

УДК 547.439

АЛКОГОЛЯТЫ МЕТАЛЛОВ *

Д. Брэдли

Обзор посвящен работам в области алкоголятов металлов, выполненным на протяжении последних 10—15 лет главным образом автором и его школой. Исследования этого периода характеризуются широким применением физико-химических методов — ИК-, электронной и резонансной спектроскопии, рентгено-структурного анализа, магнетохимии, а также квантовохимических расчетов. Главное внимание уделено успехам в области исследования алкоголятов переходных металлов (в том числе лантанидов и актинидов), а также производных щелочных, щелочноземельных элементов, алюминия, галлия и цинка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	638
II. Алкоголяты щелочных металлов	639
III. Алкоголяты бериллия, магния, цинка и щелочноземельных металлов	642
IV. Алкоголяты алюминия и галлия	645
V. Алкоголяты переходных металлов	650
VI. Алкоголяты лантанидов и актинидов	665
VII. Биметаллические алкогольаты	669
VIII. Триакилсиланоляты металлов	670

I. ВВЕДЕНИЕ

После опубликования первого обзора по алкогольатам металлов $M(OR)_n$ ¹ в 1960 г. в этой области химии были достигнуты значительные успехи; обзор² (1967 г.), содержит уже свыше 300 ссылок. К наиболее значительным успехам последних лет относятся исследования алкогольатов переходных металлов³, с применением методов электронной спектроскопии, магнетохимии, рентгенографии и ЯМР-спектроскопии на основе представлений теории поля лигандов. Промышленное значение алкогольатов связано с использованием их в качестве компонентов растворимых катализаторов Циглера — Натта в процессе полимеризации олефинов, а также в качестве исходных веществ для получения чистых оксидов металлов⁴.

В данном обзоре мы ограничимся рассмотрением производных металлов, содержащих только алкоксогруппы $M(OR)_m$ и лишь частично коснемся оксоалкоксoproизводных $MO_n(OR)_{m-2n}$, подробно рассмотренных ранее^{5,6}, а также биметаллических алкогольатов⁷. В обзоре не упоминается обширный класс несимметричных соединений, содержащих помимо алкоксогрупп один или несколько других лигандов — $M(OR)_mX_nL_p$ (где X — анион; а L — нейтральный лиганд).

Методы синтеза алкогольатов металлов в настоящее время разработаны достаточно детально^{1,2,4} и недавно обсуждались в статье авто-

* Advances in Inorg. Chem. and Radiochem., 15, 259 (1972). Сокращенный перевод с английского В. А. Козунова под ред. и с дополнениями Н. Я. Туровой (вплоть до 1976 г. отмечены в тексте пегитом). Ссылки на литературу, начиная с № 162, относятся к дополнительному списку, составленному редактором перевода.

ра⁸. Основные физические и химические свойства алкоголятов металлов сопоставлены в обзорах^{1-4, 162, 163}, а фенолятов — в обзорах¹⁶²⁻¹⁶⁵.

В качестве наиболее характерной особенности алкоголятов следует отметить легкость протекания гидролиза и реакций с другими гидроксилодержащими молекулами. Физические свойства их определяются действием двух противоположных тенденций — стремлением металла увеличить свое координационное число (К. Ч.) путем образования мостиковых связей алкоксогруппами, и противодействующим эффектом — пространственными затруднениями, возникающими в случае разветвленных алкильных групп. Следствием этого является широкий спектр свойств $M(OR)_n$ — от нерастворимых, нелетучих полимеров до легко летучих жидкостей, состоящих из мономерных молекул. Заметный прогресс был достигнут в последние годы в изучении строения олигомерных соединений $[M(OR)_m]_x$ (находящихся в промежуточном положении между отмеченными крайними случаями).

Особенностям кристаллохимии алкоксопроизводных металлов посвящены обзоры^{165, 166}.

II. АЛКОГОЛЯТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ *

В связи с возрождением интереса к химии щелочных металлов следует упомянуть о современном состоянии исследований, посвященных их алкоголятам. Распространенное представление об ионном характере связей в соединениях щелочных металлов в настоящее время критически пересмотрено, в частности, в результате исследования MOR. Так, алкоксоцирконаты щелочных металлов $MZr_2(OR)_6$ ($M=Li, Na, K$) оказались соединениями ковалентного характера⁹. Показано, что $LiOMe$ кристаллизуется в полимерный слоистой структуре. Координационный многогранник атома Li — сплюснутый тетраэдр (расстояние $Li-O$ равно 1,95 Å, углы $O-Li-O$ равны 101,7° и 131,1°), а атом кислорода связан с четырьмя атомами Li в основании и с метильной группой — в вершине тетрагональной пирамиды^{10, 167}. Согласно представлениям теории валентности, алкоксильный кислород в CH_3O^- имеет лишь три пары электронов для координации с четырьмя ионами Li ; в таком случае при образовании ковалентной связи должна происходить делокализация электронной плотности, типичная для электронодефицитных структур. Бейнс¹¹ показал, что растворимость $LiOR$ в неполярных растворителях растет с уменьшением степени ассоциации в следующем ряду: $LiOEt < LiOPr-изо < LiOBu-трет$.

Исследованию растворимости в системах $LiOR-ROH$ ($R=Me, Et$) и образующихся в них сольватов $LiOR \cdot 2ROH$ посвящена работа¹⁶⁸.

В той же последовательности растет летучесть алкоголятов лития. Так, $LiOBu-трет$ сублимируется при 100°/0,1 мм рт. ст., тетрамерен в бензоле и гексамерен в циклогексане, что указывает на его ковалентную природу^{11, 169}. В ПМР-спектре $(LiOBu-трет)_n$ присутствует один сигнал ($\tau=8,473$; раствор в CCl_4), смещенный в отрицательную область относительно $трет-BuOH$ ($\tau=8,778$), что указывает на эквивалентность всех лигандов или на быстрый обмен неэквивалентных групп. В работе Голованова и соавт.¹² также было показано, что $LiOBu-трет$ является гексамерным ($n=6,4 \pm 0,7$) в циклогексане, однако в бензоле наблюдалась более высокая степень ассоциации ($n=9,4 \pm 0,9$). Хартвелл и Браун¹⁴ нашли, что $LiOBu-трет$ гексамерен в бензольном растворе, а в масс-

* См. также¹⁶².

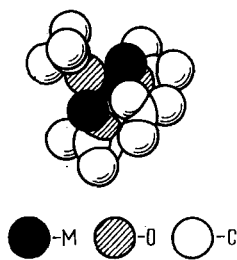


Рис. 1

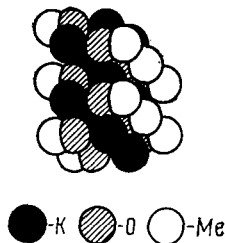


Рис. 2

Рис. 1. Кубаноподобная молекула $[\text{MoBu-трет}]_4$ Рис. 2. Структура KOMe

спектре при 130° присутствуют фрагменты гексамера (например, $\text{Li}_6(\text{OBU-трет})_5 \cdot (\text{OCMe}_2)^+$ и $\text{Li}_6(\text{OBU-трет})_5^+$), что подтверждает предположение Симонова¹³ о присутствии в газовой фазе полимерных молекул, сделанное им при сравнении ИК-спектров твердого *трет*-бутилата лития и газа. Авторы¹⁴ предположили, что в основе структуры $(\text{LiOBU-трет})_6$ лежит искаженный октаэдрический кластер $[\text{Li}_6]$ с тридентатными мостиковыми (OBU-трет) -группами, расположенными на шести гранях. Симметрия такой молекулы D_{3d} , к. ч. атома $\text{Li}=3$. По-видимому, стерический эффект *трет*-бутильных групп мешает образованию слоистой структуры, подобной $(\text{LiOMe})_\infty$ с четырехкоординационным атомом Li .

Рентгенографическое исследование MOBU-трет ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) методом порошка¹⁵ позволило установить существование в их структуре «кубаноподобных» тетрамеров, аналогичных $[\text{TiOR}]_4$. В структуре (рис. 1) тетраэдрический кластер из атомов металла связан тридентатными алкоксогруппами, в которых атомы кислорода занимают позиции вне граней тетраэдра. Металл при этом — трехкоординационный и, по-видимому, не достигает к. ч. 4 вследствие стерических препятствий, обусловленных присутствием *трет*-бутильных групп. Широкий сигнал в ПМР-спектре позволяет предположить свободное вращение *трет*-бутильных групп при температуре $> -20^\circ$. Авторы¹⁵ отмечали, что кристаллы NaOBU-трет обладают более низкой симметрией. У тетрагональных кристаллов MOMe ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), по данным Байса^{16, 17}, структура (рис. 2) из чередующихся слоев, атомов металла, над и под которыми расположены слои из атомов кислорода (с метильными группами перпендикулярно плоскости слоя). Каждый атом M — пятикоординационный по кислороду, а каждый атом O имеет к. ч. 6 (пять атомов M и одна метильная группа). С другой стороны, NaOMe ¹⁷⁰ изоструктурен LiOMe , хотя частичный гидролиз (например, до $\text{Na}_2(\text{OH})(\text{OMe})_2$) ведет к более компактной структуре, аналогичной метилату калия.

При кондуктометрических измерениях растворов алколюатов натрия в соответствующих спиртах¹⁸ было установлено заметное снижение электропроводности в ряду $\text{NaOMe} > \text{NaOEt} > \text{NaOPr-изо} \gg \text{NaOBU-трет}$ (последний уже практически не электролит). Это подтверждает ковалентную природу NaOBU-трет , но для сравнения относительной способности к ионизации было бы целесообразно изучить эти соединения в одном и том же инертном растворителе.

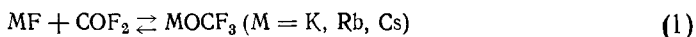
Обширные исследования электропроводности MOR в спиртовых растворах в связи с их молекулярным состоянием выполнили в последние годы Бартел¹⁷¹ и Барбулеску с сотр.¹⁷² В результате термического анализа систем $\text{MOMe}-\text{MeOH}$ ($\text{M}=\text{Na}-\text{Cs}$)

Дракин с сотр.¹⁷³ установили образование сольватов состава от 1:7 до 1:2, устойчивость которых возрастает от Na к Cs.

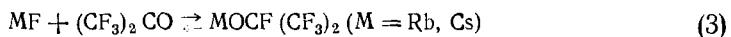
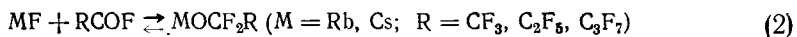
Стандартные энтальпии образования MOEt (по аналогии с гидроокисями) уменьшаются вниз по группе: для Li величина — $\Delta H_{298}^0 = 127,2$; Na — 117,3; K — 118,6; Rb — 96,5 и Cs — 96,6 ккал/моль¹⁷⁴.

Работа Гаттова¹⁷⁵ посвящена синтезу одно- и двузамещенных гликолятов щелочных, щелочноземельных металлов и TI^I (соответственно при взаимодействии M^I с гликолем в жидком NH₃ и при перэтерификации M(OMe)₂ гликолем).

Интересные результаты были получены недавно для производных щелочных металлов и фторированных спиртов. Для получения трифторметилатов тяжелых щелочных металлов был использован новый метод¹⁹:



Реакция обратима, однако в безводном ацетонитриле равновесие сдвинуто в сторону образования нерастворимых трифторметилатов — стабильных твердых веществ. При нагревании в вакууме равновесие сдвигается влево, и при изучении термоллиза был установлен следующий ряд устойчивости: $CsOCF_3 > RbOCF_3 > KOCF_3$ ^{19, 175}. Другие перфторалкоголяты могут быть получены при соответствующем выборе перфторкарбонильного соединения²⁰:



Помимо указанных методов, для получения фторированных алкоголятов применяются реакции металла или гидрида с фторированными спиртами (в среде эфира)²¹. При взаимодействии фторированных кетонов с Na в ТГФ или с водной щелочью были получены щелочные производные перфторпинакола, а при обменных реакциях — соединения многовалентных металлов¹⁷⁶.

Перфторалкоголяты, полученные по уравнениям (2) и (3), менее стабильны, чем трифторметилаты. Они заметно более растворимы в полярных растворителях; изучены их ЯМР-спектры на ¹⁹F. Низкая термическая устойчивость первичных и вторичных перфторалкоголятов связана, вероятно, в первую очередь с легкостью отщепления атомов F в α-положении. Поэтому весьма стабильными оказались производные перфтор-трет-бутанола²¹: LiOC₄F₉-трет и NaOC₄F₉-трет плавятся и перегоняются при атмосферном давлении (т. кип. 218 и 232° соответственно); КОС₄F₉-трет (разлагается при $t > 220^\circ$) возгоняется в вакууме (140°/0,2 мм рт. ст.). Все перечисленные соединения растворимы в эфире, ацетоне и ацетонитриле и могут быть перекристаллизованы из бензола. В сложном масс-спектре NaOC(CF₃)₃, полученном при 65°, присутствуют ионы-осколки тетрамерных молекул. В кубической структуре этого соединения ($a = 18,32 \text{ \AA}$) на элементарную ячейку приходится 32 молекулы. Это позволяет предположить существование тетрамерных единиц кубаноподобного строения (по аналогии с МОВи-трет).

В последующих работах CsOCF₃ был использован для синтеза фторорганических перекисей, содержащих группы —O—O—¹⁷⁷, а NaOC(CF₃)₃ — для получения соответствующих производных многовалентных элементов (Al и Э^{IV}) путем обменного взаимодействия с хлоридами¹⁷⁸. В ИК-спектре аниона CF₃O[−] (в CsOCF₃) обнаружена необычно высокая частота валентных колебаний связи C—O, свидетельствующая о ее значительной двоевязности¹⁷⁹.

Синтезу и физико-химическому исследованию фенолятов Li, Na и K и их аддуктов с фенолом, диаграммам плавкости систем МОРh—PhOH посвящены работы Берни¹⁸⁰. Подробный рентгеноструктурный анализ пикратов K и NH₄ выполнен в работе¹⁸¹.

В заключение этого раздела уместно отметить, что структурный анализ TlOMe ²² подтвердил существование тетрамерных молекул с конфигурацией искаженного куба. В работах^{23, 182} измерены ИК- и КР-спектры $\text{Tl}_4(\text{OR})_4$ ($\text{R}=\text{Et}$, $n\text{-Pr}$) и проведен анализ нормальных координат для центрального фрагмента $\text{Tl}_4(\text{OC})_4$. Значительная интенсивность низкочастотных полос в КР-спектре указывает на существование связей металл — металл, силовая константа которых вычислена равной 0,26 *мдин/А*.

Исследование условий образования TlOEt при взаимодействии металлического таллия с EtOH и кислородом показало, что образующаяся при этом вода количественно переходит в верхний слой двухфазной жидкой системы. В то же время TlOEt , не содержащий продуктов гидролиза, выделяется в виде тяжелого масла. В спектрах ПМР $(\text{TlOEt})_4$ был обнаружен только один вид этоксогрупп, что подтверждает его кубаноподобную структуру. В системе $\text{TlOEt}-\text{EtOH}$ существует область расслаивания с верхней критической точкой¹⁸³.

III. АЛКОГОЛЯТЫ БЕРИЛЛИЯ, МАГНИЯ, ЦИНКА И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ *

Хотя алкоксоалкилы двухвалентных металлов RMOR' , изученные Котсом с сотр., не относятся к предмету настоящего обзора, мы кратко остановимся на самых интересных структурах. Особый интерес представляют тетрамерные соединения — $[\text{MeBeOPr-изо}]_4$ ²⁴, $[\text{EtMgOBu-трет}]_4$ ²⁵, $[\text{MeZnOMe}]_4$ ²⁶, и $[\text{MeCdOEt}]_4$ ²⁷, для которых предполагается кубаноподобное строение (рис. 3), установленное рентгенографически только для $[\text{MeZnOMe}]_4$ ²⁸.

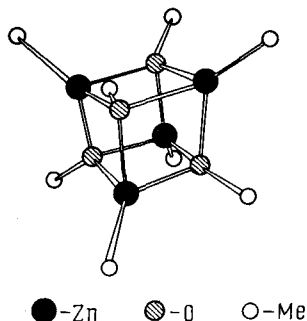


Рис. 3. Кубаноподобная молекула $[\text{MeZnOMe}]_4$

В настоящее время кубаноподобное строение обнаружено и у $(\text{EtZnOBu-трет})_4$; одинаковая электронная плотность во всех вершинах куба заставила авторов¹⁸⁴ предположить чередование в каждой из них то одного, то другого сорта атомов. Тетрамерные ионы $\text{Zn}_4\text{O}_4\text{Me}^+$ (наряду с осколками других типов ассоциатов) обнаружены и в масс-спектрах MeZnOR , $\text{R}=\text{Me}$, Et , *трет*- Bu ¹⁸⁵. Молекулы $4\text{Zn}(\text{OMe})_2 \cdot 3\text{ZnR}_2$ ($\text{R}=\text{Me}$, Et) (продуктов частичного метанолиза ZnR_2) представляют собой «дикубан» — два куба с общей вершиной — октаэдрическим атомом Zn и чередованием тетраэдрических атомов Zn и O в остальных вершинах кубов^{186, 187}.

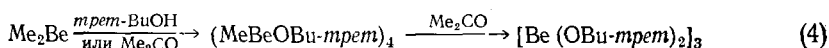
Образование тетрамеров обусловлено тем, что алкоксогруппы оказываются тридентатными лигандами, они располагаются на четырех гранях тетраэдра из атомов металла. Весьма интересна аналогия в структурах этих соединений и алкоголятов щелочных металлов и Tl (I), а также тот факт, что металлы II группы достигают в них лишь к. ч. 4.

Алкоголяты бериллия $\text{Be}(\text{OR})_2$, производные низших алифатических спиртов — нерастворимые, нелетучие соединения, — вероятно, являются полимерами с тетраэдрической координацией бериллия¹⁸⁸. Мехротра^{2, 29} нашел, что обмен алкоксильными группами между алкоголями бериллия и спиртами происходит медленно.

