

УДК 547.13 : 541.49

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ КООРДИНАЦИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А. К. Прокофьев

Обобщен и критически рассмотрен вопрос о внутримолекулярной координации в органических производных непереходных элементов. Обсуждены только такие внутренние комплексы (в нереагирующей молекуле или в переходном состоянии), в которых цепь, несущая донорный атом, связана с элементом только через атомы углерода. Материал систематизирован по типу лиганда. Показано, что внутримолекулярная координация является движущей силой различных молекулярных перегруппировок и многих реакций элиминирования в элементоорганических соединениях. Библиография — 331 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1028
II. Внутренние комплексы с лигандами подгруппы азота	1030
III. Комплексы с лигандами подгруппы кислорода	1038
IV. Комплексы с галогенидными лигандами	1052
V. Комплексы с π -лигандами	1061

I. ВВЕДЕНИЕ

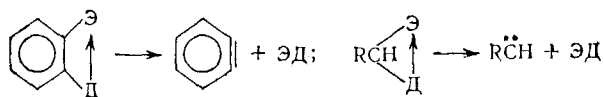
Прошло двадцать лет с тех пор, как были получены первые устойчивые элементоорганические соединения с внутримолекулярной координационной связью, в которых цепь, несущая донорный атом, связана с непереходным элементом-акцептором только через атомы углерода. Их называли элементоорганическими внутренними комплексами¹. Сравнительно запоздалое развитие этого направления можно объяснить как отсутствием четких критериев в понимании самой концепции внутримолекулярной координации (ВМК), так и недостатками современных физических и физико-химических методов определения строения вещества и возникающими из-за этого серьезными трудностями при обнаружении и доказательствах ВМК.

Под ВМК следует понимать донорно-акцепторное взаимодействие с переносом заряда в пределах одной молекулы, осуществляемое через пространство помимо цепи сопряжения, с образованием в предельном случае новой ординарной связи $D \rightarrow \bar{E}$ (D — электронодонорный атом, \bar{E} — непереходный элемент-акцептор). Естественно, что при этом исключается из рассмотрения подобное взаимодействие между двумя соседними атомами типа $d_{\pi}-p_{\pi}$ -сопряжения, например в бор- и силиламинах, которое можно было бы считать частным случаем ВМК, но приводящее только к увеличению порядка связи.

Прочность ВМК в нереагирующей молекуле неизвестна, так как до настоящего времени не описано ни одного внутреннего комплекса, для которого была бы определена константа конформационного равновесия. Тем не менее большинство авторов полагает, что внутримолекулярное координационное взаимодействие энергетически близко к водородной связи. Границы его проявлений довольно широки: от полного переноса

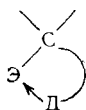
заряда, как, например, в γ -аминопропильных соединениях бора, до замкнутых структур, в которых ВМК реализуется только в переходном состоянии.

Впервые материал по свойствам элементоорганических соединений с ВМК был обобщен в 1970 г.² Уже в то время отмечалось их значение для теории и практики элементоорганической химии. В последующие годы эти соединения были успешно использованы в синтезе таких реакционноспособных и неустойчивых частиц, как карбены и арины, получение которых другими способами во многих случаях невозможно. Подобного рода реакции, идущие через ВМК, описаны в³.



Поэтому в данном обзоре не рассматриваются β -элиминирование в ароматических системах с образованием аринов и α -элиминирование в алифатических системах с образованием карбенов.

Цель настоящей работы — обобщение данных о физических и химических свойствах органических производных непереходных элементов с ВМК. При этом будут рассмотрены только такие соединения, в которых цепь, несущая донорный атом, связана с элементом через атомы углерода, т. е. истинные элементоорганические соединения с ВМК:



Материал обзора систематизирован по типу лиганда, что является, на наш взгляд, наиболее удобным для выявления различий в акцепторных свойствах элементов, и рассмотрен в порядке уменьшения донорной способности лигандных подгрупп в ряду >N>—O>—Hal>\pi -системы. Этот ряд условен, и его порядок для лигандных атомов разных подгрупп, связанных с одинаковыми углеводородными радикалами, сильно изменяется в зависимости от элемента и условий протекания реакции. Вместе с тем практика показывает, что легкость получения и стабильность многих элементоорганических соединений возрастает в этом ряду. Обсуждение каждого типа лиганда проводится в порядке увеличения размера циклов при ВМК, причем элементы рассмотрены согласно возрастанию их валентности по периоду, а в пределах одной подгруппы — сверху вниз. Химические последствия ВМК обобщены после рассмотрения координации в нереагирующих молекулах.

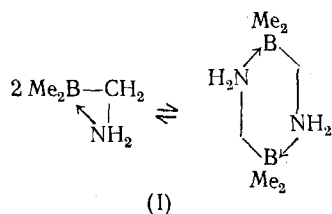
Особое внимание в обзоре уделено рентгеноструктурным исследованиям соединений с ВМК, поскольку геометрический критерий — расстояние между донорным и акцепторным атомами — является одним из наиболее четких доказательств наличия или отсутствия координации. Однако этот критерий не всегда можно обосновать экспериментально из-за отсутствия точных значений ван-дер-ваальсовых радиусов элементов в их органических соединениях⁴. К тому же этот радиус зависит от гибридизации элемента и, следовательно, может изменяться. Естественно, что экспериментальная точность является часто решающим фактором, и поэтому все работы, в которых она не указана, в обзор не включены.

II. ВНУТРЕННИЕ КОМПЛЕКСЫ С ЛИГАНДАМИ ПОДГРУППЫ АЗОТА

Синтез азотистых элементоорганических соединений часто представляет большие трудности ввиду большой донорной способности аминного азота и его склонности образовывать межмолекулярные комплексы. Вследствие этого по числу и разнообразию они значительно уступают подобным производным подгрупп кислорода и фтора.

Наличие ВМК существенно сказывается на физических и спектральных свойствах элементоорганических молекул. Очень важно иметь согласующиеся данные разных методов, поскольку только в этом случае можно дать достаточно однозначный ответ о наличии или отсутствии ВМК. Это связано еще и с тем обстоятельством, что необходимо отделить такие мешающие факторы как межмолекулярную координацию (ММК), эффекты кристалла и поля, сольватацию, индуктивный и резонансный эффекты и т. п.

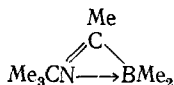
Аминометилбор (I), как показали измерения молекулярной массы в газовой фазе (димер на 13,8% при 0° и мономер при температурах >40° вплоть до 75°) и температурная зависимость спектра ЯМР ¹¹B в жидкой фазе (уменьшение димеризации с 84,3% при -25° до 24,3% при 35° с теплотой димеризации ~9 ккал/моль), существует в равновесии димер — мономер, причем с ростом температуры увеличивается количество мономера⁵;



Исследование диссоциации комплексов (I) с триметилбором и аммиаком однозначно указывает на то, что (I) является более слабой кислотой и более слабым основанием Льюиса по сравнению с соответствующими монофункциональными производными. Согласно данным спектров ЯМР ¹¹B и ¹H, в (I) электронная плотность на атоме бора повышена по сравнению с триалкилбором, а сигнал δ_{CH₂} сильно сдвинут в слабое поле — 0,24 м. д. (в циклопропане 0,20 м. д.). Совокупность приведенных выше данных дает веские основания считать, что в соединении (I) в мономерном состоянии реализуется ВМК B←N.

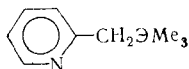
Следует отметить⁶, что диметиламинометилбор существует только в димерной форме вплоть до 170°. Это отличие от (I) авторы объясняют большей донорной способностью азота в RNMe₂ по сравнению с RNH₂, что в свою очередь проявляется и в уменьшении кислотных свойств диметиламиноборанов.

Трехчленный внутренний комплекс, полученный с количественным выходом при комнатной температуре при изомеризации продукта присоединения триметилбора к *трет*-бутилизонитрилу Me₃CN≡C⁺BMe₃, оказался устойчивым к действию кислорода и влаги⁷. В спектре ПМР комплекса обнаружено три сигнала группы CH₃ с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 3, а в ИК-спектре — присутствие полосы ν_{N=C} 1548 см⁻¹ и отсутствие полосы ν_{N≡C} 2247 см⁻¹. Кроме того, (по масс-спектру) установлено, что в газовой фазе существует только мономерная форма комплекса. Все эти факты подтверждают предложенную структуру⁷:

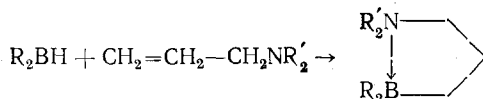


Пространственный фактор является решающей причиной образования трехчленного цикла, так как реакция между менее затрудненными изонитрилами и боранами ведет к получению димерных продуктов — 2,5-дибора-2,5-дигидропиразинов⁸.

В системе $\text{R}_3\text{ЭCH}_2\text{X}$ ($\text{Э}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X}=\text{N}, \text{O}-, \text{S}-, \text{Hal}$) координационная способность Э крайне низкая, и в настоящее время, выделен только комплекс трифторметилтриметилолова с гексаметаполом⁹, и описан слабый ассоциат хлорметилтриметилолова с диметилформамидом в растворе¹⁰ — на основании гамма-резонансных (ГР) спектров или эффекта Мессбауэра, хотя в самом оловоорганическом соединении $\text{BMK Sn} \leftarrow \text{Cl}$ отсутствует, что видно по спектрам ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР)¹¹, ГР¹² и дипольным моментам¹³. Кроме того, порядок основности аминов $\text{Ge} > \text{Sn} > \text{Si}$ соответствует принятой шкале электроотрицательности Э^{14} , и, следовательно, даже в этих соединениях координация отсутствует. Поэтому утверждение авторов^{15, 16} о существовании в вышеуказанной системе BMK (или « α -эффекта») не соответствует действительности. По данным ИК- и УФ-спектров, BMK отсутствует и в 2-замещенных пиридинах ($\text{Э}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)¹⁷.

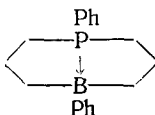


γ -Аминопропильные соединения элементов III группы чрезвычайно легко циклизуются в пятичленные циклы за счет $\text{BMK Э} \leftarrow \text{N}$; в большинстве случаев их получают присоединением гидридов к аллиламинам^{18–24}



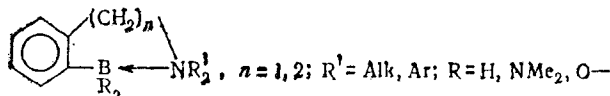
Эти комплексы относительно устойчивы к холодной воде¹⁸, растворам щелочей²⁴, диспропорционированию²², перекисям²¹, меркаптанам²³ и нагреванию²². Кроме того, они стабильны на воздухе и не реагируют с аммиаком и фосфином²¹. В газовой фазе являются мономерами²¹. Большие дипольные моменты (4,0–4,2 D)²³, высокие значения рефракций²¹, данные ($\nu_{\text{B} \leftarrow \text{N}}$ 1266 cm^{-1})¹⁹, спектров ЯМР ^{11}B и ^1H ^{19–21, 24} и масс-спектров^{19, 20, 24} также говорят в пользу BMK . При замене атома водорода при азоте на алкильные группы или при введении алкоксигруппы к атому бора прочность связи $\text{B} \leftarrow \text{N}$ заметно снижается, а в соединении $(\text{EtO})_2\text{BCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$ ($\mu=1,44$ D) она, вероятно, отсутствует²³.

В циклической форме существует и фосфорный аналог²⁵

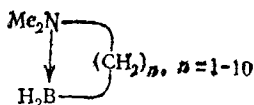


о чем свидетельствует его стабильность на воздухе и при нагревании, а также данные спектров ЯМР ^{11}B и ^1H .

Описаны ²⁶⁻²⁸ соединения типа

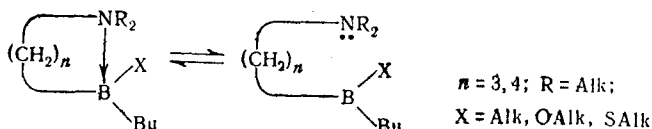


Они также относительно устойчивы к гидролизу, а в случае $R=H$ не реагируют с олефинами, что свойственно ²⁸ комплексам с ММК $N \rightarrow B$. Авторы ²⁹ полагают, что вообще все соединения типа



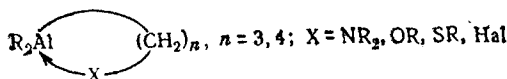
обладают ВМК, так как имеют дипольные моменты $\mu \sim 4D$, интенсивные фрагменты в масс-спектрах $(M-1)^+$, где M — молекулярная масса, что характерно для соединений подобной структуры, а также ожидаемые ИК- и ПМР-спектральные характеристики.

Детальное исследование соединений этого класса методом ЯМР ¹¹B и ¹H показало, что они в индивидуальном состоянии и в растворах представляют собой равновесную смесь циклической и линейной форм ³⁰⁻³².

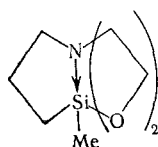


Разрыв и образование ВМК протекает со скоростью $>10^3 \text{ сек}^{-1}$, что позволило авторам ³⁰ назвать эти соединения «пульсирующей» системой. Положение равновесия зависит от n , R и X , а также от температуры. При ее повышении равновесие сдвигается в сторону линейной формы (установлено на основании температурной зависимости спектров ЯМР ¹¹B и дипольных моментов). По этим данным рассчитаны константы равновесия и теплоты реакций.

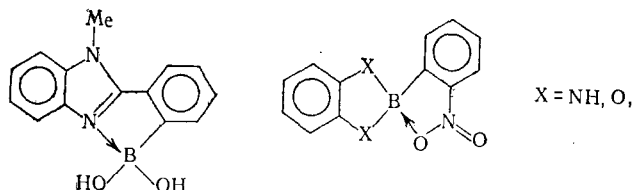
Подобные соединения алюминия также представляют собой внутренние комплексы ^{1, 33-35}, которые мономерны в углеводородах, перегоняются без разложения в вакууме, не образуют ассоциатов с эфиром (при $X=OR$) и не кватернизируются иодистым метилом (при $X=NR_2$) ¹.



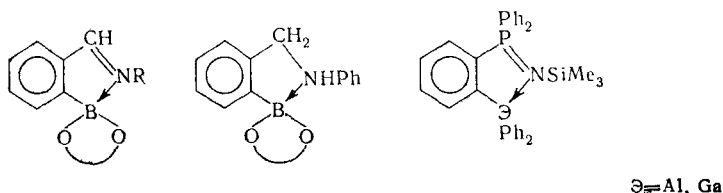
Рентгеноструктурный анализ метил(2,2',3-нитрилдиэтоксипропил)силана подтвердил наличие ВМК в γ -аминопропильных соединениях переходных элементов даже для такого относительно плохого акцептора, каким является атом кремния (фактор расходимости $R=4,6\%$) ³⁶. Молекула этого соединения представляет собой искаженную тригональную бипирамиду, в вершинах которой находятся атом азота и метильная группа. Длина связи $Si-N$ (2,336 Å) намного меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (3,5 Å), но значительно превосходит длину ковалентной связи (1,74—1,78 Å). Пространственные факторы уменьшают угол $CNSi$ с тетраэдрического до 102° , что делает связь $N \rightarrow Si$ относительно длинной.



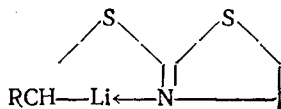
Внутрикомплексная координация предложена для объяснения аномальных УФ-спектров соединений^{37, 38}



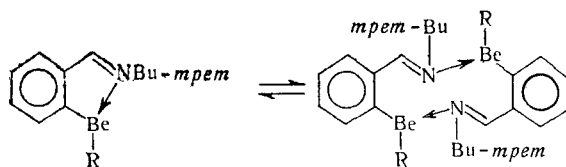
ИК³⁹⁻⁴¹ и ПМР-спектров^{40, 41} соединений



а также образования аномальных продуктов реакций литийтиазолина⁴²:

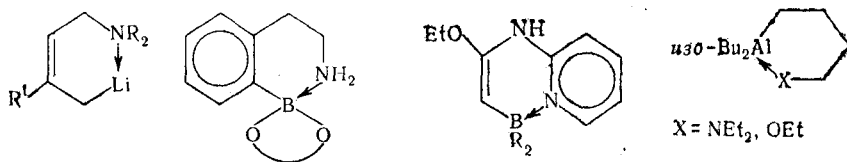


Подобная координация является, по-видимому, причиной орто-металлирования азометинов диалкилбериллием⁴³, при этом в случае $R = \text{трет-Бу}$ степень ассоциации продукта реакции в бензоле равна 1,55—1,65, что предполагает равновесие

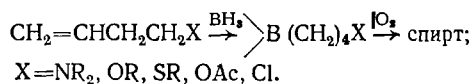


и азобензолов ацетатом ртути⁴⁴. Эти реакции широко распространены в химии переходных металлов⁴⁵.

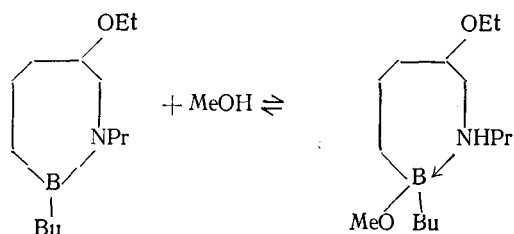
Образование шестичленных циклов в результате ВМК $N \rightarrow Э$ происходит гораздо труднее ввиду заметного углового напряжения колец. Они предложены для соединений лития⁴⁶ (по стереоселективности продуктов реакций), бора ($\nu_{N \rightarrow B}$ 1240 см^{-1} ⁴⁷, на основании данных ИК- и ЯМР^{48, 49} В-спектров^{48, 49}) и алюминия³⁴ — мономерных в бензольном растворе и термически устойчивых.



Непрочность координационной связи в шести-, а также в семичленных циклах иллюстрируется тем, что стабильные продукты гидроборирования 3-бутенильных производных, содержащих функциональные заместители, легко окисляются до спиртов⁵⁰:

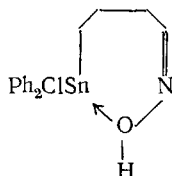


В замещенных 1,2-азаборепанах быстрый разрыв и образование ВМК $\text{N} \rightarrow \text{B}$ имеет равновесный характер и зависит как от концентрации метанола в гексановых растворах соединений, так и от температуры, что было показано⁵¹ по смещениям сигнала в спектре ЯМР ^{11}B



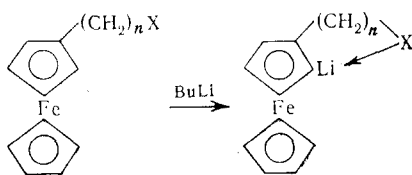
Подобные соединения алюминия *изо*- $\text{Bu}_2\text{Al}(\text{CH}_2)_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{NEt}_2, \text{OEt}$) наряду с семичленными ВМК-структурами содержат ассоциаты с ММК-связями⁵⁴.


Семичленный цикл, вероятно, реализуется и в δ -станнилоксидах, в ИК-спектре которых в твердом состоянии и в растворах присутствует полоса $\nu_{\text{OH}} 3475 \text{ см}^{-1}$ и отсутствуют частоты гидроксильной группы с водородной связью. Кроме того, при действии PCl_5 они подвергаются бекмановской перегруппировке с обменом гидроксильной и станилпропильной групп, которые поэтому должны находиться в *син*-положении друг к другу.



При замене хлора при олове на фенильную группу соединения являются обычными кетоксидами и не обнаруживают указанных аномалий⁵².

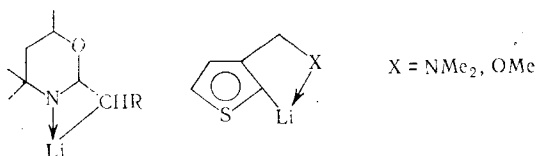
Большое практическое значение в синтетическом плане имеют реакции *орто*-металлирования ферроценов и бензолов, заместители в которых содержат атомы с неподеленными парами электронов (X), а также гетероциклов, с помощью алкильных производных лития, натрия и магния. Большая селективность и высокие выходы продуктов реакций объясняются, вероятно, сильной ММК $\text{M} \leftarrow \text{X}$ на начальных стадиях с последующим металлизацией в *орто*-положение и стабилизацией образующихся комплексов уже с помощью ВМК $\text{M} \leftarrow \text{X}$. В большинстве случаев в качестве металлирующего реагента используют литийалкилы.



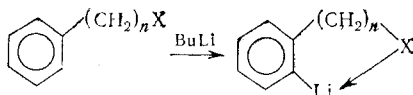
Прямое металлизирование подробно изучено на следующих аминопроизводных ферроцена: $n=1$, $X=\text{NMe}_2$ ⁵³, $\text{N}\langle(\text{CH}_2)_m\rangle$ ($m=4,5$)⁵⁴ ⁵⁵;

$n=2$, $X=\text{NMe}_2$ ⁵⁶. Реакции протекают гораздо легче, чем в случае незамещенного ферроцена⁵³. Доказательства координации косвенные — продукты конденсаций. Подробнее об этих реакциях см. в^{57, 58}.

