>OH и CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>.

Эти факты наводят на мысль, что метилирование соединений таллия происходит в две стадии.

Однако в присутствии  $\text{NaCN}$  дальнейшее метилирование монометилталлиевого производного значительно замедляется, что, возможно, является следствием образования стабильной  $\text{C}-\text{Tl}-\text{C}$ -группировки в  $\text{CH}_3(\text{CN})\text{TiOAc}$ <sup>25, 27</sup>.

Для метилирования ацетата таллия с образованием  $\text{CH}_3(\text{CN})\text{TiOAc}$  был с успехом применен  $(\text{NH}_4)_2[\text{CH}_3\text{SiF}_5]$  в присутствии  $\text{NaCN}$ <sup>28</sup>. Аналогичным способом при действии тетраэтилолова в метаноле получили  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CN})\text{TiOAc}$ <sup>26</sup>.

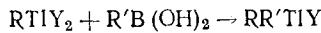
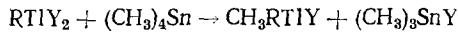
Ацетаты алкилтиталийцианидов термически устойчивы и являются удобными исходными веществами для получения производных алкилтиталия.

При действии избытка оксиана, трополона или  $\text{KSSCNR}_2$  ацетаты алкилтиталийцианидов  $\text{R}(\text{CN})\text{TiOAc}$  (где  $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) можно превратить в соответствующие  $\text{RTIY}_2$ <sup>29</sup> (где  $\text{Y}=\text{оксинат, трополонат или N,N-диалкилдитиокарбамат}$ ). С эквивалентным количеством оксиана или трополона образуются продукты состава  $\text{R}(\text{CN})\text{TiY}$ <sup>30</sup>.

### III. НЕСИММЕТРИЧНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТАЛЛИЯ С ДВУМЯ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАДИКАЛАМИ

Несимметричные диарилтиталиевые производные ( $p\text{-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{C}_6\text{H}_5)\text{TiX}$  были описаны в работах<sup>5, 31</sup>, однако попытки получить несимметричные диалкилтиталиевые соединения оказались безуспешными.

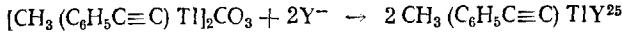
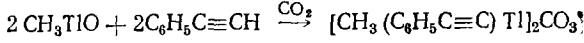
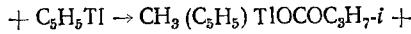
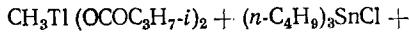
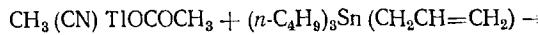
Нам удалось<sup>25, 32</sup> получить эти соединения взаимодействием моноалкилтиталиевых производных с соответствующими металлоорганическими реагентами:



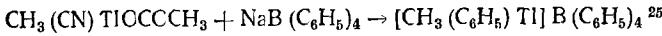
где  $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7$  и  $\text{C}_6\text{H}_5$ ;

$\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$ ;  $\text{Y}=\text{OCOC}_3\text{H}_7-i$

Другие, менее общие способы получения, приведены ниже:

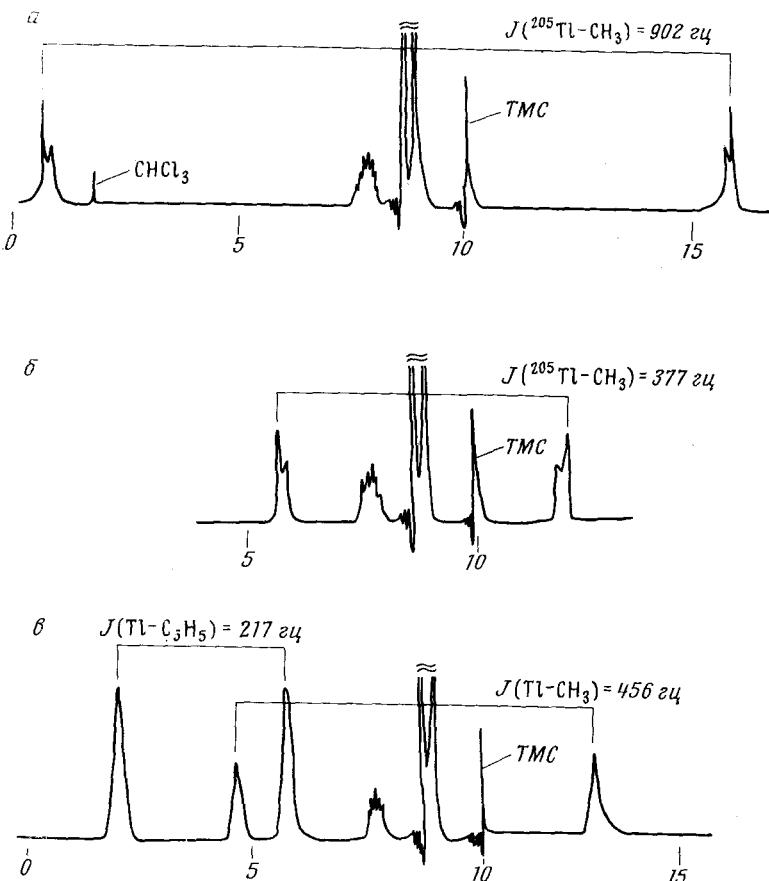


где  $\text{Y}=\text{Cl}, \text{OAc}, \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$



ПМР спектры типичных метилтиталиевых производных представлены на рисунке.

В табл. 3 приведены константы непрямого спин-спинового взаимодействия между протонами метильной группы и ядром титалия для



ПМР-спектры в  $\text{CDCl}_3$  при  $60 \text{ Гц}$  и  $20^\circ$  а —  $\text{CH}_3\text{Tl}(\text{OCOC}_3\text{H}_7-i)_2$ ; б —  $(\text{CH}_3)_2\text{TlOCOC}_3\text{H}_7-i$ ; в —  $\text{CH}_3(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TlOCOC}_3\text{H}_7-i$ ,  $J(\text{²⁰⁵Tl}-\text{CH}_3)$  и  $J(\text{²⁰³Tl}-\text{CH}_3)$  не разрешены

несимметричных диорганоталлиевых и монометилталлиевых карбоксилатов. Из данных табл. 3 видно, что величина  $J(\text{Tl}-\text{CH}_3)$  возрастает с увеличением электротрицательности R.

### 1. Реакции диялкилталлиевых производных

#### a. Диспропорционирование<sup>35</sup>

Найдено, что метилмеркаптид или тиофенолят метилэтилталлия в хлороформе или бензole даже при комнатной температуре легко диспропорционируют с образованием производных диметил- и диэтилталья. С другой стороны, оксинаты, изобутилаты и трополонаты, в которых лиганды связаны с таллием через кислород и (или) азот, даже при 10-часовом кипячении в бензole, не претерпевают значительных изменений.

Однако установлено, что в кипящем толуоле эти соединения постепенно диспропорционируют, причем при этой температуре, как видно из табл. 2, идет и обратная реакция.

ТАБЛИЦА 2

Реакция диспропорционирования в кипящем толуоле в течении 5 час.  
 $(\text{CH}_3)_2\text{TiX} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiX} \rightarrow 2\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{TiX}$

| X                            | Начальная концентрация<br>$(\text{CH}_3)_2\text{TiX}$ , моль/л* | Степень пре-<br>вращения, % |
|------------------------------|---|-----------------------------|
| $\text{SCH}_3$               | 0,053   | 53                          |
| $\text{SC}_6\text{H}_5$      | 0,038   | 48                          |
| $\text{SSCN}(\text{CH}_3)_2$ | 0,026   | 0                           |
| Оксинат                      | 0,025   | 47                          |
| Салициловый альдегид         | 0,030   | 28                          |
| Трополонат                   | 0,018   | 17                          |
| $\text{OCOC}_3\text{H}_7-i$  | 0,022   | Следы                       |

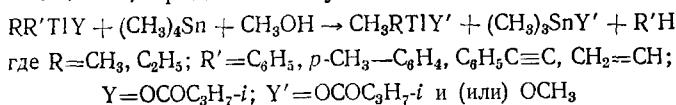
\* Были использованы эквимолярные количества производных диметил- и диэтилталлия.

Чрезвычайная легкость, с которой метилмеркаптид- и тиофенолят метилэтилталлия диспропорционируют, а также обратимость этой реакции, могут быть связаны с тем, что эти соединения имеют слабую  $\text{Ti}-\text{C}$ -связь и более или менее ассоциированы в растворе.

С другой стороны, как было обнаружено, мономерный дитиокарбаматметилэтилталлия не диспропорционирует, хотя и имеет слабую  $\text{Ti}-\text{C}$ -связь.

#### б. Дезалкилирование и замещение на алкильную группу

Было установлено<sup>23</sup>, что тетраметилолово вступает с различными несимметричными диорганопроизводными изобутиратом таллия в новую реакцию замещения, представленную ниже:



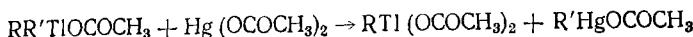
Изобутират метилэтилталлия в эту реакцию не вступает. Полагают, что источником протонов для образования углеводорода  $\text{R}'\text{H}$  является метанол, так как в хлористом метилене и хлороформе реакция не идет.