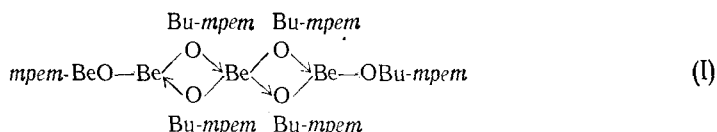
Тем не менее обменная реакция $\text{Be}(\text{OEt})_2$ с избытком метилового спирта успешно используется для синтеза $\text{Be}(\text{OMe})_2$ ³⁰. Получить его при непосредственном взаимодействии металла с MeOH в присутствии MNaI_2 или I_2 не удается вследствие образования весьма устойчивого алкоксогалогенида бериллия^{188, 189}.

* См. также¹⁶².

Ряд особенностей, обнаруженных в ИК-спектрах $\text{Be}(\text{OMe})_2$ и $\text{Be}(\text{OEt})_2$ по сравнению с алкоголятами щелочноземельных металлов, указывает на заметно ковалентный характер связи $\text{Be}-\text{O}$ ³⁰. Стерические препятствия, возникающие в случае больших и разветвленных алкильных групп, значительно снижают степень ассоциации¹. Коутс и Фишвик²⁴ нашли, что $\text{Be}(\text{O}i\text{-Bu-трет})_2$, полученный по уравнению (4)¹⁹⁰,¹⁹¹, является тримером:



трет-Бутилат бериллия (т. пл. 112°) растворим в углеводородах и возгоняется в вакууме (100°/10⁻³ мм рт. ст.). В его ПМР-спектре в бензоле обнаруживается один узкий сигнал ($\tau=8,56$); однако в дейтерированном метилциклогексане присутствуют уже два сигнала ($\tau=8,60$ и $8,75$) с отношением интенсивностей 2 : 1, и спектр не изменяется в интервале 33—100°. Аналогичный спектр ($\tau=8,62$ и $8,78$; 2 : 1) был получен и для раствора в CCl_4 . Эти результаты согласуются со структурой (I):



В отличие от RBeOR' *трет*-бутилат бериллия не образует кубаноподобного тетрамера вследствие стерических затруднений. Заслуживает внимания также тот факт, что $(\text{трет-BuBeO}i\text{-Bu-трет})_2$ является димером²⁴. Оказалось, что $\text{Be}(\text{OC}_2\text{Et}_3)_2$ — производное более объемного триэтилкарбинола — димер еще более летучий (т. возг. 50—60°/10⁻³ мм. рт. ст.). В его молекуле бериллий, несомненно, имеет к. ч. 3 и, по данным ПМР-спектроскопии, существует лишь один вид алкоксильных групп, что связано с быстрым обменом между концевыми и мостиковыми OR ^{24, 192}.

Тетрамеры кубаноподобного строения образуют RBeOR' , в которых хотя бы один из радикалов R или R' равен Me или Et: $\text{R}=\text{Me}$, Et, $\text{R}'=\text{Me}$, *трет*-Bu; $\text{R}=\text{трет-Bu}$, $\text{R}'=\text{Me}$. Но уже в случае *трет*-BuBeO*и*-*трет*, $\text{RBeOC}_9\text{H}_{19}$ и т. д. степень ассоциации не превышает 2^{24, 190}.

Интересно, что $\text{Be}(\text{OC}_2\text{Et}_n\text{Me}_{3-n})_2$ при $n=1$ или 2 оказались тримерами, как и $\text{Be}(\text{O}i\text{-Bu-трет})_2$ ¹⁹³. Таким образом, только замещение третьей Me-группы на Et в алкоксильном радикале является решающим для изменения строения ассоциата и валентного состояния атома бериллия. Соединения $\text{Be}[\text{OC}_6\text{H}_3(\text{Bu-трет})_2\cdot 2,6]_2$ и $\text{Be}[\text{OSi}(\text{Bu-трет})_2]_2$ — мономерны. Для первого из них предполагается линейная координация Be^{192, 193}. При замещении водорода на фтор в *трет*-бутилате бериллия степень ассоциации также снижается до 2. Димер $\text{Be}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_2$ представляет собой кристаллы, возгоняющиеся в вакууме уже при комнатной температуре (т. пл. 85°). В его комплексах с Et_2O (состава 1 : 1) или NH_3 , Py (1 : 2) к. ч. атома Be возрастает до 3 или 4 соответственно¹⁹⁴.

Низшие алифатические алкоголяты магния $\text{Mg}(\text{OR})_2$ также нерастворимы и нелетучи¹⁹⁵. ИК-спектры метилата и этилата³⁰⁻³² указывают на заметное усиление ковалентного характера связей $\text{M}-\text{O}$ по сравнению с алкоголятами щелочноземельных металлов.

Показано¹⁹⁶, что $\text{Mg}(\text{OMe})_2$, в отличие от других гомологов, растворим в собственном спирте. В системе $\text{Mg}(\text{OMe})_2-\text{MeOH}$ существует сольват 1 : 4. При 39° он перитетически превращается в сольват типа 1 : 1, растворимость которого быстро уменьшается с температурой. В дальнейшем было измерено давление диссоциации обоих сольватов¹⁹⁷, проведено их кристаллооптическое и рентгенографическое исследование⁴⁰.

Брейс-Смит и Вейкфилд³³ сообщили, что $Mg(OR\text{-}изо)_2$, свежеполученный при действии $изо\text{-}PrOH$ на $n\text{-}BuMgOR\text{-}изо$, представляет собой пористый каучукоподобный материал, который постепенно превращается в рыхлый порошок.

Аналогичными свойствами обладает и $Mg(OBu\text{-}н)_2$. ИК-спектры его каучукоподобной формы и порошка (после трех лет хранения) оказались идентичными в области валентных колебаний $Mg\text{—}O$, что опровергает предположение Брейс-Смита о возрастании к. ч. атома Mg от 4 до 6 при «старении» $Mg(OR)_2$ ¹⁹⁵.

Коутс и сотр.³⁴ нашли, что $Mg(OBu\text{-}трет)_2$ нерастворим в эфире, но реагирует с $MgBr_2$, образуя димер $[Mg_2(OBu\text{-}трет)_2Br_2(Et_2O)_2]$ (с четырехкоординационными атомами магния и трет-бутоксильными мостиками)¹⁹⁸.

Синтез алкоколятов цинка представляет значительные трудности в связи с тем, что это нерастворимые, нелетучие соединения (включая $Zn(OBu\text{-}трет)_2$). Их удастся получить из диалкилцинка при контролируемом окислении³⁵ или при продолжительной реакции с избытком спирта (впервые осуществленной Бутлеровым, а затем Толкачевым)^{36, 202, 203}. Помимо алкоколята ZnR_2 , $Zn(OBu\text{-}трет)_2$ был получен также при взаимодействии $ZnCl_2$ с трет-бутилатом лития в эфирном растворе³⁷, а $Zn(OMe)_2$ и $Zn(OR\text{-}изо)_2$ — при проведении аналогичной реакции в соответствующем спирте^{203, 38}. Мехротра и Арора³⁸ синтезировали $Zn(OR)_2$ с помощью обменных реакций в присутствии какого-либо растворимого двойного алкоколята Li и Zn в качестве катализатора.

Однако, по данным^{200, 201}, обменные реакции $ZnHal_2$ со щелочными алкоколями в спиртовом растворе (вопреки^{199, 38}) осложняются образованием устойчивых алкокогалогенидов $3Zn(OR)_2 \cdot ZnHal_2$ или алкокоцинкатов, и не приводят к образованию индивидуальных алкоколятов цинка. Удалось синтезировать $Zn(OMe)_2$ при взаимодействии спиртовых растворов $Zn(OAc)_2$ и $NaOMe$ ²⁰⁰.

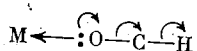
В последние годы интерес к реакции алкоколиза ZnR_2 связан с синтезом $R_nZn(OR)_{2-n}$ — промежуточных ее продуктов. Эти соединения, растворимые в органических растворителях и гораздо более реакционноспособные (по сравнению с $Zn(OR)_2$)^{26, 28, 203–205}, обладают значительной каталитической активностью в реакциях полимеризации эпоксидов^{203, 206, 207}. Как и их бериллиевые аналоги, $RZnOR'$ образуют тетрамерные молекулы, вероятно, типа кубанов (вплоть до $R\text{—}трет\text{-}Bu$). В связи с указанными обстоятельствами особое внимание было уделено исследованию кинетики и механизма алкоколиза MR_2 ($M = Zn$ ^{208–211}, Cd ^{211, 212}, Hg ²¹³).

По-видимому, все $Zn(OR)_2$ — высокомолекулярные соединения, однако к. ч. Zn в них не известно.

Отсутствие изоморфизма у метилатов Zn и Cd (последний, как и другие $M(OR)_2$, кристаллизуется по типу CdI_2) позволяет предполагать тетраэдрическую координацию Zn (установленную для большинства $RZnOR'$), и в структуре метилата²¹⁴.

При рентгенографическом исследовании порошков $M(OMe)_2$ ($M = Ca, Sr, Ba$) была установлена гексагональная слоистая структура (типа CdI_2) с к. ч. атома M , равным 6, причем все метоксогруппы тридентатны^{31, 39}. Этилаты щелочноземельных металлов имеют аналогичную структуру⁴⁰. Исследование ИК-спектров метилатов и этилатов металлов II группы^{30–32} показало, что ионность связи $M\text{—}O$ растет от Be к Ba , причем у соединений щелочноземельных металлов связи преимущественно ионного характера.

При исследовании ИК-спектров $M(OR)_2$ ($M = Be\text{—}Ba$) было обнаружено³⁰ закономерное снижение силовой постоянной связи $C\text{—}H$, обусловленное индукционным эффектом в цепи



Впоследствии этот вывод был подтвержден методом рентгеноэлектронной спектроскопии (по данным об энергиях 1s-уровней кислорода и углерода в ряду $M(OMe)_2$ ²¹⁵).

Исследованию растворимости в системах $M(OR)_2-ROH$ ($M=Ca-Ba$, $R=Me, Et$) и образующихся в них сольватов, т. е. изучению условий синтеза и форм выделения щелочноземельных алкоголятов, посвящены работы^{196, 197}.

IV. АЛКОГОЛЯТЫ АЛЮМИНИЯ И ГАЛЛИЯ *

Алкоголяты алюминия, известные в литературе с 1876 г., находят в настоящее время широкое практическое применение. Тем не менее структуры их до сих пор остаются практически неисследованными. Физико-химические характеристики, полученные в ранних работах, представляются подчас ненадежными вследствие того, что не принималось достаточных предосторожностей для предотвращения гидролиза. Недостаточно изучены процессы «старения» (медленного изменения агрегатного состояния и физических свойств), характерные для отдельных $Al(OR)_3$. Так, для метилата алюминия, считавшегося нелетучим, Брэдли и Фактор⁴¹ нашли, что в индивидуальном состоянии это соединение легко возгоняется при 240° в высоком вакууме. Вилуа и сотр.⁴² при проверке данных о полиморфизме $Al(OEt)_3$ установили существование лишь одной формы (с т. пл. ~140°), слабо растворимой в ксилоле. Находящийся наиболее широкое применение $Al(ORg-изо)_3$ после перегонки существует в виде жидкости, которая может сохраняться переохлажденной длительное время. Образующееся в конечном итоге твердое вещество имеет высокую т. пл. Фигген⁴³ указывает на существование трех форм твердого $Al(ORg-изо)_3$: 1) низкоплавкой (т. пл. 29,5°), полученной при 0° при кристаллизации жидкости, предварительно нагретой до 130—140°; 2) обычной формы (т. пл. 118°), полученной при хранении жидкости при комнатной температуре или при кристаллизации из *изо*- $RgOH$; 3) высокоплавкой модификации (т. пл. ~137°), полученной при хранении жидкости при 60—65°. По-видимому, $Al(OBu-втор)_3$ является единственным широко используемым алкоголятом алюминия, жидким при комнатной температуре.

Мехротра^{44, 45} провел систематическое изучение большой группы алкоголятов алюминия и установил, что соединения с неразветвленными радикалами являются тетрамерами, свежеперегнанный $Al(ORg-изо)_3$ — тример, который медленно превращается в тетрамер, а $Al(OBu-трет)_3$ — димер. Фигген⁴³ нашел, что низкоплавкий $Al(ORg-изо)_3$ — тример, а высокоплавкий — тетрамер. Для тримеров и тетрамеров сначала были предложены циклические структуры с тетраэдрическим Al. Затем Брэдли⁴⁶ для объяснения процесса «старения» предположил, что тетрамер может иметь нециклическое строение (рис. 4) с центральным октаэдрическим атомом Al и тремя периферийными тетраэдрическими атомами Al. Такое строение тетрамера в растворе было подтверждено Шинером и сотр.⁴⁷ с помощью ПМР-спектра, в котором обнаружены три дублета метильных протонов с соотношением интенсивностей 1:1:2, вследствие неэквивалентности метильных групп в мостиковых изопропоксилах. Кляйншмидт⁴⁸ в ПМР-спектре тетрамера на ²⁷Al нашел два сигнала с соотношением интенсивностей 3:1, что также согласуется с предложенной структурой. Действительно, центральный октаэдрический атом

* См. также¹⁶³.

Al с более высокой симметрией электрического поля, чем у тетраэдрических атомов Al, должен давать более острый сигнал.

ПМР-спектр изопропилата алюминия аналогичен спектру $\text{Lp}[\text{Al}(\text{OPr-изо})_4]_3$, что позволяет рассматривать изопропилат алюминия как $\text{Al}[\text{Al}(\text{OPr-изо})_3]_4$ и свидетельствует в пользу модели Брэдли²¹⁶.

Недавняя работа Оливера и Уоррэла⁴⁹ по ПМР-спектрам тетрамерных $\text{Al}_4(\text{OCH}_2\text{R})_{12}$ ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ или $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$) убедительно показала, что асимметрия центрального алюминия вызывает неэквивалентность метиленовых протонов, что приводит к появлению АВ-квартета ($J_{\text{AB}}=11$ гц). В спектрах обоих соединений присутствуют хорошо разрешенные квартеты ($\delta_{\text{AB}}=22,5$ и $21,3$ гц соответственно, при 60 мгц) от CH_2 -групп мостиковых алкоксилов и неразрешенные синглеты от концевых групп. Тем не менее при 220 мгц протоны концевых групп CH_2 также дают АВ-квартеты ($\delta_{\text{AB}}=0,5$ и 6 гц, приведенные к 60 мгц). Большие значения химического сдвига δ_{AB} для мостиковых групп CH_2 объясняют их более тесным сближением с асимметричным центром.

Исследование ЯМР-спектров $\text{Al}(\text{OPr-изо})_3$ на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{27}Al в различных растворителях позволило сделать вывод о значительности асимметрии в строении тетрамера и неэквивалентности метильных групп в *изо*-Prго²¹⁷.

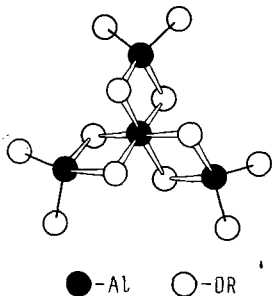
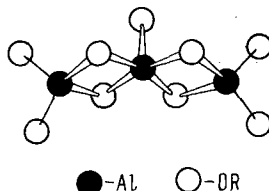
Убедительное доказательство того, что тетрамерные молекулы изопропилата существуют и в газовой фазе, получено Фиггеном и соавт.^{50, 218} на основании масс-спектров $\text{Al}(\text{OPr-изо})_3$ и $\text{Al}(\text{OCDMe}_2)_3$. Самую высокую массу имеет фрагмент $\text{Al}_4(\text{OPr-изо})_{11}(\text{OCHMe})^+$, но более интенсивные пики соответствуют ионам $\text{Al}_4(\text{OPr-изо})_{11}^+$, $\text{Al}_4(\text{OPr-изо})_{10}(\text{OCHMe}_2)^+$, $\text{Al}_4(\text{OPr-изо})_{10}(\text{OCHMeCH}_2)^+$ и $\text{Al}_4\text{O}(\text{OPr-изо})_9^+$. Обнаружены также ионы, содержащие три и два атома Al, появление которых обусловлено существованием в газе тримерных и димерных молекул или диссоциацией тетрамеров. Кроме того, в масс-спектре присутствуют метастабильные пики, соответствующие потере CH_3CHO , $\text{CH}_3\text{CH-CH}_2$ и *изо*-Pr $_2\text{O}$; на основании всех этих данных была предложена вероятная схема термического разложения. Таким образом, в газовой фазе над $\text{Al}_4(\text{OPr-изо})_{12}$ при 118° первоначально присутствуют главным образом тетрамерные молекулы. Вместе с тем, по данным, тензиметрических измерений Мехротры⁴⁵, пар состоит из димеров.

В результате нового тензиметрического исследования $\text{Al}(\text{OPr-изо})_3$, проведенного в 1972 г., Фигген и соавт.²¹⁹ получили средние значения ΔH (испар.) $=11,5 \pm 1,5$ ккал/моль и $\Delta S=29,0$ ккал/моль·град, которые почти в два раза отличаются от данных предыдущих авторов^{45, 51}. Аномальное поведение $\text{Al}(\text{OPr-изо})_3$ — уменьшение летучести и рост ΔH (испар.) с температурой — авторы связывают со сдвигом равновесия ассоциации в жидкой фазе. Таким образом, несоответствие между составом пара (по данным масс-спектрометрии^{50, 218}, — из тетрамеров) и равновесного с ним расплава (из тримеров) пока не устранено. Согласно масс-спектрам и вопреки указанию Мехротры⁴⁵, $\text{Al}(\text{OEt})_3$ в газовой фазе существует также в форме тетрамера²²⁰.

Целесообразно провести дополнительное исследование масс-спектров для выяснения того, зависит ли состав пара от его термической предистории. Это особенно важно для интерпретации термодинамических данных, в частности энтропии испарения^{44, 45, 51}. Вильсон⁵² калориметрически определил энтальпию образования тетрамерного изопропилата алюминия $[\text{Al}_4(\text{OPr-изо})_{12}]\Delta H^\circ$ (крист.) $= -5149,5$ кдж/моль.

