

УДК 547.402

ДВА АСПЕКТА ПЕНТАКООРДИНАЦИИ В МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ *

Г. Насельский

Показано, что пентакоординация является основным фактором, определяющим физические и химические свойства органических соединений олова. Изложены основные принципы в применении к синтезу, статической и динамической стереохимии этих соединений. Кратко рассмотрена пентакоординация в комплексах хрома.

Библиография — 69 наименований.

ВВЕДЕНИЕ

Обычно считают, что молекулы с координационным числом 5 имеют геометрию тригональной бипирамиды (ТБ) и квадратной, или четырехгранной пирамиды (ЧП). В настоящее время еще невозможно предсказать геометрию той или иной молекулы, несмотря на многочисленные обсуждения подходов к этому¹⁻³. Каждый данный элемент может образовывать соединения с геометрией обоих типов. Например, соединения пятикоординационного кобальта существуют в виде тригональной бипирамиды⁴ или в виде тетрагональной пирамиды^{5,6}; для пятикоординационных комплексов молибдена также обнаружены оба этих типа геометрии^{7,8}. Метокситетрафенилсурьма имеет в кристалле почти правильную геометрию ТБ⁹, а геометрия пентафенилсурьмы¹⁰ является промежуточной между ТБ и ЧП, причем величины двух соответствующих углов равны 163° вместо 180° и 147° вместо 120°. Допущение геометрии указанных двух типов имеет, таким образом, скорее описательное и эмпирическое, чем предсказательное значение, и мы не будем останавливаться на нем подробнее.

Для обеих структур σ -остовы принадлежат к различным группам симметрии и для строго симметричных молекул расщепляются следующим образом для тригонально-бипирамидальных молекул с симметрией $D_{3h}\Gamma_\sigma = 2A'_1 + A'_2 + E'$ ($A'_1 = s, d_{z^2}$; $A'_2 = p_z$; $E' = p_x, p_y, d_{x^2-y^2}, d_{xy}$; см. рис. 1) и для квадратно-пирамидальных молекул с симметрией $C_{4v}\Gamma_\sigma = 2A_1 + B_1 + E$ ($A_1 = s, p_z, d_{z^2}$; $B_1 = d_{x^2-y^2}$; $E = p_x, p_y, d_{xz}, d_{yz}$; см. рис. 2). Ясно, что в реальной молекуле состояние связей будет несколько искаженным по сравнению с идеальной моделью.

Необходимо более подробно остановиться на строении молекул со структурой тригональной бипирамиды. Пять σ -связей соответствуют пяти самым низким орбиталям и требуют 10 электронов для образования связи. Рис. 1 показывает, что оставшиеся d -орбитали сгруппированы в пары, каждая из которых должна быть заполнена электронами, где n варьирует от 0 до 4. В таком случае следует ожидать возникновения ситуации, сходной с описываемой правилом ароматичности Хюккеля.

* Доклад на V Международном конгрессе по металлоорганической химии, Москва, август 1971 г. (см. Тезисы докладов, т. III, стр. 12) перев. с англ. А. Г. Гинзбурга. Полный текст доклада см. J. Pure Appl. Chem., 30, № 3—4 (1972).

Согласно этому правилу особой устойчивостью обладают системы, имеющие $4n+2$ электронов, причем $n \geq 2$. При другом числе электронов молекула будет искажаться, утрачивая оси симметрии третьего порядка. Ниже мы вернемся к обсуждению этого вопроса.

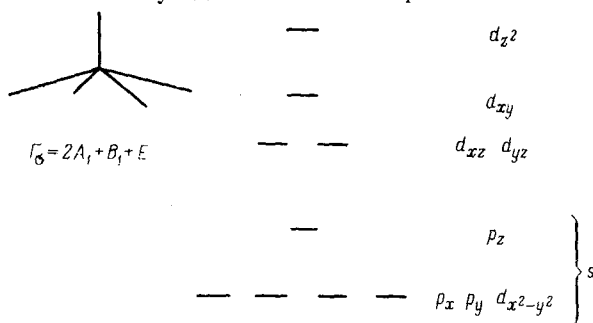


Рис. 1

Другим очень важным свойством пятикоординированных структур является их стереохимическая нежесткость. В то время как для тетраэдрических углеродных соединений обращение конфигурации не может

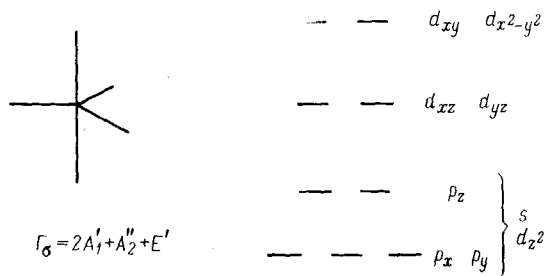


Рис. 2

происходить без разрыва связей, для пентакоординационных структур это возможно, и они действительно претерпевают быструю внутримолекулярную изомеризацию. Для этого процесса общепринят так называемый

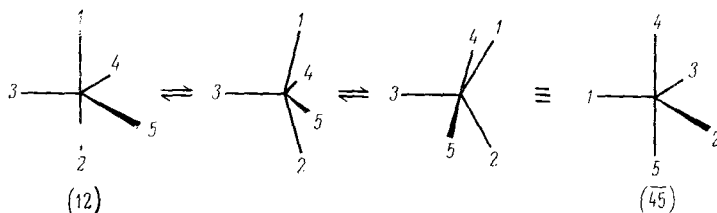


Рис. 3

механизм «псевдовращения», согласно которому 2 лиганда в вершинах тригональной бипирамиды меняются местами с двумя экваториальными лигандами. Промежуточно образуется квадратная пирамида. Молекулярный механизм этого процесса рассмотрел Берри¹¹. Если молекула со структурой квадратной пирамиды устойчива, то она может изомеризоваться по тому же механизму с промежуточным образованием