Так же легко металлизуются дигидро-1,3-оксазины⁵⁹ и тиофены⁶⁰:



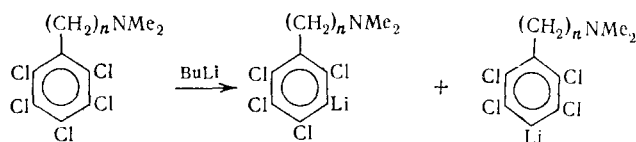
Аминопроизводные бензола металлизуются в *орто*-положение гораздо медленнее и в более жестких условиях по сравнению с ферроценовыми аналогами вследствие пониженной кислотности протонов:



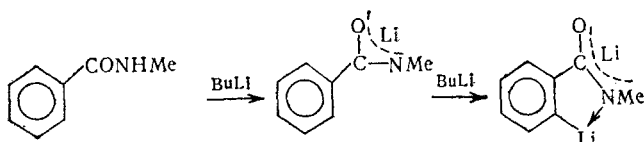
Исследованы замещенные бензолы: $n=0$, $X=\text{NMe}_2$ ^{61, 62}; $n=1$, $X=\text{NMe}_2$ ⁶³; $X=\text{AsR}_2$ ⁶⁴; $n=2$, $X=\text{NMe}_2$ ^{65, 66}.

Наличие ВМК $\text{N}\rightarrow\text{Li}$ в таких соединениях, кроме выделения *орто*-замещенных продуктов реакций, подтверждает также исследование меченых ⁶Li и ⁷Li комплексов бензола ($n=1$, $X=\text{NMe}_2$) с помощью ИК-спектроскопии⁶⁷. Содержащиеся в спектре соединения с ⁷Li частоты $\nu_{\text{C-Li}}$ 355 см^{-1} и $\nu_{\text{N}\rightarrow\text{Li}}$ 494 см^{-1} сдвигались до 370 и 500 см^{-1} соответственно при введении ⁶Li. Эта величина изотопного сдвига характерна для ММК $\text{N}\rightarrow\text{Li}$ связи Li—C в обычных литийалкилах. Определение молекулярной массы криоскопическим методом в ДМСО показало, что при минимальных концентрациях степень ассоциации этих комплексов <2 , а при высоких — >4 . Вероятно, в соединениях наряду с ВМК имеет место еще и ММК $\text{N}\rightarrow\text{Li}$. Координация подтверждается и легким удалением такого сильного сольватирующего растворителя, как ДМСО, при комнатной температуре в вакууме, тогда как обычные литийалкилы в этих условиях образуют прочные комплексы даже с эфиром.

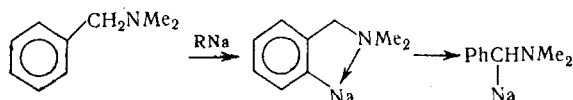
Резкое снижение льюисовской основности аминогруппы в N,N-диметиламино(алкил)перхлорбензолах в результате сильного электроотрицательного характера перхлорфенильной группы и невозможность ММК с бутиллитием (особенно в присутствии сольватирующих растворителей) приводит к тому, что их металлизирование происходит только в *мета*- и *пара*-, а не в *орто*-положения к заместителю^{68, 69}.



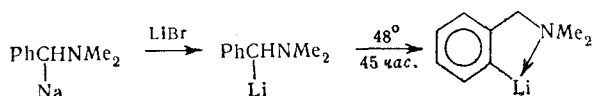
Вторичные амины ⁷⁰, амиды ⁷¹ и сульфонамиды ⁷² металлируются сначала по азоту и только затем в *орто*-положение (при избытке бутиллития), например



Натрийалкилы металлируют N,N-диметилбензиламин в *орто*-положение с последующей самопроизвольной изомеризацией в α -положение к аминогруппе ⁷³:

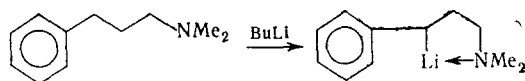


При замене в последнем соединении натрия на литий *орто*-металлированный продукт можно вновь получить при длительном нагревании, хотя при комнатной температуре α -литилированное соединение устойчиво.

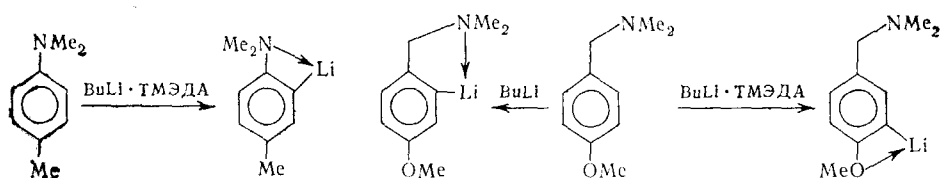


Причины этих изомеризаций неясны.

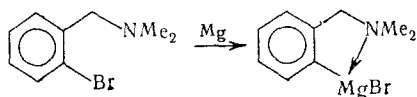
Металлирование N,N-диметил-3-фенилпропиламина протекает в цепь с образованием пятичленного цикла ⁷⁴



Необходимо отметить, что *орто*-металлирование бутиллитием идет сравнительно медленно (11—21 час), но резко ускоряется (1—2 час) при использовании его комплекса с тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА) ⁷⁵. С другой стороны, в комплексе BuLi-ТМЭДА атом лития лишен акцепторных свойств и не может поэтому вступать в ММК с атомом азота аминопроизводных бензола, ферrocена и гетероциклов, что является основной причиной металлирования положения 2, а не более кислых метильных протонов в N,N-диметил-*n*-толуидине ⁷⁵, и *орто*-положения к метоксигруппе в *n*-метокси-N,N-диметилбензилаmine ⁷⁶. В этих случаях *орто*- и *пара*-ориентирующие эффекты диметиламинной и метоксигрупп превышают соответственно таковые метильной и диметиламинметильной групп

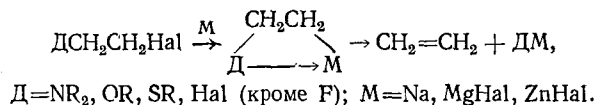


Очень легко, с количественным выходом, образуются также реактивы Гриньяра из 2-бромбензил-N,N-диметиламина, тогда как 3- и 4-бромпроизводные не реагируют в аналогичных условиях ⁷⁷:



Химические проявления ВМК многообразны и часто заключаются в «аномальных» реакциях элиминирования и перегруппировках, не протекающих в родственных соединениях, в которых координация заведомо отсутствует. Кроме того, под влиянием координации σ-связи металл — углерод поляризуются и становятся поэтому значительно более реакционноспособными. Особенно часто подобные реакции протекают в алифатических системах.

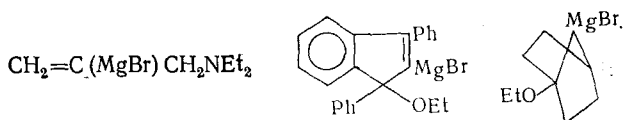
При действии активных металлов на алкилгалогениды, содержащие в β-положении гетероатом, образуются очень неустойчивые металлоорганические соединения, которые разлагаются в момент получения в результате легкого β-элиминирования ^{78, 79}



Причиной нестабильности подобных соединений, вероятно, является ВМК D → M, хотя специально это не изучалось.

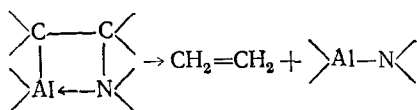
Многочисленными исследованиями было показано, что β-элиминирование в реактивах Гриньяра не удастся предотвратить ни очень низкими температурами, ни защитой функциональных групп ⁷⁹.

Имеется всего лишь несколько случаев успешного получения реактивов Гриньяра подобного типа, в которых либо энергия активации для образования алленов слишком высока ^{80, 81}, либо элиминирование запрещено правилом Бредта ⁸²:

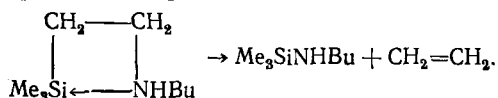


Галоидаминны R₂N(CH₂)_nHal образуют магнийорганические соединения в ТГФ при n ≥ 3 ^{79, 83}.

Так же неустойчивы β-аминоэтильные производные алюминия, которые начинают разлагаться уже в процессе получения — при присоединении виламинов к гидридам алюминия (20—60°) — с образованием этилена ⁸⁴:

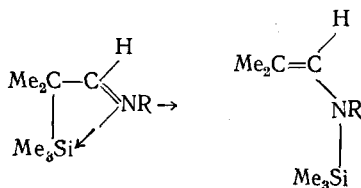


Подобные соединения кремния гораздо стабильней, при этом силаны с третичными аминогруппами не разрушаются при длительном нагревании вплоть до 300°, тогда как силаны со вторичными аминогруппами при этой температуре элиминируют этилен с выходом 30%⁸⁵:



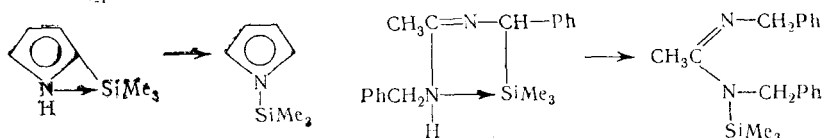
Таким же образом разлагаются четвертичные соли, однако силиламинны с алкоксильными группами у атома кремния устойчивы.

Кремнийорганические производные альдеминнов очень медленно перегруппируются при комнатной температуре в соответствующие N-производные⁸⁶:

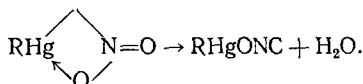


Изомеризация резко ускоряется в присутствии 10 мол. % триметилсилилбромид и сильно зависит от стерических факторов; например, при R = *трет*-Bu или *изо*-Pr она не происходит. Очень вероятно, что некатализируемая перегруппировка протекает внутримолекулярно по аналогии с кетоенольной изомеризацией (см. главу III).

Таким же образом, по-видимому, идут диотропные перегруппировки с обменом триметилсилильной группы на водород в 2-триметилсилилпирроле при комнатной температуре⁸⁷ и в силилацетидами при 95—200°⁸⁸, хотя механизм их не исследован (подробнее о таких перегруппировках см. в главе III):



По этой же причине, как полагают авторы⁸⁹, α-нитрометильные производные ртути разлагаются в момент образования с выделением фульмината и воды



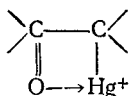
Интересно отметить, что тринитрометильные соединения ртути довольно устойчивы, и возможность дегидратации является, по мнению авторов⁸⁹, необходимым условием перегруппировки.

III. КОМПЛЕКСЫ С ЛИГАНДАМИ ПОДГРУППЫ КИСЛОРОДА

1. Альдегиды и кетоны

Карбонильная группа в α-карбонильных элементоорганических соединениях имеет «аномальные» спектральные свойства по сравнению с углеродными аналогами — ее поглощение в ИК- и в УФ-спектрах сдвинуто

в длинноволновые области, а интенсивность полос значительно повышена. Эти факты были объяснены σ, π -сопряжением⁹⁰. Однако еще больший сдвиг частоты ν_{CO} (до 1645 см^{-1}) при нормальном значении ν_{CH} в RHgCH_2CHO ($\text{R}=\text{Cl}, \text{CH}_2\text{CHO}$) понять в терминах сопряжения было уже затруднительно, что и побудило авторов⁹¹ предположить в этих соединениях наличие как ВМК, так и ММК $\text{CO} \rightarrow \text{Hg}$. Гипотеза ВМК, приводящая к уменьшению положительного заряда на металле, была привлечена для объяснения низкого значения константы скорости электрохимического восстановления α -карбонильных производных ртути⁹²:



В ряде работ были предприняты попытки выявить основной эффект, ответственный за эти аномалии. Увеличение интенсивности полосы $n \rightarrow \pi^*$ -перехода в 4—5 раз в α -силилкетонах по сравнению с С-аналогами по мнению авторов⁹³ подтверждало наличие ВМК $\text{CO} \rightarrow \text{Si}$ и не могло быть объяснено стерическими и индуктивными эффектами. Однако экзальтация $n \rightarrow \pi^*$ -перехода наблюдается в ряде других кетонов и может вызываться факторами, не влияющими на поглощение карбонильной группы. Доказательством большего вклада ВМК по сравнению с индуктивным эффектом триалкилсилильной группы не может служить существенная разница между наблюдаемыми и расчетными частотами для карбонильной группы у α -силилкетонов и их углеродных аналогов, так как в расчетах не учитывались влияние поля и другие факторы, которые могут иметь большее значение, чем индуктивные эффекты⁹⁴. Кроме того, в α -силилкетонах отсутствует ММК, что следует из их ИК-спектров в газовой фазе (сдвиг ν_{CO} в низкочастотную область⁹⁵).

Вероятно, в α -силилкетонах согласованно действуют ВМК $\text{CO} \rightarrow \text{Si}$ и индуктивный эффект R_2Si -группы, поскольку полоса ν_{CO} в α -трифенилсилилциклогексаноне расщепляется в CCl_4 на две полосы, интенсивность которых меняется от температуры, но само расщепление не зависит от концентрации и поэтому объясняется конформационным равновесием⁹⁴. ВМК осуществляется, вероятно, и в α -станнилкетонах, так как в них наблюдается заметное квадрупольное расщепление (Δ) в ГР-спектрах и, кроме того, этому взаимодействию не противоречат данные масс-спектров¹⁰.

Эта координация отсутствует в β - и γ -станнилкетонах^{10, 96}, но становится заметной при замене в них углеводородных радикалов при атоме олова на сильные электроотрицательные группы — галогены (таблица)⁹⁶.

Значения ν_{CO} допускают существование ВМК $\text{Sn} \leftarrow \text{OC}$ в соединениях (III), (IV), (VI), и (VII), но не (II) и (V), так как в подобных соединениях атом олова обычно не проявляет координационных свойств.

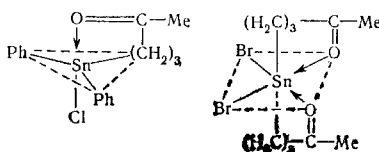
При образовании комплексов (IV), (VI) и (VII) с ν_{CO} ВМК разрывается и значения частоты ν_{CO} становятся характерными для свободной карбонильной группы. Подтверждением ВМК является также анализ химических сдвигов протонов метиленовой группы, связанной с карбониллом. В соединениях (II) и (V) их сигналы лежат в области τ 7,55 м. д. Замена в этих соединениях фенильной группы на галоген вызывает их сдвиг в слабое поле вследствие появления ВМК, что уменьшает магнитное экранирование. Напротив, в комплексах (IV), (VI) и (VII) с ν_{CO} карбонильная группа освобождается, и сигналы протонов вновь появляются в области τ 7,55 м. д. В этих соединениях ММК отсутствует, так

Спектральные свойства γ -станнилкетонов ⁹⁶

Соединение	ν_{CO} , см^{-1} (в ваз. масле)	$\tau_{\text{CH}_2\text{CO}}$, м. д. (в CDCl_3)	δ , мм/сек, от SnO_2	Δ , мм/сек
(II) $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{COMe}$	1705	7,55	1,73	0
(III) $\text{Ph}_2\text{ClSn}(\text{CH}_2)_3\text{COMe}$	1669	7,46	1,38	-3,30
(IV) $\text{PhCl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{COMe}$	1670	7,30	—	—
$\text{PhCl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{COMe} \cdot \text{bipy}^*$	1710	7,55	—	—
(V) $\text{Ph}_2\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{COMe}]_2$	1709	7,55	1,41	0
(VI) $\text{Cl}_2\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{COMe}]_2$	1680	7,23	—	—
$\text{Cl}_2\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{COMe}]_2 \cdot \text{bipy}$	1705	7,42	—	—
(VII) $\text{Br}_2\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{COMe}]_2$	1675	7,27	1,66	+3,83
$\text{Br}_2\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{COMe}]_2 \cdot \text{bipy}$	1703	7,55	1,56	+3,80

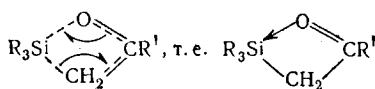
* bipy — 2,2'-бипиридил.

как (III) и (VII) мономерны в бензоле. В ГР-спектрах (II) и (V) Δ отсутствует, что характерно, как правило, для четырехкоординационных оловоорганических соединений, однако Δ является значительным в (III) и (VII). Величина и знак Δ предполагают для них структуры:



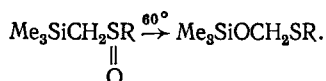
Существование ВМК или ММК в нереагирующих α -карбонильных элементоорганических соединениях должно облегчать возможные элементотропные перегруппировки, так как такое взаимодействие снижает энергию активации переходного комплекса. Действительно, α -силилкетоны перегруппировываются в изомерные силоксилкены при нагревании до 160—180° в течение 2—3 час ⁹⁷ или при стоянии с каталитическими количествами солей ртути, цинка, галогенсиланов ⁹⁸ $\text{R}_3\text{SiCH}_2\text{COR}' \rightarrow \text{R}_3\text{SiOC(R')}=\text{CH}_2$, R и $\text{R}' = \text{Alk}, \text{Ar}$.

Термическая перегруппировка является общей и протекает внутримолекулярно через четырехчленное переходное состояние ⁹⁷:



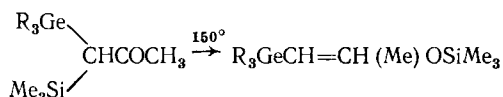
Доказательством этому служат: а) сохранение конфигурации при термоллизе оптически активного кетона — (+)- α -(метилфенил-1-нафтил-силил)бензофенона ⁹⁷; б) отсутствие продуктов межмолекулярного взаимодействия при термоллизе смеси α -триметилсилилацетофенона и триэтилсилилацетона ⁹⁸; в) протекание реакции по уравнению первого порядка ⁹⁷. Энергия активации перегруппировки равна 26—33 ккал/моль в зависимости от R и R' ⁹⁹. Каталитическая же изомеризация является межмолекулярной ⁹⁸.

Любопытной перегруппировке подвергаются силилметилсульфоксиды — гетероаналоги α -силилкетонов ¹⁰⁰:

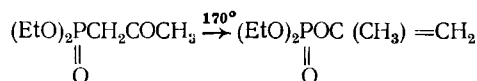


Механизм ее неясен. Германиевый аналог в этих условиях не изомеризуется, а фосфорный — $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ — стабилен даже при 180° .

α, α -Биметаллированные кетоны также изомеризуются при нагревании. Так, гермилсилилкетоны превращаются в О-силилированные гермилзамещенные енолы¹⁰¹ с большей скоростью по сравнению с α -моно-силилкетонами.

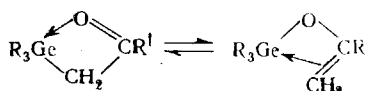


Аналогично перегруппировывается фосфоновый эфир (в присутствии 2% ортофосфорной кислоты — на 50%; без катализатора — только на 1%)¹⁰²:



Полагают, что перегруппировка проходит внутримолекулярно, поскольку на нее не влияет добавление бутанона-2.

В случае α -гермилкетонов имеет место истинная элементотропная таутометрия¹⁰³, причем положение равновесия сильно зависит от температуры, с увеличением которой повышается содержание О-изомера. Равновесие между изомерами устанавливается медленно (~ 1 месяц)¹⁰⁴ при комнатной температуре, и значительно ускоряется при добавлении бромгерманов. Можно предположить, что эта равновесная перегруппировка протекает через координационный комплекс

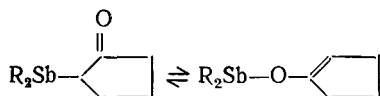


Содержание С- и О-изомеров сильно зависит от заместителей, связанных с кетогруппой. Так, при $\text{R}=\text{CH}_3$ и 20° в равновесной смеси содержится 3% О-изомера для $\text{R}'=\text{CH}_3$ ¹⁰⁵ и 33,7% — для $\text{R}'=n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ¹⁰⁶. Константа германотропного равновесия хорошо коррелирует с константами σ Гаммета ($\rho=1,67$). Следовательно, электронодонорные заместители в ароматическом ядре уменьшают, а электроноакцепторные — увеличивают концентрацию О-изомера в равновесной смеси, что имеет место и в прототропных кетоенольных системах, однако в элементоорганической серии это влияние выражено сильнее. Из температурной зависимости констант равновесия вычислены термодинамические параметры изомеризации, например, при $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$, $\Delta H=2,64 \pm \pm 0,05$ ккал/моль и $\Delta S=2,1 \pm 0,1$ ккал/моль·град¹⁰⁶. Фракционированием смеси изомеров можно сдвинуть равновесие почти полностью в сторону более летучего О-изомера.

Станнилметилкетоны и соответствующие им О-станнилированные енолы перегруппировываются друг в друга со значительно большими скоростями по сравнению с германиевыми аналогами. Перегруппировка также носит равновесный характер, но протекает межмолекулярно^{105, 107} и значительно ускоряется при добавлении триалкилодоловогалогенидов (среднее время жизни изомеров 10^{-1} — 10^{-3} сек). В зависимости от заместителей R и R' равновесная смесь может содержать 6—23% О-изомеров, количество которых часто не зависит от температуры.