Шинер и сотр.⁴⁷ методом ПМР-спектрометрии подтвердили, что переохлажденный расплав $\text{Al}(\text{OPr-изо})_3$ состоит преимущественно из тримеров. Растворы тримера в различных растворителях обнаруживают

простой спектр, указывающий на существование одной формы изопропилата с химическим сдвигом, близким к значению, наблюдаемому для концевых групп тетрамера. При низких температурах сигналы тримера уширяются и в некоторых случаях расщепляются на два (приблизительно с соотношением интенсивностей 1:2), что соответствует циклическому тримеру. При добавлении *изо*-PrOH в спектре довольно долго присутствуют отдельные сигналы тримера и спирта, т. е. взаимодействие тримера с *изо*-PrOH происходит относительно медленно. На этом основании был сделан вывод о том, что быстрый обмен концевых и мостиковых

Рис. 4. Строение $[Al(OR)_3]_4$ Рис. 5. Строение $[Al(OR)_3]_3$

вых групп в циклическом тримере является внутримолекулярным процессом, которому способствует координационная ненасыщенность атома Al с к. ч. 4. Очень медленный обмен концевых и мостиковых групп в тетрамере (см. рис. 4) можно объяснить блокированием его центральным октаэдрическим атомом Al. В то же время в циклическом тетрамере следовало бы ожидать быстрый обмен. Шинер⁴⁷ также отметил, что скорость перехода тримера в тетрамер в растворах значительно меньше, чем в расплаве («период полураспада» тримера в расплаве при 22° составляет 50 часов).

Присутствие растворителя, по-видимому, стабилизирует тримерную форму. Так, в растворе *изо*-PrOH частично происходит обратный переход — тетрамера в тример²²¹.

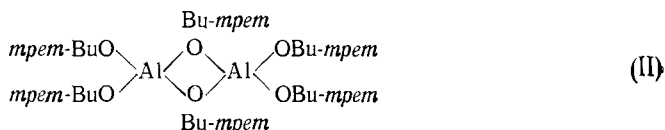
В «состаренных» образцах помимо сигналов от тетрамера обнаружены слабые сигналы, обусловленные присутствием и других видов ассоциатов.

Кляйншмидт⁴⁸ предположил иное строение тримера — с центральным пятикоординационным атомом Al, связанным мостиковыми группами OR-*изо* с двумя четырехкоординационными атомами Al (рис. 5). Фигген⁴³ подтвердил эту структуру данными ПМР-спектра раствора тримера в хлороформе.

Наиболее значительные успехи в изучении процесса «старения» $Al(OR\text{-}изо)_3$ были достигнуты в последние годы в работах Фиггена²²², Шинера и Кляйншмидта с сотр.^{221, 223}. По данным ПМР-спектров, расплав изопропилата при высокой температуре или раствор в толуоле, выдержанный в течение 6 час при 110°, состоит из димеров, строение которых аналогично Al_2NaI_6 . При комнатной температуре в течение нескольких минут димер превращается в «тример» (точное значение степени ассоциации в равновесной смеси = 2,7). Последний очень медленно переходит в тетрамер. Хотя скорость этого процесса случайно описывается уравнением первого порядка, превращение это протекает весьма сложно. Константу этого равновесия удастся рассчитать лишь в предположении, что «тример» представляет собой смесь димера, тримера и тетрамера. При обсуждении механизма этого превращения авторы исключают возможность образования мономерных молекул, а в качестве переходного комплекса рассматривают тетрамер, содержащий 6-ти и 4-членные циклы, а также гексамер (существование которого ранее

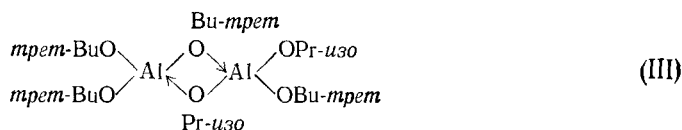
предполагал Брэдли^{47, 221, 223}. Энтальпия реакции $\frac{1}{3}[\text{Al}(\text{OPr-изо})_3]_3 \rightleftharpoons \frac{1}{4}[\text{Al}(\text{OPr-изо})_3]_4$ найдена равной $-4,75$ ккал на моль мономера⁵², а энергия активации (вычисленная по данным об изменении плотности и вязкости при старении) оценивается в 12 ккал на моль мономера. Отрицательная энтропия активации также позволяет предположить ряд переходных состояний, в которых значительную роль играют внутримолекулярные перегруппировки²²².

С наибольшей вероятностью существование димера установлено в случае $[\text{Al}(\text{OBu-трет})_3]_2$ ⁴⁴; строение его (II) подтверждено данными ПМР-спектроскопии^{47, 53}:



Центросимметричное строение димера $[\text{Al}(\text{OBu-трет})_3]_2$ подтверждается и отсутствием для этой молекулы дипольного момента (для $[\text{Al}(\text{OPr-изо})_3]_{3-4}$ $\mu = 1,7-2,5$ D, а для $[\text{Al}(\text{OBu-втор})_3]_2$ и $[\text{Al}(\text{OPh})_3]_2$ — $1,75$ D^{222, 224}).

Смешанный алкоколят $\text{Al}(\text{OPr-изо})(\text{OBu-трет})_2$ также димерен⁵³, и его недавно полученный ПМР-спектр⁵⁴ подтверждает интересную структуру (III) с одним асимметричным атомом Al:

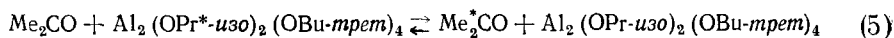


Однако спектр при 60 мгц плохо разрешен и может быть интерпретирован и для смеси симметричных димеров, различающихся составом мостиковой системы. Для получения более определенных выводов было бы интересно получить спектры при 220 мгц в различных растворителях. В масс-спектре этого соединения⁵⁴ обнаружено множество димерных ионов, и предложенная авторами схема фрагментации согласуется со структурой (IV).

Недавно сообщалось о димерных молекулах $\text{Al}_2(\text{OCH}_2\text{CCl}_3)_6$ ⁵⁵ и $\text{Al}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_6$ ⁵⁶, особенно интересных тем, что мостиковые связи в них легко разрываются при действии доноров (L) с образованием комплексов $\text{Al}(\text{OR})_3\text{L}$.

ИК-спектры были получены для ряда алкоколятов алюминия (см. обзоры^{2, 163}), но они не дают существенной информации об их структуре. Фигген⁴³ при сопоставлении ИК- и КР-спектров тетрамерной и тримерной форм $\text{Al}(\text{OPr-изо})_3$ нашел, что они согласуются со структурами, предложенными Брэдли⁴⁶ и Кляйншмидтом⁴⁸ (рис. 4 и 5).

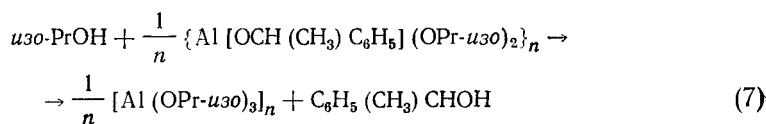
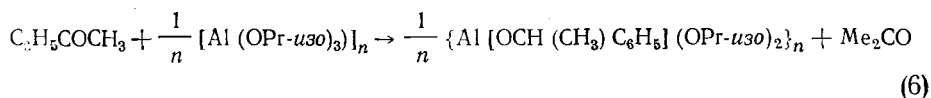
Алкоколяты алюминия широко используются в качестве катализаторов реакций Меервейна—Понндорфа—Верлея, а также Тищенко^{1, 46}, поэтому исследование $\text{Al}(\text{OR})_3$ имеет важное значение для установления механизмов реакций. Бэйнс и Брэдли⁵⁷ изучили кинетику равновесной реакции (5) при разных температурах:



с использованием изопропоксильных групп, меченых по ^{14}C . Интерпретация полученных результатов оказалась весьма сложной; они ставят под сомнение общепринятый механизм реакции Меервейна—Понндорфа—Верлея. Считалось, что мостиками в димерной структуре являются

ся группы ORg-изо , но ПМР-спектр⁵⁴ указывает на существование структуры (III) как с мостиковой, так и с концевой группами ORg-изо . Возможно также, что имеется более чем один вид димеров, и соотношение их может меняться с температурой; следовательно, система может быть не такой простой, как это предполагалось первоначально.

Еще более важное опровержение общепринятого механизма реакции Меервейна — Понндорфа — Верлея было представлено Шинером и Уитткером^{58, 221} на основании исследования ПМР-спектров. Авторы показали, что добавка ацетона не приводит к деполимеризации $\text{Al}_3(\text{ORg-изо})_3$ или $\text{Al}_4(\text{ORg-изо})_{12}$ и нет никаких указаний на образование мономерного активного комплекса $(\text{изо-PrO})_3\text{Al}(\text{Me}_2\text{CO})$. При взаимодействии ацетофенона с $\text{Al}(\text{ORg-изо})_3$ (уравнения (6) и (7)) стадией, определяющей скорость реакции, является алкоголиз (уравнение (7)), так как скорость образования ацетона много больше, чем скорость образования α -фенилэтанола:



Было показано также, что тример $\text{Al}(\text{ORg-изо})_3$ реагирует быстрее, чем тетрамер (см. также^{225, 226}).

В исследовании реакционной способности $\text{Al}(\text{ORg-изо})_3$ в связи с его молекулярным состоянием важную роль играют реакции комплексообразования с основаниями Льюиса. По классификации Шинера²²¹, к первой группе оснований относятся этилендиамин и N_2H_4 , образующие с $[\text{Al}(\text{OR})_3]_n$ аддукты состава $2\text{Al}(\text{ORg-изо})_3 \cdot \text{L}$. Вторая группа — монодентатные амины Ru , Et_2NH , Me_3N ; они избирательно реагируют только с более активной тримерной формой, образуя неустойчивые комплексы, к. ч. атома Al в которых предполагается равным 5²²⁷. Наконец, более слабые доноры — Et_3N , *трет*- Bu_3N , диоксан, ТГФ — не взаимодействуют даже с тримером²²².

Интересно, что введение атомов F в *изо-PrO*-группу резко усиливает акцепторные свойства алкоколята: аддукты $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_3$ с Et_3N , Et_3P и даже с Et_2O не удается десольватировать вплоть до температуры их разложения²²⁸.

Исследование кинетики реакции Тищенко на примере ацетальдегида с катализатором $\text{Al}(\text{ORg-изо})_3$ ⁵⁹ показало, что образование этилацетата является реакцией первого порядка и по катализатору и по ацетальдегиду. Удивительно, что константа скорости реакций тримера $\text{Al}(\text{ORg-изо})_3$ оказалась меньшей, чем для тетрамера, однако изопропилацетат образуется и в этом последнем случае. Сложность кинетического описания может быть связана также с одновременным протеканием реакции Меервейна — Понндорфа — Верлея^{229, 230}.

Алкоколяты галлия (III) были получены недавно^{60, 61, 231, 232} и было показано, что они могут принимать участие в реакциях, типичных для алкоколятов. Метилат галлия — белое, нерастворимое вещество, способное возгоняться в вакууме (275—280°/0,4 мм рт. ст.). Другие $\text{Ga}(\text{OR})_3$ нормального строения ($\text{R}=\text{Et}$, *n*- Pr , *n*- Bu) более летучи и в растворе тетрамерны, подобно соответствующим алюминиевым производным; $\text{Ga}(\text{ORg-изо})_3$, представляющий собой вязкую жидкость (т. кип. 120°/1 мм рт. ст.), неожиданно оказался димером.

В твердом состоянии $\text{Ga}(\text{OPr-изо})_3$ существует в виде тетрамерных молекул, аналогичных по строению $[\text{Al}(\text{OPr-изо})_3]_4$. В бензольном растворе, в отличие от изопропилата алюминия, они медленно диссоциируют с образованием димеров^{227, 233}. В газовой фазе $\text{Ga}(\text{OEt})_3$ — гексамер, $\text{Ga}(\text{OPr-изо})_3$ — тетрамер²²⁰; $\text{Ga}(\text{O}i\text{-Bu-трет})_3$ в бензольном растворе существует в виде димерных молекул⁵⁴.

Строение димеров $\text{Ga}(\text{OR})_3$ ($\text{R} = \text{изо-Pr, трет-Bu}$), как было установлено с помощью ПМР-спектров, аналогично $\text{Al}_2(\text{O}i\text{-Bu-трет})_6$ (структура (II))^{54, 216, 233}.

В препаративной химии галлия значительная роль принадлежит $\text{Ga}(\text{OPh})_3$. Он образуется при непосредственном взаимодействии металла с фенолом и потому доступен гораздо более других $\text{Ga}(\text{OR})_3$ ^{232, 234}.

В 1972 г. при взаимодействии InCl_3 с KOR в спиртовом растворе был получен $\text{In}(\text{OPr-изо})_3$, растворимый в спирте, но нелетучий в отличие от своих Al- и Ga-аналогов²³⁵. Вместе с тем, синтез $\text{In}(\text{OMe})_3$ по аналогичной реакции в среде MeOH осложняется образованием метоксоиндоинатов натрия²³⁶, вероятно, из-за нерастворимости метилата индия и продуктов присоединения к нему исходных веществ.

V. АЛКОГОЛЯТЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Интерес к алкоголятам переходных металлов заметно возрос в течение последних 20 лет, что нашло отражение в более ранних обзорах общего характера^{1, 2, 46}, а также в обзорах, посвященных производным титана^{237, 238} и тантала²³⁹ и т. д. Недавний обзор автора³ посвящен главным образом работам последних 3—5 лет. В настоящей статье автор останавливается лишь на некоторых важнейших вопросах этой области химии алкоголятов, не стремясь охватить все имеющиеся работы.

1. Системы d^0

Системы d^0 удобно рассматривать отдельно, так как в них отсутствует эффект кристаллического поля; эти алкоголяты диамагнитны, и металлы проявляют в них свои высшие степени окисления.

Все эти соединения очень быстро гидролизуются. Известны метилаты следующего состава: $\text{M}(\text{OMe})_4$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$), $\text{VO}(\text{OMe})_3$, $\text{M}(\text{OMe})_5$ ($\text{M} = \text{Nb, Ta}$) и $\text{W}(\text{OMe})_6$. Тетраметилаты представляют собой в основном нерастворимые порошкообразные вещества с низкой летучестью вследствие своей полимерной природы. Димерные пентаметилаты и мономерный гексаметилат растворимы и гораздо более летучи. Растворимая тетрамерная форма $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ была открыта Данном⁶², строение тетрамера, по данным рентгеноструктурного анализа⁶³, показано на рис. 6. В молекуле существует тот же самый каркас $[\text{M}_4\text{O}_{16}]$, что и у тетрамеров $\text{Ti}_4(\text{OEt})_{16}$ ⁶⁴ и $\text{Ti}_4(\text{OMe})_4(\text{OEt})_{12}$ ⁶⁵. Этот факт имеет фундаментальное значение для понимания структурной химии алкоголятов металлов. Тетрамерные молекулы $[\text{Ti}(\text{OR})_4]_4$ центросимметричны и содержат 4 октаэдра с общими ребрами. В каждой тетрамерной единице — 2 алкокогруппы тридентатны, 4 — бидентатны и 10 групп монодентатны. Последние координируются по 2 или по 3 в одном октаэдре в *цис*-положениях друг к другу. Таким образом, существуют два вида атомов титана: связанные с тремя мостиковыми и тремя концевыми OR-группами Ti (1) и Ti (1'), и связанные с двумя концевыми и четырьмя мостиковыми алкоксилами Ti (2) и Ti (2').

Детальный анализ длин связи не удастся осуществить из-за неопределенности в положении двух концевых метоксогрупп, связанной, по мнению авторов, с частичным гидролизом и появлением гидроксогрупп. Наиболее короткие расстояния $\text{Ti}-\text{O}$ найдены с теми концевыми ме-

токсогруппами (в положениях 2, 4, 5), которые находятся в *транс*-положении к тридентатным группам OMe (в положениях 8 и 8'). Для объяснения наблюдаемых расстояний Ti—O, помимо эффекта σ -связывания, важно подчеркнуть, что все валентные электроны на тридентатном атоме кислорода участвуют в связях и не могут вносить вклада в π -связывание. В то же время атомы кислорода концевых групп имеют неподеленные пары, способные к π -донорному взаимодействию с вакантными d -орбиталями титана. Кроме того, гипотеза о π -донорном взаимодействии

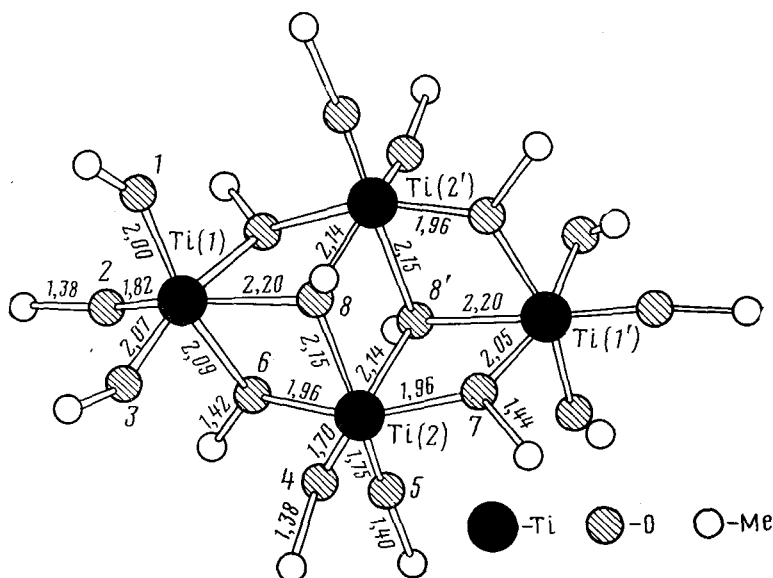


Рис. 6. Строение $[\text{Ti}(\text{OMe})_4]_4$

вии согласуется с большими значениями валентных углов атомов кислорода: $\text{O}(4) - 161^\circ$, $\text{O}(5) - 152^\circ$, $\text{O}(2) - 140^\circ$, а также с малыми длинами связи C—O: $\text{C}(4) = 1,38$, $\text{C}(5) = 1,40$ и $\text{C}(2) - \text{O}(2) = 1,38$ Å.