тригональной бипирамиды (рис. 3; символы, использованные для обозначения изомеров, заимствованы из работы¹²). Если исходить из какой-либо структуры, например структуры (12), то изомеризацию можно представить себе как вращение вокруг каждого из трех экваториальных лигандов 3, 4 и 5 с образованием каждый раз трех новых изомеров. Картина оказывается весьма сложной и очевидно, что нужен другой подход. Предложены топологические диаграммы¹²⁻¹⁶, которые четко суммируют все возможные пути перегруппировки и их взаимные превращения. Из этих диаграмм следует (рис. 4), например, что оптическая инверсия может происходить посредством пяти последовательных стадий типа рассмотренных Берри, причем шестая такая стадия приводит к образованию исходного изомера. Стереохимическая нежесткость пятикоординационных структур наблюдалась для соединений фосфора¹⁷⁻²¹, молибдена²² и осмия^{23, 24}, имеющих структуры тригональной бипирамиды и тетрагональной пирамиды. Спектры ЯМР этих соединений показывают температурную зависимость.

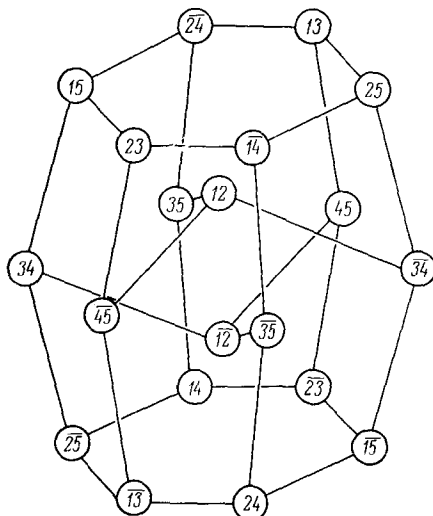


Рис. 4

В обзоре будет главным образом рассмотрено применение этих принципов к оловоорганическим соединениям. В конце мы кратко затронем некоторые аспекты химии соединений хрома.

II. ПЕНТАКООРДИНАЦИЯ В ХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ОЛОВА

1. Физические свойства

Тетраорганостаннаны, в которых атом олова связан с 4 атомами углерода, не обнаруживают склонности к пентакоординации. Галогениды триалкилолова в растворах образуют ряд комплексов²⁵, обычно имеющих структуру тригональной бипирамиды с двумя электроотрицательными заместителями в вершинах. Измерены константы равновесия образования этих комплексов в растворе (табл. 1), однако четкой зависимости полученных результатов от каких-либо структурных изменений не обнаружено. Отмечено, правда, слабое влияние стерических факто-

ТАБЛИЦА 1

Константы равновесия $K = [R_3SnXY]/[R_3SnX] \cdot [Y]$, в $моль^{-1}$

X	Y	R = CH ₃	Et	n-Pr	n-Bu	i-Pr	Растворитель	Температура, °C	Ссылка на литературу
Br	I ⁻	91	168	—	123	40 ²⁷	MeCOMe	20	26
Cl	Акридин	—	9,0	7,0	4,7	—	MeCN	25	28
Br	ClO ₄ ⁻	17	—	—	—	—	MeCOMe	25	28

ТАБЛИЦА 2

Влияние растворителя на величину ΔJ ($^{117}\text{Sn}-\text{C}-\text{H}$) в Me_3SnX , гц^{31,32}

Растворитель	ΔJ	X	Растворитель	ΔJ	X
CCl_4	(0)	Br	<i>трет</i> -BuOH	6,6	Cl
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	0	Br	AcOMe	6,9	Br
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	0,4	Cl	$(\text{CH}_2)_4\text{O}$	6,9	Cl
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OMe}$	0,9	Cl	MeCOMe	7,0	Br
<i>o</i> -(MeO) $_2$ C $_6$ H $_4$	1,5	Cl	MeCOMe + NaI (1M)	11,2	Br
Et_2O	1,6	Cl	MeCOMe + LiBr (1M)	14,7	Br
MeNO_2	3,5	Br	MeCOMe + LiCl (1M)	15,3	Br
MeNO_2	4,0	Cl	$\text{CH}_3\text{CHOH}-\text{CHOHCH}_3$	7,9	Cl
PrNO_2	3,7	Cl	<i>i</i> -PrOH	9,0	Cl
EtNO_2	3,9	Cl	$\text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	9,0	Cl
AcOH	3,8	Br	EtOH	9,4	Cl
AcOH + LiI (1M)	5,2	Br	$\text{Me}_2\text{NCH}_2-\text{CH}_2\text{NMe}_2$	9,5	Cl
AcOH + LiBr (1M)	6,4	Br	MeOH	9,5	Br
AcOH + LiCl (1M)	7,2	Br	MeOH + NaI (1M)	9,6	Br
$(\text{MeO})_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OMe})_2$	3,9	Cl	MeOH + LiBr (1M)	9,6	Br
$(\text{MeO})_2\text{CMe}_2$	4,4	Cl	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	10,3	Br
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OMe})_2$	4,5	Cl	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$	11,0	Cl
Диоксан	4,6	Cl	HOH	11,5	Br
$\text{CH}_2(\text{OMe})_2$	5,8	Cl	ДМФА *	11,9	Br
MeCN	6,2	Br	ДМФА + LiBr (1M)	11,9	Br
MeCN + NaI (0,1M)	7,2	Br	ДМСО	11,9	Br
MeCN + NaI (1M)	8,3	Br	ДМСО + NaI (1M)	11,7	Br
MeCN + LiBr (1M)	12,6	Br	ДМСО + LiBr (1M)	13,1	Br
MeCN + NaClO_4 (0,1M)	6,2	Br	ДМСО + LiCl (1M)	15,2	Br
$\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$	6,5	Cl	ГМФА	13,8	Cl

* ДМФА — диметилформамид.