Нужно отметить, что из двух органических радикалов в соединении  $\text{RR}'\text{TiY}$  замещается более электроотрицательная группа, как это видно из данных табл. 3.

Предполагают, что в рассматриваемой реакции метилирование тетраметилоловом и разрыв  $\text{Ti}-\text{R}'$ -связи происходит одновременно, по синхронному механизму без образования промежуточного  $\text{CH}_3\text{RR}'\text{Ti}$ .

Недавно мы синтезировали карбоксилаты<sup>33</sup> метилаллилталлия. Эти соединения, в которых аллильная группа «заморожена», реагируют с замещением менее электроотрицательной аллильной группы, вопреки тенденции к легкому замещению более электроотрицательной группы.

Аналогично, в приведенных ниже реакциях производных метилаллилталлия преимущественно переносится аллильная группа:



где  $\text{R}$  и  $\text{R}'=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5; \text{CH}_3, \text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3, \text{CH}_3, \text{CN}$

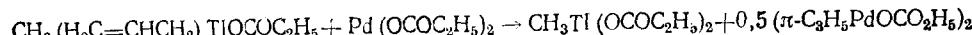


ТАБЛИЦА 3

Величины  $J(\text{Ti}-\text{CH}_3)$  для  $\text{CH}_3\text{RTIOTCOR}'$  (при 20°C) и продукты реакции с  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$  и  $\text{SSCN}(\text{CH}_3)_2^-$ 

| R  | R'                           | Растворитель <sup>a</sup> | $J(\text{Ti}-\text{CH}_3)_{24}$ | $\text{Cl}^-$   | $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ | $\text{SSCN}(\text{CH}_3)_2^- = (\text{DTK})$                          |
|--|------------------------------|---------------------------|---------------------------------|---|--------------------------------------|--|
| $\text{C}_6\text{H}_5$                       | $\text{C}_6\text{H}_7-i$     | $\text{CDCl}_3$           | 33 <sup>35</sup>                | $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \text{ TiCl}$                        | 32                                   | $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \text{ Ti}(\text{DTK})^{35}$      |
| $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$                  | $\text{C}_6\text{H}_7-i$     | $\text{CDCl}_3$           | 36 <sup>33</sup>                | $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{TiCl}$                       | 33                                   | $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2 \text{ Ti}(\text{DTK})^{38}$ |
| $\text{CH}_3$                                | $\text{C}_6\text{H}_7-i$     | $\text{CDCl}_3$           | 37 <sup>36</sup>                | $(\text{CH}_3)_2\text{TiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$                       | 36                                   | $(\text{CH}_3)_2\text{Ti}(\text{DTK})$                                 |
| $\text{CH}_2=\text{CH}$                      | $\text{C}_6\text{H}_7-i$     | $\text{CDCl}_3$           | 41 <sup>36</sup>                | $(\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{TiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ | 28                                   | $(\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})_2)_2 \text{ Ti}(\text{DTK})$      |
| $\text{C}_6\text{H}_5$                       | $\text{C}_6\text{H}_7-i$     | $\text{CDCl}_3$           | 42 <sup>38</sup>                | $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \text{ TiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ | 32                                   | $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \text{ Ti}(\text{DTK})$           |
| $\text{C}_6\text{H}_5$                       | $\text{C}_6\text{H}_7-i$     | $\text{CDCl}_3$           | 42 <sup>38</sup>                | $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \text{ TiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ | 32                                   | $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \text{ Ti}(\text{DTK})$           |
| $\text{C}_6\text{H}_5$                       | $\text{C}_6\text{H}_7-i$     | $\text{CDCl}_3$           | 42 <sup>38</sup>                | $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \text{ TiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ | 32                                   | $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \text{ Ti}(\text{DTK})$           |
| $\text{C}_6\text{H}_5$                       | $\text{C}_6\text{H}_7-i$     | $\text{CDCl}_3$           | 45 <sup>34</sup>                | $\text{TiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \text{ TiCl}$                        | 34                                   | $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \text{ Ti}(\text{DTK})^{34}$      |
| $\text{C}_6\text{H}_5$                       | $\text{C}_6\text{H}_7-i$     | $\text{CDCl}_3$           | 67 <sup>25</sup>                | $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \text{ C=C TiCl}$                    | 25                                   | $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \text{ C=C Ti}(\text{DTK})^{26}$  |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}$ | $\text{CH}_3$                | $\text{D}_2\text{O}$      | 82 <sup>25</sup>                | $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \text{ TiCl}$                        | 36                                   | $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \text{ Ti}(\text{DTK})^{26}$      |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}$ | $\text{CH}_3$                | $\text{D}_2\text{O}$      | 90 <sup>25</sup>                | $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \text{ TiCl}$                        | 22                                   | $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \text{ Ti}(\text{DTK})^{26}$      |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}$ | $(\text{C}_6\text{H}_7-i)_2$ | $\text{CHCl}_3$           |                                 |   |                                      |  |