У каждого атома титана 12 электронов участвуют в образовании σ -связей и ему необходимо еще 6 π -электронов для достижения 18-электронной конфигурации. В случае Ti(1) каждый из трех атомов кислорода концевых групп в положениях 1, 2, 3 должен предоставить по паре π -электронов на взаимодействие с тремя вакантными d -орбиталями титана. К сожалению, лишь расстояние $\text{Ti}(1) - \text{O}(2)$ известно точно (1,82 Å), однако эта связь заметно короче, чем $\text{Ti}(1) - \text{O}(8)$ (2,20 Å), находящаяся в *транс*-положении к ней. В случае Ti(2) четыре π -электрона могут быть предоставлены атомами кислорода концевых групп (в положениях 4 и 5), причем образуются короткие связи Ti—O. В *транс*-положении к ним расположены наиболее длинные связи $\text{Ti}(2) - \text{O}(8') = 2,14$ и $\text{Ti}(2) - \text{O}(8) = 2,15$ Å. Еще два π -электрона могут быть внесены мостиковыми атомами O(6) и O(7); длина связи $\text{Ti}(2) - \text{O}$ с ними равна 1,96 Å, т. е. существенно меньше, чем связи $\text{Ti}(1) - \text{O}(6)$ и $\text{Ti}(1') - \text{O}(7)$. В соответствии с этим у бидентатных лигандов связи C—O ($\text{C}(6) - \text{O}(6) = 1,42$ и $\text{C}(7) - \text{O}(7) = 1,44$ Å) оказываются промежуточными между короткой в концевой (1,38 Å) и длинной в тридентатной группе OMe ($\text{C}(8) - \text{O}(8) = 1,50$ Å); угол Ti—O—C ($117 - 124^\circ$) имеет также промежуточное значение. Таким образом, гипотеза π -связывания объясняет не только *цис*-положения концевых метоксогрупп, но так-

же значения межатомных расстояний и углов для всех лигандов в тетрамерной молекуле. В ПМР-спектре $[\text{Ti}(\text{OMe})_4]_4$ присутствуют четыре широких сигнала с отношением интенсивностей 1 : 2 : 3 : 2, что соответствует описанной тетрамерной структуре⁶⁶.

Прежде чем закончить обсуждение строения $\text{Ti}(\text{OMe})_4$, следует отметить, что Винтер и сотр. показали⁶⁷, что рентгенограмма порошка нерастворимой формы (А) отлична от растворимой (В). Существенные отличия в ИК-спектрах в областях валентных колебаний связей С—О и Ti—О связаны с тем, что нерастворимая форма (А) не содержит тридентатных метоксогрупп, характерных для тетрамеров в (В) и, таким образом, должна быть высокополимерной⁶⁸.

Данные о строении метилата циркония в литературе отсутствуют, однако в 1977 г. были опубликованы результаты структурного анализа первого продукта его гидролиза состава $\text{Zr}_{13}\text{O}_8(\text{OMe})_{36}$. В высокосимметричной (близкой O_h) кластерной молекуле центральный атом Zr координирован 8 тридентатными оксогруппами по вершинам искаженного куба. Каждый из 12 периферийных атомов Zr имеет в своей координационной сфере 2 оксогруппы, 1 концевую и 4 мостиковые OMe^{240} . Описанная молекула наряду с известными структурами алкоксипроизводных Ti(IV) является еще одним примером структур с очень коротким расстоянием М—М, необычным для соединений в высших степенях окисления.

Кристаллическая структура $\text{VO}(\text{OMe})_3$ была недавно изучена в работе⁶⁹. Интересно сравнить ее со структурой $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ и выяснить причины их существенных различий. В структуре $\text{VO}(\text{OMe})_3$ существуют димеры $\text{V}_2\text{O}_2(\text{OMe})_6$ из двух тетрагональных пирамид с общим ребром (рис. 7), образующие линейный полимер вдоль оси *c* за счет слабых мостиковых связей с группами O(10) и O(9), дополняющих окружение V до октаэдрического. Гипотеза, использованная для интерпретации структуры $\text{Ti}_4(\text{OMe})_{16}$, может быть распространена и на $[\text{VO}(\text{OMe})_3]_n$. В димерной молекуле существует два типа концевых групп — ванадилные при O(7), O(8) и метоксильные при O(5), O(6). Существенно, что каждая группа V=O находится в *цис*-положении к концевой метоксогруппе и в *транс*-положении по отношению к группе OMe другого димера, образующей слабую межмолекулярную связь. При наличии шести σ -связей и одной π -связи каждый атом V окружен 14 электронами и нуждается еще в четырех π -электронах для достижения 18-электронной конфигурации. Кислород ванадила может предоставить ванадию одну неподеленную пару электронов, причем образуется некая тройная связь типа $\text{V} \equiv \equiv \text{O}^+$, а другую π -донорную неподеленную пару может вкладывать концевая метоксогруппа. Таким образом, концевые метоксогруппы расположены на более коротком расстоянии от V (1,74 Å), чем мостиковые O(9) и O(10), образующие слабые связи между димерами (длиной 1,84 и 1,86 Å). Последние короче, чем внутридимерные мостики O(3) и O(4) (1,96 и 2,03 Å в *транс*-положении по отношению к O(10) и O(9), и 2,04 и 2,05 Å — по отношению к O(5) и O(6). Наиболее длинными оказываются слабые мостики между димерами O(9') и O(10'), расположенные в *транс*-положении к самым коротким связям V=O.

Выводы о строении димерных метилатов $\text{M}_2(\text{OMe})_{10}$ (M=Nb, Ta) первоначально были сделаны на основании ПМР-спектров растворов при различных температурах^{70, 241}. При -60° наблюдались три сигнала с отношением интенсивностей 2 : 2 : 1, соответствующие двум различным типам концевых групп и одному типу мостиковых.

Можно предполагать, что мостиковые атомы кислорода образуют более длинные связи М—О и являются менее эффективными π -донорами, чем концевые. Тогда концевые атомы кислорода в *транс*-положении к ним должны предоставить две пары электронов валентной *d*-орбитали, а два концевых атома (O(1) и O(2)) — еще одну пару.

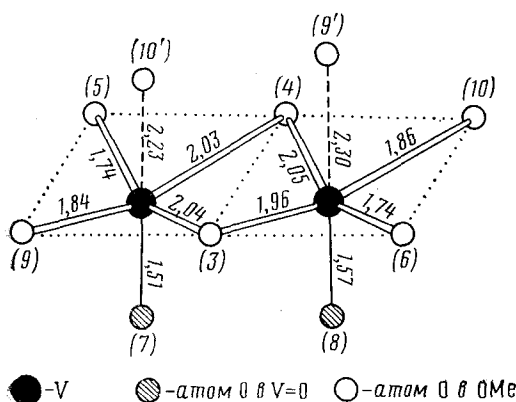


Рис. 7

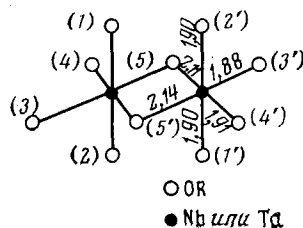
Рис. 7. Димерная единица в структуре $[\text{VO}(\text{OMe})_3]_n$ Рис. 8. Димерная молекула $[\text{M}(\text{OR})_5]_2$ 

Рис. 8

При рентгеноструктурном исследовании $\text{Nb}_2(\text{OMe})_{10}$ (рис. 8) было обнаружено существенное удлинение связей Nb—O-мостиковых (2,11—2,15) по сравнению с концевыми (1,87—1,91 Å). Этот факт, а также большие значения валентных углов у атомов O концевых групп (135—160°), подтверждают предположение о π-кладе и позволяют оценить порядок связей Nb—O (конц.) между 1 и 2, а валентное состояние O (конц.) — между sp^2 и sp . Однако различий в длине аксиальных и экваториальных Nb—O (т. е. *цис*- и *транс*- по отношению к мостикам) установлено не было. В структуре существуют 2 типа димерных молекул, различающихся лишь углом поворота концевых метильных групп относительно связи Nb—O. Ввиду легкости взаимных переходов между 2-мя конформерами в спектре ПМР наблюдается усредненная модель²⁴².

При более высоких температурах сигналы концевых метоксогрупп в спектре ПМР сливаются, так как имеет место внутримолекулярный обмен; энергия его активации для $\text{Ta}_2(\text{OMe})_{10}$ оценена в $8,6 \pm 0,5$ ккал/моль (из температурной зависимости уширения линий). При еще более высоких температурах наблюдается дальнейшее уширение, концевые группы обмениваются с мостиковыми ($E_a = 10,4 \pm 0,4$ ккал/моль), и в конечном итоге в спектре оказывается лишь один острый сигнал. Этот результат был независимо от Брэдли⁷⁰ получен авторами работ^{71, 72}, которые установили также, что в растворе образуется неустойчивый комплекс $\text{Nb}(\text{OMe})_5(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$.

Образование аналогичного комплекса тантала (как ранее предполагал Брэдли⁷³) объясняет существование в пиридине мономеров алкоголятов тантала.

Исследованию комплексообразования в растворе $\text{M}(\text{OR})_5$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) с широким кругом лигандов — аминами, нитрилами, нитросоединениями, простыми эфирами, диалкилсульфидами, окисями триалкиламинов и -фосфинов и т. д. методами ПМР- и ИК-спектроскопии были посвящены дальнейшие исследования Хуберт — Пфальцграф²⁴¹.

В заключение следует упомянуть $\text{W}(\text{OMe})_6$, который (наряду с другими алкоголятами шестивалентного вольфрама) был получен при алкоголизе $\text{W}(\text{NMe}_2)_6$. Он представляет собой более кристаллическое вещество, которое возгоняется в вакууме (50—60°/10⁻⁴ мм рт. ст.). Молекулы его мономерные и, несомненно, октаэдрические⁷³.

Отметим, что $\text{W}(\text{OMe})_6$ был получен также при окислении кислородом WMe_6 в бензольном растворе или при алкоголизе этого соединения²⁴³.

Этилаты металлов привлекают особое внимание; рентгеноструктурный анализ $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, проведенный Айберсом⁶⁴, внес ясность относи-

тельно строения этого соединения, явившегося предметом многолетней дискуссии. В структуре обнаружены тетрамерные молекулы (конфигурация $[\text{Ti}_4\text{O}_{16}]$ показана на рис. 6). Координаты атомов углерода не установлены, но известно, что этильные группы занимают положения, которые придают тетрамерной молекуле цилиндрическую структуру. Расстояния $\text{Ti}-\text{O}$ зависят от дентатности атома кислорода (2,23 для $[\text{EtOTi}_3]$, 2,03 для $[\text{EtOTi}_2]$ и 1,77 Å — для $[\text{EtOTi}]$). Тот же тетрамерный остов $[\text{Ti}_4\text{O}_{16}]$ был установлен в структуре смешанного алкоголята $[\text{Ti}(\text{OMe})(\text{OEt})_3]_4$.⁶⁵ $(\text{Ti}-\text{O}=1,6-2,4 \text{ Å}, \text{наименьшее расстояние } \text{Ti} \dots \text{Ti } 3,3-3,5 \text{ Å})$. Координаты атомов С не установлены, хотя положение групп OEt представляется весьма важным. Интересны физические свойства $\text{Ti}(\text{OEt})_4$: он очень хорошо растворим в органических растворителях, при вакуумной перегонке выделяется в виде переохлажденной жидкости. Через несколько месяцев при комнатной температуре он постепенно затвердевает.

Хотя в кристалле существуют тетрамерные молекулы, в растворе он преимущественно, если не исключительно, тримерен. Брэдли и Холлоуэй^{74, 75} обнаружили, что найденное в более ранних работах уменьшение степени полимеризации с понижением концентрации ошибочно из-за высокой чувствительности молекулярного веса к следам воды и сложности хранения абсолютного бензола. Используя исключительные предосторожности для предотвращения гидролиза, авторы нашли при криоскопических измерениях, что соединение является тримерным в широком интервале концентраций. Эти результаты были потом подтверждены совершенно независимо при изучении релеевского рассеяния⁷⁶.

Вопрос о строении тримера остается открытым (возможные структуры *a-g* изображены на рис. 9). Линейная молекула из октаэдров с общими гранями была первоначально предложена Кохланом и сотр.⁷⁷ Брэдли^{1, 46} также рассматривал ее как более предпочтительную. Альтернативные структуры *b* и *v* предложены Мартином и Винтером⁷⁸. В циклической молекуле (рис. 9б) — треугольное расположение атомов Ti и тригональные призмы $[\text{TiO}_6]$ с общими ребрами. Цикл на рис. 9в состоит из тригональных бипирамид с общими вершинами (с пятикоординатным атомом Ti). Так как при к. ч. 6 титан обычно обладает октаэдрической координацией, структура на рис. 9б кажется маловероятной и, хотя к. ч. 5 вполне возможно, трудно объяснить преимущество тримерной структуры (9в) по сравнению с димером с общими ребрами. В молекуле на рис. 9г — линейное расположение атомов металла, причем центральный атом Ti образует октаэдр, а два крайних — тригональные бипирамиды (к. ч. 5), имеющие общие ребра с октаэдром. Этой структуре отдают предпочтение Руссо и Нельсон⁷⁶, вычислившие величины анизотропии молекулярной поляризуемости для трех видов молекул (*a* — $9,0 \cdot 10^{-48}$, *v* — $14,0 \cdot 10^{-48}$, *г* — $111,6 \cdot 10^{-48} \text{ см}^6$). Среднее значение, наблюдавшееся для шести концентраций в циклогексане ($0,30-0,60 \text{ М}$) и трех — в CCl_4 ($0,10-0,60 \text{ М}$) было равно $111,5 \pm 2 \cdot 10^{-48} \text{ см}^6$. Таким образом, структуры *a* и *v*, несомненно, противоречат результатам эксперимента. Центросимметричная структура подтверждается также тем фактом, что положение полос в ИК- и КР-спектрах не совпадает в области ниже 800 см^{-1} ⁷⁶.

Брэдли и Вестлайк⁷⁹ ранее пытались сделать выводы о строении алкоголятов металлов, определив число концевых и мостиковых групп из отношения интенсивностей полос валентных колебаний $\text{C}-\text{O}$. Для $\text{Ti}_3(\text{OEt})_{12}$ они нашли отношение 2:1, которое согласуется только с тримером на рис. 9г.

Предпринимались также попытки изучить строение $Ti_3(OEt)_{12}$ с помощью ПМР-спектров^{73, 75, 80}. При температурах около комнатной и выше в спектре присутствовали лишь один квартет (CH_2) и один триплет (CH_3) из-за быстрого внутримолекулярного обмена концевых и мостиковых алкоксигрупп в жидкости. При более низких температурах наблюдалось уширение и расщепление сигналов, которое интерпретировали различным образом. Вайнгартен и Ван Везер⁶⁶ считали, что неодинаковое расщепление квартета при -48° в толуоле исключает

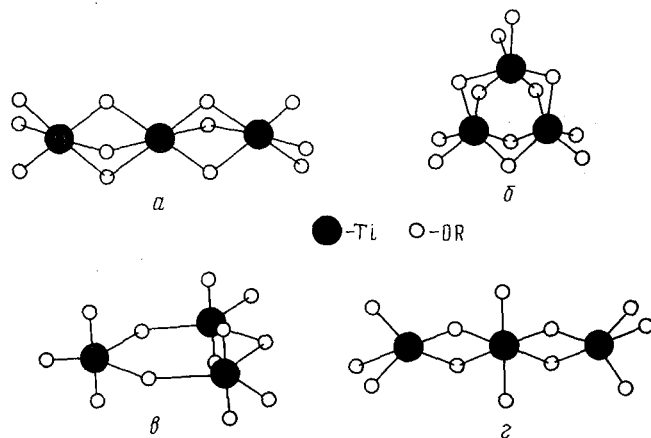


Рис. 9. Предполагаемое строение $[Ti(OR)_4]_3$

строение а и б и отдавали предпочтение молекуле в (с соотношением концевых и мостиковых групп 3:1), хотя и не исключали строение г. При более детальном исследовании ПМР-спектра $[Ti(OEt)_4]_3$ в толуоле и CS_2 Брэдли и Холлоуэй⁸⁰ наблюдали, что при понижении температуры интенсивность вновь появляющихся сигналов возрастала за счет первоначальных. Это подтверждает образование новых связей, а не разрешение сигналов от концевых и мостиковых групп для одного вида молекул. Ниже -60° сигналы уширялись из-за возрастания вязкости, и сделать определенные выводы было невозможно. В связи с тем, что $Ti(OEt)_4$ в этих условиях легко кристаллизуется из CS_2 (при комнатной температуре переход тримера из жидкой фазы в тетрамер твердой весьма замедлен), авторы предположили, что низкотемпературные ПМР-спектры раствора относятся к тетрамеру. Вместе с тем ПМР-спектры других тримерных ортотитанатов — $Ti(ORg-n)_4$ и $Ti(OBu-n)_4$ в CS_2 не обнаруживают расщепления вплоть до -90° , хотя наблюдается уширение сигналов, указывающее на очень быстрый обмен концевых и мостиковых групп в тримере⁸⁰. Поведение этих алкоголятов Ti хорошо согласуется со строением, изображенным на рис. 9г. Поскольку энтальпия образования этоксильного мостика была оценена различными методами в -11 ккал/моль⁶⁶, кажется маловероятным, что обмен концевыми и мостиковыми группами в тримере включает простой механизм диссоциации мостиков.

Особенности молекулярного состояния $Ti(OEt)_4$ — существование различных структурных единиц в твердой и жидкой фазах — обуславливают сложный характер установления гетерогенных равновесий в системе $Ti(OEt)_4$ (тв.) — $EtOH$ (ж.). Несольватированный этилат кристаллизуется из спиртовых растворов в интервале от т. пл. до -13° , а при более низких температурах донной фазой является сольват вероятного состава 1:1²⁴⁴.