ров. Перхлорат-анион оказался слабым нуклеофилом по отношению к хлориду триметиллова, хотя, как показывают спектры Мессбауэра, этот анион может, по-видимому, быть очень сильным комплексообразователем²⁹. Указанное несоответствие показывает, что данные, полученные

ТАБЛИЦА 3

Влияние пространственных факторов на величину ΔJ ($^{117}\text{Sn}-\text{C}-\text{H}$), гц³³

Растворитель	MeSnBr	<i>трет</i> -BuMe $_2$ SnBr	(<i>трет</i> -Bu) $_3$ -MeSnBr
CCl_4	(0)	(0)	(0)
Диоксан	4,6	1,6	0,5
MeCN	6,2	3,4	0,9
<i>трет</i> -BuOH	6,6	1,0	0,0
<i>i</i> -PrOH	9,0	1,6	—
EtOH	9,4	5,6	0,0
MeOH	9,5	5,2	1,0
ДМСО	11,9	12,2	5,2
ГМФА	14,4	15,5	11,6

при низких температурах в кристалле, не всегда приложимы к процессам в растворах. Из спектров ЯМР оловоорганических соединений можно получить ценную информацию о степени участия растворителя в координации. Наличие среди изотопов олова значительного количества ядер ^{117}Sn и ^{119}Sn приводит к появлению достаточно интенсивных спутников основного сигнала и позволяет точно измерить величины констант расщепления $J_{(\text{Sn}-\text{C}-\text{H})}$. Известно³⁰, что величина J очень сильно зависит от доли *s*-характера орбитали олова, образующей связь с углеродом. Когда галогениды триалкиллова, обладающие идеальной тетраэдрической симметрией (25% *s*-характера), образуют тригональную бипирамиду, экваториальные алкильные группы используют для образования

связи sp^2 -гибридизованные орбитали с 33% s -характера, и при этом константы $I_{(Sn-C-H)}$ повышаются. Это явление предложено использовать как очень чувствительный тест на образование пентакоординационных структур галогенидами триалкилолова, имеющими хотя бы одну метильную группу, связанную с металлом. Из данных, приведенных в табл. 2 и 3, следует, что: а) галогениды триметилолова являются жесткими кислотами, так как $LiCl$ более активен, чем NaI ; б) как и следовало ожидать, диметилсульфоксид (ДМСО) и гексаметилфосфотриамид (ГМФА) — очень сильные нуклеофилы; в) увеличение размера заместителей затрудняет координацию. Кроме того, сигналы являются очень узкими, что указывает на быстрое установление равновесия между свободными и связанными в комплекс молекулами.

2. Кинетика и реакционная способность

Триалкиларилстаннаны при действии иода или HCl в метаноле легко претерпевают дестаннирование, а также легко подвергаются ацетолу. Для всех этих реакций скорости прекрасно коррелируются с параметром σ^+ и показывают положительный солевой эффект, что весьма характерно для электрофильного ароматического замещения³⁴⁻³⁷. Предположено, что в полярных средах стадией, определяющей скорость, является атака электрофила^{38, 39}, причем стадия расщепления связи $C-Sn$ не влияет на кинетику.

В неполярных растворителях картина более сложна. Иборн показал, что в среде CCl_4 реакция подостаннирования имеет второй порядок по галогену⁴⁰. В циклогексане выражение для скорости этой реакции аналогично, однако добавка небольшого количества метанола приводит к появлению члена первого порядка, вклад которого быстро возрастает при увеличении концентрации нуклеофила (см. табл. 4). По-видимому, переходное состояние в неполярных растворителях включает 2 молекулы иода, причем вторая молекула действует как нуклеофил и способствует отходу атома металла. Метанол, который является более сильным нуклеофилом, чем иод, гораздо активнее расщепляет связь олово — углерод в промежуточном комплексе Уэланда.

Очень интересные результаты получены при изучении тетраалкилстаннанов. На рис. 5 приведены данные по относительной скорости дестаннирования симметричных производных, которая сильно зависит от растворителя⁴¹⁻⁴⁷ (кривые: 1 — $CrO_3/AcOH$, 20° ⁴¹; 2 — Br_2/CCl_4 , 20° ⁴²; 3 — Br_2/C_6H_5Cl , 20° ⁴²; 4 — HCl/C_6H_6 , 20° ⁴²; 5 — I_2/C_6H_5Cl , 20° ⁴²; 6 — $HCl/диоксан$, 20° ⁴³; 7 — $Br_2/AcOH$ ⁴⁴; 8 — $Br_2/ДМФА$ ⁴⁴; 9 — $I_2/AcOH$ ⁴⁴; 10 — $I_2/MeOH$ ⁴⁵; 11 — $I_2/ДМСО$ ⁴⁶; 12 — $HgCl_2/MeOH$ ⁴⁷). В полярных растворителях отношение реакционных способностей Et_4Sn и Me_4Sn очень хорошо коррелируется с нуклеофильностью растворителя, как показано данными ЯМР. Таким образом вероятно, что молекула растворителя принимает активное участие в образовании переходного состояния за счет координации с вакантной sd -орбиталью металла. Это сме-

ТАБЛИЦА 4

Влияние метанола на скорость
иодостаннирования $C_6H_5SnMe_3$
в циклогексане при 20°
 $v = k_2 [C_6H_5SnMe_3] \cdot [I_2] +$
 $+ k_3 \cdot [C_6H_5SnMe_3] \cdot [I_2]^2$

MeOH (1M)	$k_2 (M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1})$	$k_3 (M^{-2} \cdot \text{сек}^{-1})$
0,19	0,018	81
0,025	0,042	81
0,037	0,12	84
0,043	0,24	91
0,062	0,31	124
0,074	0,80	156
0,125	2,00	313

шение электронной плотности передается на атом углерода, участвующий в реакции, что придает ему некоторый карбанионный характер. Замедление скорости в случае этила по сравнению с метилом объясняется тем, что разветвление

дестабилизирует карбанион.