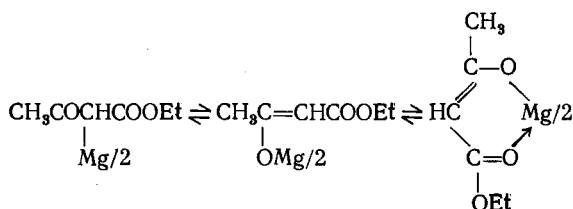


В ряду подобных соединений сурьмы скорость установления равновесия зависит от структуры кетона. В Sb-производных циклогексанона эта скорость примерно такая же, как и в случае станилметилкетонов, тогда как цикlopentanоновое соединение сурьмы изомеризуется гораздо медленнее. С ростом температуры содержание О-изомера в равновесной смеси увеличивается: например, для последнего соединения с 20% (при 20°) до 30% (при 113°) ¹⁰⁸.

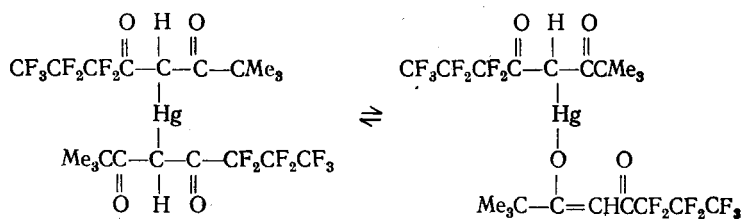


Механизм этой перегруппировки неизвестен.

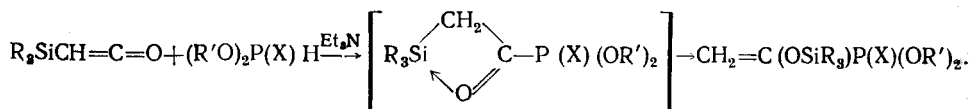
Кетенольная таутометрия, вероятно, имеет место в магниевых производных ацетоуксусного эфира, ИК-спектры которых сильно зависят от растворителя и концентрации раствора ¹⁰⁹:



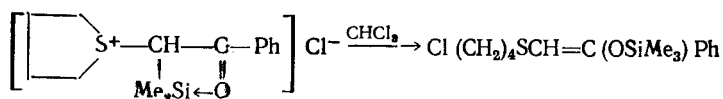
а также в ртутных производных β-дикетонных (в ацетоне при —75° получены два разных значения константы J_{H-C-¹⁹⁹Hg}—257 и 273 гц) ¹¹⁰



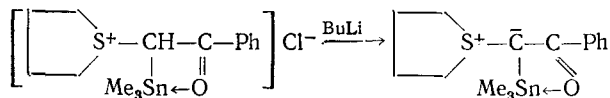
Полагают, что взаимодействие триалкилсилилкетенов с триалкилфосфитами и -тиофосфитами (X=O, S) протекает через промежуточно образующиеся кетофосфиновые эфиры, изомеризующиеся затем внутримолекулярно в соответствующие силоксивиниловые соединения с выходом 70—85% ¹¹¹:



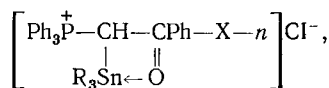
Подобным образом ведет себя силилметилсульфонийхлорид (ν_{CO} 1675 cm^{-1} в CCl_4), который медленно перегруппировывается при комнатной температуре в силоксивинилсульфид ¹¹²:



Оловянный аналог является уже стабильным, однако сильное понижение частоты ν_{Co} (до 1524 и 1487 см^{-1} , в KBr) предполагает существование в нем ВМК $\text{Sn} \leftarrow \text{OC} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$. При действии на него в ТГФ бутиллития выделяется бутан; в образовавшемся илиде координация, вероятно, сохраняется, (ν_{Co} 1528 см^{-1}) ¹¹²

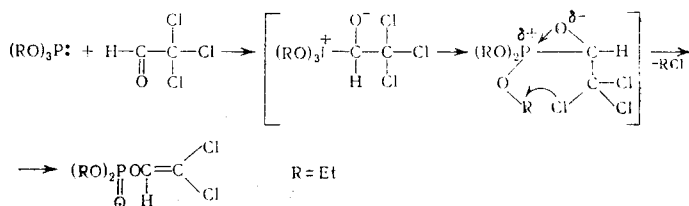


Тот же тип взаимодействия предложен и в фосфоранах (ν_{Co} 1470—1495 см^{-1} , в KBr). Кроме того, эти соединения устойчивы к гидролизу и метанолизу, а также не кватернизируются иодистым метилом ¹¹³.



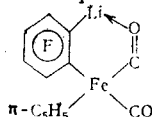
X=H, Me, OMe, Cl, Br.

Любопытным примером влияния возможной ВМК на реакционную способность является реакция Перкова — взаимодействие триэтилфосфита с хлоралем с образованием β, β -дихлорвинилдиэтилфосфата. По одному из предложенных механизмов реакция протекает через соли фосфония ¹¹⁴:



ВМК является причиной необычайно высокой стабильности комплек-

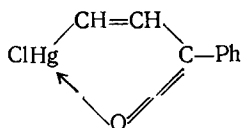
са (VIII) ¹¹⁵. Известно, что *орто*-фторлитиевые аромати-



ческие соединения термически неустойчивы и легко образуют арины ³. Однако в случае VIII (в *орто*-положении находится атом железа) соответствующего арина не обнаружено (реакция Дильса — Альдера с фураном приводит к *орто*-гидротетрафторфенильному производному с количественным выходом), тогда как *мета*- и *пара*-изомеры дают нормальные продукты присоединения. Подобное различие наблюдается и при обменных реакциях с ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5$) (CO)₂FeI. Эта координация разрушается при добавлении D₂O (количественно выделен *о*-D-изомер).

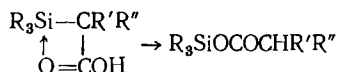
Подобным же образом объяснена и большая устойчивость *цис*- β -кетовинилртутигалогенидов по сравнению с *транс*-аналогами ¹¹⁶. Рентгеноструктурный анализ *цис*- β -бензоилвинилртутихлорида дал *цис*-идную конформацию молекулы, при которой атом кислорода направлен в сторону атома ртути ($R=13,6\%$; $l_{\text{Hg} \cdots \text{O}}=2,88 \text{ \AA}$). Расстояние Hg \cdots O и сумма ван-дер-ваальсовых радиусов (2,9—3,1 \AA) находятся в пределах точности эксперимента. Однако уменьшение угла ClHgC, находящегося

против атома кислорода, до $173 \pm 2^\circ$ наряду с конформацией молекулы говорят в пользу координации ¹¹⁷.



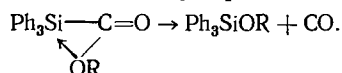
2. Кислоты и их производные

Силилуксусные кислоты перегруппировываются в изомерные ацил-оксисиланы при температуре плавления, а также в очень мягких условиях, часто при $+25^\circ$, в присутствии основных катализаторов, например триэтиламина ¹¹⁸:

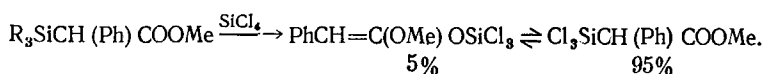


Термическая изомеризация протекает внутримолекулярно, тогда как каталитическая может идти как внутри-, так и межмолекулярно. Однако в сильно разбавленных растворах, где бимолекулярные реакции сведены к минимуму, реализуется лишь внутримолекулярный путь, так как оптически активные силилуксусные кислоты превращаются в соответствующие ацетоксисиланы с сохранением конфигурации при атоме кремния ¹¹⁹.

Силилкарбоновые кислоты и их эфиры при $150-230^\circ$ легко декарбоксилируются по внутримолекулярному механизму, что доказано кинетическими данными, а также тем фактом, что термоллиз смеси эфиров не приводит к продуктам межмолекулярного взаимодействия ⁹⁹:

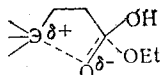


Эфир станилированной фенилуксусной кислоты реагирует с SiCl_4 с образованием кетенацетала, который легко изомеризуется за 2—3 дня при комнатной температуре в С-производное до состояния равновесия ¹²⁰:



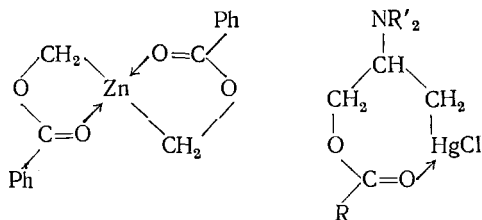
Это первый случай силилотропии. Перегонка равновесной смеси приводит к незначительному смещению равновесия в сторону О-изомера, однако за указанное время смесь вновь возвращается в исходное состояние.

Эфиры $\text{Et}_3\text{Э}(\text{CH}_2)_2\text{COOEt}$ ($\text{Э} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) гидролизуются гораздо быстрее по сравнению с этилбутиратом или $\text{Et}_3\text{Э}(\text{CH}_2)_3\text{COOEt}$, что нельзя объяснить только индуктивным эффектом групп $\text{Et}_3\text{Э}$. Авторы ¹²¹ считают, что повышенная скорость гидролиза объясняется образованием промежуточных комплексов



Такая стабилизация переходного состояния будет отсутствовать в $\text{Et}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{COOEt}$, так как пятичленные циклы часто образуются с большей легкостью, чем шестичленные.

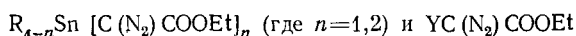
На основании пониженных значений ν_{CO} ВМК предложена в бис(бензоилксиметил) цинке (ν_{CO} 1645 см^{-1})¹²² и карбоксипропильных производных ртути (ν_{CO} 1710—1680 см^{-1})¹²³



а также в соединениях типа $\text{Me}_n\text{X}_m\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{COOMe}$ ($n=1,2$; $m=1,2$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) (ν_{CO} 1680—1656 см^{-1} , в KBr)¹²⁴, в ПМР-спектрах которых сигнал τ_{MeO} сдвинут в слабое поле. Полагают, что в этих соединениях реализуется структура тригональной бипирамиды, в одной из вершин которой находится ацетоксигруппа¹²⁴.

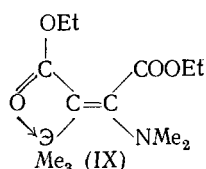
Следует отметить, что ВМК реализуется в $\text{R}_3\text{SnCH}_2\text{COOMe}$, но не в $\text{R}_3\text{SnCH}_2\text{OCOMe}$ (по ГР-спектрам)⁹⁵, что связано, по-видимому, с большим индуктивным эффектом карбометоксигруппы по сравнению с ацетоксигруппой.

Внутренняя координация предположена и в диазоэфирах

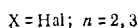
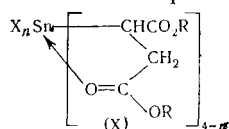


(где $\text{Y}=\text{Me}_3\text{Si}$; Me_3Ge , Me_3Pb , RHg) на основании высокого значения $\mu=2,2 \text{ D}$ (для $n=1$, $\text{R}=\text{Me}$), мономерности в бензоле (для соединений олова) и значительного понижения ν_{CO} (1675—1640 см^{-1}) и $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ (2070—2045 см^{-1}) по сравнению с углеродными аналогами¹²⁵. Вероятно, в диазоэфирах координация более сильная, чем в α -кетонах и -карбоксиэфирах, так как сдвиг ν_{CO} в последних соединениях меньше.

Наличие ВМК является причиной расщепления полос $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ($\text{Si}-1735$ и 1680 см^{-1} ; $\text{Ge}-1739$ и 1698 см^{-1} ; $\text{Sn}-1740$ и 1705 см^{-1}) и $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ($\text{Si}-1570$ и 1550 см^{-1} ; $\text{Ge}-1590$ и 1555 см^{-1} ; $\text{Sn}-1625$ и 1590 см^{-1}) в ИК-спектрах соединений типа (IX)¹²⁶ (см. также¹²⁷)



Особенно ярко проявляется различие между координированной и ковалентной карбонильными группами в оловоорганических диэтоксикарбонилэтильных соединениях (X),

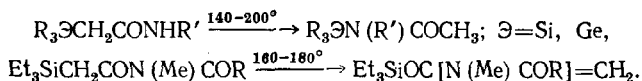


в которых полосы

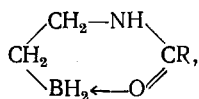
ν_{CO} находятся в области 1660—1634 и 1718—1692 см^{-1} ^{128, 129}. В случае $n=3$ предложена тригональная бипирамида с карбэтоксигруппой в одной из ее вершин¹²⁹. При $n=2$ и $\text{X}=\text{Br}$ выделено два изомера и определена их кристаллическая структура^{130, 131}. Оба изомера ($\text{R}=9,8$ и $16,7\%$) представляют собой искаженные октаэдры. Два атома брома

находятся в *цис*-положении, а 1,2-диэтоксикарбонилэтильные группы связаны с атомом олова через атомы кислорода и углерода с образованием пятичленных колец. Длина связи Sn—O (2,44—2,49 Å) значительно превышает сумму ковалентных радиусов (2,06 Å) и поэтому координация Sn←OC является довольно слабой.

Элементоорганические амиды кислот вследствие амидного сопряжения являются гораздо менее лабильными соединениями по сравнению с соответствующими α-кетонами и -кислотами, и перегруппировываются поэтому в более жестких условиях^{132–134}; при этом вторичные амиды превращаются в N-изомеры, тогда как ацилированные N-алкиламиды — в O-изомеры. По-видимому, эти изомеризации также идут внутримолекулярно.



Полагают, что при гидроборировании N-алкенилмочевин и -карбаматов промежуточно образуются соединения с ВМК типа

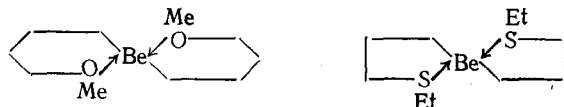


что уменьшает реакционную способность группы Н₂В, препятствует дальнейшему гидроборированию и приводит после гидролиза (с высоким выходом) к соответствующим алкилборным кислотам, тогда как в случае терминальных олефинов получаются исключительно триалкилборные соединения¹³⁵.

3. Спирты и простые эфиры

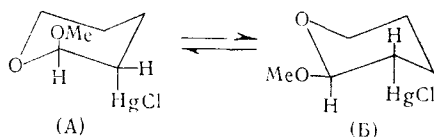
Элементоорганические производные спиртов и простых эфиров, особенно в тех случаях, когда функциональная группа находится в β- и γ-положениях к элементу, нередко обладают пониженной термической стабильностью в результате ВМК О→Э, и сравнительно легко выделяют этилен и циклопропан (ЦП) или их производные. Это легкое β- и γ-элиминирование несомненно связано с большей устойчивостью (энергией) связей Э—О по сравнению с Э—С. В некоторых случаях такие соединения удалось выделить в мягких условиях.

Устойчивость при перегонке в глубоком вакууме *бис*(δ-метоксибутил)- и *бис*(γ-этилмеркаптопропил)бериллия позволила предположить существование этих соединений в виде внутрикомплексных солей¹³⁶:



В растворах *цис*-β-меркурированные алициклические спирты также, по-видимому, обладают ВМК, так как в ИК-спектрах полоса поглощения ОН-группы сдвинута в длинноволновую область на 18—22 см⁻¹ по сравнению с углеродными аналогами¹³⁷, тогда как в случае *транс*-изомеров этот сдвиг составляет только 6—10 см⁻¹. Однако не совсем ясно, можно ли применить этот подход к соединениям с открытой цепью или конформационно подвижными циклами. Как показало изучение конформационного равновесия ртутных производных тетрагидропирана (А)⇌(Б) в СН₃CN, прочность координационной связи в этих соединениях мала¹³⁸. Из спектров ПМР найдено, что в равновесной смеси на-

ходится по крайней мере 56% конформации (Б), $\Delta G = -0,14$ ккал/моль.

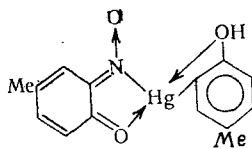


Так как для HgX -групп величина ΔG равна или близка к нулю, то ВМК стабилизирует конформацию (Б) с энергией ~ 1 ккал/моль. Как полагают авторы¹³⁸, внутримолекулярная стабилизация неустойчивых конформаций имеет общий характер для любых соединений с заместителями, между которыми возможно заметное координационное взаимодействие.

Этот вывод подтвержден при исследовании дипольных моментов β -замещенных соединений ртути типа $\text{HalHgCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{X} = \text{OMe}, \text{OCOMe}, \text{CF}_3$ и $\text{C}(\text{NO}_2)_3$)¹³⁹. В ряду этих соединений ВМК реализуется в бензоле только при $\text{X} = \text{OMe}, \text{OCOMe}$, причем в первом случае она настолько слабая, что разрушается при добавлении этилацетата. Способность к ВМК уменьшается в ряду $\text{X}: \text{MeOCO} > \text{MeO} \gg \text{CF}_3 > \text{C}(\text{NO}_2)_3$. Для двух последних заместителей этот вывод был сделан ранее на основании того, что при действии на эти соединения нуклеофилов не выделяется этилен из-за отсутствия донорных групп, способных к координации, тогда как наличие в β -положении заместителей с неподеленной парой электронов ($\text{OR}, \text{OCOR}, \text{NR}_2$) приводит в тех же условиях к полному β -элиминированию. Кроме того, при $\text{X} = \text{CF}_3$ величина $J_{(\text{CF}_3 \dots \text{Hg})}$ в спектре ЯМР ^{19}F (в CCl_4) очень мала^{140, 141}.

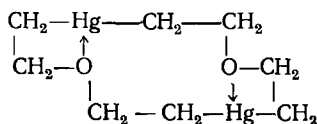
Однако в кристаллическом состоянии в ртутных соединениях этого типа ВМК вообще отсутствует, что убедительно показано рентгеноструктурным анализом. Так, в $\alpha(\text{dd}, \text{ll})$ и $\beta(\text{dl}, \text{dl})$ диастереоизомерах 2-метоксициклогексилмеркурхлорида взаимная ориентация заместителей относительно циклогексанового ядра оказалась разной, при этом внутримолекулярные расстояния $\text{Hg} \dots \text{O}$ в α -изомере (4,06 Å) и в β -изомере (3,06 Å) практически исключают ВМК¹⁴².

В 2-окси-5-метилфенилртутном производном 5-метилнитрозофенола расстояние $\text{Hg} \dots \text{O}$ равно 3,00 Å, причем связи $\text{C}=\text{N}$ и $\text{N}=\text{O}$ близки к двойным, атом ртути ковалентно связан с атомами углерода фенольного ядра и азота бензохинона ($R = 11\%$)¹⁴³. Однако в этом случае очень слабое взаимодействие $\text{Hg} \leftarrow \text{O}$ в значительной степени определяется жесткостью геометрии молекулы.



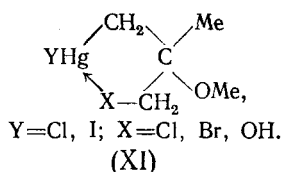
Даже в $\text{N}-[2-(\text{хлормеркур})\text{этил}]$ диэтиламин имеет место только ММК $\text{Hg} \leftarrow \text{N}$ (2,77 Å) с почти плоской конформацией группы $-\text{Hg}-\text{C}-\text{C}-\text{N}$ ($R = 5,6\%$)¹⁴⁴.

Исключением является димерная молекула β, β -оксидодиэтилртути¹⁴⁵



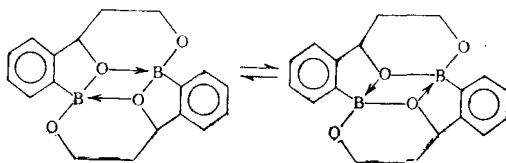
в которой ВМК приводит к образованию трицикла ($l_{\text{HgO}} 2,21 \pm 0,06 \text{ \AA}$). Однако при незначительном уменьшении угла CHgC (до 176°) гибридизация атома ртути практически остается неизменной, что свидетельствует о невысокой точности работы.

При наличии в ртутьорганических соединениях атом с свободной электронной парой как в β -, так и в γ -положениях ВМК осуществляется с образованием пятичленного цикла вследствие меньшего углового напряжения. Это служит причиной неэквивалентности метиленовых протонов в спектрах ПМР соединения (XI)



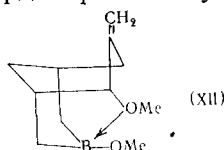
($\text{Y=Cl; X=Cl, Br; } \Delta\nu_{\text{CH}_2\text{Br}}=19,1 \text{ гц; } \Delta\nu_{\text{CH}_2\text{Hg}}=13,6 \text{ гц}$), которая резко уменьшается в присутствии растворителей, разрушающих координационную связь, например пиридина, и ведет в свою очередь к уменьшению величины J_{HgCCCH_3} (она равна 36 гц в CDCl_3 и 20 гц в пиридине) ¹⁴⁶. При Y=I, X=OH наблюдается температурная зависимость J_{HgOH} в CDCl_3 и понижение ν_{OH} в ИК-спектре до 3584 см^{-1} ¹⁴⁷. В соединениях типа $\text{BrHgCH}_2\text{CR(OR')COX}$ ($\text{R=Me, Ph, OEt-трет, Me; X=Me, OMe}$) неэквивалентность метиленовых протонов выражена еще резче ($\Delta\nu_{\text{CH}_2\text{Hg}} = 8,7\text{—}29,7 \text{ гц}$ в CCl_4). Однако в этом случае трудно сказать, с каким атомом кислорода осуществляется ВМК $\text{Hg} \leftarrow \text{O}$: перекисным, карбонильным или сложноэфирным ¹⁴⁸.