Учитывая новые данные о строении молекулы тримера (рис. 9г), необходимо пересмотреть выводы Брэдли и сотр.⁶ о строении растворимых продуктов гидролиза $Ti_3(OEt)_{12}$. На основании эбулиоскопических измерений постулировалось образование полимеров общей формулы $Ti_{3(x+1)}O_{4x}(OEt)_{4(x+3)}$ ($x=0, 1, 2, 3, \dots, \infty$) в процессе конденсации октаэдрических тримеров. Кроме того, был выделен кристаллический продукт $Ti_6O_4(OEt)_{16}$ (т. е. $x=1$). Рентгеноструктурный анализ этого соединения показал⁸¹, что в молекуле существуют гептамерные

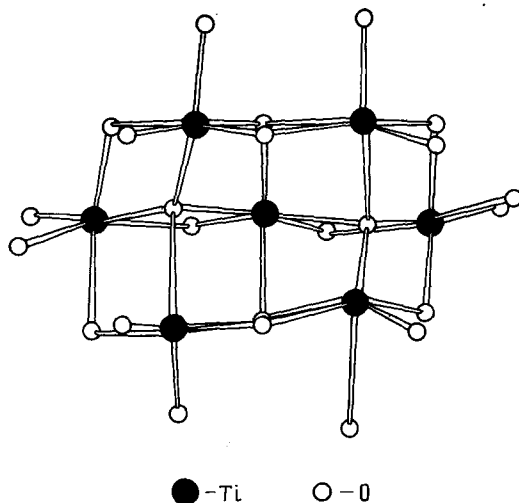


Рис. 10. Остов $[Ti_7O_{24}]$ в молекуле продукта гидролиза $Ti(OEt)_4$

единицы $[Ti_7O_{24}]$ (рис. 10), включающие остов $[Ti_4O_{16}]$ кристаллического $Ti(OEt)_4$ (см. рис. 6). К сожалению, положения атомов С не были установлены, так как детали структуры неизвестны, а в предложенной авторами⁸¹ формуле — $Ti_7O_5(OEt)_{19}$ не скомпенсированы заряды, и действительный состав отвечает, по-видимому, формулам $Ti_7O_4(OEt)_{20}$ или $Ti_7O_4(OH)(OEt)_{19}$. Чтобы найти связь между строением молекул, существующих в растворе и в кристаллах, можно допустить, что частицы в растворе содержат несколько пятикоординационных атомов Ti (например, молекулы $Ti_6O_4(OEt)_{16}$ с двумя пятикоординационными и четырьмя октаэдрическими атомами Ti). В результате их перегруппировки образуется система конденсированных октаэдров.

В дальнейшем с помощью ИК-спектров было установлено присутствие в молекуле кристаллического продукта гидролиза $Ti(OEt)_4$ гидроксильных групп; его предложено рассматривать как соединение переменного состава $Ti_7O_4(OEt)_{20-n}(OH)_n$, где $n=1-2$. При растворении его в спирте происходит деструкция с разрывом «оксоловых» мостиков, приводящая к образованию частиц состава $[Ti(OEt)_n(OH)_{4-n}]_m$ с различной степенью ассоциации и постоянным внутри- и межмолекулярным обменом OEt и OH-группами. Предложена схема образования гептамерного остова (изоструктурного гетерополианиона с октаэдрическим центральным атомом, например, $[Cr^{III}(Mo_6O_{24})]^{9-}$) из молекул тримера и тетрамера $Ti(OEt)_4$ ²⁴⁵.

Пентаэтилаты ниобия и тантала, как показало исследование ПМР-спектров при разных температурах, имеют димерное строение (рис. 8) из двух октаэдров с общими ребрами⁷⁰. К тому же выводу приводят и результаты реакций перэтерификации $Nb(OEt)_5$ трет-бутиловым спиртом: при этом замещаются лишь 4 OEt-группы. В то же время *n*-BuOH (при отсутствии пространственных затруднений) замещает и бидентатные OEt-группы²⁴⁶.

При изучении их гидролиза Брэдли⁶ предполагал образование полимеров общей формулы $M_{2(x+1)}O_{3x}(OR)_{2(2x+5)}$ при конденсации димерных единиц. Рентгеноструктурный анализ единственного кристаллического продукта гидролиза показал⁸², что его состав описывается формулой $Nb_8O_{10}(OEt)_{20}$, а в центре молекулы из конденсированных октаэдров находится пустота (клетка) (рис. 11). Структуру можно представить состоящей из двух элементов $[Nb_3O_{13}]$ (три октаэдра с общими ребрами), связанных двумя октаэдрами с общими вершинами. Заслуживает внимания отсутствие «ниобильных групп» $Nb=O$ (ср. с $VO(OMe)_3$) и, следовательно, все оксогруппы оказываются мостиковыми — 2 тридентатных и 8 бидентатных (пары концевых групп OEt находятся в *цис*-положении).

Существенно, что во всех известных полимерных структурах метилатов и этилатов с к. ч. 6 встречаются октаэдры с общими ребрами, а не гранями (рис. 9а). Как отмечали Руссо и Нельсон⁷⁶, в молекуле с общими гранями расстояния между атомами титана оказались бы слишком малыми (2,3 Å) по сравнению с ~3 Å в октаэдрах с общими ребрами. В заключение отметим ПМР-спектроскопические и калориметрические исследования обменных реакций $Ti(OEt)_4$ с другими $Ti(OR)_4$ (где $R=iso-Pr$, *трет*- Bu), $Ti(NMe_2)_4$ и $TiCl_4$ ⁶⁶, а также термохимическую работу⁸³, в которой были оценены стандартная теплота образования жидкого $Ti(OEt)_4$ $\Delta H^0 = -349 \pm 1,4$ ккал/моль и средняя энергия диссоциации связи $Ti-O$ $D = 101 \pm 2,1$ ккал/моль. Эта величина для других $Ti(OR)_4$ составляет 101—109 ккал/моль⁸⁴.

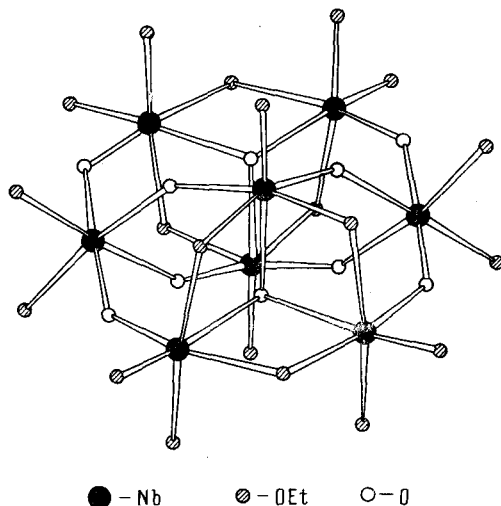
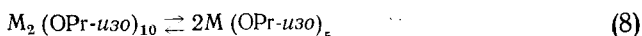


Рис. 11. Строение молекулы $[Nb_8O_{10}(OEt)_{20}]$

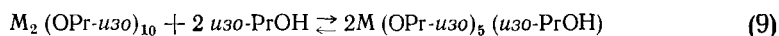
Значения ΔH образования $Ti(OR)_4$, найденные впоследствии Шауловым с сотр.²⁴⁷ методом калориметрии сжигания, хорошо совпали с данными Брэдли ($\Delta H^0 = -352,7$ ккал/моль для твердого $Ti(OEt)_4$; $-372,3$ и $-392,7$ ккал/моль — для жидких $Ti(OPr-iso)_4$ и $Ti(OBu)_4$). Аналогичные данные для метилатов, этилатов и *n*-пропилатов Nb и Ta, а также средние энергии диссоциации связей $Nb-O$ (100 ккал/моль) и $Ta-O$ (105 ккал/моль) приводятся в работе Рабиновича с сотр.²⁴⁸

Данные о строении изопропилатов переходных металлов^{75, 80} были получены только на основании криоскопического определения молекулярного веса и исследования ПМР-спектров. Изопропилат титана мономерен в растворе и более летуч, чем алкоголят нормального строения, в связи со стерическими препятствиями в разветвленных алкильных группах. Однако спектры ПМР показали, что при более низких температурах полимеризация имеет место. Изопропилат циркония ($n = 3,57 \pm 0,08$) обнаруживает небольшое отличие в степени ассоциации от изопропилата гафния ($n = 3,33 \pm 0,09$). Хотя не было обнаружено изменения молекулярного веса с концентрацией, предполагается, что в растворе существуют тримеры и тетрамеры. Наличие лишь одного типа сигналов от изопропоксильных групп в спектре ПМР свежеперегнанных

соединений указывает на быстрый обмен между концевыми и мостиковыми группами в тримерных молекулах, однако в случае «состаренных» образцов проявляются три дополнительные группы дублетов малой интенсивности, которые, как полагают, относятся к тетрамерным молекулам. Дополнительные сигналы при более высоких температурах объединяются в основной дублет. В ПМР-спектрах растворов $\text{Nb}(\text{OPr-изо})_5$ и $\text{Ta}(\text{OPr-изо})_5$ были обнаружены⁷⁰ четкие сигналы, относящиеся к мономеру (один тип OR-групп) и димеру $\text{M}_2(\text{OR})_{10}$ (два типа OR-групп в отношении 4 : 1). Изменение интенсивностей сигналов мономера и димера с температурой и концентрацией соответствовало закону действующих масс:



При данной температуре и концентрации в случае ниобия содержание димера было более низким, чем в случае тантала. Из температурной зависимости константы равновесия (8) была оценена энтальпия димеризации ($\Delta H = 16,3$ ккал/моль для $\text{Nb}_2(\text{OPr-изо})_{10}$ и 17,0 для $\text{Ta}_2(\text{OPr-изо})_{10}$). Добавление изопропанола приводит к исчезновению сигнала мономера (который сливается с сигналами спирта) и уменьшению интенсивности сигналов димера в результате сольволиза:



Очевидно, димер обменивается OR-группами со спиртом медленно, тогда как сольватированный мономер подвергается быстрому внутримолекулярному обмену лигандами и межмолекулярному обмену со спиртом.

Интересно отметить результаты рентгеновского анализа $[\text{Mo}_2\text{Cl}_2\text{O}_3(\text{OPr-н})_3]_2$, в структуре которого были обнаружены тетрамерные кластерные молекулы (аналогичные $[\text{Ti}(\text{OR})_4]_4$) с тридентатными оксогруппами. Существование связей металл — металл (2,669 Å) между двумя парами атомов Мо повышает к. ч. атома Мо до 7²⁴⁹.

Стерические препятствия играют значительную роль в случае *трет*-бутилатов титана, циркония, гафния, ниобия и тантала. Все они мономерны и летучи. Исследование ПМР-спектров⁷⁵ показало, что $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu-трет})_4$ остается мономерным в растворе вплоть до -50° , тогда как в случае $\text{M}(\text{O}i\text{Bu-трет})_4$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) обнаруживается некоторое уширение сигнала и небольшой сдвиг в отрицательную область, что указывает на некоторую ассоциацию при -50° . При добавлении *трет*-бутанола к $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu-трет})_4$ происходит очень медленный обмен. В случае же *трет*-бутилатов Zr и Hf наблюдается объединение сигналов алкоголята и спирта, что указывает на быстрый обмен групп OR. Соединения $\text{M}(\text{O}i\text{Bu-трет})_5$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) остаются мономерными в растворе вплоть до -100° , и внутримолекулярный обмен лигандами происходит слишком быстро, чтобы возможно было идентифицировать строение (различить тригональную бипирамиду или квадратную пирамиду). Добавление *трет*-бутанола дает объединенный сигнал, указывающий на быстрый обмен.

Следует отметить, что в ассоциатах алкоголятов металлов IV и V групп с конфигурацией d^0 , состоящих из октаэдров с общими ребрами, внутримолекулярный обмен алкоксогрупп происходит относительно медленно по сравнению с межмолекулярным обменом с соответствующим спиртом. Для соединений, в которых все или несколько атомов металла имеют более низкие координационные числа, процессы обмена происходят, по-видимому, гораздо быстрее.

В последние годы были синтезированы *трет*-бутиловые эфиры хромовой²⁵⁰ и рениевой²⁵¹ кислот при алкоголизе соответствующих окислов. $\text{CrO}_2(\text{O}i\text{-}t\text{Bu})_2$ — светлокрасная жидкость с т. пл. $< 0^\circ$, устойчивая к гидролизу; $\text{ReO}_3(\text{O}i\text{-}t\text{Bu})$ — бесцветные кристаллы, разлагающиеся при -4° .

Большой интерес представляют результаты рентгенографического анализа фенолятов титана — $\text{Ti}(\text{OPh})_4 \cdot \text{PhOH}$ ²⁵² и $\text{Ti}(\text{OPh})_2\text{Cl}_2$ ²⁵³. В их структурах установлено существование димерных молекул с двумя феноксильными мостиками и плоским четырехчленным циклом $[\text{Ti}_2\text{O}_2]$ (к. ч. Ti в этих молекулах равны соответственно 6 и 5). Димеры из двух тригональных бипирамид с общим ребром существуют в структурах $\text{Ti}(\text{OEt})_2(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ ²⁵⁴, а из двух октаэдров с общим ребром — у алкоксогоалогенидов состава $[\text{ML}_5]_2$: $\text{SnHal}_3(\text{OR}) \cdot \text{ROH}$ ($\text{R} = \text{Me}$ ²⁵⁵, Et ²⁵⁶) и $\text{SbCl}_4(\text{OR})$ ($\text{R} = \text{Me}$, Et)²⁵⁷.

Мономерные октаэдрические молекулы, столь редкие в структурах алкоголятов, обнаружены у хелатных производных бидентатного лиганда — этиленгликоля: $\text{W}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ и $\text{MoO}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ ²⁵⁸.

2. Системы d^n

При изучении спектров отражения и магнитных свойств полимерных метилатов двухвалентных Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu с октаэдрической координацией Мартин и сотр.⁸⁵ наблюдали расщепление уровней в кристаллическом поле метоксогрупп (подобно H_2O) в этих высокоспиновых системах. В ИК-спектрах $\text{M}(\text{OMe})_2$ установлена корреляция между положением двух полос колебаний связи $\text{M}-\text{O}$ ($600-200 \text{ см}^{-1}$) и заселенностью d -орбит в высокоспиновых комплексах, которая может быть отнесена за счет эффекта поля лигандов⁸⁶. Обзор алкоголятов d -металлов с конфигурацией d^n удобно построить в порядке увеличения числа d -электронов (n).

Конфигурация d^1 . $\text{Ti}(\text{OMe})_3$ представляет собой желто-зеленое твердое вещество, нерастворимое в органических растворителях, крайне неустойчивое на воздухе⁸⁵. Можно было ожидать, что Ti (III) имеет октаэдрическую координацию, но $d-d$ -переход при $10\,000 \text{ см}^{-1}$ в спектре отражения и диамагнетизм образцов указывают на сильное взаимодействие металл — металл. По данным⁸⁷, $\text{Ti}(\text{OEt})_3$ — диамагнитные голубовато-зеленые кристаллы, в структуре которых существуют тетрамерные молекулы.

Помимо метилата и этилата в настоящее время известен фиолетовый $\text{Ti}(\text{OPr-}i\text{зо})_3$, полученный при восстановлении $\text{Ti}(\text{OPr-}i\text{зо})_4$ гидразином²⁵⁹.

Коричневые кристаллы $\text{V}(\text{OMe})_4$ парамагнитны ($\mu_{\text{эфф}}$ слабо меняется с температурой: от $1,79 \mu_B$ при 289° до $1,70 \mu_B$ при 123° K). В бензольном растворе это соединение тримерно^{88, 260}. Эти данные согласуются с искаженной октаэдрической конфигурацией, в которой терм ${}^2T_{2g}$ расщепляется на величину 1000 см^{-1} , что приводит к орбитальному синглетному основному состоянию. Это было подтверждено при изучении спектров ЭПР твердых образцов при комнатной температуре: в них был обнаружен широкий сигнал ($g = 1,955 \pm 0,005$) без сверхтонкой структуры⁸⁹. Тем не менее следует иметь в виду, что в действительности строение тримера может быть аналогично $\text{Ti}_3(\text{OEt})_{12}$ (рис. 9г) с к. ч. металла 5 и 6.

$\text{V}(\text{OEt})_4$ — коричневое вещество, димерное в растворе, его магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри, $\mu_{\text{эфф}} = 1,69 \mu_B$ ($123-289^\circ \text{ K}$)^{88, 260}. В его электронных спектрах обнаружены два $d-d$ -перехода при 6000 и $14\,200 \text{ см}^{-1}$, которые могут указывать на пятикоординационный атом V (тригональная бипирамида). Уширение полос свидетельствует о расщеплении ${}^2E''$ - и ${}^2E'$ -состояний с понижением симметрии от D_{3h} до C_{2v} , что соответствует димеру $\text{V}_2(\text{OEt})_8$ с двумя мостиковыми группами. В спектрах ЭПР твердого вещества при 20° C при-

существует один сигнал ($g=1,954$), а в растворе имеет место частичное разрешение сверхтонкой структуры ^{51}V .

трет-Бутилат ванадия (IV) $\text{V}(\text{O}i\text{-трет})_4$ — ярко-голубая летучая жидкость, состоящая из мономерных молекул. В его электронном спектре ^{89, 260} присутствует широкая несимметричная полоса, при разложении которой на гауссовы составляющие разрешаются два $d-d$ -перехода при 10 930 и 13 900 см^{-1} . В более ранней работе ⁹⁰ в ЭПР-спектре растворов $\text{V}(\text{O}i\text{-трет})_4$ при 30° С был обнаружен сигнал со спектроскопическим фактором расщепления ($\langle g \rangle = 1,964$; $\langle a \rangle = 0,0064 \text{ см}^{-1}$) со сверхтонким расщеплением сигнала ^{51}V , а для замороженных растворов (при -196°C) — разрешенный анизотропный спектр: $g_{\parallel} = 1,940$; $g_{\perp} = 1,984$; $A_{\parallel} = 0,0125$; $A_{\perp} = 0,0036 \text{ см}^{-1}$. Малая величина эффективной константы спин-орбитального взаимодействия, полученная в рамках метода МО ($\lambda = 156 \text{ см}^{-1}$), и коэффициенты волновых функций указывают на некоторую степень ковалентности благодаря участию d -орбиталей. Эти данные были подтверждены в работе автора ⁸⁹ ($\langle g \rangle = 1,962$) и находятся в соответствии с результатами измерения магнитной восприимчивости ($\mu_{\text{эфф}} = 1,69 \pm 0,03 \mu_{\text{Б}}$ независимо от температуры) ⁸⁸. Все эти результаты указывают на конфигурацию искаженного тетраэдра (точечная группа D_{2d}) с основным состоянием 2B_1 ($d_{x^2-y^2}$ -орбиталь на рис. 12). Тогда $d-d$ -переходы соответствуют $^2B_1 \rightarrow ^2B_2$ (10930 см^{-1}) и $^2B_1 \rightarrow ^2E$ (13 900 см^{-1}).