В растворителях, не имеющих нуклеофильных свойств, как например хлорбензол или четыреххлористый углерод, описанное выше содействие растворителя невозможно. В этих случаях требуемая пентакоординация обеспечивается нуклеофильной частью реагента.

Принимая во внимание кинетический эффект растворителя, последовательность реакционных способностей и пространственное расположение заместителей у атома углерода, мы предположили, что в зависимости от основности растворителя⁴³ возможны два переходных состояния. В метаноле реализуется переходное состояние (I) с участием молекулы растворителя. Оно имеет высо-

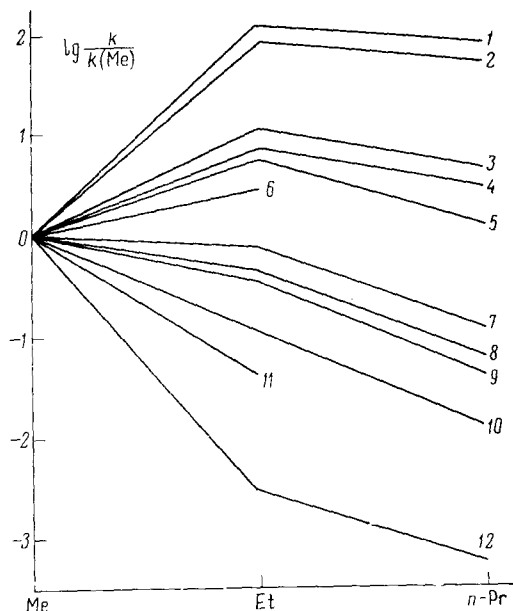
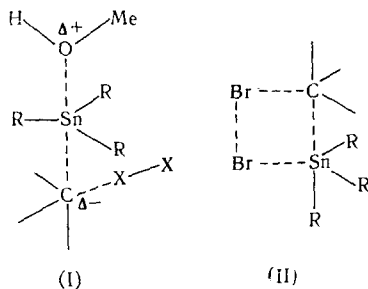


Рис. 5

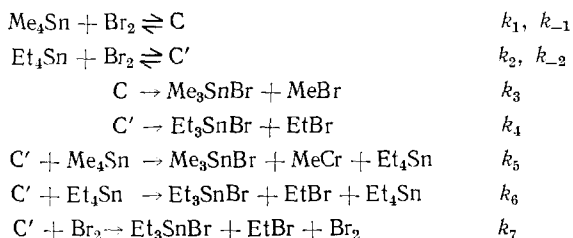
кий дипольный момент, согласующийся с наблюдаемым положительным солевым эффектом, и предусматривает обращение конфигурации у атома олова, причем отходящий атом углерода имеет некоторый карбанионный характер. Такое «открытое» переходное состояние получило весомое подтверждение после основополагающей работы Абрагама⁴⁸. В растворителях, не являющихся нуклеофилами, реализуется циклическое неполярное переходное состояние (II), которое приводит к сохранению конфигурации как у углерода, так и у олова:



Основные выводы, следующие из предположения о существовании двух переходных состояний, были подтверждены тщательным изучением смешанных тетраалкилстannoнов. Найдено, например, что в метаноле соотношение констант скоростей отщепления алкильной и метильной групп понижается по мере разветвления алкила. Таким образом, подтверждено старое правило селективности, в соответствии с которым происходит преимущественное отщепление наименьшей по размеру

алкильной группы. В хлорбензоле это правило соблюдается очень плохо, и бромирование смешанных тетраалкилстаннатов в растворителях, которые не имеют нуклеофильных свойств, всегда дает смесь бромпроизводных^{49, 50}.

При тщательном исследовании бромирования тетраалкилстаннатов был обнаружен новый интересный эффект, названный «эффектом смешивания»⁵¹. Оказалось, что соотношение продуктов отщепления изопропиловой или метильной групп от изопропилтриметилолова изменяется при добавке тетраэтилолова. На существование этого эффекта указывают также результаты конкурирующего бромирования. При реакции тетраметил- и тетраэтилолова с бромом в двух отдельных экспериментах получено соотношение скоростей $k(\text{Me}_4\text{Sn})/k(\text{Et}_4\text{Sn})=0,086$, а при конкурирующем бромировании смеси обоих веществ эта величина равна 0,23. Таким образом тетраметилолово ингибирует реакцию тетраэтилолова. С опытными данными согласуется следующая кинетическая схема:



В соответствии с опытом, из этой схемы следует, что скорость реакции тетраэтилолова может иметь второй порядок по бром. В выражение для скорости должен также входить член, имеющий второй порядок по субстрату. Возможно, что в случае тетраэтилолова этот член слишком мал, однако при изучении тетраизопропилолова было найдено, что порядок реакции по субстрату заметно отличается от 1. Из приведенной кинетической схемы вытекают следующие выражения для кажущихся констант скорости второго порядка k_b образования алкилбромидов:

$$k_b(\text{MeBr}) = \frac{k_1 k_3}{k_{-1} + k_3} + \frac{k_2 k_5 [\text{Et}_4\text{Sn}]}{k_{-2} + k_4 + k_5 [\text{Me}_4\text{Sn}] + k_6 [\text{Et}_4\text{Sn}] + k_7 [\text{Br}_2]};$$

$$k_b(\text{EtBr}) = \frac{k_2 (k_4 + k_6 [\text{Et}_4\text{Sn}] + k_7 [\text{Br}_2])}{k_{-2} + k_4 + k_5 [\text{Me}_4\text{Sn}] + k_6 [\text{Et}_4\text{Sn}] + k_7 [\text{Br}_2]}$$

Ясно, что тетраметилолово «защищает» тетраэтилолово от реакции. Помимо этого «возмущения» между различными субстратами мы обнаружили также «самовозмущение», которое проявляется в зависимости селективности от концентрации одного данного субстрата.