Внутренняя координация является ответственной за повышенную гидролитическую и химическую (в мягких условиях не реагирует с 2-аминоэтанолом и *o*-фенилендиамином) стабильность борного диэфира ¹⁴⁹:



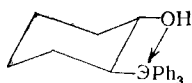
Дублет сигналов в спектре ЯМР ^{11}B (с химическими сдвигами $-30,5$ и $-51,3 \text{ м. д.}$ относительно $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$) соответствует координированному и

свободному атомам бора в бициклическом эфире (XII),



существующем, очевидно, в виде равновесной смеси конформеров кресло — ванна и кресло — кресло, соотношение которых найдено равным $65 : 35$ ¹⁵⁰.

Повышенную кислотность кремний (германий) замещенных циклогексанолов (XIII)

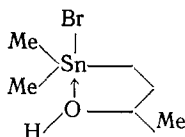


(XIII)

 $\text{Э} = \text{Si}, \text{Ge}$

по сравнению с углеродными аналогами, установленную на основании больших сдвигов ν_{OH} в их ИК-спектрах при добавлении ДМСО и ТГФ, можно объяснить ВМК $\text{Э} \leftarrow \text{O}$, поскольку электроположительное влияние кремния и германия должно понижать кислотность этих спиртов⁹⁴. В то же время кислотность 1,1,1-трифенилэтанольных производных кремния и германия нормальная¹⁵¹. Это большое различие ясно показывает влияние конформации на сближение донорных и акцепторных атомов.

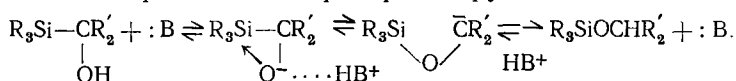
Вероятно, координация осуществляется и в γ -станнилэтаноле (XIV)



(XIV)

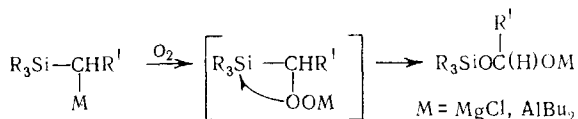
вследствие очень большого значения $J_{117/119} \text{ Sn}-\text{CH}_3$ в спектре ПМР, равного 60,6/63,4 гц в 0,32 М растворе в CCl_4 при добавлении *трис*(ди-пиваилметанато)европия¹⁵².

Силилкарбинолы в присутствии основных катализаторов (активные металлы, металлоорганические соединения или амины) легко перегруппировываются в алкоксисиланы¹⁵³⁻¹⁵⁶ по реакции псевдопервого порядка¹⁵⁷. Ее скорость очень чувствительна к природе группы при карбинольном центре, а энергия активации составляет 8—11 ккал/моль. Основной катализатор удаляет кислый протон, и полученный α -окси-ион затем внутримолекулярно перегруппировывается с образованием более прочной связи $\text{Si}-\text{O}$ и фиксацией отрицательного заряда на углероде. Образующийся карбанион быстро протонируется в алкоксисилан:

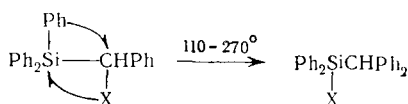


Эта изомеризация идет с сохранением конфигурации при хиральном Si-центре¹⁵⁸ и с обращением при хиральном карбинольном центре¹⁵⁹.

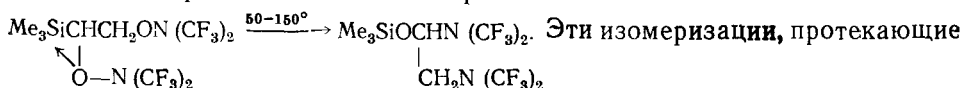
Подобным же образом перегруппировываются продукты окисления связи $\text{Si}-\text{C}$ в α -триалкилсилилметаллоорганических соединениях — гидроперекисные соли¹⁶⁰, которые в результате гидролиза образуют силанолы и силоксаны.



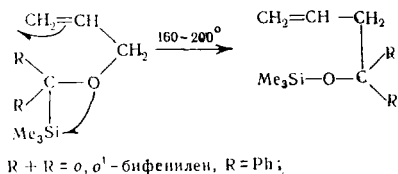
Вероятно, внутримолекулярно протекают термические перегруппировки α -замещенных бензилтрифенилсиланов с миграцией заместителя X к атому кремния, сопровождающейся переходом фенильной группы от кремния к углероду¹⁶¹,



и трифторметиламинооксиалкилсиланов с разрывом слабых связей Si—C и N—O и образованием более прочных связей Si—O и N—C¹⁶².



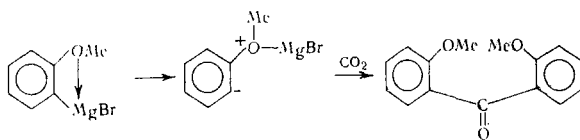
практически количественно (последняя из них является реакцией первого порядка), представляют собой примеры диотропных перегруппировок, в которых две σ -связи обменивают свои положения в результате циклического процесса. Изучение кинетики превращения силилметилаллилового эфира в силиловый эфир¹⁶³:



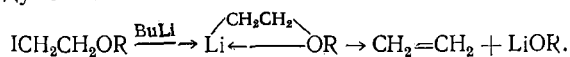
показало, что перегруппировка не протекает по единому механизму. Например, при R+R=o,o'-бифенилен миграция силильной группы идет внутримолекулярно на 100%, тогда как аллильный — только на 72%. Изомеризация протекает по уравнению первого порядка и слабо зависит от растворителя. Параметры активации (в бензоле): $E_a = 32,3 \pm 0,6$ ккал/моль; $\Delta H^\ddagger = 31,4 \pm 0,6$ ккал/моль; $\Delta S^\ddagger = -8,9 \pm 0,8$ кал/град.

β -Металлированные спирты и эфиры довольно стабильны в соединениях ароматического характера. Поэтому, подобно аминоферроценам (бензолам), алкоксиферроцены (бензолы) металлируются бутиллитием только в соседнее с заместителем положение за счет ВМК Li←OR, причем производные бензола реагируют гораздо медленнее. Используются замещенные ферроцены с X=CPh₂OH¹⁶⁴, OMe^{165, 166}, CH₂OR¹⁶⁷, Cl¹⁶⁸ и бензола с X=OMe¹⁶⁸ и SO₂CMe₃¹⁶⁹. В случае тиоанизола¹⁷⁰ идет металлирование α -положения кольца с последующим переходом атома лития в метильную группу, вероятно, в результате транс-металлирования.

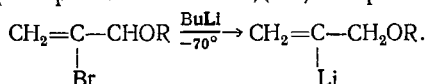
Внутренняя координация предложена и для объяснения аномального протекания реакций между CO₂ и реактивами Гриньяра из o-бромметокси(метилтио, диметиламино)бензолов, в результате которых получены как кислоты, так и кетоны¹⁷¹⁻¹⁷³. Образование последних понятно из схемы:



Алифатические β-литированные эфиры очень легко элиминируют алкоксиды лития за счет ВМК Li←OR, и поэтому могут быть получены только при очень низких температурах^{174, 175}. Например, при действии бутиллития на β-иодэфиры образуется этилен, и только с выходом 5% желаемый продукт¹⁷⁴:

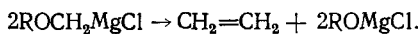


Подобные α-виниллитиевые соединения гораздо устойчивей, и их можно получить с препаративным выходом, например^{176, 177}:



β-Алкоксиэтилмагниеые соединения крайне неустойчивы (см. главу II).

Интересно отметить, что эфиры типа ROCH_2MgCl и $\text{PhCH}_2\text{SCH}_2\text{MgCl}$ стабильны при -30 и 0° соответственно, но разлагаются с выбросом этилена¹⁷⁸:



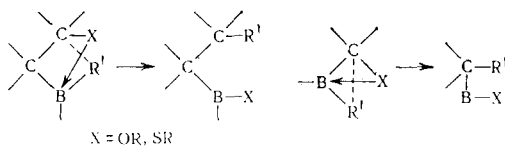
Однако в присутствии циклогексена их разложение не приводит к образованию норкарана¹⁷⁸, поэтому элиминирование этилена, вероятнее всего, идет через ММК.

β-Алкоксиэтильные производные бора также термически малоустойчивы. Например, *трис*(2-алкоксиэтил)бор начинает выделять этилен уже при -10° . Однако стабильность этих соединений возрастает по мере замещения 2-алкоксиэтильных групп на алкоксигруппы и 2-алкоксидиэтоксидор разлагается только при $160-170^\circ$ ¹⁷⁹.

Показано, что в соединениях $\text{R}_2\text{BC}-\underset{\text{X}}{\text{C}}\text{H}$ легкость элиминирования олефинов зависит от X. При $\text{X}=\text{OTs}$, OBz , OAc , Cl разложение происходит при температурах $<0^\circ$, тогда как в случае $\text{X}=\text{OAlk}$ (Ar) соединения уже можно выделить^{180, 181}.

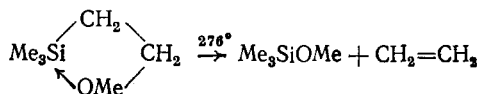
На дейтерированных¹⁸² и циклогексановых¹⁸³ производных бора показано, что термическое β-элиминирование проходит внутримолекулярно. В сравнимых условиях β-алкоксиэтилборные соединения гораздо легче образуют олефины, нежели аналогичные сернистые производные^{182, 184}.

β-Элиминирование может сопровождаться еще и β-переходом (новый тип диотропной перегруппировки), который также идет внутримолекулярно^{185, 186}. Аналогично протекают реакции α-перехода^{183, 185}:

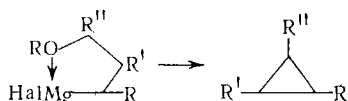


По-видимому, ВМК $\text{Al} \leftarrow \text{OR}$ является причиной термической неустойчивости и β-алкоксиэтильных производных алюминия^{133, 187}.

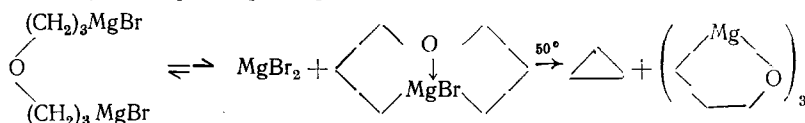
Подобные соединения кремния разлагаются только в жестких условиях и количественно выделяют олефины по уравнению первого порядка¹⁸⁸ (см. также¹⁸⁹), например



Несомненно, что термическая неустойчивость 3-алк(ар)оксипроизводных реактивов Гриньяра объясняется ВМК $Mg \leftarrow OR$ ¹⁹⁰⁻¹⁹³. Эта реакция может служить препаративным способом получения замещенных ЦП (выходы ~50%)

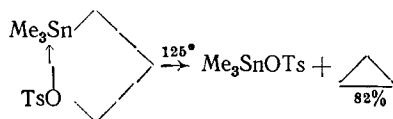


Бифункциональные реактивы Гриньяра в ТГФ полностью диспропорционируют в циклические мономерные соединения (определена степень ассоциации), которые при термоллизе выделяют ЦП¹⁹⁴:



При термоллизе *изо*- $Bu_2Al(CH_2)_nOR$ ($n=3,4$) образуются соответственно ЦП^{34, 195, 196} и циклобутан³⁴.

Соединения олова $Me_3Sn(CH_2)_nOTs$ ($n=3,4$) ведут себя по-разному в зависимости от n ¹⁹⁷. При $n=3$ термоллиз приводит к ЦП, в случае $n=4-6$ выделяются в основном олефины, хотя при $n=5$ получен с выходом 10% циклопентан.

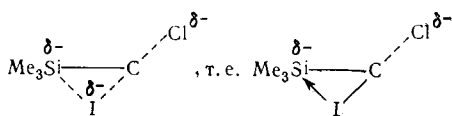


Можно считать, что соединения типа $\Theta(CH_2)_nOR$ ($n>3$) при термоллизе не образуют циклических продуктов даже в случае активных металлов. Например, γ -этоксипентилмагнийбромид разлагается только с элиминированием этилбутилового эфира¹⁹¹.

IV. КОМПЛЕКСЫ С ГАЛОГЕНИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Широкое использование многих типов алкил(арил)галогенидов и их производных в реакциях прямого металлирования привело к получению многочисленных классов элементоорганических соединений с возможной ВМК $Hal \rightarrow \Theta$, причем в случае активных металлов большинство из них крайне нестабильно при комнатной температуре и легко распадается в результате α - и β -элиминирования с образованием карбенов и аринов соответственно³. В этой части обзора будут рассмотрены только те соединения, в которых ВМК предполагается в нереагирующей молекуле, переходном состоянии или термоллизе с образованием олефинов и циклоалканов.

Впервые подобная координация была постулирована в переходном состоянии для объяснения резкого ускорения обмена (в 13 раз) атома хлора в хлорметилтриалкилсиланах на атом иода в сухом ацетоне (реакция Финкельштейна) по сравнению с углеродными аналогами^{198, 199}



Эта концепция затем была использована для объяснения необычайной легкости нуклеофильного замещения атома хлора на группы I^- , OR^- , SR^- в α -хлорметильных производных ртути (ускорение обмена в 10^6 раз по сравнению с $n\text{-BuCl}$)²⁰⁰, бора²⁰¹, германия и олова²⁰².

Следует заметить, что в нереагирующей молекуле этого типа ВМК отсутствует (см. главу I).

При замене алкильных заместителей у центрального атома сильными электроотрицательными группами, способными возбудить его вакантные орбитали, ВМК осуществляется, что показано на примере трихлорметильных производных ртути Cl_3CHgX ($X=Cl, Br, CCl_3$). В спектрах ЯКР ^{35}Cl существует заметное ($>2\%$) расщепление линий, принадлежащих атомам хлора в группе CCl_3 , которое было объяснено внутримолекулярным взаимодействием одного из атомов хлора с атомом ртути²⁰³. Эта координация подтверждается, по мнению авторов²⁰³, рентгеноструктурным анализом Cl_3CHgBr , в котором расстояния $Hg...Cl$ оказались разными — два из них составляют 3,21, а одно 3,15 Å. Однако величина этого различия — в пределах ошибки эксперимента, поэтому этот вывод нельзя считать надежным. Координация в перечисленных соединениях разрушается при добавлении диметоксэтана (исчезает большое расщепление линий), но не эфира²⁰⁴.

По-видимому, ВМК $Cl \rightarrow Sn$ имеет место и в хлорметилтрихлоролове. Так, в его масс-спектре²⁰⁵ обнаружены перегруппировочные фрагменты, образующиеся в результате выброса жарбена через трехчленное переходное состояние, а спектр ^{35}Cl ЯКР для группы $SnCl_3$ состоял из двух линий с соотношением интенсивностей 1:2 и расщеплением $\sim 6\%$, что в три раза больше предельно возможного кристаллографического расщепления. Незквивалентность атомов хлора объяснена возможным координационным взаимодействием между хлором и оловом, которое может носить как меж-, так и внутримолекулярный характер. Криоскопическое определение молекулярной массы в бензоле показало отсутствие ассоциации. Кроме того, с избытком относительно слабых доноров электронов, таких, как эфир и бензол, соединение образует комплексы состава 1:1, а не 1:2, существующие только в растворах (по спектрам ЯКР ^{35}Cl), что не характерно для оловоорганических соединений с сильными электроотрицательными группами. Это свидетельствует о том, что ВМК является более прочной, чем ММК с эфиром и бензолом. Поэтому сделано предположение, что эти комплексы имеют конфигурацию тригональной бипирамиды с атомом олова в центре, причем три атома хлора находятся в экваториальной плоскости, одна из вершин занята хлором хлорметильной группы, а другая — молекулой эфира или бензола².

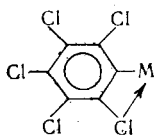
Этилацетат только частично разрушает координацию в Cl_3SnCH_2Cl (по данным измерений дипольных моментов), тогда как пиридин ее полностью разрывает с образованием комплекса состава 1:2, при этом калориметрические данные позволили оценить энергию ВМК примерно в 5 ккал/моль, что характерно для водородной связи¹³.

И, наконец, электронографическое исследование этого соединения в парах ($R=12,3\%$)²⁰⁷ показало, что его молекула представляет собой искаженный тетраэдр с заторможенным вращением вокруг связи $Sn-C$. Однако непосредственно из этих данных нельзя сделать вывод о наличии ВМК $Cl \rightarrow Sn$.

Интересно отметить, что бис(хлорметил)дихлоролово в кристаллическом состоянии состоит из бесконечных цепочек с межмолекулярными связями $Sn \leftarrow Cl$ (рентгеноструктурный анализ, $R=17,7\%$)²⁰⁸.

Пентахлорфинильные производные ряда металлов обнаруживают аномальные спектральные свойства, что дало основание предположить

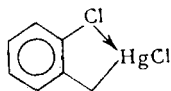
у них ВМК.



Соединение с $M = \text{HgC}_6\text{Cl}_5$ плавится при значительно более высокой температуре, чем соответствующее пентафторфенильное производное²⁰⁹. В спектре ЯКР ^{35}Cl обнаружено расщепление частот *орто*-атомов хлора и заметный их сдвиг по отношению к *мета*- и *пара*-атомам. Эти же закономерности наблюдались и для $M = \text{HgR}$ ($R = \text{Cl}, \text{Me}, \text{Ph}$)²¹⁰. Кроме того, для этих соединений получены низкие значения констант скоростей электрохимического восстановления⁹². По данным УФ-спектров, пентахлорфенильные производные Si и Sn имеют $\lambda_{\text{макс}} \sim 200 \text{ нм}$ и значительно большую молярную абсорбцию по сравнению с водородными аналогами²¹¹.

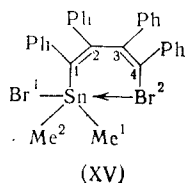
Орто-галогидфенильные производные щелочных и щелочноземельных металлов крайне неустойчивы за счет ВМК и легкости образования аринов, что имеет очень большое синтетическое значение (см. ³). Соответствующие производные ферrocена являются вполне стабильными соединениями (см. главу III).

Полоса поглощения, соответствующая колебаниям связи $\text{Hg}-\text{Cl}$, в ИК-спектре *орто*-хлорбензилмеркурхлорида расщепляется на три полосы, что связано с существованием нескольких поворотных изомеров. Наиболее интенсивная из них при 314 см^{-1} приписана конформации с возможной ВМК²¹².



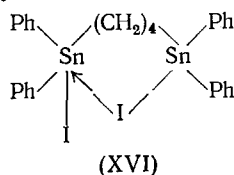
Очень интересная зависимость влияния заместителей на ВМК обнаружена на бутадииенильных производных олова²¹³. В спектре ПМР 4-бром-1,2,3,4-тетрафенил- *цис*, *цис*- бутадииенил-1,3-диметилловобромид (XV) найден дублет одинаковой интенсивности от метильных протонов (δ 0,48 и 0,98 м. д., 36°), сливающийся в синглет при нагревании до 87° . Аналогичное влияние оказывает добавление основных растворителей, например эфира или пиридина. Для объяснения неэквивалентности метильных протонов в диене была предложена ВМК $\text{Sn} \leftarrow \text{Br}$, которая стабилизирует неплоскую цисоидноискаженную конформацию и препятствует вращению вокруг связи $\text{C}(2)-\text{C}(3)$ с барьером $18,3 \pm 0,23 \text{ ккал/моль}$ (из спектров ПМР) при комнатной температуре и в неосновных растворителях. Следовательно, ВМК можно разрушить нагреванием образца или добавлением основных растворителей.

Предложенная конформация диена (XV) в растворе оказалась такой же и в кристаллическом состоянии, как показал рентгеноструктурный анализ ($R=10,7\%$)^{213, 214}. Длина связи $\text{Sn} \leftarrow \text{Br}$ равна 3,77 Å, что на 0,4 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов олова и брома. Для обеспечения возможной этой координации угол $\text{C}(1)-\text{Sn}-\text{Me}^+$ увеличился до 129° (от тетраэдрического угла $109,5^\circ$); до $68,1^\circ$ изменился и торсионный угол в бутадииеном фрагменте.



Введение фенильной группы вместо брома при атоме олова должно разрушить ВМК, так как атом олова, связанный с четырьмя атомами углерода, обычно не обладает координационными свойствами. Рентгеноструктурный анализ такого соединения²¹⁵ подтвердил это предположение: длина связи $\text{Sn} \leftarrow \text{Br}$ равна 4,346 Å и угол $\text{C}(1) - \text{Sn} - \text{Me}^1$ равен 117,1°.