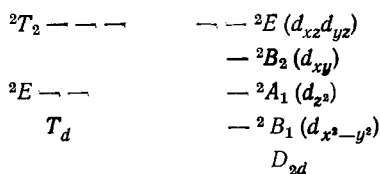


Рис. 12. Расщепление уровней энергии d -орбиталей

Искажение d^1 -тетраэдрической системы (основное состояние 2E) может быть отнесено за счет эффекта Яна — Теллера. Однако, учитывая существование аналогичного искажения в d^2 -системах, Брэдли и Чизхолм ⁹¹ предпочли объяснение, основанное на последствиях ковалентного связывания. Согласно термодинамическим измерениям ⁹², энергия связи V—O в молекуле $\text{V}(\text{O}i\text{-трет})_4$ равна 87,5 ккал/моль.

Некоторые алкоксипроизводные Nb (IV) и W (V) были выделены Брубакером и сотр. ⁹³. При электролитическом восстановлении этанольных растворов NbCl_5 , насыщенных HCl , и добавлении аминов был получен ряд хлорониобатов (IV) — $(\text{R}_3\text{NH})_2[\text{Nb}(\text{OR})\text{Cl}_5]$, окрашенных в цвета от розового до фиолетового. В результате алкоголиза NbCl_4 в присутствии пиридина образуются оранжевые кристаллы диамагнитного кластера $[\text{NbCl}(\text{OEt})_3\text{Py}]_2$. При взаимодействии этого комплекса с NaOEt образуется $\text{Nb}(\text{OEt})_4$ в виде темно-красного масла (т. кип. $160^\circ/0,002 \text{ мм рт. ст.}$). В его спектре присутствует плечо при 26 300 см^{-1} , которое может быть обусловлено $d-d$ -переходом ⁹³. Аналогичный характер ИК-спектров $\text{Nb}(\text{OEt})_4$ и полимерных этилатов $\text{Ti}_3(\text{OEt})_{12}$, $\text{Nb}_2(\text{OEt})_{10}$ и $\text{Ta}_2(\text{OEt})_{10}$ в области валентных колебаний C—O в сочетании с низкой летучестью и диамагнетизмом $\text{Nb}(\text{OEt})_4$ указывает на его полимерный характер, однако молекулярный вес определен не был ⁷⁹.

При действии NaOEt на этанольный раствор WCl_5 был получен $\text{W}(\text{OEt})_5$ ⁹⁴. Он оказался коричневой диамагнитной жидкостью, в ПМР-спектре которой вплоть до -80° был обнаружен лишь один тип сигнала

лов от этоксогрупп. Этот результат соответствует димеру со связями металл — металл или полимеру с очень лабильными этоксильными мостиками, однако измерения молекулярного веса не проводились.

Конфигурация d^2 -металлов.

Синтез $\text{Cr}(\text{O}i\text{-трет})_4$ — синих парамагнитных кристаллов с т. пл. 37° , т. кип. $105^\circ/15$ мм. рт. ст., обладающих сильными окислительными свойствами²⁶¹, осуществлялся различными путями: 1) при окислении $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ перекисью трет-бутила²⁶¹; 2) при алкоголизе $\text{Cr}(\text{NEt}_2)_4$; 3) при окислении $\text{Cr}(\text{OR})_3$ (полученного алкоголизом $\text{Cr}(\text{NR}_2)_3$ ⁹⁵ или обменной реакцией $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{ГГФ}$ с $\text{NaO}i\text{-трет}$ ²⁶²) действием O_2 , Br_2 , CrO_3 , трет- Bu_2O_2 и т. д. Последний метод, по-видимому, наиболее доступен и позволяет получить $\text{Cr}(\text{O}i\text{-трет})_4$ с максимальным выходом²⁶³.

Брэдли и сотр.⁹⁵ провели широкое физико-химическое исследование интересных летучих мономерных соединений $\text{Cr}(\text{OR-трет})_4$. Найдено, что $\text{Cr}(\text{O}i\text{-трет})_4$ имеет значительную энтальпию образования $\Delta H^\circ_{\text{обр. (газ.)}} = -305$ ккал/моль, средняя энергия диссоциации связи $\text{Cr}-\text{O}$ составляет 73 ккал/моль⁹². Таким образом, ковалентные соединения Cr (IV) вполне стабильны в неводных системах. В масс-спектре был обнаружен $\text{Cr}(\text{O}i\text{-трет})_4$ наряду с другими фрагментами и метастабильными продуктами⁹⁵. Характерная ярко-голубая окраска этого соединения обусловлена поглощением в области $15\,000\text{ см}^{-1}$, и его сложный спектр поглощения был интерпретирован в терминах трех $d-d$ -переходов, ожидаемых для тетраэдрического комплекса с конфигурацией d^2 : ${}^2T_2(F) \leftarrow {}^3A_2(F)$ (9100 см^{-1}); ${}^3T_1(F) \leftarrow {}^3A_2$ ($15\,200\text{ см}^{-1}$); ${}^3T_1(P) \leftarrow {}^3A_2$ ($25\,000\text{ см}^{-1}$) с величинами $10Dq = 9430\text{ см}^{-1}$ и $B = 795\text{ см}^{-1}$. Минимумы энергии соответствуют дублетам ($8700, 9500\text{ см}^{-1}$) и ($13\,700, 15\,750\text{ см}^{-1}$), что указывает на понижение симметрии до D_{2d} , т. е. на расщепление T -термов. Магнитная восприимчивость изменяется в соответствии с законом Кюри ($\mu_{\text{эфф}} = 2,80 \pm 0,03\text{ мв}$ независимо от температуры); сигналы в ЭПР-спектре при 10° К в замороженном растворе толуола (широкая полоса $g \sim 4$, узкая полоса $g = 1,962$) согласуются с орбитальным синглетным основным состоянием (3B_1 с симметрией D_{2d}) и искаженной тетраэдрической конфигурацией с расщеплением в нулевом поле. Стабильными оказались лишь производные третичных спиртов; в то же время первичные и вторичные спирты восстанавливают $\text{Cr}(\text{IV})$ с образованием $\text{Cr}(\text{OR})_3$.

При изучении спектров $\text{Cr}(\text{O}i\text{-трет})_4$ было замечено, что в разбавленных циклогексановых растворах гидролиз происходит гораздо медленнее, чем в случае $\text{Ti}(\text{O}i\text{-трет})_4$. Вероятно, присутствие d -электронов в соединении Cr (IV) препятствует нуклеофильной атаке молекул воды⁹⁵. Виберг и Фостер⁹⁶ показали, что при реакции $\text{Cr}(\text{O}i\text{-трет})_4$ с водой, меченой по ${}^{18}\text{O}$, в среде уксусной (91%) и хлорной (0,23 М) кислот связи $\text{Cr}-\text{O}$ подвергаются расщеплению. В растворе стирола $\text{Cr}(\text{O}i\text{-трет})_4$ был устойчив в течение недели — в соответствии с более ранней работой Хагихара и Ямасаки⁹⁷. Последующие авторы показали, что полимеризация стирола инициировалась при добавлении метанола к $\text{Cr}(\text{O}i\text{-трет})_4$. Эта реакция сопровождается образованием радикалов, а конечными продуктами ее являются $\text{Cr}(\text{OMe})_3$, трет- BuOH и формальдегид.

Помимо полимеризации стирола, $\text{Cr}(\text{O}i\text{-трет})_4$ используется в качестве компонента катализаторов полимеризации ацетиленовых углеводородов²⁶³, а также в синтезе хроморганических соединений²⁶⁴.

В 1973 г. Диркач и Рочек²⁶⁵ впервые получили производное $\text{Cr}(\text{IV})$ и вторичного спирта — $\text{Cr}(\text{OC}_6\text{H}_{13}\text{-втор})_4$ при реакции «переэтерификации» $\text{Cr}(\text{O}i\text{-трет})_4$ с помощью (трет- Bu)(Me) CrOH . Это соединение представляет собой синие кристаллы с т. пл. 63° , устойчивые в инертной атмосфере почти так же, как $\text{Cr}(\text{O}i\text{-трет})_4$.

Соединения $V(OR)_3$ ($R=Me, Et$) — твердые вещества зеленого цвета, нерастворимые, нелетучие, они очень чувствительны к окислению и, по-видимому, полимерны⁹⁸. Несколько зеленых метоксохлоридов трехвалентного ванадия $VCl(OMe)_2$, $VCl(OMe)_2 \cdot MeOH$, $VCl(OMe)_2 \cdot Me_2CO$ и $VCl_2(OMe) \cdot (MeOH)_2$ были описаны Какосом и Винтером⁹⁹. Полосы в их УФ-спектрах отнесены к октаэдрическому атому V (III): переходы ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$ ($15\,500\text{ см}^{-1}$); ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3T_{1g}$ ($25\,000\text{ см}^{-1}$); ${}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$ ($35\,700\text{ см}^{-1}$) с величинами $10 Dq=17\,400\text{ см}^{-1}$ и $B=745\text{ см}^{-1}$; но расщепление полос указывает на понижение симметрии. Аномально низкие магнитные моменты авторы связывают с взаимодействием металл—металл в тримерном или тетрамерном кластерах.

Конфигурация d^3 . Алкоголяты трехвалентного Cr были известны уже давно, но лишь недавно были изучены их электронные спектры и магнитные свойства^{85, 100}.

Единственным общим методом синтеза $Cr(OR)_3$ ($R=Me, Et, \text{изо-Pr}, Ph$) является фотолиз спиртовых растворов $(NH_4)_2CrO_4$ ²⁶⁶, $C_6H_5Cr(CO)_3$, CrO_3 и т. д.¹⁰⁰. Недавно получен $Cr(OR\text{-}изо)_3 \cdot \text{Зизо-PrOH}$ обменной реакцией $CrCl_3$ с $LiOR$ в изопропиловом спирте²⁶⁷.

Метилат и этилат Cr (III) — нерастворимые, нелетучие светло-зеленые вещества. Их спектры отражения соответствуют октаэдрическому иону с конфигурацией d^3 и величиной $10 Dq \sim 17\,000\text{ см}^{-1}$. Данные ИК- и КР-спектроскопии и рентгенограмма порошка $Cr(OMe)_3$ позволяют сделать вывод о гексагональной слоистой структуре из октаэдров с общими ребрами¹⁰⁰. Магнитные моменты их аномально низки вследствие антиферромагнитного взаимодействия. Константа θ в уравнении закона Кюри — Вейсса оказалась очень большой. Найденное отсюда значение $\mu_{эфф}$ близко к чисто спиновому значению для конфигурации d^3 ($3,88\text{ }\mu_B$)^{85, 100}.

В случае трет-радикалов хром не достигает октаэдрической координации. По данным^{92, 95}, $Cr(OBu\text{-трет})_3$ растворим в органических растворителях и чрезвычайно легко окисляется до Cr (IV). Вероятно, эта молекула является димером из двух искаженных тетраэдров с общим ребром. Биметаллический алкогольат $LiCr(OBu\text{-трет})_4$ — розовый порошок, нерастворимый в органических растворителях. Он представляет собой, вероятно, линейный полимер с алкоксильными мостиками и чередующимися атомами лития и хрома¹⁰¹. Его электронный спектр соответствует тетраэдрическому атому Cr (III) с конфигурацией d^3 : ${}^4T_2(F) \leftarrow {}^4T_1(F)$ ($10\,000\text{ см}^{-1}$); ${}^4T_1(P) \leftarrow {}^4T_1(F)$ ($17\,400\text{ см}^{-1}$); ${}^4A_2 \leftarrow {}^4T_1$ ($19\,400\text{ см}^{-1}$); $10 Dq=11\,200\text{ см}^{-1}$ и $B=560\text{ см}^{-1}$. Магнитный момент слабо меняется с температурой ($\mu_{эфф}=3,58\text{ }\mu_B$ при 298°K и $3,43\text{ }\mu_B$ при 98°K), как и следовало ожидать для системы с основным состоянием T . Склонность к окислению этого комплекса может быть связана с нестабильностью тетраэдрического иона с конфигурацией d^3 (один электрон — на более высоко энергетическом уровне, чем два других) в сравнении с d^2 в случае Cr (IV).

Соединение $Mo(OBu\text{-трет})_3$ — оранжевое твердое вещество, возгорающееся в вакууме ($100^\circ/10^{-4}\text{ мм рт. ст.}$). Оно весьма реакционноспособно и димерно в бензольном растворе. В его масс-спектре присутствует четкий сигнал молекулярного иона $Mo_2(OBu\text{-трет})_6^+$, наряду с другими, соответствующими осколкам димера. Диамагнетизм этого соединения, а также отсутствие в его молекулах (по данным ИК- и ПМР-спектроскопии) мостиковых алкоксогрупп свидетельствует о димеризации за счет образования тройной связи металл — металл²⁶⁸.

Аналогичными свойствами обладают и полученные при алкоголизе $M_2(NR_2)_6$ — $W_2(OBu-трет)_6$ и $Mo_2(ОСН_2СМес)_6$; расстояние $Mo—Mo$ в его молекуле 2,222 Å. Последний в щелочных растворах полимеризуется с образованием нерастворимой формы алкоголята. Все перечисленные соединения обратимо связывают CO_2 с образованием $M_2(OBu-трет)_4(трет-BuCOO)_2$. В то же время $M(OR)_3$ ($M=Mo, W$) — производные первичных и вторичных спиртов — черные парамагнитные нелетучие полимеры, в которых мостиковые OR -группы образуют, по-видимому, октаэдр вокруг центрального атома. Таким образом, только в случае объемных лигандов — $OBu-трет$, $OSiMe_3$, $OSMe_2Ph$ и др., являющихся монодентатными, Mo и $W(III)$ образуют кластерную группировку $[M≡M]$. Интересно, что $Cr(III)$ в аналогичной ситуации образует тетраэдр $[CrO_4]$ (в структуре $LiCr(OBu-трет)_4$, см. выше) ²⁶⁸.

Конфигурации $d^4—d^9$. В качестве примера соединения с конфигурацией d^4 рассмотрим пурпурный $Cr(OMe)_2$ — нерастворимый, нелетучий полимер ⁸⁵. В его спектре отражения присутствуют две полосы (18 200 и 22 200 $см^{-1}$), соответствующие тетрагонально искаженной октаэдрической конфигурации атома металла. Магнитные измерения указывают на сильное антиферромагнитное взаимодействие ($\mu_{эфф}=5,16$ μ_B ; $\theta=160^\circ$).

Известные алкоголяты с конфигурацией d^5 — $Mn(OMe)_2$ и $Fe(OR)_3$. Метилат марганца — бледно-розовое вещество, нерастворимое в органических растворителях; его магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри — Вейсса ($\mu_{эфф}=5,96$ μ_B ; $\theta=35^\circ$). Спектры отражения (переходы, запрещенные по спину — 18 500, 24 400, 27 070, 29 000 и 31 300 $см^{-1}$) свидетельствуют об октаэдрической координации $Mn(II)$, т. е. об образовании полимерной структуры с мостиковыми метоксогруппами.

Для синтеза $Fe(OR)_3$ Брэдли ¹⁰² использовал взаимодействие $FeCl_3$ с NH_3 и спиртом в бензольном растворе, а авторы ¹⁰³ — обменную реакцию $FeCl_3$ с $NaOR$. Алкоголяты железа (III) представляют собой коричневые кристаллы ($R=Me, Et$) или жидкости ($R\geq n-Pr$). При аналогичных реакциях с $LiOMe$ был получен ряд метоксогалогенидов — $Fe_4Hal_6(OMe)_6 \cdot 4MeOH$, $Fe_4Hal_3(OMe)_9$ и $FeCl(OMe)_2$. Симбатное изменение их магнитных моментов с температурой указывает на антиферромагнитное взаимодействие. Предполагается, что в структуре первого соединения существуют тетрамеры из четырех октаэдров с общими ребрами, во втором — атомы Fe образуют тетраэдрический кластер, а в третьем равносторонний треугольник ²⁶⁹.

В 1958 г. Брэдли установил, что алкоголяты железа являются тримерами ¹⁰² и отличаются таким образом от тетрамерных $Al(OR)_3$; ни в одном случае не должен проявляться эффект кристаллического поля. Мартин и сотр. ¹⁰³ нашли, что при комнатной температуре магнитные моменты $Fe_3(OR)_9$ ($R=Me, Et, n-Bu$) составляли 4,51—4,35 μ_B на атом железа (вместо значения 5,9 μ_B , соответствующего высокоспиновой системе d^5). Те же значения были найдены в растворах независимо от концентрации. Таким образом, аномалия магнитных свойств в данном случае связана с образованием тримерного кластера, а не является следствием взаимодействия в решетке. Магнитные моменты резко возрастают с температурой ($\mu_{эфф}^{90}=3,4$ μ_B) и подчиняются закону Кюри — Вейсса ($\theta \sim 200^\circ K$). Магнитный момент $Fe_3(OBu-n)_9$ уменьшается с ростом степени гидролиза и возрастает при термоллизе (выше 80°). В спектре отражения наблюдалась широкая полоса при 11 000 $см^{-1}$. Данные по магнитной восприимчивости хорошо описывает модель, включающая кооперативное спиновое взаимодействие d^5 (6A_1)-атомов металла внутри равностороннего треугольника, с константой изотропного спаривания $J=-10$ $см^{-1}$. Было отмечено, что очень низкое значение J может вызывать внезапное изменение магнитной восприимчивости трехатомного кластера с температурой. Авторы предположили, что наиболее вероятно циклическая структура из тетраэдров $[Fe(OR)_4]$

(симметрия D_{3h}), а избыточный обмен происходит через мостиковые лиганды ¹⁰⁴.