Показано также, что свет оказывает ясно выраженное влияние на селективность бромодестаннирования в среде хлорбензола⁵². Облучение расщепляет молекулу брома на атомы, которые иницируют свободно-радикальные цепные реакции. В этом случае селективность зависит от устойчивости образовавшихся алкильных радикалов. Некоторые типичные данные приведены в табл. 5.

Из сказанного выше должно быть ясно, что обычные методы синтеза тетраалкилстаннатов с четырьмя различными радикалами в данном случае неприменимы. Обычно для этого бромировали тетраалкилстаннаты в четыреххлористом углероде или без растворителя, то есть в неполярной среде, в условиях слабой селективности, причем проведение реакции

ТАБЛИЦА 5

Селективность $k(R)/k(\text{Me})$; сравнение между индуцированным светом ($h\nu$) и термическими (kT) процессами бромодестанирования алкилтриметилстанный в хлорбензоле

R	Me	Et	n-Pr	n-Bu	i-Pr
$h\nu$	(1,00)	3,58	3,23	3,23	6,95
$kT (20^\circ)$	(1,00)	0,38	0,15	0,14	0,35

в концентрированных растворах способствует проявлению эффекта смешения; отсутствие предосторожностей против действия света может инициировать свободнорадикальные реакции. С учетом этих особенностей был разработан быстрый и дающий высокие выходы метод синтеза асимметричных тетраалкилстанный. Бромирование проводят в метаноле в разбавленных растворах и при слабом освещении⁵³. Этот метод открыл путь к синтезу ряда потенциальных оптически активных соединений с атомом олова в качестве хирального центра^{54, 55}. Наибольшим успехом метода явилось выделение тетрапроизводных, в которых единственным асимметрическим атомом является атом олова, и которые имеют ограниченную величину оптического вращения⁵⁶.

3. Стереохимия

Новый метод позволил синтезировать большое число органических тетрапроизводных олова с различными заместителями и подробно рассмотреть их свойства. Найдено, например, что величина константы $J(^{117}\text{Sn}-\text{C}-\text{H})$ в спектрах ПМР алкилтриметилстанный и триалкилметилстанный зависит от природы алкильной группы⁵⁷. Для этого предложены два объяснения, а именно: 1) константа расщепления зависит от электронной плотности на атоме олова и поэтому должна коррелироваться с такими индуктивными параметрами, как константа σ^* Тафта; 2) согласно второму объяснению, отклонения от идеальной тетраэдрической симметрии вызывают изменения в гибридизации, причем величина константы должна отражать изменение s -характера орбитали олова. Интересно отметить, что даже небольшие изменения углов вызывают заметные изменения J (см. табл. 6).

Очень интересные результаты, помогающие анализу приведенного выше материала, были получены на другом ряду соединений. Если 2 метильные группы присоединены к атому олова с хиральным заместителем, то они становятся диастереотопными и проявляются в спектре ПМР двумя острыми синглетами^{27, 33, 58}. Данные в табл. 7 показывают прежде

ТАБЛИЦА 6

Связь между константами расщепления $J(^{117}\text{Sn}-\text{C}-\text{H})$ и углами связи $\text{Me}-\text{Sn}-\text{R}$

Триалкилметилстанный R_3SnMe			Алкилтриметилстанный RSnMe_3		
R	J , гц	угол $\text{Me}-\text{Sn}-\text{R}$	R	J , гц	угол $\text{Me}-\text{Sn}-\text{R}$
Me	52,0	$109^\circ 28'$	Et	50,2	$110^\circ 21'$
Et	46,7	$108^\circ 31'$	n-Bu	50,2	$110^\circ 21'$
n-Bu	45,9	$108^\circ 26'$	i-Bu	51,0	$110^\circ 06'$
i-Pr	41,6	$107^\circ 44'$	трет-Bu	48,0	$111^\circ 24'$

всего, что константы расщепления между атомом металла и двумя метильными группами различны, что несовместимо с любыми различиями в проводимости индуктивных эффектов вдоль σ -связей. С другой стороны, изменения в пространственном окружении могут вызвать различия в s -характере орбиталей олова, направленных к метильным группам и привести таким образом к различным значениям J . Из этого следует, что пространственные факторы играют существенную роль в установлении последовательности констант расщепления, приведенных в табл. 6.

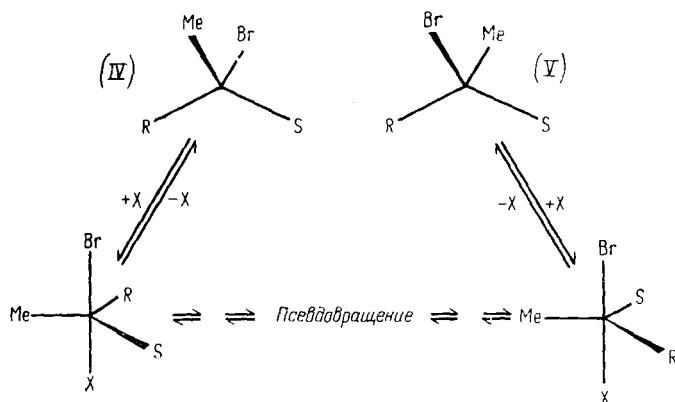


Рис. 6

Другой важный вывод состоит в том, что пространственное напряжение увеличивает магнитную неэквивалентность протонов (это обнаружено и на других примерах; кроме того, 1-фенилэтильная группа вызывает большую анизотропию, возможно, благодаря ее высокой магнитной анизотропии).