Конформация молекулы может сильно отличаться в кристаллическом состоянии и в растворе. Например, 1,4-бис-(иоддифенилолово)бутан имеет большой дипольный момент в бензоле — 5,24 D, что, по мнению авторов²¹⁶, связано с существованием внутреннего комплекса (XVI).

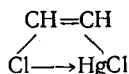


Однако в кристалле молекула оказалась симметричной, с тетраэдрической конфигурацией атома олова (рентгеноструктурный анализ, $R = 9,6\%$)²¹⁷. Вместе с тем при замене иода в (XVI) на окси- и ацетокси-группы соединения, вероятно, и в кристаллах существуют в виде внутренних комплексов — в ГР-спектрах они имеют большие квадрупольные расщепления по сравнению с иодным аналогом и безусловно пятикоординатный атом олова²¹⁸.

Влияние ВМК на физические и химические свойства элементоорганических соединений особенно подробно исследовано на примере *цис*-β-хлорвинилртути. В спектре ЯКР ^{35}Cl обнаружен синглет с частотой 33,132 Мгц, положение которого свидетельствует, по-видимому, об отсутствии ММК, как это имеет место в *транс*-изомере²¹⁹. Если дипольный момент *транс*-изомера хорошо совпадает с вычисленным, то для *цис*-изомера наблюдается резкое несоответствие найденного и вычисленного моментов в бензоле (2,92 и 3,57 D соответственно), что, как полагают²²⁰, объясняется лишь значительным уменьшением углов ClCC и CSnHg вследствие ВМК. Этим же методом показано при использовании разных растворителей (бензол, диоксан и этилацетат), что прочность ВМК $\text{Cl} \rightarrow \text{Hg}$ в *цис*- $\text{ClCH}=\text{CHHgHal}$ уменьшается в ряду $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ ²²¹, тогда как в соответствующих *транс*-аналогах обнаружены сильные ММК $\text{Hal} \rightarrow \text{Hg}$ (на основании спектров ЯКР Hal)²²². Вероятно, ВМК реализуется и в бис(*цис*-β-хлорвинил)ртути, так как $J^{13\text{C}-^{199}\text{Hg}}$ в спектре ЯМР ^{13}C заметно выше, чем в симметричных соединениях ртути, для которых координация заведомо исключена²²³.

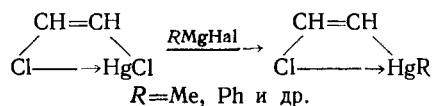
И наконец, молекула *цис*-β-хлорвинилртути исследована методом газовой электронографии ($R = 11,5\%$)²²⁴. Внутримолекулярное невалентное расстояние $\text{Hg} \cdots \text{Cl}$ оказалось равным 3,27 Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов 3,3—3,5 Å. Следовательно, электронографические данные не противоречат существованию весьма слабой ВМК, но и не могут рассматриваться как однозначное доказательство ее суще-

ствования. В пользу ВМК могло бы также свидетельствовать уменьшение угла CHgCl , противолежащего дополнительному атому хлора, до $168,5^\circ$, однако неясно, в какую сторону «отогнута» связь Hg—Cl . Можно считать, что ВМК в значительной степени определяется жесткостью геометрии молекулы.



Тем не менее атом ртути в *цис*-изомере координационно насыщен, и поэтому *цис*-хлорид в отличие от *транс*-хлорида не образует комплексов с пиридином²²⁵, ТМЭДА и *бис*-меркаптометилэтаном²²⁶. По этой же причине в *цис*-изомере должна быть затруднена нуклеофильная атака на атом ртути, что в свою очередь препятствует нуклеофильному содействию при электрофильном замещении у атома углерода.

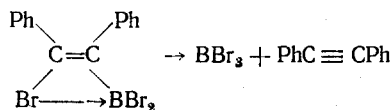
Кроме большой устойчивости к электрофильному замещению, хлористая *цис*- β -хлорвинилртуть не элиминирует ацетилен даже при действии сильных нуклеофильных реагентов, т. е. вообще не обладает способностью к переносу реакционного центра и, следовательно, «двойственной» реакционной способностью. Например, если *транс*-изомер сразу же выделяет ацетилен даже при действии такого слабого нуклеофила, как дибутилртуть, то *цис*-изомер легко алкилируется реактивами Гриньяра^{226–228}.



Показано, что *цис*-соединение также гладко симметризуется при обработке иодид-ионом, в противоположность *транс*-соединению, которое тотчас же выделяет ацетилен^{227, 228}. Оба стереоизомера реагируют с диазометаном без выделения ацетилена с образованием соответствующих β -хлорвинил(хлорметил)ртутных соединений, которые затем элиминируют ацетилен в условиях термодинамического контроля^{226–228}.

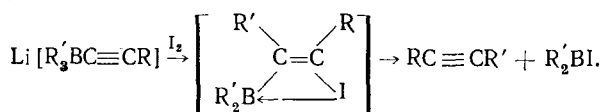
Изучение термолиза β -хлорвинильных соединений ртути показало²²⁹, что устойчивость *цис*- $\text{ClCH}=\text{CHHgHal}$ уменьшается в ряду $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, тогда как для *транс*-изомеров ряд обращается. Однако такая зависимость в случае *цис*-соединений не согласуется с уменьшением прочности ВМК в последовательности, обнаруженной при измерении дипольных моментов²²¹. Масс-спектры *цис*- и *транс*-соединений качественно одинаковы, но *цис*-изомеры более стабильны под электронным ударом.

К сожалению, прочность ВМК при варьировании галогена в галогидвинильной группе не исследована, так как такие соединения, несмотря на многочисленные попытки, не удалось синтезировать. Тем не менее можно полагать, что прочность ВМК должна возрастать в ряду $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ по аналогии с производными бора. Для последних этот ряд достаточно нагляден. Действительно, *цис*- β -хлорвинилбордихлорид перегоняется без разложения в вакууме, и гладко арилируется ди(*n*-анизил)ртутью до *цис*- β -хлорвинил(дианизил)бора²²⁶. β -Бромвинильные соединения разлагаются при медленном нагревании в вакууме до ацетиленов²³⁰, а β -иодвинильные соединения вообще не удается выделить,

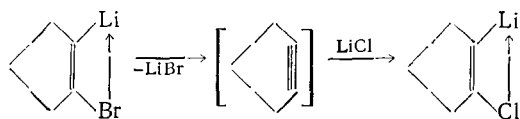


так как они даже в мягких условиях (-78°) количественно образуют

ацетилены²³¹:

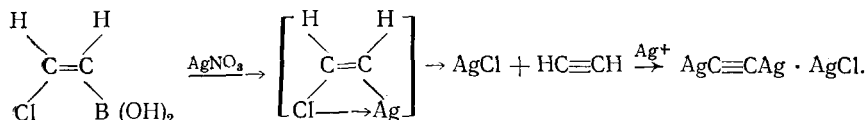


β -Галоидвинильные производные щелочных и щелочноземельных металлов являются еще менее устойчивыми соединениями. Так, 1-литий-2-бромциклопентан уже при 20° элиминирует очень неустойчивый мономолекулярный циклопентин (установлено на основании концентрационной зависимости, солевых эффектов и обратимости выделения бромистого лития) по реакции первого порядка с энергией активации 24 ккал/моль ($\pm 10\%$). При его термоллизе в присутствии 2,5-дифенил-3,4-бензофурана выделен продукт присоединения к циклопентину, образование которого в ходе реакции доказано кинетически. К циклопентину присоединяется хлористый литий с образованием 1-литий-2-хлорциклопентена²³²:

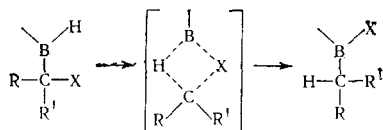


Циклогексин и -гептин получены в мягких условиях из 1-литий-2-фторциклогексена и реактива Гриньяра на основе 1,2-дибромциклопентена соответственно^{233, 234}. Их образование доказано реакциями конденсации и тримеризации и несомненно обусловлено ВМК $\text{M} \leftarrow \text{Hal}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{MgHal}$).

Также крайне неустойчивы β -хлорвинильные производные серебра. При попытке их получить действием водного раствора нитрата серебра на стереохимически чистые *цис*- и *транс*- β -хлорвинилборные кислоты выделен лишь комплекс карбида серебра с хлористым серебром $\text{AgC}\equiv\text{C}\equiv\text{CAg} \cdot \text{AgCl}$. По-видимому, сначала образуются *цис* и *транс*- β -хлорвинильные производные серебра, которые в результате внутри(меж)молекулярной координации $\text{Ag} \leftarrow \text{Cl}$ элиминируют ацетилен, при этом последний металлируется избытком иона серебра²³⁵:

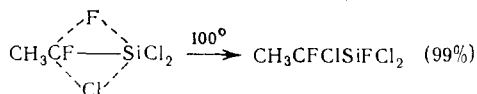


Переходя к рассмотрению химических последствий ВМК в алифатических системах, необходимо упомянуть самопроизвольную диотропную внутримолекулярную перегруппировку α -галогенорганоборанов с гидридным замещением галогена и образованием алкилгалогенборанов, которая протекает по уравнению первого порядка и с обращением конфигурации^{236, 237}:

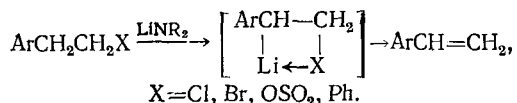


Аналогично, но в жестких условиях (100—160°) протекает подобный обмен (практически с количественным выходом) и в кремнийорганических соединениях в том случае, когда у атомов Si и α -C находятся раз-

ные галогены, например ²³⁸ (см. также ¹⁶¹):

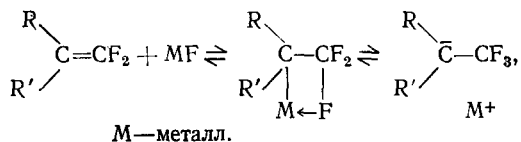


β-Галогенпроизводные щелочных металлов крайне неустойчивы и легко элиминируют олефины ^{239, 240}, например:



Эти соединения можно получить при очень низких температурах с выходом, не превышающим нескольких процентов ¹⁷⁴.

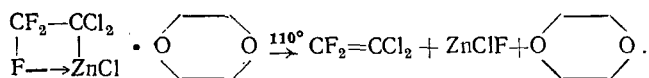
В случае фторорганических соединений β-элиминирование может находиться в равновесии с реакцией присоединения фторида металла к олефину.



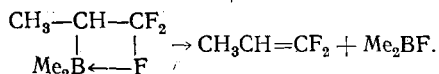
Положение такого равновесия зависит от многих факторов, но в основном, по-видимому, от энергии связи M—F. В самом деле, LiF и NaF, практически не присоединяющиеся к фторолефинам, имеют значительно большую энергию связи M—F по сравнению с KF и CsF, которые легко образуют карбанионы при взаимодействии с перфторизобутиленом и пропиленом.

Алифатические реактивы Гриньяра удается получить только в том случае, если в β-положении отсутствует гетероатом, за исключением фтора (см. главу I, а также ²⁴¹).

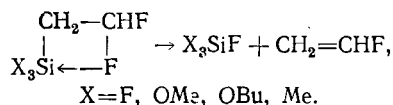
Таковыми же свойствами обладают и цинкорганические соединения ^{242, 243}; при этом необходимо отметить, что β-элиминирование протекает гораздо легче, чем α-элиминирование даже в случае малоактивных галогенов ²⁴³.



β-Галогенборные соединения крайне нестабильны и обычно разлагаются уже в момент получения ^{244–249}. Даже наиболее стабильное из описанных соединений устойчиво только при —78° и начинает медленно разлагаться при комнатной температуре и быстро при 100° ²⁴⁶.

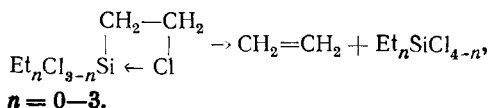


β-Фторэтилсиланы элиминируют этилен в газовой фазе только при 150–320° по кинетическому уравнению первого порядка. Скорость реакции не зависит от отношения поверхность/объем реакционного сосуда, давления и присутствия радикальных ловушек — циклогексена и окиси

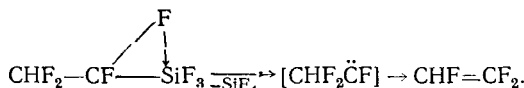
азота²⁵⁰⁻²⁵⁴.

Жидкофазное разложение силоксана с X=OBu в силиконовом масле протекает по тому же механизму²⁵⁵. Сходным образом ведут себя и β-фторэтилполисилоксаны типа [CHF₂CH₂SiO_{1,5}]_n^{255, 256}.

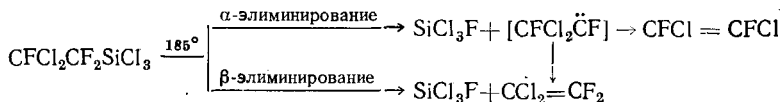
β-Хлорэтилсиланы разлагаются в газовой фазе при 300—400°, также по уравнению первого порядка, причем скорость реакции возрастает при замене алкильных заместителей у кремния на хлор²⁵⁷⁻²⁶⁰:



Если атомы фтора находятся одновременно в α- и β-положениях к кремнию, осуществляется исключительно α-элиминирование^{251, 261-263}, например:

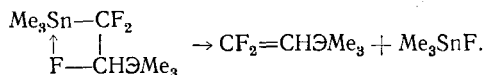


Когда же в молекуле в α- и β-положениях присутствуют разные галогены, то α-элиминирование явно превалирует над возможным β-элиминированием или 1,2-сдвигом атома фтора в образовавшемся карбене (выход олефинов 80 и 7% соответственно)^{263, 264}:



Трудно объяснить такое направление термоллиза. По-видимому, здесь решающую роль играют часто конформационные факторы.

Смешанные полифторэтильные производные типа Me₃SnCF₂CFHЭMe₃ (Э=Si, Ge, Sn) разлагаются при гораздо более низких температурах (55°, 20° и в момент получения) и исключительно через β-элиминирование^{265, 266}:



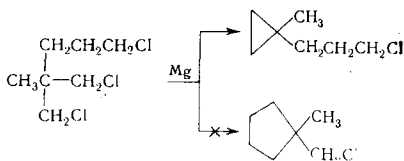
Эти факты можно объяснить как уменьшение энергии связи Э—С в ряду Si>Ge>Sn, так и резким увеличением координационной способности Э в обратном порядке. Вероятно, существенную роль играют и конформационные факторы, так как $I_{\text{Sn-F}_\alpha} > I_{\text{Sn-F}_\beta}$.

Аналогично разлагаются в момент получения и соединения типа Me₃ЭCF₂CHFM(CO)₅ (где Э=Ge, Sn; M=Mn, Re)²⁶⁷⁻²⁶⁹.

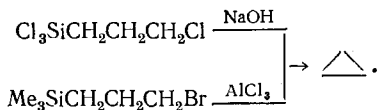
Если атом фтора находится в γ-положении, то элементоорганические соединения (например, производные магния²⁷⁰, бора²⁷⁰ и кремния²⁷¹) приобретают повышенную стабильность и разлагаются по радикально-цепному механизму²⁷¹. Отсутствие координационной способности атома фтора в γ-положении не находит удовлетворительного объяснения.

Напротив, другие галогены в γ-положении резко уменьшают стабильность металлоорганических соединений, и в случае активных металлов их не удается даже выделить. Например, соединения магния²⁷²⁻²⁷⁵, цин-

ка²⁷⁶ и алюминия²⁴⁵ легко элиминируют замещенные ЦП. Склонность к внутримолекулярному 1,3-взаимодействию очень велика и явно прева-лирует над 1,4- и 1,5-взаимодействием, например²⁷⁴:

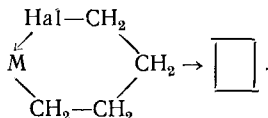


Интересно отметить, что γ -галогенпропильные соединения бора²⁴⁴ и кремния²⁷⁷ термически устойчивы. Тем не менее в случае кремния ЦП легко образуются²⁷⁷ или в результате основно-катализируемого элими-нирования (при котором происходит внутримолекулярное нуклеофиль-ное замещение карбаниона, образующегося при ионизации связи Si—C), или при действии хлористого алюминия, когда идет внутримолекулярное электрофильное замещение карбониевого иона, образующегося при ионизации связи C—Hal:



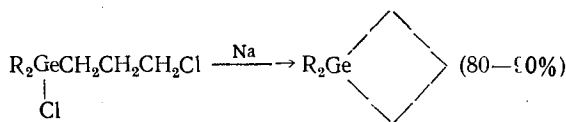
При обмене реагентов ЦП не образуется.

δ -Галогенбутильные производные активных металлов (Na, Li, Mg²⁷⁸, Al¹⁹⁶) разлагаются лишь при повышенных температурах с незначи-тельным (11—13%) элиминированием циклобутана (ЦБ):

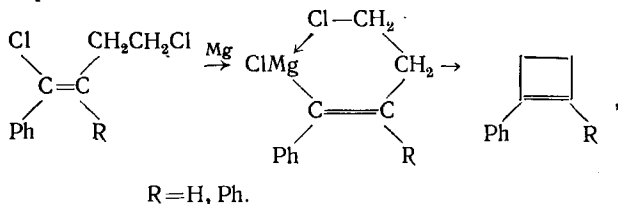


Однако в работе²⁴⁵ аналогичные соединения алюминия образуют при разложении исключительно метилциклопропан и бутен-1, но не ЦБ.

Исключением из этого правила является циклизация γ -галогенпро-пилсиланов и -германов^{279, 280} под действием натрия в кипящем толуоле, например:



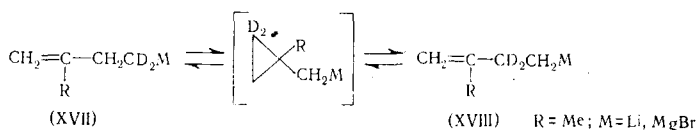
и необычного реагента Гриньяра из 1,4-дихлорбутенов-1 в эфире (выход циклобутена достигает 90%), где магний реагирует с винильным, а не с первичным хлором²⁸¹:



По спектрам ПМР видно, что $\geq 99\%$ реактива Гриньяра из аллилкарбинилхлорида (бромид) и из циклопропилметилхлорида имеют аллилкарбинильную структуру. Последний факт установлен автором ранее²⁸⁸. Полупериод установления равновесия между изомерными ациклическими формами реактива Гриньяра при 27° равен 30 час, а при 55° — 40 мин, что соответствует энергии активации 23 ккал/моль.

Существование циклической формы доказано тем фактом, что при обработке циклопропилкарбинилбромид (хлорида) магнием соответственно в диметилевого эфира (-24°) или в диэтиловом эфире (36°) в присутствии следов бензойной кислоты получен метилциклопропан, содержание которого в случае бромидов доходило до 55% ²⁸⁹. Его количество должно соответствовать первоначальному содержанию циклической формы, которая протонируется гораздо быстрее, чем перегруппировывается. Эта перегруппировка протекает по уравнению первого порядка и имеет период полураспада около двух часов при -24° , что соответствует свободной энергии активации 19 ккал/моль.

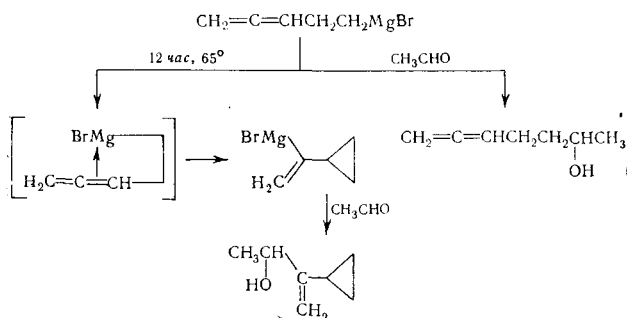
Изучение влияния заместителей в γ - и δ -положениях на перегруппировку аллилкарбинильных реактивов Гриньяра показало, что винильная или две фенильные группы в δ -положении заметно ускоряют ее вследствие стабилизации частичного отрицательного заряда в циклических формах. Так, при фенильных группах распределение дейтериевой метки между α - и β -положениями достигается через пять часов при комнатной температуре, при этом содержание циклической формы менее $0,3\%$ ²⁹⁰. И, наоборот, фенильная группа в γ -положении заметно замедляет ее образование, вероятно, вследствие дестабилизации циклопропанового кольца. Согласно спектрам ПМР, соединение (XVII) стабильно в эфирах при комнатной температуре и только через восемь часов при 100° перегруппировывается в (XVIII)²⁹¹. Изучение равновесной изомеризации — (XVII) \rightleftharpoons (XVIII) с помощью спектров ПМР²⁹² показало, что скорость установления равновесия зависит от: 1) структуры органической группы;



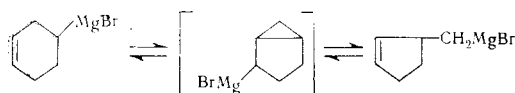
2) температуры; 3) электроотрицательности металла (уменьшается в ряду $\text{Li} \gg \text{R}_2\text{Mg} > \text{RMgX}$); 4) растворителя (в более полярных растворителях изомеризация замедляется для магниевых, но ускоряется для литиевых соединений); 5) концентрации (линейно возрастает для реактива Гриньяра, причем константа пропорциональности особенно зависит от температуры, растворителя и заместителей; напротив, для соединения лития она не зависит заметно от концентрации); 6) присутствия солей в растворе (MgBr_2 ускоряет перегруппировку (XVII), тогда как алкохоляты лития ее замедляют). Кроме того, соединения (XVIII) преобладают в равновесной смеси вследствие очень большого термодинамического вторичного изотопного эффекта, а константа равновесия (XVII)/(XVIII) зависит от физических условий. Эти данные авторы²⁹² объясняют существованием двух различных механизмов равновесной изомеризации (XVII) \rightleftharpoons (XVIII): ионизационно-рекомбинационный процесс для соединений лития и бимолекулярный — для магниорганических соединений, вероятно, через at -комплекс.