Из этих результатов следует, что разрыв связи аллил — таллий в этих реакциях, вероятно, обусловлен специфическим взаимодействием между π-электронной системой и электрофильным реагентом.

### в. Разные реакции

В табл. 3 перечислены продукты реакций различных карбоксилатов таллия типа  $\text{CH}_3\text{RTIY}$ ,  $\text{CH}_3\text{TiY}_2$  и  $\text{CH}_3(\text{CN})\text{TiY}$  с такими реагентами как  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ ,  $\text{SSCN}(\text{CH}_3)_2^-$ .

Из табл. 3 видно, что соединения с  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2$ ;  $\text{CH}_3$ ;  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5$ , у которых константы спин-спинового взаимодействия  $J(\text{Ti}-\text{CH}_3)$ , сравнимы по величине с  $J$  для диметилталлиевых производных, дают продукты реакции, содержащие фрагмент  $\text{CH}_3-\text{Ti}-\text{R}$ .

Продукты реакций циклопентадиенильных соединений совершенно такие же как и продукты реакции монометильных производных, несмотря на то, что величины их  $J(456)$  близки к  $J$  для фенильных соединений (426). Как видно из спектроскопических данных<sup>34</sup>, это можно объяснить лабильностью циклопентадиенильной группы, связанной с атомом таллия.

### IV. КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ МОНОАЛКИЛТАЛЛИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

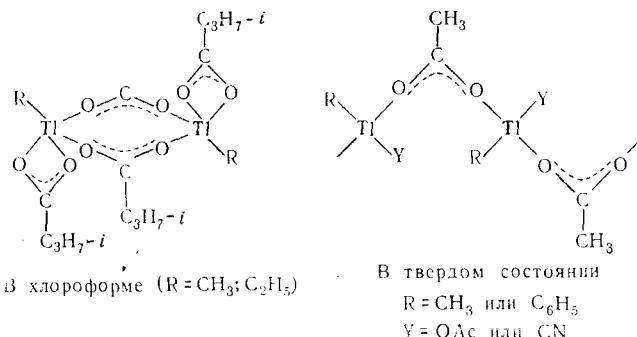
На основании данных, полученных из ИК- и УФ-спектров, сделан вывод, что мономерные хелатные соединенияmonoалкилталлия, такие как *бис*-оксинаты, *бис*-трополонаты и *бис*-дитиокарбаматы, имеют пятикоординационный атом таллия, аналогично описанным монофенилталлиевым производным  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ti}$  (оксинат)<sub>2</sub><sup>37</sup>,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{TiCl}_4]^{2-}$ <sup>33, 35, 37-39</sup>.

Предполагают, что в неполярных растворителях в соединениях  $\text{RTI}(\text{OCOC}_3\text{H}_7-i)_2$ , где  $\text{R}=\text{CH}_3$  или  $\text{C}_2\text{H}_5$  тоже имеется пятикоординационный таллий, что следует из результатов измерения молекулярного веса исследования ИК-спектров<sup>22</sup>.

Анализ данных об ИК-спектрах таллийорганических соединений типа  $\text{RTI}(\text{Y})\text{OAc}$  ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{Y}=\text{OAc}$

или CN) в дальней области показал, что в этих соединениях алкильная группа и один лиганд (Y) сильно взаимодействует с атомом таллия<sup>27</sup>, как в случае RHgY.

Этот вывод подтверждает также аналогичное исследование<sup>40</sup> дикарбоксилатов монофенилталлия



На основании спектральных данных для различныхmonoалкилталлиевых производных найдено, что атом таллия гораздо сильнее взаимодействует с атомом серы, чем с кислородом и (или) азотом<sup>29</sup> (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