Важным примером искусственного повышения магнитной неэквивалентности является спирт (III). В этом соединении хиральный центр отделен от атома олова двумя группами CH_2 , и поэтому метильные группы отличаются лишь незначительно (см. III)

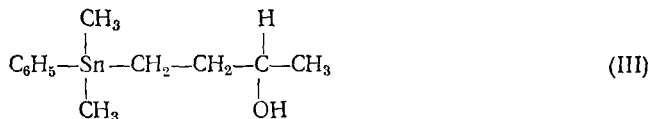


ТАБЛИЦА 7

Характеристики диастереотопных метильных групп в (α -фенэтил) Me_2SnR

R	$\Delta\delta(\text{м. д.}) \times 10^2$	$J(^{117}\text{Sn}-\text{C}-\text{H}_\text{A})$	$J(^{117}\text{Sn}-\text{C}-\text{H}_\text{B})$
C_6H_5	2,8	52,0	52,5
C_6H_5	3,3	49,0	49,4
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	3,8	49,2	49,5
$i\text{-C}_4\text{H}_9$	4,7	49,3	49,6
$i\text{-C}_3\text{H}_7$	8,2	47,5	48,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2$	8,5	50,0	50,6
$\text{трер-C}_4\text{H}_9$	15,2	46,2	47,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)^*$	24,6	47,6	48,7

* Мезо-форма.

Добавление *трис*-(дипивалоилметанато)европия, который образует комплекс по атому кислорода, заметно увеличивает неэквивалентность, как это видно из табл. 8. Диастереотопные метильные группы, присоединенные к атому олова, являются очень чувствительными индикаторными группировками, которые «реагируют» на окружение атома металла, что выражается в изменении их химических сдвигов.

Иллюстрацией изложенных выше представлений являются свойства мезо-формы бромиды ди(втор-бутил)метилолова, который существует в

ТАБЛИЦА 8

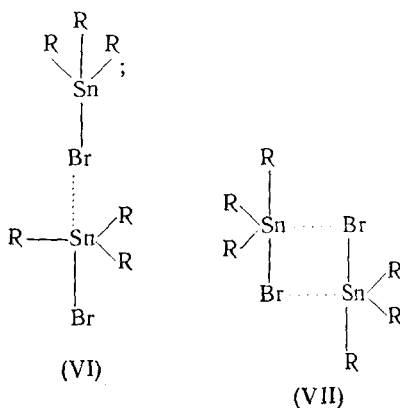
Влияние *Трис*-(дипивалоилметанато)европия (III) на диастереотопные метильные группы в диметилфенил-3-оксипутилолове (0,32 М в CS_2) при 60 Мгц

Eu (ДМФ) ₂ (1 М)	$\Delta\nu$, гц
—	0,3
0,142	1,5
0,200	2,7

виде двух диастереоизомеров, имеющих различные сигналы метильных групп в спектре ПМР в растворе CS_2 ⁵⁸. Добавка к этому раствору очень малых количеств нуклеофилов, таких как метанол или диметилсульфоксид, приводит к немедленному слиянию двух пиков в один острый синглет. Это лучше всего объясняется тем, что нуклеофил присоединяется к атому олова одного из изомеров (IV), при этом образуется тригонально-бипирамидальная молекула, которая претерпевает внутримолекулярную перегруппировку. После минимум пяти стадий происходит инверсия пирамиды, затем отщепляется нуклеофил X и образуется другой изомер (V) исходного вещества (рис. 6). Пентакоординация и псевдовращение вызывают изомеризацию двух диастереоизомеров и делают две метильные группы эквивалентными,

причем этот процесс является быстрым в шкале времени ЯМР. Маловероятно, чтобы удалось выделить один из диастереоизомеров оптически активного галогенида триалкилолова с атомом олова в качестве хирального центра, так как он должен рацемизоваться при контакте с любым нуклеофилом. Имеется некоторая возможность достигнуть такого разделения на сильно разветвленных галогенидах олова, которые, как показано ранее, с трудом образуют комплексы.

Склонность триалкиловогалогенидов к ассоциации в растворе приводит к пентакоординации и стереохимической нежесткости. Это подтверждается наблюдаемым при больших концентрациях в неполярных растворителях слиянием сигналов диастереотопных групп⁵⁸⁻⁶⁰. Если мы ограничим наше рассмотрение димерами, то частицы, ответственные за рацемизацию, могут иметь две возможных структуры: открытую структуру (VI) и структуру циклического димера (VII). Легко различить эти две возможности, если использовать другие представления о псевдовращении. Найдено, что кроме топологических и нетопологических диаграмм⁶¹, очень полезными для анализа многих процессов являются матрицы⁶²:



В частном случае изомеризации тригонально-бипирамидальных структур по механизму типа, указанного Берри, приведенная на схеме 7 матрица (А), которая является частью гораздо большей по размеру матрицы, содержит всю необходимую информацию. Когда элемент r_{ij} этой матрицы равен 1, это означает, что изомеры i и j способны превращаться друг в друга в одну стадию Берри; если $r_{ij}=0$, то этот процесс невозможен. Таким образом, эта матрица является точным отображением топологической операции. Пусть изомеризации получается, если, исходя из одного изомера, пересечь матрицу, используя точки со значением $r_{ij}=1$, как поворотные пункты, и достичь точки, отвечающей другому изомеру. Если теперь лиганды 1 и 2 связаны вместе хелатным кольцом, то структуры