По-видимому, алленовая система является предельным случаем стабилизации циклической формы (ввиду отсутствия дециклизации), и поэтому она приобретает препаративное значение для синтеза винилцик-

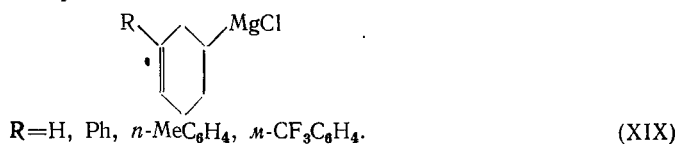
лопропанов. Например, выходы реактива Гриньяра из 5-бромпентадиена-1,2 в ТГФ, а также циклического и нормального спиртов из него (после соответственно 12 час кипячения и без нагревания с последующей обработкой ацетальдегидом) оказались равными 25%, что свидетельствует о количественной реакции циклизации, которая имеет период полураспада около 4 суток при 25°²⁹³.



Изучены также перегруппировки циклических аллилкарбинильных реактивов Гриньяра. В то время как циклопентеновое соединение при нагревании разлагается без изменения размера цикла, циклогексеновый и метилциклопентеновый реактивы Гриньяра взаимопревращаются, причем в равновесии явно превалирует последний (~90% через несколько часов при 80°)²⁹⁴⁻²⁹⁶:

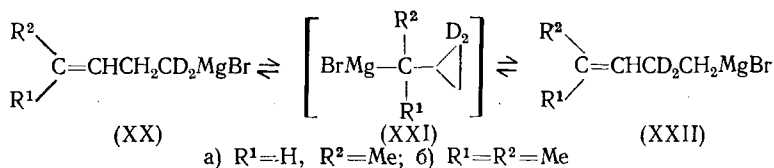


С помощью дейтериевых меток показано, что перегруппировка идет через бициклический интермедиат, который, однако, нельзя определить в равновесии. Движущей силой для сужения кольца авторы²⁹⁴⁻²⁹⁶ считают различие в стабильности между первичными и вторичными реактивами Гриньяра, которое они оценили в 3,7 ккал/моль. Константа равновесия сильно зависит от растворителя и концентрации, причем для дейтерированных соединений наблюдается вторичный изотопный эффект, контролируемый энтропией.

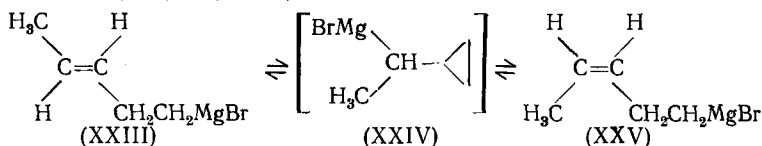


Сравнение скоростей перегруппировок в (XIX) показало, что арильная группа уменьшает, а электроотрицательные заместители немного ускоряют ее. Эти данные лучше всего соответствуют изомеризации с ВМК $\text{ClMg} \leftarrow \text{C}=\text{C}$ через бициклический интермедиат, который образуется с меньшей скоростью, чем распадается до циклопентенового кольца²⁹⁷. Кроме того, в спектрах ПМР исходных реактивов Гриньяра сигналы олефиновых протонов лежат в более слабом поле по сравнению с соответствующими углеводородами, что, по мнению авторов²⁹⁷, может служить доказательством образования π -комплексов.

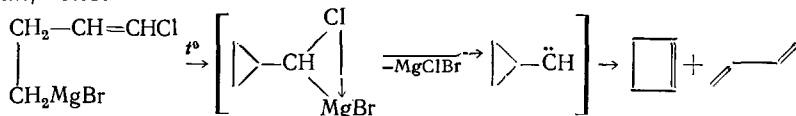
Подтверждение этого механизма получено при изучении кинетики обратимой изомеризации (XX) \rightleftharpoons (XXII):



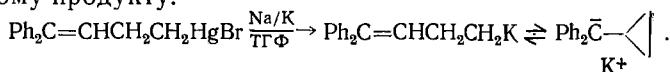
с помощью спектров ПМР в эфире²⁹⁸. Найдено, что (XXa) (*цис*:*транс* = 42:58) будет в равновесии с (XXII) только после 775 час при 100°. Еще большее замедление перегруппировки имеет место после введения второй метильной группы в δ-положение: (XXб) образует (XXIIб) после 900 час при той же температуре с выходом только 20%. Эти данные противоречат радикальному механизму. Для доказательства участия интермедиата (XXI), который нельзя определить в равновесной смеси, была изучена кинетика *цис-транс*-изомеризации (XXIII) ⇌ (XXV) с ГЖХ-идентификацией карбоксилированных продуктов реакций в виде их метиловых эфиров. Независимо от исходных соединений (XXIII) или (XXV) изомеризация описывалась уравнением первого порядка и всегда приводила к одинаковой смеси *цис*- и *транс*-продуктов (21:79). Так как величина $k_1 + k_2$ в равновесиях (XXa) ⇌ (XXIIa) и (XXIII) ⇌ (XXV) одного порядка, то, вероятно, (XXI) и (XXIV) являются истинными интермедиатами, в которых ординарная связь между карбанионным центром и циклопропановым кольцом имеет достаточно времени для свободного вращения. Поэтому *цис-транс*-изомеризация (XXIII) ⇌ (XXV) идет, по-видимому, по тому же механизму, что и равновесная изомеризация α- и β-положений в (XX) ⇌ (XXII)²⁹⁸.



При введении в δ-положение атома хлора реализуется уже ВМК Cl → Mg с образованием циклопропилкарбена, поскольку при термоллизе реактива Гриньяра в эфирах получен циклобутен с выходом 80% вместе с небольшим количеством бутадиена-1,3 (найден по спектру ПМР)²⁹⁹. В ТГФ период полураспада исходного соединения составляет 500 час при 61,5° и 2 час при 107°, что соответствует энергии активации 30 ккал/моль.



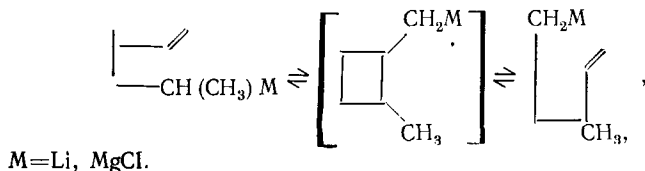
Исследована зависимость реакции циклизации — дециклизации в зависимости от ионности связи металл — углерод³⁰⁰. При добавлении аллилкарбинильного соединения ртути к сплаву Na/K в ТГФ немедленно образуется темно-вишневый раствор циклического аниона, который после карбоксилирования дает фенилциклопропилуксусную кислоту с 80%-ным выходом. Замена калия на натрий приводит также только к циклическому продукту.



Его устойчивость объясняется стабилизацией электронной пары на фенильных кольцах. При замене же в эфире калия на литий или магний,

образующие более сильные ковалентные связи с углеродом, идет немедленная обратная перегруппировка до соответствующих ациклических продуктов. Эти перегруппировки обратимы. Например, дифенилциклопропилкарбиниллитий стабилен в ТГФ, но целиком изомеризуется в эфире до γ,γ -дифенилаллилкарбиниллития. Обратную перегруппировку можно вызвать простым добавлением ТГФ к эфирному раствору последнего.

В системах, содержащих четырехчленное кольцо, также имеет место равновесие между ациклическими и циклическими формами металлоорганических соединений, например ³⁰¹:

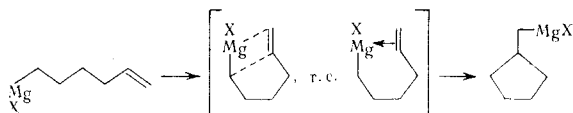


Реактив Гриньяра в ТГФ перегруппировывается гораздо медленнее по сравнению с соединениями натрия и лития, несмотря на использование для последних в качестве растворителей менее полярных углеводов. Равновесная смесь литийорганического производного содержит $>99\%$ первичного соединения, что доказывает их большую устойчивость по сравнению с изомерными вторичными. Полагают, что эта изомеризация идет через четырехчленный циклический интермедиат.

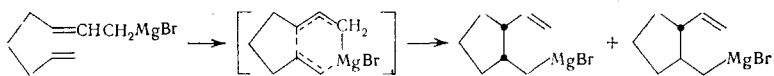
Равновесие в таких системах устанавливается с очень высокой скоростью. Например, в случае дейтерированных магнийорганических соединений она равна $3 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$ при 140° и $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ при 160° (получено по скорости появления α -протонов в спектре ПМР), причем в равновесии концентрации изомеров относятся как 3 : 2 ³⁰².

Важно отметить, что ЦБ не образуются даже в следовых количествах при изомеризациях аллилкарбинильных соединений ^{290, 291}.

Циклопентильные производные металлов вследствие малого углового напряжения колец будут уже довольно стабильными соединениями, однако их устойчивость будет сильно зависеть от характера радикала. Так, первичный реактив Гриньяра из 7-бромгептена-1 образует 7% метилциклогексана ³⁰³, тогда как вторичный — из 6-хлоргептена-1 — после гидролиза дает смесь *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклопентанов в соотношении 1 : 4 с выходом 88% ³⁰⁴.

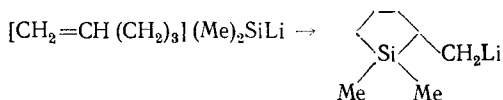


Вторичный реактив Гриньяра циклизуется быстрее первичного или третичного в ТГФ при 100° , причем все перегруппировки описываются уравнениями первого порядка. Полученные соотношения *цис-транс*-продуктов, несомненно, говорят о внутримолекулярном характере этих реакций (межмолекулярное взаимодействие реактива Гриньяра и изолированной двойной связи не известно, за исключением присоединения этилена к аллилмагниихлориду) ³⁰⁵:

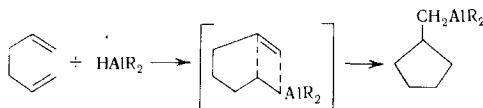


Изомеризация высоко стереоселективна. Так, при кипячении эфирного раствора диена имела место гладкая циклизация с образованием *цис*- и *транс*-продуктов с выходом 90 и 3% соответственно и периодом полураспада 2 час³⁰⁶.

Циклизация с образованием циклопентанов легко протекает и в ряду литийорганических соединений, например с $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CHRLi}$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Me}$)³⁰⁷, норборненовыми системами³⁰⁸ и кремнийлитиевыми производными³⁰⁹, причем с последними она идет количественно

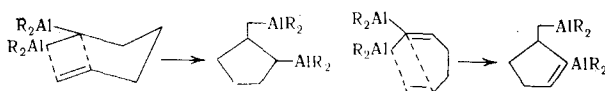


Важную роль в получении циклопентанов играют органические производные металлов III группы, особенно соединения алюминия, используя которые, Циглер³¹⁰ впервые осуществил реакцию циклизации в химии ω -непредельных металлоорганических соединений. Он показал, что взаимодействие диалкилалюминийгидрида с 1,5-гексадиенами приводит к количественным выходам к α -алюминометилциклопентанам:



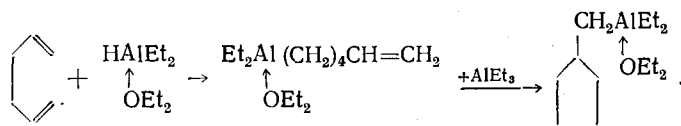
В дальнейшем эта реакция была распространена на напряженные 1,5-диены³¹¹.

Направление гидроалюминирования винилацетиленов с последующей циклизацией можно контролировать выбором растворителя. Например, с гекс-1-ен-5-ином в эфире с последующим гидролизом получено циклопентановое производное с выходом 80%, тогда как в триэтиламинe эта реакция приводит к циклопентам с тем же выходом³¹²:

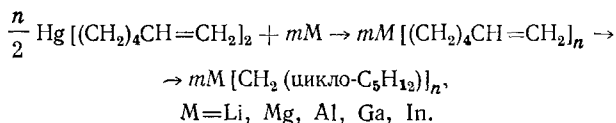


К циклопентам ведет также реакция триалкилалюминия с бутадие-ном-1,3 (выход 27%)³¹³.

Все вышеприведенные реакции оказались возможными только потому, что даже при низких температурах замыкание в кольцо идет быстрее, чем внутримолекулярное присоединение диалкилалюминийгидридов к терминальным двойным связям. Однако с помощью специфической координации можно воспрепятствовать подобной циклизации. Например, с эфирным аддуктом $\text{Et}_2\text{AlH} \leftarrow \text{OEt}_2$ она не идет, а образуется ациклический продукт с выходом 93% ($\text{BMK} \rightarrow \text{Al} \leftarrow \parallel$ невозможна), который, однако, можно количественно циклизовать при добавлении каталитического количества триэтилалюминия, разрушающего комплекс и высвобождающего ω -непредельное алюминийорганическое соединение³¹⁴:



Предложен общий метод циклизации гекс-5-енильных металлоорганических соединений, основанный на обменной реакции между ди(1-гекс-5-енил)ртуутью и соответствующим металлом ³¹⁵:

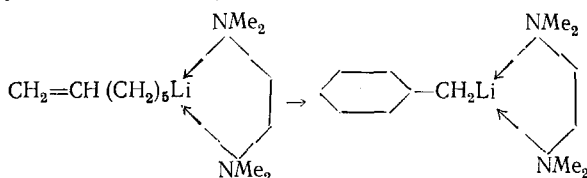


В некоординирующих растворителях для образования цикла требуется при $\text{M}=\text{Li}$ от 1 часа до 8 суток при 25° (в зависимости от растворителя; в эфире — 1 час); Mg — 24 час при 110° , Al — 48 час при 40° , Ga — три недели при 95° , In — три недели при 110° (время реакции определялось по спектрам ПМР). Растворитель играет большую роль в скорости обмена и циклизации ³¹⁶. Для лития она возрастает в ряду циклопентан < бензол < диэтиловый эфир (8 суток, 96 час и 1 час соответственно); соединение алюминия не удалось изолировать в углеводородах, тогда как в ТГФ реакция вообще не идет, а в Et_2O и Ph_2O — проходит на 4,9 и 95% соответственно. Эти данные согласуются с известным поведением литийорганических соединений в основных средах, в которых разрушаются межмолекулярные связи, что приводит к повышению их реакционной способности. Для соединений алюминия наблюдается противоположный эффект.

Знаменательно, что эти перегруппировки идут с гораздо большей легкостью, чем аналогичные межмолекулярные реакции. Однако они не протекают в случае бут-3- и пент-4-енильных производных металлов вследствие большого напряжения в трех- и четырехчленных кольцах ³¹⁵.

Легкость циклизации гексенильных производных металлов уменьшается в ряду $\text{Al} > \text{Mg} > \text{Li} > \text{Zn} \gg \text{Hg}$ ³¹⁷ (для цинка она идет в очень небольшой степени). Этот порядок будет, по-видимому, определяться наличием вакантных орбиталей на металле и полярностью связи $\text{M}-\text{C}$.

Гептенильные же производные лития и магния не образуют шестичленные циклы ни в эфире, ни в ТГФ, однако в присутствии ТМЭДА, который значительно увеличивает полярность связи $\text{M}-\text{C}$, они легко и необратимо циклизуются (как показано специальными опытами, циклопентил- и циклогексилкарбиновые производные Li и Mg не дециклизуются в присутствии ТМЭДА) ³⁰⁷



Подобные соединения алюминия образуют циклогексаны при повышенной температуре ³¹⁸ с выходом до 70% ³¹⁶, тогда как его октенильные производные не циклизуются до циклогептанов ³¹⁶.

Сравнительно легкой циклизации ω -непредельных металлоорганических соединений во многих случаях должна предшествовать ВМК $\text{M} \leftarrow \parallel$ в нереагирующих молекулах, исследованию которых различными физико-химическими методами посвящен ряд работ.

Слабая ВМК $\text{Li} \leftarrow \parallel$ постулирована в 3-бутениллитии ³¹⁹ на основании данных ЯМР ^7Li и ^1H , а также ИК- и УФ-спектроскопии, которые показали аномальные свойства двойной связи.

В олефинах длина цепи мало влияет на электронное окружение двойной связи, однако введение в терминальное положение радикалов

изменяет химические сдвиги олефиновых протонов, которые в общем случае коррелируют с электронодонорными или -акцепторными свойствами заместителей. Например, ди(3-бутенил)- и ди(5-гексенил)цинк имеют нормальные параметры спектра ПМР (сигналы олефиновых протонов лежат в той же области, что и в соответствующих чистых алкенах), и в этих соединениях отсутствует координационное взаимодействие. Напротив, спектр ди(4-пентенил)цинка является аномальным: по сравнению с пентеном-1 химические сдвиги протонов олефиновых и α -С-атомов сдвинуты в более слабое поле вследствие уменьшения электронной плотности на двойной связи. Кроме того, сигналы от α -протонов еще сильнее сдвигаются в слабое поле при -70° или при образовании комплекса с 2,2'-дипиридилем. Эти данные позволили предположить существование слабой ВМК $\text{Zn} \leftarrow \parallel$ ^{317, 320}. Исследовать аналогичным образом ди(4-пентенил)магний было невозможно ввиду его нерастворимости в некоординирующих растворителях, а в аналогичном соединении ртути подобная координация отсутствует³²⁰.

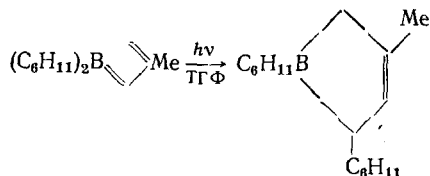
Алкенильные производные металлов III группы обнаруживают такие же закономерности. Например, в ИК-спектрах 4-алкенильных производных алюминия деформационные колебания ν_{CH} олефиновой связи сдвинуты на $30\text{--}38\text{ см}^{-1}$ в коротковолновую, а колебания $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ на $22\text{--}23\text{ см}^{-1}$ в длинноволновую области спектра по сравнению с исходными олефинами. Соединения мономерны в бензоле, к тому же их спектр не меняется при разбавлении углеводородами. Однако при действии кислот Льюиса ВМК $\text{Al} \leftarrow \parallel$ разрывается, так как в эфирах, например, ча-

стоты ν_{CH} и $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ нормальные. Дополнительным подтверждением ВМК в нереагирующих 4-алкенилалюминиевых соединениях (циклизация протекает только при повышенной температуре) являются спектры ПМР, в которых сигналы $\delta_{\text{CH}=\text{CH}}$ сдвинуты на 0,3 м. д. в слабое поле и, наоборот, δ_{CH_2} изобутильных групп сдвинуты на 0,15 м. д. в сильное поле по сравнению с 6- и 7-енильными гомологами алюминия, в которых координация отсутствует (в спектрах не обнаружено сдвигов частот)³²¹.

Интересно отметить, что олефиновые протоны сдвигаются в сильное поле и при образовании комплекса с триметиламином, причем эти сдвиги не зависят от концентрации. Это ясно указывает на внутримолекулярную природу этих процессов. Энергия внутримолекулярной координационной связи $\text{Al} \leftarrow \parallel$ оценивается как минимум в $2\text{--}5\text{ ккал/моль}$ ³²².

В алкенильных соединениях элементов IV группы типа $\text{M}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CHR}$ ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $n=1, 2$; $\text{R}=\text{H}, \text{Ph}$) координация $\text{M} \leftarrow \parallel$ отсутствует, как это показано спектрами ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{119}Sn , а также методами ИК- и ГР-спектроскопии^{323, 324}.