Представителем высокоспиновых алкоголятов с конфигурацией центрального атома d^6 является $\text{Fe}(\text{OMe})_2$ — темно-зеленое соединение, магнитная восприимчивость которого подчиняется закону Кюри ($\mu_{\text{эфф}} = 5,14$). Его спектр отражения (${}^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$, $10\,000\text{ см}^{-1}$) соответствует октаэдрической координации иона железа, т. е. высокополимерной структуре из октаэдров с общими ребрами ⁸⁵.

Помимо обменного взаимодействия FeCl_2 с LiOMe ⁸⁵ или NaOMe ²⁷⁰ для синтеза $\text{Fe}(\text{OR})_2$ — белых порошков, очень склонных к окислению на воздухе — использовалась реакция FeCl_2 с NH_3 и RON в бензольном растворе ²⁷¹.

Из алкоголятов с конфигурацией d^6 , помимо $\text{Fe}(\text{OR})_2$, в настоящее время известен $\text{Pt}(\text{OMe})_4$ и его производные — $\text{PtF}_2(\text{OMe})_2$ и $\text{M}_2[\text{PtF}_5(\text{OMe})]$ — взрывчатые соединения, полученные при обменных реакциях PtF_4 с MOMe ²⁷².

$\text{Co}(\text{OMe})_2$ с конфигурацией атома $\text{Co } d^7$ — нерастворимое пурпурное вещество; магнитная восприимчивость его подчиняется закону Кюри — Вейсса ($\mu_{\text{эфф}} = 5,46\text{ мБ}$; $\theta = 15^\circ$), а спектр отражения соответствует октаэдрическим термам Co (II) (d^7 высокоспиновый) ⁸⁵.

Исследованию магнетизма, электронных спектров и предполагаемой структуры алкоксогоалогенидов кобальта MeOCoHal , голубого ($\text{Hal} = \text{Cl}$), синего (Br) и красно-фиолетового (I) посвящена работа Какоса и Винтера ²⁷³.

$\text{Ni}(\text{OMe})_2$ с конфигурацией d^8 представляет собой нерастворимое светло-зеленое вещество; магнитная восприимчивость его подчиняется закону Кюри ($\mu_{\text{эфф}} = 3,38\text{ мБ}$), а спектр отражения соответствует октаэдрическому Ni (II) ⁸⁵. Полосы 420 и 275 см^{-1} в ИК-спектре были приписаны Ni—O -валентным колебаниям ⁸⁶. Впоследствии Крюгер и Винтер ¹⁰⁵ выделили ряд метоксогоалогенидов никеля — $\text{Ni}(\text{OMe})\text{Cl}$, $\text{Ni}(\text{OMe})\text{Cl}(\text{MeOH})$, $\text{Ni}(\text{OMe})\text{Cl} \cdot (\text{MeOH})_2$, $\text{Ni}_3(\text{OMe})_4\text{Cl}_2$, $\text{Ni}_3(\text{OMe})_5\text{Cl}$ и т. д., и проанализировали их спектры отражения в термах октаэдрического Ni (II) . Величина $10 Dq$ увеличивается по мере замещения хлора на метоксил в вышеприведенном ряду: 7900, 8100, 8200, 8200 и 8300 см^{-1} соответственно (для $\text{Ni}(\text{OMe})_2$ величина $10 Dq$ составляет 8500, а для NiCl_2 — 7200 см^{-1}). Эти соединения проявляют аномальные магнитные свойства ($\mu_{\text{эфф}}$ увеличивается с понижением температуры), что позволяет предположить существование кубаноподобных кластеров $[\text{Ni}_4(\text{OMe})_4]$ с октаэдрическими атомами Ni в четырех вершинах. Значения J (полного углового момента основного состояния) от +4 до $+16\text{ см}^{-1}$ соответствуют ферромагнитному взаимодействию между четырьмя атомами никеля в кластере.

Кроме соединений Ni , в качестве примеров конфигурации d^8 можно привести феноляты Pd и Pt (в виде $\text{M}(\text{OPh})_2 \cdot 2\text{PPh}_3$), полученные при реакции $\text{MCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ с NaOPh ²⁷⁴.

Из алкоголятов с конфигурацией d^9 известны метилат, этилат и *трет*-бутилат двухвалентной меди.

Для синтеза $\text{Cu}(\text{OR})_2$ ($\text{R} = \text{Me, Et}$) используются обменные реакции CuCl_2 с LiOR или CuBr_2 с NaOR в спиртовом растворе ^{106, 275}. Это кристаллические вещества синего цвета, растворимые в спиртах, жидком NH_3 , но нерастворимые в других органических растворителях ²⁷⁵. Они, а также $\text{V}(\text{OBu-трет})_2$ ²⁷⁶ использовались для обратимого связывания CO_2 с образованием $(\text{MeOCO})_2\text{Cu}$ ²⁷⁷, для синтеза диалкилкарбонатов при реакции с CO ²⁷⁸, а также в качестве катализаторов полимеризации ^{276, 279}.

Брубакер с сотр. ¹⁰⁶ изучал магнитные свойства $\text{Cu}(\text{OMe})_2$ и $\text{Cu}(\text{OEt})_2$. При комнатной температуре их магнитные моменты необычно малы (1,10 и $1,20\text{ мБ}$), а в спектрах отражения присутствуют две по-

лосы (вместо одной). Это позволило авторам предположить высокополимерную структуру с тетрагонально искаженным октаэдрическим атомом Cu. Мартин и сотр.^{85, 107} при измерении магнитной восприимчивости $\text{Cu}(\text{OMe})_2$ в интервале 80—350° К обнаружили максимум вблизи 260° К и антиферромагнитные свойства. Для полимерного $\text{Cu}(\text{OMe})_2$ линейная цепочечная модель (аналогичная CuCl_2) рассматривается как наиболее вероятная. Вычисленное значение J для антиферромагнитного спин-спинового взаимодействия равно -191 см^{-1} , т. е. сравнима с величинами, найденными для $\text{Cu}(\text{RCOO})_2$. Значение J для димера $\text{Cu}_2(\text{OMe})_2(\text{асас})_2$ (равное -725 см^{-1}) интерпретировано в термах синглет-триплетного равновесия. В то же время магнитные свойства $\text{Cu}(\text{OMe})\text{Cl}$ совершенно отличны: магнитная восприимчивость изменяется по закону Кюри, $\mu_{\text{эфф}} = 2,0 \text{ мб}$. Эти результаты интерпретированы в термах пары атомов меди, которые, взаимодействуя, дают триплетное основное состояние.

Представителями алкоголятов с конфигурацией d^{10} являются соединения одновалентной меди. CuOMe , полученный при метанолизе CuMe , — желтый взрывчатый порошок, легко окисляющийся на воздухе²⁷⁵. CuO и *трет*, полученный при обменной реакции CuCl с *трет*-бутилатом лития в ТГФ, образует тетрамерные молекулы в форме квадратов. Вершины их заняты атомами кислорода, а на серединах сторон расположены атомы Cu*. Весьма короткие расстояния Cu—O (1,81—1,88 Å) свидетельствуют о ярковыраженном ковалентном характере связи²⁸⁰. Это соединение оказалось эффективным комплексообразователем для CO, нитрилов и т. д., а метилат и этилат (образующиеся в качестве промежуточных продуктов при восстановлении $\text{Cu}(\text{OR})_2$ оксидом углерода) инициируют полимеризацию виниловых мономеров и их сополимеризацию с акрилатами²⁷⁶.

Заслуживает внимания, что все $\text{M}(\text{OMe})_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) имеют высокополимерные структуры с октаэдрической или искаженной октаэдрической конфигурацией атома металла, и было бы интересно изучить более совершенные кристаллические структуры для того, чтобы получить лучшее представление о механизме ферро- и антиферромагнитных взаимодействий между соседними парамагнитными атомами. Пользуясь представлениями Брэдли¹⁰⁸ о строении полимерных алкоголятов с минимальной степенью ассоциации с учетом последних рентгеновских данных для структур из октаэдров с общими ребрами, для перечисленных $\text{M}(\text{OR})_2$ следует ожидать бесконечную двухслойную решетку типа CdX_2 с тридентатными атомами кислорода и алкильными группами вне плоскости слоя. Для $\text{Cr}(\text{OMe})_3$ возможна слоистая решетка с бидентатными атомами кислорода, но в случае тридентатных атомов O возникла бы более компактная структурная единица. Полимер с более низкой степенью ассоциации из $[\text{MO}]_6$ (октаэдров с общими ребрами) — это структура $\text{M}_{14}(\text{OR})_{42}$ с 16 три-, 10 би- и 16 монодентатными атомами кислорода.

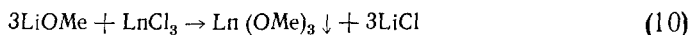
VI. АЛКОГОЛЯТЫ ЛАНТАНИДОВ И АКТИНИДОВ

Алкоголяты трехвалентного лантана были впервые описаны Брэдли¹⁰⁹ свыше десяти лет назад, но лишь в последние годы химии алкоксипроизводных лантанидов стало уделяться серьезное внимание.

Известны три основные пути их синтеза. Нерастворимые $\text{Ln}(\text{OMe})_3$ (Ln — лантанид) синтезируют при добавлении LiOMe к метанольному раствору хлорида лантанида. Нерастворимый $\text{Ln}(\text{OMe})_3$ отделяют

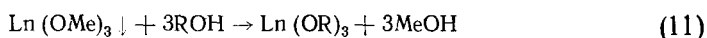
* Аналогичное строение имеют и анионы $[\text{Cu}_4\text{O}_4]^{4-}$, $[\text{Ag}_4\text{O}_4]^{4-}$ ²⁸¹.

фильтрованием и затем отмывают метанолом от хлорида лития^{109, 283}.

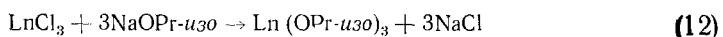


В дальнейшем этот метод использовался для синтеза метилатов Pr, Nd²⁸².

Другие алкоголяты могут быть получены из метилата обменной реакцией с избытком спирта, но реакция протекает очень медленно¹⁰⁹:

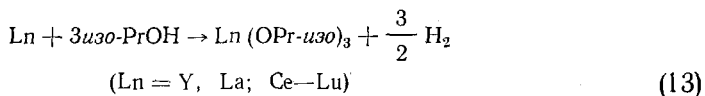


Более широкое применение находит метод Мехротры и сотр.^{110, 282}. Первой его стадией является получение $\text{Ln}(\text{OPr-изо})_3$ при действии NaOPr-изо на раствор LnCl_3 в изопропиловом спирте или смеси его с бензолом²⁸² с последующей «переэтерификацией» другими спиртами:



Впервые этот метод был описан в работе Синха²⁸⁵ для синтеза $\text{La}(\text{OPr-изо})_3$. В дальнейшем кроме спиртов в обменных реакциях с $\text{Ln}(\text{OPr-изо})_3$ Мехротра²⁸³ использовал сложные эфиры, к преимуществам которых относится большая разница в т. кип. отдельных членов гомологического ряда по сравнению со спиртами. Это способствует сдвигу равновесия переэтерификации и позволяет легко получить, например, $\text{Ln}(\text{OБу-трет})_3$ при действии трет-бутилацетата (т. кип. *изо*-PrOH и *трет*-BuOH практически не отличаются). Необходимо отметить, что применение обменных реакций LnCl_3 с NH_3 в спиртовых растворах для синтеза алкоголятов оказывается невозможным из-за образования нерастворимых аммиакатов $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$.

В дальнейшем этот метод был использован для получения алкоголятов La, Pr, Nd¹¹⁰, Sm^{111, 112}, Gd, Er, Yb^{113, 283}, Ho²⁸⁴. Третий общий метод синтеза алкоголятов лантанидов был предложен Маздиази и др.^{114, 115}, и заключается в реакции металла со спиртом, катализируемой солями ртути:



Метилаты и этилаты лантанидов представляют собой нерастворимые твердые вещества, а производные высших спиртов растворимы в неполярных органических растворителях. Изопропилаты возгоняются при 200—300°/0,1 мм рт. ст. Вероятно, все $\text{Ln}(\text{OR})_3$ ассоциированы¹⁰⁹, но результаты определения молекулярного веса противоречивы. Так, сообщалось, что $\text{Ln}(\text{OPr-изо})_3$ (Ln=La, Pr, Nd) мономерны в бензоле^{110, 116}, $\text{Sm}(\text{OPr-изо})_3$ —тетрамер¹¹² (Маздиази и сотр.¹¹⁴ предполагали, что они димерны). Тем не менее ПМР-спектры изопропилатов La, Yb, Lu указывают на присутствие полимерных молекул, а в масс-спектрах $\text{Ln}(\text{OPr-изо})_3$ (Ln=Nd, Tb, Er, Lu) обнаружены димеры и тетрамеры¹¹⁵.

Изопропилаты и *n*-бутиллаты Gd и Er²⁸³, а также $\text{Sm}(\text{OБу-трет})_3$ ¹¹² оказались тетрамерами, а *втор*- и *трет*-бутиллаты Gd и Er — тримерами²⁸³.

Принимая во внимание существование $\text{LaAl}_3(\text{OPr-изо})_{12}$ ¹¹⁷ и данные ПМР-спектров полимерных $\text{Ln}(\text{OPr-изо})_3$ (Ln=Y, La, Lu), наиболее вероятными представляются данные¹¹² о тетрамерном характере $\text{Sm}(\text{OPr-изо})_3$.

Разумно предположить, что строение тетрамера, аналогичное $\text{Al}_4(\text{OPr-изо})_{12}$ (рис. 4), свойственно и ряду $\text{Ln}(\text{OPr-изо})_3$. В работе

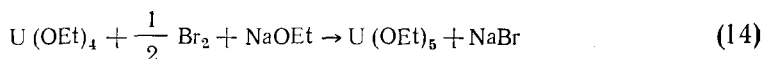
Брауна и Маздиази¹¹⁵ приводятся результаты исследования ИК- (350—3000 см⁻¹), видимых и УФ-спектров, а также термогравиметрического анализа ряда $\text{Ln}(\text{OPr-изо})_3$. Заслуживает внимания тот факт, что помимо обычных соединений $\text{Ln}(\text{OR})_3$ церий образует устойчивые соединения $\text{Ce}(\text{OR})_4$ ¹¹⁸⁻¹²⁰, а европий — $\text{Eu}(\text{OR})_2$ ¹¹⁵.

Менее изучены алкоголяты актинидов. Помимо обычных трудностей, связанных с гидролизом и окислением $\text{M}(\text{OR})_n$, в данном случае возникает еще особая проблема высокой радиоактивности. Алкоголяты тория (IV) были изучены Брэдли и сотр.¹²¹ в связи с проблемой влияния пространственных затруднений в OR-группах на степень ассоциации и летучесть $\text{M}(\text{OR})_n$. Изопропилат тория оказался тетрамером, а трет-бутилат — тримером ($n=3,4$). Оба они возгоняются в вакууме (при 200 и 160°/0,1 мм рт. ст. соответственно). Показано, что $\text{Th}[\text{OC(изо-Pr)} \cdot \text{EtMe}]_4$ — с еще более экранированным атомом O — мономерен.

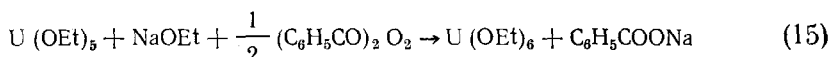
Значительно большее число работ посвящено алкоголятам урана. Одно из первых синтетических исследований было выполнено Гильманом и сотр.^{122-125, 286} в поисках летучих соединений урана, годных для разделения изотопов.

Зеленые кристаллические алкоголяты U (IV) образуются при обменных реакциях UCl_4 с NaOR ¹²⁶ или LiOR ¹²⁷. Гильман с сотр.¹²² использовал для их синтеза алкоголиз $\text{U}(\text{NET})_4$. Феноляты U (IV) (известные только в виде амминных комплексов) были получены Функом²⁸⁷ при взаимодействии UCl_4 с NH_3 и фенолами в среде органического растворителя.

Оказалось, что $\text{U}(\text{OR})_4$ чрезвычайно склонны к окислению вплоть до пентавалентного состояния:

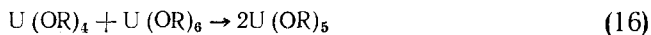


С более сильными окислителями (например, перекисью бензоила) образуются алкоголяты U (VI)¹²⁴:



Помимо окисления четырехвалентных алкоголятов, коричневые $\text{U}(\text{OR})_5$ и темно-красные $\text{U}(\text{OR})_6$ образуются при обменных реакциях соответствующих хлоридов с NaOR или NH_3 в спиртовом растворе^{123, 126}, а также при реакциях «переэтерификации» $\text{U}(\text{OR})_5$ ^{128, 130}. При взаимодействии $(\text{PyH})_2\text{UOCl}_5$ или UCl_4 с NH_3 в спиртовом растворе Брэдли^{127, 129} получил $\text{UO}(\text{OR})_3$. При их термическом разложении отгоняются $\text{U}(\text{OR})_5$ ^{127, 129}. Производные U (V) и моно- или полифенолов были получены «переэтерификацией» $\text{U}(\text{OEt})_5$ ²⁸⁸.

Об устойчивости $\text{U}(\text{OR})_5$ свидетельствует их способность к вакуумной перегонке, а также образование их при реакции, обратной диспропорционированию:



Существование $\text{U}(\text{OR})_5$ можно рассматривать как еще один пример устойчивых ковалентных соединений в необычных степенях окисления (ср. $\text{Cr}(\text{IV})$), хотя аквакатионы в этих случаях оказываются весьма нестабильными.