	A	12	34	$\overline{35}$	45	23	$\overline{24}$	25	$\overline{13}$	14	$\overline{15}$		B	23	$\overline{24}$	25	$\overline{13}$	14	$\overline{15}$
	$\overline{12}$.	1	1	1		$\overline{23}$	1	1
	$\overline{34}$	1	1	.	.	1		24	.	.	.	1	.	1
	35	1	1	.	.	1	.	R \equiv	$\overline{25}$.	.	.	1	1	.
	$\overline{45}$	1	.	.	.	1	.	.	1	.	.		13	.	1	1	.	.	.
	$\overline{23}$.	.	.	1	1	1		$\overline{14}$	1	.	1	.	.	.
R \equiv	24	.	.	1	1	.	1		15	1	1
	$\overline{25}$.	1	1	1	.								
	13	.	.	.	1	.	1	1	.	.	.								
	$\overline{14}$.	.	1	.	1	.	1	.	.	.								
	15	.	1	.	.	1	1								

12 и $\overline{12}$ не существуют и соответствующие строка и колонка исчезают. Далее, если 1 и 2 являются частью малого цикла, например четырехчленного кольца, то угловое напряжение не позволяет им обоим быть экваториальными, и поэтому исчезают изомеры 34, 35, 45 и их антиподы. Это приводит к упрощенной матрице (Б), которая показывает, что, несмотря на псевдовращение, рацемизация никогда не происходит. Мы считаем, в соответствии с этим, что димеры органических оловогалогенидов, которые вызывают слияние сигналов, имеют открытую, а не замкнутую в кольцо структуру.

III. ПЕНТАКООРДИНАЦИЯ В КОМПЛЕКСАХ ХРОМА

Исследование пентакоординации в комплексах хрома находится в самом начале и здесь будут приведены лишь некоторые предварительные данные.

Флеш-фотолиз гексакарбонила хрома в циклогексане дает две промежуточные частицы⁶³, первая из которых разлагается мономолекулярно с временем жизни 6 мсек., а вторая имеет гораздо большую продолжительность жизни. Добавка окиси углерода сильно ускоряет исчезновение второй частицы, практически не влияя на первую. УФ-спектры обеих промежуточных частиц показывают, что это частицы, полученные Шелиным с сотр.^{64, 65} при низкотемпературном фотолизе, для которых предложены структуры квадратно-пирамидального и тригонально-бипирамидального изомеров $\text{Cr}(\text{CO})_5$.

На стр. 1231 показано, что тригонально-бипирамидальный изомер $\text{Cr}(\text{CO})_5$, имеющий 16 электронов, не может оставаться строго тригональной структурой, так как число электронов кратно 4. Геометрия реальной молекулы должна быть искаженным вариантом идеальной модели и поэтому симметрия третьего порядка должна исчезнуть. Наи-

высшей возможной является симметрия C_{2v} , как в *бис*-триметиламинтрихлориде хрома⁶⁶. Мы будем продолжать называть эту молекулу тригонально-бипирамидальной.

Дальнейшее изучение показало, что тригонально-бипирамидальный изомер реагирует с N_2 или с H_2 . Квадратно-пирамидальный изомер в эти реакции не вступает, но быстро присоединяется к спиртам или кетонам. Реакция с циклогексеном более сложна: циклогексен действительно присоединяется к первой частице, однако количество этого интермедиата уменьшается с повышением концентрации олефина, хотя образуется больше аддукта. Из этого следует, что циклогексен реагирует с частицами, предшествующими квадратной пирамиде, и имеющими ограниченное время жизни⁶⁷.

Таким образом, при фотовозбуждении гексакарбонила хрома последовательно образуются, по меньшей мере, три отдельных промежуточных частицы, каждая из которых имеет свои химические свойства. Тонкие различия в реакционной способности являются следствием различий в истинной геометрии лабильной пентакоординированной частицы. Предварительные опыты показали, что гексакарбонилы молибдена и вольфрама реагируют аналогично⁶⁷.

Полученные результаты иллюстрируют интересные применения фотохимии в гомогенном катализе. Примером является фотогидрирование диенов или псевдодиенов до моноолефинов при атмосферном давлении в присутствии небольших количеств гексакарбонила хрома. Выходы очень высоки, причем использованная каталитическая система, по-видимому, не вызывает изомеризации образующихся олефинов. В качестве диенов изучены циклогексадиен и 2,3-диметилбутadiен⁶³. Норборнадиен дает смесь нортрициклена и норборнена в соотношении 4:1⁶⁸. Интересно, что неплоский 1,3-циклооктадиен в этих условиях не гидрируется⁶⁹.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. L. Muetterties, R. A. Schunn, *Quart. Revs*, **20**, 245 (1966).
2. R. J. Gillespie, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4679.
3. M. Ciampolini, *Inorg. Chem.*, **5**, 35 (1966).
4. M. J. Norgett, J. H. M. Thornley, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, **1967**, 540.
5. J. R. White, M. F. Farona, *Inorg. Chem.*, **10**, 1080 (1971).
6. G. Dyer, W. Meek, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 3983 (1967).
7. R. V. G. Ewens, M. W. Lister, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 1358 (1938).
8. S. Chaiwasie, R. H. Fenn, *Acta Cryst.*, **B**, **24**, 525 (1968).
9. K. Shen, W. E. McEwen, S. J. LaPlaca, W. C. Hamilton, A. P. Wolf, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 1718 (1968).
10. P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3718.
11. R. S. Berry, *J. Chem. Phys.*, **32**, 933 (1960).
12. M. Gielen, J. Nasielski, *Bull. soc. chim. Belges*, **78**, 339 (1969).
13. J. D. Dunitz, V. Prelog, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **7**, 725 (1968).
14. A. T. Balaban, D. Farcasiu, R. Ranica, *Rev. Roum. Chim.*, **11**, 1205 (1966).
15. P. C. Lauterbur, F. Ramirez, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 6722 (1968).
16. K. E. Debruin, K. Naumann, G. Zon, K. Mislow, *Там же*, **91**, 7031, (1969).
17. E. L. Muetterties, *Accounts Chem. Res.*, **3**, 266 (1970).
18. F. H. Westheimer, *Там же*, **1**, 70 (1968).
19. R. E. Dunmur, M. Murray, R. Schmutzler, D. Cagnaire, *Naturforsch.*, **25B**, 903 (1970).
20. G. M. Whitesides, H. L. Mitchell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 5384 (1969).
21. P. Meakin, J. P. Jesson, F. N. Tebble, E. L. Muetterties, *Там же*, **93**, 1797 (1971).
22. G. Wright, R. J. Mawby, *J. Organometal. Chem.*, **29**, C 29 (1971).
23. S. T. Wilson, J. A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 3068 (1971).
24. D. P. Rice, J. A. Osborn, *J. Organometal. Chem.*, **30**, C 84 (1971).
25. M. Gielen, N. Sprecher, *Organometal. Chem. Rev.*, **1**, 455 (1966).
26. M. Gielen, J. Nasielski, R. Yernaux, *Bull. soc. chim. Belges*, **72**, 594, (1963).
27. G. Mayence (неопубликованные данные).