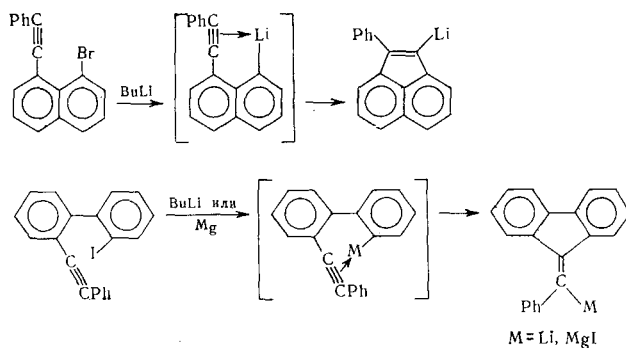
Особняком стоит фотоциклизация диенилборанов до борапциклопентена-3 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}=1635\text{ см}^{-1}$, мономер в бензоле)³²⁵, которая протекает, вероятно, через ВМК



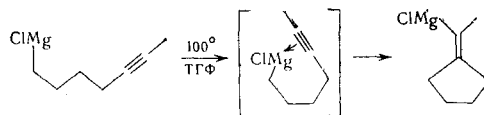
2. Ацетилены

Внутримолекулярное присоединение металлоорганических соединений к изолированной ацетиленовой связи мало исследовано, но представляет значительный практический интерес для синтеза различных классов винильных соединений.

Показано, что подобное взаимодействие в жестко закрепленных системах зависит от взаимного расположения тройной $C\equiv C$ и $M-C$ связей^{326, 327}. Например, при металлизации 1-фенилэтинил-8-бромнафталина бутиллитием идет циклизация, которая, однако, не протекает с соответствующим реактивом Гриньяра. Это различие связано, несомненно, с гораздо более высокой полярностью связи $C-Li$ по сравнению с $C-Mg$. В случае 1-фенилэтинил-2-хлорбензола углеродный скелет не изменяется при замене хлора на Li и Mg , тогда как обработка 2-фенилэтинил-2'-нодбифенила бутиллитием или магнием сопровождается замыканием в пятичленное кольцо.



Алифатические системы с тройными связями могут иметь уже preparativное значение для синтеза этилиденциклопентанов. Так, при кипячении реактива Гриньяра из 7-хлоргептина-2 в течение 6 суток при 100° с последующим гидролизом их выход составляет 90%; однако он падает до нескольких процентов в отсутствие кипячения. Несомненно, изомеризация имеет место после получения реактива Гриньяра, полупериод циклизации которого составляет 50 час при 100° ³²⁸

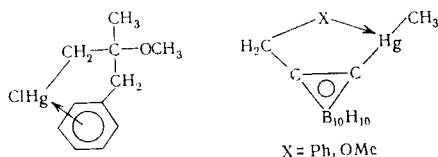


Аналогичные реакции с 7-галогеноктинами-2 также дают замещенные этилиденциклопентаны, причем в случае бромида полупериод циклизации составляет ~ 15 час при 100° . Подобно алкенильным производным, вторичные алкинильные реактивы Гриньяра циклизуются быстрее первичных, причем образуется меньшее из двух возможных колец, т. е. этилиденциклопентаны, а не более стабильные метилциклогексены^{305, 328}.

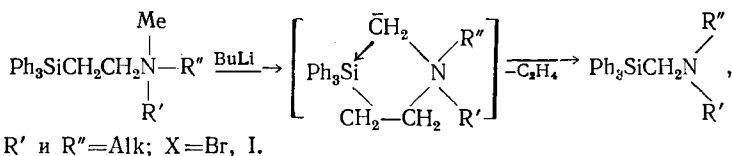
3. Ароматические соединения и карбанионы

Согласно спектрам ПМР, в хлористой 3-фенил-2-метил-2-метоксипропилртути, по-видимому, осуществляется ВМК $H_g \leftarrow \text{C}_6\text{H}_5$, так как на-

блюдается неэквивалентность метиленовых протонов, которая резко уменьшается при использовании сильных сольватирующих растворителей, например пиридина, способных нарушать координационную связь³²⁹. Величина J_{HGCCCH_3} изменяется таким же образом. Аналогичное взаимодействие предположено и в метилртутных производных карборанов по сходному влиянию растворителей на величину $J^{\text{H}}_{\text{Hg}-\text{C}-\text{H}}$ ³³⁰.



Недавно описан очень редкий пример возможной ВМК с карбанионом. Известно три катализируемых основаниями перегруппировки четвертичных аммониевых солей — Стивенса, Соммле — Хаузера и Гофмана. В случае же производных кремния осуществляется специфическая перестройка скелета молекулы. При обработке солей силилэтиламина избытком бутиллития с последующей обработкой водой получены силилметиламины в качестве основных продуктов³³¹, причем перегруппировка Стивенса не наблюдалась.



Последние образуются, по-видимому, в результате внутримолекулярной атаки отрицательного заряда на атом кремния в промежуточно образующемся карбанионе, которая приводит к выбросу этилена. В случае $\text{R}'' = \text{Ph}$ перегруппировка отсутствует и выделен только N,N-диметиланилин.

* *
*

Вышеизложенный материал достаточно убедительно показывает все возрастающую роль ВМК для понимания ряда аспектов строения и реакционной способности элементоорганических соединений и, что особенно важно, ее решающего участия в препаративных синтезах многих классов органических соединений, получение которых иными способами или затруднительно или невозможно. Вместе с тем концепция ВМК не обоснована теоретически и часто ее трудно доказать экспериментально. Однако эта область элементоорганической химии только недавно начала бурно развиваться и имеет многообещающие перспективы в ближайшем будущем.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Bähr, G. Müller, Chem. Ber., 88, 151, 1765 (1975).
2. А. К. Прокофьев, В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, Успехи химии, 39, 412 (1970).
3. О. М. Нефедов, А. И. Дьяченко, А. К. Прокофьев, Там же (в печати).
4. Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков, Д. Н. Кравцов, Е. М. Рохлина, Ж. структ. химии, 14, 291 (1972).
5. R. Schaeffer, L. J. Todd, J. Am. Chem. Soc., 87, 488 (1965).
6. N. E. Miller, M. D. Murphy, D. L. Reznicek, Inorg. Chem., 5, 1832 (1966).
7. J. Casanova, R. E. Schuster, Tetrahedron Let., 1964, 405.
8. G. Hesse, H. Witte, Angew. Chem., 75, 791 (1963); Angew. Chem. Intern. Ed., 2, 617 (1963).

9. В. С. Петросян, А. Б. Пермин, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1301.
10. В. В. Храпов, В. И. Гольданский, А. К. Прокофьев, В. Я. Рочев, Р. Г. Костяновский, Там же, 1968, 1261.
11. Г. К. Семин, Т. А. Бабушкина, А. К. Прокофьев, Р. Г. Костяновский, Там же, 1968, 1401.
12. В. В. Храпов, В. И. Гольданский, А. К. Прокофьев, Р. Г. Костяновский, Ж. общ. химии, 37, 3 (1967).
13. Т. Я. Мельникова, Ю. В. Колодяжный, А. К. Прокофьев, О. А. Осипов, Там же, 46, № 9 (1976).
14. А. К. Прокофьев, В. П. Нечипоренко, Р. Г. Костяновский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 794.
15. М. Г. Воронков, В. П. Фешин, В. Ф. Миронов, С. А. Михайлянц, Т. К. Гар, Ж. общ. химии, 41, 2210 (1971).
16. В. П. Фешин, М. Г. Воронков, ДАН СССР, 209, 400 (1973).
17. W. K. Musker, R. L. Scholl, J. Organomet. Chem., 27, 37 (1971).
18. R. M. Adams, F. D. Poholsky, Inorg. Chem., 2, 640 (1963).
19. G. B. Butler, G. L. Statton, J. Am. Chem. Soc., 86, 518 (1964).
20. G. B. Butler, G. L. Statton, W. S. Brey, Jr., J. Org. Chem., 30, 4194 (1965).
21. N. N. Greenwood, J. H. Morris, J. C. Wright, J. Chem. Soc., 1964, 4753.
22. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, Н. В. Мостовой, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 199.
23. Н. В. Мостовой, В. А. Дорохов, Б. М. Михайлов, Там же, 1966, 90.
24. Z. Polivka, M. Ferles, Coll. Czech. Chem. Commun., 34, 3009 (1969).
25. G. B. Butler, G. L. Statton, J. Am. Chem. Soc., 86, 5045 (1964).
26. M. Francois, Compt. Rend., C, 262, 1092 (1966).
27. R. Clement, M. Francois, Там же, C, 265, 923 (1967).
28. J. Caltin, H. R. Snyder, J. Org. Chem., 34, 1664 (1969).
29. Z. Polivka, V. Kubelka, N. Nalubova, M. Ferles, Coll. Czech. Chem. Commun., 35, 1131 (1970).
30. Б. М. Михайлов, В. С. Богданов, Л. С. Васильев, В. А. Дорохов, В. П. Дмитриев, В. Г. Киселев, А. Д. Наумов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1677.
31. Л. С. Васильев, В. П. Дмитриев, В. С. Богданов, Б. М. Михайлов, Ж. общ. химии, 42, 1318 (1972).
32. В. С. Богданов, В. Г. Киселев, А. Д. Наумов, Л. С. Васильев, В. П. Дмитриев, В. А. Дорохов, Б. М. Михайлов, Там же, 42, 1547 (1972).
33. Л. И. Захаркин, Л. А. Савина, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 444.
34. Л. И. Захаркин, Л. А. Савина, Там же, 1960, 1039.
35. H. Hoberg, Ann. Chem., 656, 1, 15 (1962).
36. F. P. Boer, J. W. Turley, J. Am. Chem. Soc., 91, 4134 (1969).
37. R. Letsinger, D. B. MacLean, Там же, 85, 2230 (1963).
38. R. Hemming, D. G. Johnston, J. Chem. Soc., (B) 1966, 314.
39. H. E. Dann, J. C. Caltin, H. R. Snyder, J. Org. Chem., 33, 4483 (1968).
40. H. Schmidbaur, W. Wolfsberger, J. Organomet. Chem., 16, 188 (1969).
41. H. Schmidbaur, W. Wolfsberger, Chem. Ber., 100, 1016 (1967).
42. K. Hirai, H. Matsuda, Y. Kishida, Tetrahedron Let., 1971, 4359.
43. R. A. Andersen, G. E. Coates, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, 1171.
44. P. V. Roling, J. L. Dill, M. D. Rausch, J. Organomet. Chem., 69, C33 (1971).
45. G. W. Parshall, Accounts Chem. Res., 3, 139 (1970).
46. K. Takabe, T. Katagiri, J. Tanaka, Tetrahedron Let., 1972, 4009.
47. J. C. Caltin, H. R. Snyder, J. Org. Chem., 34, 1660 (1969).
48. В. А. Дорохов, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1895.
49. В. А. Дорохов, Б. М. Михайлов, Ж. общ. химии, 44, 1281 (1974).
50. H. C. Brown, M. K. Unni, J. Am. Chem. Soc., 90, 2902 (1968).
51. Л. С. Васильев, М. М. Вартамян, Б. М. Михайлов, Ж. общ. химии, 42, 2675 (1972).
52. S. Z. Abbas, R. C. Poller, J. Organomet. Chem., 55, C9 (1973).
53. D. W. Slocum, B. W. Rockett, C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc., 87, 1241 (1965).
54. M. Hadlington, B. W. Rockett, A. Nelhaus, J. Chem. Soc., (C), 1967, 1436.
55. D. J. Booth, B. W. Rockett, Там же, (C), 1968, 656.
56. D. W. Slocum, C. A. Jennings, T. R. Engelmann, B. W. Rockett, C. R. Hauser, J. Org. Chem., 36, 377 (1971).
57. E. Kaiser, D. W. Slocum, in Organic Reactive Intermediates, ed. S. McManns, Acad. Press, N. Y., 1973, p. 337.
58. D. W. Slocum, D. I. Sugarman, in Directed Mettallation, Adv. Chem. Ser. № 130, ed. A. Langer, Am. Chem. Soc., Washington, 1974, p. 227.
59. A. I. Meyers, A. Nabeya, H. W. Adickes, I. R. Politzer, J. Am. Chem. Soc., 91, 763 (1969).
60. D. W. Slocum, P. L. Gierer, Chem. Commun., 1971, 305.
61. G. Wittig, W. Merkle, Ber., 75, 1491 (1942).
62. A. R. Lepley, W. A. Khan, A. B. Giumanini, A. G. Giumanini, J. Org. Chem., 31, 2047 (1966).

63. F. N. Jones, M. F. Zinn, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, **28**, 663 (1963).
64. A. Tzschach, H. Nindel, *J. Organomet. Chem.*, **24**, 159 (1970).
65. N. S. Narasimhan, A. C. Ranade, *Tetrahedron Lett.*, **1966**, 603.
66. D. W. Slokum, W. Achermann, *Chem. Commun.*, **1974**, 968.
67. C. T. Viswanathan, C. A. Wilke, *J. Organomet. Chem.*, **54**, 1 (1973).
68. D. J. Berry, I. Collins, S. M. Roberts, H. Suschitzky, B. J. Wakefield, *J. Chem. Soc. (C)*, **1969**, 1285.
69. N. J. Foulger, B. J. Wakefield, *J. Organomet. Chem.*, **69**, 321 (1974).
70. R. Hawkins, D. B. Stroup, *J. Org. Chem.*, **34**, 1173 (1969).
71. W. H. Puterbaugh, C. R. Hauser, Там же, **29**, 853 (1964).
72. H. Watanabe, R. L. Gay, C. R. Hauser, Там же, **33**, 900 (1968).
73. W. H. Puterbaugh, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2467 (1963).
74. R. L. Vaulx, F. N. Jones, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, **30**, 58 (1965).
75. R. E. Ludt, G. R. Crowther, C. R. Hauser, Там же, **35**, 1288 (1970).
76. D. W. Slokum, G. Book, C. A. Jennings, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 3443.
77. F. N. Jones, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, **27**, 701 (1962).
78. J. Ficini, H. Normant, *Bull. Soc. chim. France*, **1963**, 1438.
79. H. Normant, *Pure and Appl. Chem.*, **30**, № 3—4 (1972); русск. перевод ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **17**, 363 (1972).
80. J. Ficini, G. Sarrade-Loucheur, H. Normant, *Bull. Soc. chim. France*, **1962**, 1219.
81. J. Ficini, J. C. Depezay, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 4795.
82. H. H. Grootveld, C. Blomberg, F. Bickelhaupt, Там же, **1971**, 1999.
83. J. Sadet, P. Rumpf, *Bull. Soc. chim. France*, **1973**, 2016.
84. Л. И. Захаркин, Л. А. Савина, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1964**, 1695.
85. Н. С. Наметкин, В. Н. Перченко, И. А. Грущенко, Г. Л. Камнева, Т. И. Деренковская, М. Э. Кузовкина, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1973**, 865.
86. И. Ю. Белавин, Н. А. Федосеева, Ю. И. Бауков, И. Ф. Луценко, *Ж. общ. химии*, **43**, 442 (1973); **44**, 569 (1974).
87. J. C. Pommier, D. Lucas, *J. Organomet. Chem.*, **57**, 139 (1973).
88. O. J. Scherer, G. Schnable, *J. Organomet. Chem.*, **52**, C18 (1973).
89. M. V. Kashutina, O. Yu. Okhlobystin, *J. Organomet. Chem.*, **9**, 5 (1967).
90. А. Н. Несмеянов, Л. А. Казичина, И. Ф. Луценко, Г. А. Руденко, *ДАН СССР*, **127**, 115 (1979).
91. S. Murahashi, S. Nosakura, S. Fuji, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1840 (1965).
92. К. Р. Бутин, I. P. Beletzkaya, A. N. Kashin, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.*, **10**, 197 (1967).
93. W. K. Musker, R. W. Ashby, *J. Org. Chem.*, **31**, 4237 (1966).
94. G. J. D. Peddle, *J. Organomet. Chem.*, **14**, 115 (1968).
95. W. K. Musker, G. L. Larson, Там же, **6**, 627 (1966).
96. S. Z. Abbas, R. C. Poller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 1769.
97. A. G. Brook, D. M. MacRae, W. W. Limburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5493 (1967).
98. I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, O. V. Dudukina, E. N. Kramarova, *J. Organomet. Chem.*, **11**, 35 (1968).
99. A. G. Brook, *Accounts Chem. Res.*, **7**, 77 (1974).
100. A. G. Brook, D. G. Anderson, *Can. J. Chem.*, **46**, 2115 (1968).
101. С. А. Лебедев, С. В. Пономарев, И. Ф. Луценко, *Ж. общ. химии*, **42**, 647 (1972).
102. H. Machleidt, G. U. Strehlike, *Angew. Chem.*, **76**, 494 (1964); *Ang. Chem. Intern. Ed.*, **3**, 443 (1964).
103. I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, I. Yu. Belavin, A. N. Tvorogov, *J. Organomet. Chem.*, **14**, 229 (1968).
104. И. Ф. Луценко, В. Л. Фосс, Н. М. Семененко, *Ж. общ. химии*, **39**, 1174 (1969).
105. И. Ю. Белавин, Д. Х. Нгуен, А. Н. Творогов, Ю. И. Бауков, И. Ф. Луценко. Там же, **40**, 1065 (1970).
106. А. Н. Творогов, Л. В. Гончаренко, И. Ю. Белавин, Ю. И. Бауков, И. Ф. Луценко, Там же, **43**, 441 (1973).
107. I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, I. Yu. Belavin, *J. Organomet. Chem.*, **17**, P13 (1969); **24**, 359 (1970).
108. В. Л. Фосс, Н. М. Семененко, Н. М. Сорокин, И. Ф. Луценко, *Ж. общ. химии*, **43**, 1264 (1973).
109. P. Markov, C. Ivanov, M. Arnaudov, *Chem. Ber.*, **97**, 2987 (1964).
110. R. H. Fish, *Abstracts of the VI Intern. Symp. on Organometallic Chem.*, Amherst, USA, 1973, abstr. № 218.
111. Н. И. Савельева, А. С. Костюк, Ю. И. Бауков, И. Ф. Луценко, *Ж. общ. химии*, **41**, 485 (1971).
112. K. Itoh, S. Kato, Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.*, **34**, 293 (1973).
113. S. Kato, T. Kato, M. Mizuta, K. Itoh, Y. Ishii, Там же, **51**, 167 (1973).
114. M. S. Kharasch, I. S. Bengelsdorf, *J. Org. Chem.*, **20**, 1356 (1955).
115. S. C. Cohen, T. V. Iorns, R. S. Mosker, *J. Fluor. Chem.*, **3**, 233 (1973—1974).