$J$  ( $\text{Ti} - \text{CH}_3$ ),  $\rho$  ( $\text{CH}_3$ ) и  $\nu$  ( $\text{Ti} - \text{CH}_3$ ) для некоторых  $\text{CH}_3\text{TiX}_3$

| X  | $\nu$ (Tl—CH <sub>3</sub> ) <sup>a</sup><br>(cm <sup>-1</sup> ) | $\rho$ (CH <sub>3</sub> ) <sup>b</sup><br>(cm <sup>-1</sup> ) | $\nu$ (Tl—CH <sub>3</sub> ) <sup>b</sup><br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|--|---|---|---|
| OCOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> —i                | 902   | 813 (c)   | B   |
| OCOCH <sub>3</sub>                                 | 892   | 810 (c)   | 527 (cp.)   |
| Трополонат   | 835   | 806 (c)   | 510 (cp.)   |
| Оксинат  | 790   | B   | 514 (cp.)   |
| SSCN (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | 678   | 781 (c)   | 487 (cp.)   |
| SSCN (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | 675   | 778 (c)   | 485 (cp.)   |

<sup>a</sup> In acetone-CDCl<sub>3</sub> (5:95, v/v).

<sup>6</sup> В растворе

<sup>в</sup> Несколько из-за сильного поклонения линганда.

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kuro sawa, R. Okavara, Organometal. Chem. Rev., A6, 65 (1970).
  2. A. G. Lee, Quart. Rev., 24, 310 (1970).
  3. K. Yasuda, R. Okavara, Organometal. Chem. Rev., 2, 255 (1967).
  4. F. Challenger, B. Parker, J. Chem. Soc., 1931, 1462.
  5. F. Challenger, O. V. Richards, J. Chem. Soc., 1934, 405.
  6. Н. С. Наметкин, Н. Н. Мельников, Г. П. Грачева, ЖОХ, 5, 1455 (1935).
  7. А. Н. Несмиянов, А. Е. Борисов, М. А. Осипова, ДАН, 169, 602 (1966).
  8. D. Goddard, A. E. Goddard, J. Chem. Soc., 1922, 256.
  9. А. Е. Борисов, М. А. Осипова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1961, 1039.
  10. В. П. Глушкива, К. А. Кочешков, ДАН, 103, 615 (1955).
  11. В. П. Глушкива, К. А. Кочешков, Там же, 116, 233 (1957).
  12. В. П. Глушкива, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1957, 1193.
  13. Н. J. Kabbe, Ann. Chem., 656, 204 (1962).
  14. А. Е. Борисов, Н. В. Новикова, Там же, 1959, 1670.
  15. Н. Н. Мельников, Г. П. Грачева, ЖОХ, 5, 1786 (1935).
  16. V. D. Sargach, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 319, 16 (1962).
  17. C. R. Hart, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 1964, 4372.
  18. H. Kuro sawa, R. Okawara, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 3, 21 (1967).

19. J. V. Hatton, *J. Chem. Phys.*, **40**, 933 (1964).
20. J. P. Maher, D. F. Evans, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 637.
21. H. Kurosawa, R. Okawara, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **3**, 93 (1967).
22. H. Kurosawa, R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, **10**, 211 (1967).
23. M. Tanaka, H. Kurosawa, R. Okawara, *Там же*, **18**, 49 (1969).
24. H. Kurosawa, R. Okawara (неопубликованные данные).
25. H. Kurosawa, M. Tanaka, R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, **12**, 241 (1968).
26. T. Fukumoto, H. Kurosawa, R. Okawara, *Там же*, **22**, 627 (1970).
27. H. Kurosawa, R. Okawara, *Там же*, **19**, 253 (1969).
28. H. Kurosawa, T. Fukumoto, R. Okawara, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **5**, 473 (1969).
29. H. Kurosawa, R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, **14**, 225 (1968).
30. K. Tanaka, H. Kurosawa, R. Okawara, *Там же*, **1971**.
31. J. R. Cook, D. F. Martin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1249 (1964).
32. M. Tanaka, H. Kurosawa, R. Okawara, *Там же*, **3**, 565 (1967).
33. T. Abe, H. Kurosawa, R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, **25**, 353 (1970).
34. T. Abe, R. Okawara, *J. Organometal. Chem.* (в печати).
35. M. Tanaka, H. Kurosawa, R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, **21**, 41 (1970).
36. R. Okawara (неопубликованные данные).
37. G. Faraglia, L. Roncucci, R. Barbieri, *Ric. Sci. Rend.*, **8A**, 205 (1965).
38. G. Faraglia, L. Roncucci Fiorani, B. L. Pepe, R. Barbieri, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **2**, 277 (1966).
39. G. Faraglia, L. Roncucci Fiorani, B. L. Pepe, R. Barbieri, *J. Organometal. Chem.*, **10**, 363 (1967).
40. A. G. Lee, *Там же*, **22**, 537 (1970).

Отделение прикладной химии, университет Осака,  
Ямадаками, Суйта, Осака, Япония

---