28. J. Nasielski, N. Sprecher, J. Devooght, S. Lejeune, *J. Organometal. Chem.*, **8**, 97 (1967).
29. R. H. Herber, H. A. Stockler, W. T. Reichle, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2447 (1965).
30. G. P. Van der Kelen, E. V. Van den Berghe, *J. Organometal. Chem.*, **11**, 479 (1968).
31. M. Gielen, J. Nasielski, Там же, **1**, 173 (1963); **7**, 273 (1967).
32. R. Liberton (неопубликованные данные).
33. M. De Clercq (неопубликованные данные).
34. O. Buchman, M. Grosjean, J. Nasielski, *Helv. chim. acta*, **47**, 2037 (1964).
35. C. Eaborn, J. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 542.
36. P. Alcais, J. Nasielski, *J. Chim. Phys.*, **66**, 95 (1969).
37. H. Hashimoto, Y. Morimoto, *J. Organometal. Chem.*, **8**, 271 (1967).
38. J. Nasielski, O. Buchman, M. Grosjean, E. Hannecart, *Bull. soc. chim. Belges*, **77**, 15 (1968).
39. J. Nasielski, O. Buchman, M. Grosjean, M. Jauquet, *J. Organometal. Chem.*, **19**, 353 (1969).
40. R. W. Bott, C. Eaborn, J. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 681.
41. C. Deblandre, M. Gielen, J. Nasielski, *Bull. soc. chim. Belges*, **73**, 214 (1964).
42. M. Gielen, J. Nasielski, *J. Organometal. Chem.*, **1**, 173 (1963).
43. M. Gielen, J. Nasielski *Rec. trav. chim.*, **88**, 228 (1963).
44. M. Gielen, J. Nasielski, *Bull. soc. chim. Belges*, **71**, 601 (1962).
45. M. Gielen, J. Nasielski, Там же, **71**, 32 (1962).
46. M. Gielen, J. Nasielski, *J. Organometal. Chem.*, **7**, 273 (1967).
47. M. H. Abraham, G. F. Johnston, *J. Chem. Soc.*, **1970 A**, 193.
48. M. H. Abraham, *J. Chem. Soc.*, **1971 A**, 1061.
49. S. Boué, M. Gielen, J. Nasielski, *J. Organometal. Chem.*, **9**, 443 (1967).
50. S. Boué, M. Gielen, J. Nasielski, J. Autin, M. Limbourg, Там же, **15**, 267 (1968).
51. S. Boué, M. Gielen, J. Nasielski, Там же, **9**, 481 (1967).
52. S. Boué, M. Gielen, J. Nasielski, Там же, **9**, 461 (1967).
53. S. Boué, M. Gielen, J. Nasielski, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 1047.
54. M. Gielen, J. Nasielski, J. Topart, *Rec. trav. chim.*, **87**, 1051 (1968).
55. S. Boué, M. Gielen, J. Nasielski, J. P. Lieutenant, R. Spielman, *Bull. soc. chim. Belges*, **78**, 135 (1969).
56. H. Mokhtar-Jamai, C. Dehouck, S. Boué, M. Gielen, Тезисы докладов на V Международном конгрессе по металлоорганической химии, Москва, 1971, том 1, стр. 523.
57. M. Gielen, M. De Clercq, J. Nasielski, *Bull. soc. chim. Belges*, **78**, 237 (1969).
58. M. Gielen, M. De Clercq, G. Mayence, J. Nasielski, J. Topart, H. Van wuytswinkel, *Rec. trav. chim.*, **88**, 1337 (1969).
59. G. J. D. Peddle, G. Redl, *Chem. Comm.*, **1968**, 626.
60. D. V. Stynes, A. L. Allred, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 2666 (1971).
61. M. Gielen, C. Depasse-Delit, J. Nasielski, *Bull. soc. chim. Belges*, **78**, 357 (1969).
62. M. Gielen, M. De Clercq, J. Nasielski, *J. Organometal. Chem.*, **18**, 217 (1969).
63. J. Nasielski, P. Kirsch, L. Wilputte-Steinert, Там же, **29**, 269 (1971).
64. I. W. Stolz, G. R. Dobson, R. K. Sheline, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3589 (1962).
65. I. W. Stolz, G. R. Dobson, R. K. Sheline, Там же, **85**, 1013 (1963).
66. G. W. Fowles, P. T. Greene, J. S. Wood, *Chem. Comm.*, **1967**, 971.
67. P. Kirsch (неопубликованные данные).
68. L. Wilputte-Steinert, G. Platbrood (неопубликованные данные).
69. L. Wilputte-Steinert, A. Lentzen (неопубликованные данные).

Брюссельский Университет, Бельгия