116. М. И. Рыбинская, Т. В. Попова, П. В. Петровский, А. Н. Несмеянов, Ж. общ. химии, 42, 1587 (1972).
117. Л. Г. Кузьмина, Н. Г. Бокий, М. И. Рыбинская, Ю. Т. Стручков, Т. В. Попова, Ж. структ. химии, 12, 1026 (1971).
118. A. G. Brook, D. G. Anderson, J. M. Duff, J. Am. Chem. Soc., 90, 3876 (1968).
119. A. G. Brook, J. M. Duff, D. G. Anderson, Там же, 92, 7567 (1970).
120. Ю. И. Байков, И. Ф. Луценко, Вестник МГУ, 1970, 227.
121. F. Rijkens, M. J. Janssen, W. Drenth, G. J. M. van der Kerk, J. Organomet. Chem., 2, 347 (1964).
122. G. Wittig, M. Jautelat, Ann. Chem., 702, 24 (1967).
123. H. K. Hall, Jr., J. P. Schaefer, R. J. Spangord, J. Org. Chem., 37, 3069 (1972).
124. S. Matsuda, M. Nomura, J. Organomet. Chem., 25, 101 (1970).
125. J. Lorberth, Там же, 15, 251 (1968); 27, 303 (1971).
126. T. A. George, M. F. Lappert, Там же, 14, 327 (1968).
127. M. Riviera-Boudet, J. Satge, Там же, 56, 159 (1973).
128. S. Matsuda, S. Kikkawa, I. Omae, Там же, 18, 95 (1969).
129. I. Omae, K. Yamaguchi, S. Matsuda, Там же, 24, 663 (1970).
130. M. Yoshida, T. Ueki, N. Yasuoka, N. Kasai, M. Kakudo, I. Omae, S. Kikkawa, S. Matsuda, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1113 (1968).
131. T. Kimura, T. Ueki, N. Yasuoka, N. Kasai, N. Kakudo, Там же, 42, 2479 (1969).
132. I. F. Lutsenko, Yu. I. Baikov, A. S. Kostyuk, N. I. Savelyeva, V. K. Krysin, J. Organomet. Chem., 17, 241 (1969).
133. Ю. И. Байков, Г. С. Бурлаченко, А. С. Костюк, И. Ф. Луценко, Ж. общ. химии, 40, 707 (1970).
134. Н. И. Савельева, А. С. Костюк, Ю. И. Байков, И. Ф. Луценко, Там же, 41, 2339 (1971).
135. D. N. Butler, A. H. Soloway, J. Am. Chem. Soc., 88, 484 (1966).
136. G. Bähr, K.-H. Thiele, Chem. Ber., 90, 1578 (1957).
137. T. G. Traylor, A. W. Baker, J. Am. Chem. Soc., 85, 2746 (1963).
138. Н. С. Зефирова, Н. М. Шехтман, ДАН СССР, 177, 842 (1967).
139. Ю. В. Колодяжный, Т. Я. Мельникова, А. К. Прокофьев, О. А. Осипов, Ж. общ. химии, 46, № 9 (1976).
140. А. К. Прокофьев, О. Ю. Охлобыстин, ДАН СССР, 204, 1371 (1972).
141. А. К. Прокофьев, О. Ю. Охлобыстин, J. Organomet. Chem., 36, 239 (1972).
142. A. G. Brook, G. F. Wrigth, Acta Crystallogr., 4, 50 (1951).
143. Y. Kobayashi, Y. Iitaka, Y. Kito, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 3070 (1970).
144. K. Towan, G. G. Hess, J. Organomet. Chem., 49, 133 (1973).
145. D. Grdenič, Acta Crystallogr., 5, 367 (1952).
146. E. F. Kiefer, W. Gericke, J. Am. Chem. Soc., 90, 5131 (1968).
147. E. F. Kiefer, W. Gericke, S. T. Amimoto, J. Am. Chem. Soc., 90, 6246 (1968).
148. A. J. Bloodworth, R. J. Bunce, J. Chem. Soc., (C), 1971, 1453.
149. W. M. Cummings, C. H. Cox, H. R. Snyder, J. Org. Chem., 34, 1669 (1969).
150. Б. М. Михайлов, Б. И. Брянцев, Т. К. Козминская, ДАН СССР, 203, 837 (1972).
151. G. J. Peddle, R. J. Woznow, S. G. McGeachin, J. Organomet. Chem., 17, 331 (1969).
152. M. Gielen, N. Goffin, J. Topart, Там же, 32, C38 (1971).
153. A. G. Brook, C. M. Warner, M. E. McGriskin, J. Am. Chem. Soc., 81, 981 (1959).
154. A. G. Brook, N. V. Schwartz, Там же, 82, 2435 (1960).
155. N. V. Schwartz, A. G. Brook, Там же, 82, 2439 (1960).
156. A. G. Brook, B. Iachia, Там же, 83, 827 (1961).
157. A. G. Brook, G. E. LeGrow, D. M. MacRae, Can. J. Chem., 45, 239 (1967).
158. A. G. Brook, C. M. Warner, W. W. Limburg, Там же, 45, 1231 (1967).
159. A. G. Brook, J. D. Parcoe, J. Am. Chem. Soc., 93, 6224 (1971).
160. J. J. Eisch, G. R. Husk, J. Org. Chem., 29, 254 (1964).
161. A. G. Brook, P. F. Jones, Chem. Commun., 1969, 1324.
162. R. N. Haszeldine, D. J. Rogers, A. E. Tipping, J. Organomet. Chem., 54, C5 (1973).
163. M. T. Reetz, Angew. Chem., 86, 416 (1974); Angew. Chem. Intern. Ed., 13, 402 (1974).
164. R. A. Benkeser, W. P. Fitzgerald, M. S. Melzer, J. Org. Chem., 26, 2569 (1961).
165. А. Н. Несмеянов, Т. В. Байкова, К. И. Грандберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1867.
166. D. W. Slocum, B. P. Koonsvitsky, C. R. Ernst, J. Organomet. Chem., 38, 125 (1972).
167. D. W. Slocum, B. P. Koonsvitsky, Chem. Commun., 1969, 846.
168. D. A. Shirley, J. R. Johnson, Jr., J. P. Hendrix, J. Organomet. Chem., 11, 209 (1968).
169. F. M. Stoyanovitch, B. P. Fedorov, Angew. Chem., 78, 116 (1966); Angew. Chem. Intern. Ed., 5, 127 (1966).
170. D. A. Shirley, B. J. Reeves, J. Organomet. Chem., 16, 1 (1969).
171. G. A. Holmberg, Acta Chem. Scand., 6, 1137 (1952).
172. G. A. Holmberg, Там же, 8, 728 (1954).
173. G. A. Holmberg, Там же, 9, 555 (1955).

174. M. Schlosser, V. Ladenberger, *Angew. Chem.*, 78, 547 (1966); *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 5, 519 (1966).
175. D. C. Mueller, D. Seyferth, *Organomet. Chem. Syn.*, 1, 127 (1970/1971).
176. J. Ficini, J.-C. Depezay, *Bull. Soc. chim. France*, 1966, 3878.
177. J. Ficini, J.-C. Depezay, *Tetrahedron Let.*, 1969, 4797.
178. H. Normant, B. Castro, *Bull. Soc. chim. France*, 1967, 1533, 1540.
179. Б. М. Михайлов, А. Н. Блохина, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1962, 1373.
180. H. C. Brown, O. J. Cope, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 1801 (1964).
181. H. C. Brown, R. M. Gallivan, Jr., *Там же*, 90, 2906 (1968).
182. D. J. Pasto, R. Snyder, *J. Org. Chem.*, 31, 2777 (1966).
183. D. J. Pasto, C. C. Cumbo, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4343 (1964).
184. В. А. Дорохов, Б. М. Михайлов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1966, 364.
185. D. J. Pasto, J. L. Miesel, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4991 (1962).
186. D. J. Pasto, J. L. Miesel, *Там же*, 85, 2118 (1963).
187. P. Pino, G. P. Lorenzi, *J. Org. Chem.*, 31, 329 (1966).
188. W. K. Musker, G. L. Larson, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 514 (1969).
189. J. Tsurugi, R. Nakao, T. Fukumoto, *J. Org. Chem.*, 35, 833 (1970).
190. N. Rabjohn, M. S. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 6290 (1952).
191. J. T. Gradson, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Board, *J. Org. Chem.*, 20, 275 (1955).
192. J.-P. Galy, *Bull. Soc., chim. France*, 1971, 4582.
193. L. H. Slaugh, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2734 (1961).
194. C. Blomberg, G. Schat, H. H. Grootvelt, A. D. Vreugdenhil, F. Bickelhaupt, *Ann. Chem.*, 763, 148 (1972).
195. Л. И. Захаркин, Л. А. Савина, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1963, 1693.
196. Л. И. Захаркин, Л. А. Савина, *Ж. общ. химии*, 35, 1142 (1965).
197. H. G. Kuivila, N. M. Scarpa, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 6990 (1970).
198. C. Eaborn, J. C. Jeffrey, *J. Chem. Soc.*, 1954, 4266.
199. G. D. Cooper, M. Prober, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3943 (1954).
200. A. Ledwith, L. Phillips, *J. Chem. Soc.*, 1962, 3796.
201. D. S. Matteson, R. W. H. Mah, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2599 (1963).
202. R. W. Bott, C. Eaborn, T. W. Swaddle, *J. Organomet. Chem.*, 5, 233 (1966).
203. Т. А. Бабушкина, Е. В. Брюхова, Ф. К. Величко, В. И. Пахомов, Г. К. Семин, *Ж. структ. химии*, 9, 207 (1968).
204. Е. В. Брюхова, Ф. К. Величко, Г. К. Семин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1969, 960.
205. Р. Г. Костяновский, А. К. Прокофьев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1968, 274.
206. Г. К. Семин, Т. А. Бабушкина, А. К. Прокофьев, Р. Г. Костяновский, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1968, 1401.
207. И. А. Ронова, Н. А. Синицина, Ю. Т. Стручков, Ю. О. Охлобыстин, А. К. Прокофьев, *Ж. структ. химии*, 13, 15 (1972).
208. Н. Г. Бокый, Ю. Т. Стручков, А. К. Прокофьев, *Ж. структ. химии*, 13, 665 (1972).
209. F. E. Paulic, S. I. E. Green, R. E. Dessy, *J. Organomet. Chem.*, 3, 229 (1965).
210. В. И. Брегадзе, Т. А. Бабушкина, О. Ю. Охлобыстин, Г. К. Семин, *Теорет. и эксперим. химия*, 1967, 547.
211. H. Gilman, S.-Y. Gilman, *J. Organomet. Chem.*, 7, 249 (1967).
212. Я. Минк, Ю. А. Пентин, И. П. Белецкая, *Ж. орг. химии*, 4, 195 (1968).
213. F. P. Boer, J. J. Flynn, H. H. Freedman, S. V. McKinley, V. R. Sandel, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5068 (1967).
214. F. P. Boer, G. A. Doorakian, H. H. Freedman, S. V. McKinley, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1225 (1970).
215. F. P. Boer, F. P. van Remoortere, P. P. North, G. N. Reeke, *Inorg. Chem.* 10, 529 (1971).
216. H. Zimmer, J. J. Miller, *Naturwiss.*, 53, 38 (1966).
217. V. Cody, E. R. Corey, *J. Organomet. Chem.*, 19, 359 (1969).
218. A. G. Maddock, R. H. Platt, *J. Chem. Soc.*, (A), 1971, 1191.
219. Е. В. Брюхова, Т. А. Бабушкина, М. В. Кашутина, О. Ю. Охлобыстин, Г. К. Семин, *ДАН СССР*, 183, 827 (1968).
220. Ю. В. Колодяжный, А. Д. Гарновский, О. Ю. Охлобыстин, *ДАН СССР*, 191, 1322 (1970).
221. Ю. В. Колодяжный, Т. Я. Мельникова, О. Ю. Охлобыстин, А. К. Прокофьев, О. А. Осипов, *Ж. общ. химии*, 46, № 9 (1976).
222. Е. В. Брюхова, А. К. Прокофьев, Т. Я. Мельникова, О. Ю. Охлобыстин, Г. К. Семин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1974, 477.
223. Л. А. Федоров, З. А. Струмбевичуте, А. К. Прокофьев, Э. И. Федин, *ДАН СССР*, 209, 134 (1973).
224. И. А. Ронова, О. Ю. Охлобыстин, Ю. Т. Стручков, А. К. Прокофьев, *Ж. структ. химии*, 13, 195 (1972).
225. М. В. Кашутина, О. Ю. Охлобыстин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1968, 448.

226. Н. С. Эрдынеев, А. К. Прокофьев, О. Ю. Охлобыстин, Изв. Северо-Кавказ. научн. центра высшей школы, сер. естеств. наук, 1973, 90.
227. А. Н. Несмеянов, А. К. Прокофьев, Н. С. Эрдынеев, А. Е. Борисов, О. Ю. Охлобыстин, ДАН СССР, 211, 1354 (1973).
228. А. Н. Несмеянов, А. К. Прокофьев, Н. С. Эрдынеев, А. Е. Борисов, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1814.
229. В. И. Пахомов, А. В. Медведев, И. Е. Пахомова, А. К. Прокофьев, Ж. неорг. химии, 19, 612 (1974).
230. M. F. Lappet, B. Prokai, J. Organomet. Chem., 1, 384 (1964).
231. A. Suzuki, N. Miyaura, S. Abiko, M. Itoh, H. C. Brown, J. Sinclair, M. M. Midland, J. Am. Chem. Soc., 95, 3080 (1973).
232. G. Wittig, J. Heyn, Ann. Chem., 726, 57 (1969).
233. G. Wittig, J. Meske-Schuller, Ann. Chem., 711, 65 (1968).
234. G. Wittig, V. Mayer, Chem. Ber., 96, 329 (1963).
235. А. Н. Несмеянов, А. К. Прокофьев, А. Е. Борисов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1922.
236. D. J. Pasto, J. Hickman, J. Am. Chem. Soc., 89, 5608 (1967).
237. D. J. Pasto, J. Hickman, T.-C. Cheng, Там же, 90, 6259 (1968).
238. W. I. Bevan, R. N. Haszeldine, J. Middleton, A. E. Tipping, J. Organomet. Chem., 23, C17 (1970).
239. D. Seyferth, D. C. Mueller, R. L. Lambert, Jr., J. Am. Chem. Soc., 91, 1562 (1969).
240. D. Reisdorf, H. Normant, Organomet. Chem. Syn., 1, 375 (1972).
241. D. H. Ballard, H. Gilman, J. Organomet. Chem., 19, 199 (1969).
242. W. T. Miller, Jr., E. Bergman, A. H. Fainberg, J. Am. Chem. Soc., 79, 4159 (1957).
243. А. Н. Несмеянов, М. Hauptstein, Пат. США 3290333 (1966); С. А., 66, 65633 (1967).
244. M. F. Hawthorn, J. A. Dupont, J. Am. Chem. Soc., 80, 5230 (1958).
245. P. Binger, R. Koster, Tetrahedron Let., 1961, 156.
246. J. M. Burchall, R. N. Haszeldine, J. E. Marsh, Chem. Ind., 1961, 1080.
247. J. R. Phillips, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., 1962, 94.
248. H. C. Brown, K. A. Keblys, J. Am. Chem. Soc., 86, 1791 (1964).
249. D. J. Pasto, R. Snyder, J. Org. Chem., 31, 2773 (1966).
250. R. N. Haszeldine, P. J. Robinson, R. F. Simmons, J. Chem. Soc., 1964, 1890.
251. G. Fishwick, R. N. Haszeldine, C. Parkinson, P. J. Robinson, R. F. Simmons, Chem. Commun., 1965, 382.
252. D. Graham, R. N. Haszeldine, P. J. Robinson, J. Chem. Soc., (B), 1969, 652.
253. G. Fishwick, R. N. Haszeldine, P. J. Robinson, R. F. Simmons, J. Chem. Soc., (B), 1970, 1236.
254. D. Graham, R. N. Haszeldine, P. J. Robinson, J. Chem. Soc., (B), 1971, 611.
255. R. N. Haszeldine, P. J. Robinson, J. A. Walsh, J. Chem. Soc., (B), 1970, 578.
256. T. N. Bell, R. N. Haszeldine, M. J. Newlands, J. B. Plumb, J. Chem. Soc., 1965, 2107.
257. I. M. T. Davidson, C. Eaborn, M. N. Lilly, Там же, 1964, 2624.
258. I. M. T. Davidson, C. J. L. Metcalf, Там же, 1964, 2630.
259. I. M. T. Davidson, M. R. Jones, Там же, 1965, 5481.
260. I. M. T. Davidson, M. R. Jones, C. Pett, Там же, (B), 1967, 937.
261. R. N. Haszeldine, P. J. Robinson, W. J. Williams, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, 1013.
262. R. N. Haszeldine, C. Parkinson, P. J. Robinson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, 1018.
263. W. I. Bevan, R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, 2509.
264. W. I. Bevan, R. N. Haszeldine, J. C. Young, Chem. Ind., 1961, 789.
265. A. D. Beveridge, H. C. Clark, J. T. Kwon, Can. J. Chem., 44, 179 (1966).
266. M. Akhtar, H. C. Clark, Can. J. Chem., 46, 633, 2165 (1968).
267. H. C. Clark, J. H. Tsai, Inorg. Chem., 5, 1407 (1966).
268. H. C. Clark, J. D. Cotton, J. H. Tsai, Там же, 5, 1582 (1966).
269. M. Akhtar, H. C. Clark, Can. J. Chem., 47, 3753 (1969).
270. E. T. McBee, A. Truchan, J. Am. Chem. Soc., 70, 2910 (1948).
271. R. N. Haszeldine, P. J. Robinson, R. F. Simmons, J. Chem. Soc., (B), 1967, 1357.
272. E. L. McCaffery, S. W. Shalaby, J. Organomet. Chem., 3, 101 (1965).
273. E. L. McCaffery, S. W. Shalaby, Там же, 8, 17 (1967).
274. E. L. McCaffery, S. W. Shalaby, Там же, 44, 227 (1972).
275. L. Miginiac, J. Blois, Там же, 29, 349 (1971).
276. F. Goudemar-Bardone, M. Goudemar, Compt. Rend., C, 274, 991 (1972).
277. L. H. Sommer, R. E. van Strien, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 71, 3056 (1949).
278. W. B. Smith, J. Org. Chem., 23, 509 (1958).
279. P. Mazerolles, M. Lesbre, J. Dubac, Compt. Rend., C, 260, 2255 (1965).
280. P. Mazerolles, J. Dubac, M. Lesbre, J. Organomet. Chem., 5, 35 (1966).
281. M. S. Newman, G. Kangars, J. Org. Chem., 30, 3295 (1965).
282. A. Tzschach, W. Fischer, Z. Chem., 7, 196 (1967).
283. A. Tzschach, H. Nindel, Там же, 10, 118 (1970).

284. M. B. Groen, E. H. Jacobs, *Tetrahedron Let.*, 1972, 4029.
285. J. Barry, M. Massol, J. Satge, *J. Organomet. Chem.*, 71, C45 (1974).
286. J. Doe, S. Borkett, P. G. Harrison, Там же, 52, 343 (1973).
287. M. S. Silver, P. R. Shaefer, J. E. Nordlander, C. Rüchardt, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 2646 (1960).
288. J. D. Roberts, R. H. Mazur, Там же, 73, 2509 (1951).
289. D. J. Patel, C. L. Hamilton, J. D. Roberts, Там же, 87, 5144 (1965).
290. M. E. H. Howden, A. Maercker, J. Burdon, J. D. Roberts, Там же, 88, 1732 (1966).
291. A. Maercker, K. Weber, *Ann. Chem.*, 756, 20 (1972).
292. A. Maercker, K. Weber, Там же, 756, 43 (1972).
293. H. G. Richey, Jr., W. C. Kossa, Jr., *Tetrahedron Let.*, 1969, 2313.
294. A. Maercker, R. Geuss, *Angew. Chem.*, 82, 938 (1970); *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 9, 909 (1970).
295. A. Maercker, R. Geuss, *Angew. Chem.*, 83, 288 (1971); *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 10, 270 (1971).
296. A. Maercker, R. Geuss, *Chem. Ber.*, 106, 773 (1973).
297. E. A. Hill, G. E.-M. Shih, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 7764 (1973).
298. A. Maercker, W. Streit, *Angew. Chem.*, 84, 531 (1972); *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 11, 542 (1972).
299. E. A. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 7462 (1972).
300. A. Maercker, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1742 (1966).
301. E. A. Hill, H. G. Richey, Jr., T. C. Rees, *J. Org. Chem.*, 28, 2161 (1963).
302. E. A. Hill, H.-R. Ni, Там же, 36, 4133 (1971).
303. R. C. Lamb, P. W. Ayers, M. K. Toney, J. F. Garst, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 4261 (1966).
304. H. G. Richey, Jr., T. C. Rees, *Tetrahedron Let.*, 1966, 4297.
305. W. C. Kossa, Jr., T. C. Rees, H. G. Richey, Jr., Там же, 1971, 3455.
306. H. Felkin, J. D. Umpleby, E. Hagaman, E. Wenkert, Там же, 1972, 2285.
307. В. Н. Дрозд, Ю. А. Устынюк, М. А. Цельева, Л. Б. Дмитриев, *Ж. общ. химии*, 38, 2114 (1968); 39, 1991 (1969).
308. P. T. Lansbury, F. J. Caridi, *Chem. Commun.*, 1970, 714.
309. T. W. Dolzine, A. K. Hovland, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.*, 65, C1 (1974).
310. K. Ziegler, *Angew. Chem.*, 68, 721 (1956).
311. R. Schimpf, P. Heimbach, *Chem. Ber.*, 103, 2133 (1970).
312. G. Zweifel, G. M. Clark, R. Lynd, *Chem. Commun.*, 1971, 1593.
313. E. Markus, D. L. MacPeck, S. W. Tinsley, *J. Org. Chem.*, 34, 1931 (1969).
314. R. Rienäker, G. F. Göthel, *Angew. Chem.*, 79, 862 (1967); *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 6, 872 (1967).
315. J. St. Denis, T. Dolzine, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 8260 (1972).
316. T. W. Dolzine, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.*, 78, 165 (1974).
317. J. St. Denis, J. P. Oliver, T. W. Dolzine, J. B. Smart, Там же, 71, 315 (1974).
318. G. Hata, A. Miyake, *J. Org. Chem.*, 28, 3237 (1963).
319. J. B. Smart, R. Hogan, P. A. Scherr, M. T. Emerson, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.*, 64, 1 (1974).
320. J. St. Denis, J. P. Oliver, J. P. Smart, Там же, 44, C32 (1972).
321. G. Hata, *Chem. Commun.*, 1968, 7.
322. T. W. Dolzine, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 1737 (1974).
323. H. C. Clark, R. C. Poller, *Can. J. Chem.*, 48, 2670 (1970).
324. R. G. Jones, P. Partington, W. J. Rennie, R. M. G. Roberts, *J. Organomet. Chem.*, 35, 291 (1972).
325. G. M. Clark, K. G. Hancock, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 1308 (1971).
326. R. Dessy, S. A. Kandil, *J. Org. Chem.*, 30, 3857 (1965).
327. S. A. Kandil, R. E. Dessy, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3027 (1966).
328. H. G. Richey, Jr., A. M. Rothman, *Tetrahedron Let.*, 1968, 1457.
329. E. F. Kiefer, W. L. Waters, D. A. Carlson, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 5127 (1968).
330. Л. А. Федоров, В. И. Калинин, Э. И. Федин, Л. И. Захаркин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1970, 849.
331. Y. Sato, Y. Ban, H. Shirai, *Chem. Commun.*, 1974, 182.

Государственный океанографический институт,
Москва