Впоследствии Брэдли показал, что $\text{U}(\text{OMe})_5$ тримерен, а другие алкоголяты с радикалами нормального строения димерны^{128, 129}. Мономерными являются лишь $\text{U}(\text{OR})_5$ с громоздкими разветвленными ради-

калами. Найдено, что $U(OBu-трет)_5$ образует мономерные аддукты $U(OBu-трет)_5 \cdot L$ ($L = трет-БуОН$, Pu)¹³⁰. Среди соединений шестивалентного урана, кроме $U(OR)_6$, были описаны желто-коричневые алкоголяты уранила. Их малую растворимость в органических растворителях авторы¹³¹ связывают с полимерным характером $UO_2(OR)_2$ (к. ч. атома $U=8$).

Для синтеза $UO_2(OR)_2$ использовалась обменная реакция UO_2Cl_2 ^{131, 286} с алкоголями натрия или лития, а также метод перэтерификации. Значительно более устойчивыми, чем производные алифатических спиртов, оказались темно-красные феноляты $UO_2(OAr)_2$ и их аддукты с пиридином, описанные Функом²⁸⁷.

При взаимодействии $UO_2(OMe)_2 \cdot MeOH$ с *трет*-БуОН или *изо*-ПрОН были получены в небольшом количестве летучие темно-красные $U(OR)_6$ — продукты диспропорционирования соответствующих $UO_2(OR)_2$ ¹³¹.

На примере $U(OR)_4$ было изучено¹²⁷ влияние пространственных затруднений на степень полимеризации и летучесть алкоголятов и установлено, что алкоголяты урана (IV) значительно более летучи, чем соответствующие соединения тория. Чрезвычайная легкость окисления алкоголятов урана (IV), вопреки данным¹²², не позволяет получить $U(OBu-трет)_4$ ¹²⁷.

Брэдли и Вестлайк⁷⁹ при исследовании ИК-спектров $U_2(OEt)_{10}$ в области валентных колебаний связей $C-O$ и $U-O$ на основании анализа интенсивности полос, соответствующих концевым и мостиковым OR -группам, предположили, что димерная молекула представляет собой два октаэдра с общим ребром — по аналогии с алкоголятами ниобия и тантала (см. рис. 8). Карракер¹³² интерпретировал электронный спектр $U(OEt)_5$ в предположении $f-f$ -переходов для искаженной октаэдрической f^1 -системы с константой спин-орбитального взаимодействия 1905 см^{-1} . При сравнении этого спектра со спектром $UCl_5 \cdot SOCl_2$ было показано, что эти переходы чувствительны к силе поля лигандов. Отмечено, что f -орбиталь простирается в связывающую область. Карракер и др.¹³³ при исследовании ПМР-спектров подтвердили строение $[U(OEt)_5]_2$ из двух октаэдров с общим ребром. Аномально низкое значение магнитного момента ($1,12\text{ мв}$ при комнатной температуре) обусловлено, по мнению авторов, спиновым взаимодействием между ионами U^{5+} .

Самульский и Карракер¹³⁴ синтезировали $Np(OMe)_4$ и $Np(OEt)_4$ при взаимодействии $NpCl_4$ с алкоголями лития. $Np(OR)_4$ — нелетучие красно-коричневые вещества, несомненно, полимерного характера. В работе приводятся ИК- и электронные спектры $Np(OEt)_4$ в растворе CCl_4 . Попытки синтеза алкоголятов $Np(V)$ и $Np(VI)$ оказались безуспешными, хотя при бромировании $Np(OEt)_4$ в присутствии $NaOEt$ удалось получить $NpBr(OEt)_4$ (зеленое вещество, нерастворимое в CCl_4). Ввиду неустойчивости $PuCl_4$ Брэдли с сотр.¹³⁵ использовали для синтеза алкоголятов плутония реакцию $(PuH)_2PuCl_6$ с NH_3 в спиртовом растворе. $Pu(OR-изо)_4$ представляет собой зеленые кристаллы, растворимые в спирте, возгоняющиеся при $220^\circ/0,05\text{ мм рт. ст.}$ и образующие сольват $Pu(OR-изо)_4 \cdot изо-ПрОН$, аналогичный сольватам изопропилатов четырехвалентных Zr , Hf , Ce . Более летучим оказался $Pu(OBu-трет)_4$ (возгоняется при $112^\circ/0,05\text{ мм рт. ст.}$). Интересно отметить, что в отличие от $U(OR)_4$ алкоголяты $Pu(IV)$ устойчивы к окислению в сухой атмосфере.

Обменной реакцией²⁸¹ $PaCl_5$ с $NaOEt$ был получен $Pa(OEt)_5$ — светло-желтые кристаллы; степень его ассоциации в бензоле 5, 7²⁸⁹.

VII. БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ АЛКОГОЛЯТЫ *

Двойные алкоголяты (содержащие два различных металла) были впервые систематически изучены Меервейном и Берзином¹³⁶, получившими большую группу соединений: $\text{KLi}(\text{OPr-изо})_2$; $\text{K}_2\text{Be}(\text{OEt})_4$; $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{OPr-н})_4$; $\text{KZn}(\text{OMe})_3$; $\text{LiAl}(\text{OR})_4$; $\text{NaFe}(\text{OEt})_4$; $\text{MAl}_2(\text{OEt})_8$ ($\text{M} = \text{Ca, Mg, Cd, Ni, Cu}$); $\text{Zn}_3\text{Al}(\text{OR})_9$; $\text{ZnAl}_2(\text{OR})_8$; $\text{NaHSn}(\text{OEt})_6$; $\text{KH}_3[\text{Ti}(\text{OEt-н})_6]_2$; $\text{NaH}[\text{Zr}(\text{OEt})_6]$ и $\text{NaSb}(\text{OEt})_6$. Они рассматривали эти соединения в качестве алкокосолей — продуктов взаимодействия алкоголятов основного и кислотного характера. Авторы показали, что в некоторых случаях «кислые» алкоголяты можно титровать алкоголями натрия с четким переходом окраски индикатора. В настоящее время известно, что биметаллические алкоголяты образуются в основном из полимерных $\text{M}(\text{OR})_n$. Их устойчивость в значительной степени определяется природой двух металлов и алкоксогруппы. Можно предполагать существование сложных алкоголятов, например, типа $\text{M}'\text{M}''\text{M}'''\text{M}''''(\text{OR})_x$ (тройное соединение $\text{K}_2\text{Sn}^{\text{II}}\text{Sn}_2^{\text{IV}}(\text{OEt})_{12}$ было описано Меервейном¹³⁶). Очень важно, что двойные алкоголяты $\text{MgAl}_2(\text{OR})_8$ и $\text{CaAl}_2(\text{OR})_8$ ($\text{R} = \text{Et, изо-Pr}$) перегоняются в вакууме, в то время как $\text{Ca}(\text{OR})_2$ и $\text{Mg}(\text{OR})_2$ неплавки и нелетучи^{162, 163}. Уордлоу и др.^{9, 137} при повторном исследовании реакций ZrCl_4 с алкоголями натрия (методом титрования) опровергли существование $\text{NaH}[\text{Zr}(\text{OR})_6]$, но получили устойчивые многоядерные соединения $\text{MZr}_2(\text{OR})_9$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$). Мехротра и Аграуол^{138, 230–232} подтвердили существование $\text{M}[\text{Zr}_2(\text{OR})_9]_n$ и синтезировали $\text{M}_2[\text{Zr}_3(\text{OEt})_{14}]_n$, $\text{M} = \text{Li—Cs, Mg—Ba}$ и $\text{M}^{\text{I}}\text{Zr}(\text{OEt-трет})_3$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$). Все описанные соединения растворимы в органических растворителях и возгоняются в вакууме; связи в них, очевидно, преимущественно ковалентного характера. Аналогичными свойствами обладает и $\text{NaSn}_2(\text{OPr-изо})_9$ ¹³⁹.

При реакциях комплексообразования двух «простых» алкоголятов недавно были получены многоядерные алкоксогафнаты $\text{MHf}_2(\text{OR})_9$, $\text{M}_2\text{Hf}_3(\text{OR})_{14}$ ($\text{M} = \text{Li—K, R} = \text{Et, изо-Pr, н-Bu}$), $\text{KHf}(\text{OEt-трет})_5$ — летучие соединения, растворимые в спиртах и бензоле, а также $[\text{MHf}(\text{OPr-изо})_7]_2$ и $\text{M}_2\text{Hf}(\text{OPr-изо})_{10}$ ($\text{M} = \text{Al, Ga}$)^{292, 293}. При взаимодействии щелочных или щелочноземельных металлов со спиртовыми растворами алкоголятов Nb или Ta (т. е. комплексообразования «в момент выделения») были получены алкоксоинобаты и — танталаты $\text{M}^{\text{I}}[\text{M}^{\text{V}}(\text{OR})_6]$ и $\text{M}^{\text{II}}[\text{M}^{\text{V}}(\text{OR})_6]_2$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg—Ba}$ ^{291, 292, 294}. Все эти соединения легко летучи, хорошо растворимы в неполярных органических растворителях, как правило — мономерны. Предположения об их строении были сделаны на основании спектров ПМР и реакций переэтерификации трет-бутиловым спиртом (что позволяет различить мостиковые и концевые OR-группы).

Об интересном летучем алкоголяте $\text{U}[\text{Al}(\text{OPr-изо})_4]_4$ сообщил Альберс¹²⁶; Гильман с сотр.¹²⁵ при комплексообразовании в спиртовом растворе получил двойные алкоголяты урана (V): $\text{NaU}(\text{OEt})_6$, $\text{Ca}[\text{U}(\text{OEt})_6]_2$ и $\text{Al}[\text{U}(\text{OEt})_6]_3$ (два последних соединения летучи).

Браун с сотр.²⁸⁸ получил в 1975 г. $\text{NaU}(\text{OPh})_6$ при реакции CsUCl_6 с фенолятом натрия в бензоле.

Недавно Мехротра и Аграуол¹¹¹ описали летучие двойные алкоголяты алюминия и лантанидов $\text{Ln}[\text{Al}(\text{OPr-изо})_4]_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr}$), для которых предполагается строение, аналогичное тетрамерному $\text{Al}_4(\text{OPr-изо})_{12}$ (рис. 4) с лантанидом в центральном октаэдре²¹⁶. В ПМР-спектре $\text{LaAl}_3(\text{OPr-изо})_{12}$ обнаружен лишь один тип групп *OPr-изо* вплоть до -60° , что указывает на быстрый внутримолекулярный обмен мостиковыми и концевыми лигандами. В его масс-спектре зарегистрирован пер-

* См. также 7, 162.

вичный ион $\text{LaAl}_3(\text{OPr-изо})_{12}^+$, его фрагменты, а также метастабильный $\text{LaAl}_3(\text{OPr-изо})_{11}^+$, которому соответствует пик большой интенсивности⁵⁴.

В дальнейшем Мехротра и сотр. синтезировали и исследовали методом ПМР-спектроскопии^{216, 295} большую группу биметаллических алкоголятов $\text{M}[\text{M}'(\text{OPr-изо})_4]_3$, где M и $\text{M}' = \text{In}, \text{Al}; \text{Al}, \text{In}; \text{In}, \text{Ga}; \text{Ga}, \text{Al}; \text{Al}, \text{Ga}$ ²³⁵, $\text{Ln}, \text{Ga}; \text{Ln}, \text{Al} (\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La} - \text{Dy})$ ^{285, 296, 297}. Свойства их аналогичны свойствам $\text{La}[\text{Al}(\text{OPr-изо})_4]_3$.

В последние годы было проведено подробное физико-химическое исследование алккосоалюминатов щелочных металлов²⁹⁸, оказавшихся (как и $\text{M}^{\text{II}}[\text{Al}(\text{OR})_4]_2$ ^{299, 300}) летучими соединениями, ассоциированными в газовой фазе и растворе.

Методом рН-метрического титрования хлоридов металлов метилатом лития в абсолютном метаноле Гут¹⁴⁰ установил образование ряда анионных комплексов: $\text{B}(\text{OMe})_4^-$, $\text{Al}(\text{OMe})_4^-$, $\text{Ti}_2(\text{OMe})_9^-$, $\text{Ge}(\text{OR})_5^-$, $\text{Nb}(\text{OMe})_6^-$, $\text{Nb}_2(\text{OMe})_9^-$, $\text{Ta}(\text{OMe})_6^-$, $\text{Te}(\text{OMe})_5^-$.

Многочисленные алккосотитанаты щелочных и щелочноземельных металлов³⁰¹, оксоалккосоалюминаты $\text{Cr}(\text{III})$, Ti , $\text{M}^{\text{II}}[\text{AlO}(\text{OR})_2]_2$ $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mo}, \text{Cr}, \text{Zn}$, а также более сложные композиции с успехом использовались в качестве катализаторов полимеризации эпоксидов³⁰².

Из этого краткого обзора очевидно, что в области изучения алкоголятов, содержащих несколько разных металлов, существует широкий простор для дальнейших интересных исследований.

* * *

В заключение необходимо кратко остановиться на новой весьма важной области применения алкоголятов, получившей широкое развитие в течение последних 10—15 лет. Реакции их гидролиза и пиролиза (а также разложения в плазме), использовавшиеся ранее в основном для получения окисных катализаторов с высокоразвитой поверхностью, теперь предложены в качестве источников высокочистых керамических материалов, диэлектрических и защитных пленок, применяемых в электронике, оптике, лазерной технике, для просветления поверхности и т. д.²⁴⁰. Эти исследования обобщены в двух отечественных монографиях^{303, 304}. При реакциях совместного разложения 2-х (и более) алкоголятов были получены титанаты, цирконаты и ниобаты (сегнето- и пьезоэлектрики, оптические керамики^{305—309}, твердые электролиты³¹⁰), кубические модификации ZrO_2 и HfO_2 , стабилизированные при низких температурах введением Y_2O_3 ^{307, 308} шпинели, диэлектрики (Co_2TiO_4 ³¹¹, MgAl_2O_4 ³¹²), искусственные минералы (фоязит, форстерит)^{313, 314} и т. д. К преимуществам технологических схем с использованием алкоголятов относится возможность получения материалов очень высокой чистоты и гомогенности. Сравнительно низкие температуры образования окислов позволяют получать их в аморфном или кристаллическом состоянии с высокой степенью дисперсности (частицы субмикронных размеров) и гомогенности, а также с высокой химической активностью.

В связи с этим вновь интенсифицировались исследования механизма и продуктов гидролиза отдельных алкоголятов и их смесей^{315—318}, проводившиеся в 50—60-х гг. в связи с проблемой синтеза неорганических полимеров. Значительное число работ посвящено также изучению процесса пиролиза и разложения алкоголятов в разряде³¹⁹.

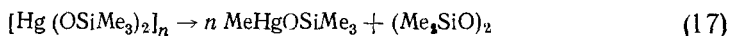
VIII. ТРИАЛКИЛСИЛАНОЛЯТЫ МЕТАЛЛОВ

Триалкилсиланоляты металлов $\text{M}(\text{OSiR}_3)_n$ представляют особый класс соединений, содержащих гетеросилоксановую группировку $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$. На их примере интересно проследить, как изменяются физико-химические свойства при замещении на кремний атома углерода в третичной алккосогруппе OCR_3 . Больший радиус атома кремния должен уменьшать стерический эффект алкильных групп (они в этом случае располагаются дальше от центрального атома). В то же время кремний больше, чем углерод, экранирует атом кислорода. Электронные эффекты удвоены и действуют в двух противоположных направле-

ниях. Так, кремний более электроотрицателен, чем углерод, и это должно усиливать донорную активность иона R_3SiO^- по сравнению с R_3CO^- , но в то же время кремний (в отличие от углерода) имеет вакантные d -орбитали, которые могут снижать электронную плотность на кислороде посредством $p\pi-d\pi$ -взаимодействия.

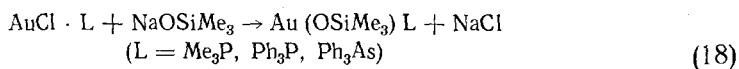
Эта область химии получила свое развитие в течение последнего десятилетия главным образом в работах Андрианова, Брэдли, Шмидта и Шмидбаура. В настоящее время известны производные значительного числа металлов. В связи с появлением исчерпывающих обзоров^{7, 141, 142}, мы остановимся лишь на наиболее важных вопросах химии $M(OSiR_3)_n$ и самых последних публикациях.

Триалкилсиланоляты металлов, как правило, весьма устойчивы термически и гидролизуются с гораздо меньшей скоростью, чем алкоголяты. Наименее устойчивые соединения — взрывчатый $CrO_2(OSiMe_3)_2$ и разлагающиеся при комнатной температуре $Hg(OSiMe_3)_2$ и $[Au(OSiMe_3)_3]_2$ ¹⁴². При изучении производного ртути (II) было установлено, что его термический распад происходит особым путем с внутримолекулярным метилированием атома металла¹⁴²:



Аналогично ведет себя и соединение цинка (но не кадмия). В структуре $(MeMOSiMe_3)_4$ ($M=Zn, Cd, Hg, Be$) обнаружены кубаноподобные тетрамеры, аналогичные $(MeZnOMe)$ ^{142, 143} (рис. 3). $Ti(OSiPh_3)_4$ обладает необычайно высокой термической и гидролитической устойчивостью¹⁴⁴, а твердый $VO(OSiPh_3)_3$ можно промывать водой¹⁴⁵.

Образованию мостиков не препятствует $p\pi-d\pi$ -взаимодействие между атомами кремния и кислорода в R_3SiO -группах. Так, в молекулах $[MeM^I OSiMe_3]_k$ или $[M^I OSiMe_3]_k$ ($M=K, Rb, Cs$)¹⁴⁶ в кубаноподобных структурах существуют тридентатные Me_3SiO -группы (ср. рис. 1). В масс-спектрах последних зарегистрированы тетрамерные ионы $M_4(OSiMe_3)_3(OSiMe_2)^+$ (где $M=K, Rb, Cs$), а в случае производных лития и натрия — гексамерные $M_6(OSiMe_3)_5(OSiMe_2)^+$ ¹⁴⁶. Брэдли и Томас¹⁴⁷ установили, что кристаллический $Zr(OSiMe_3)_4$ (т. пл. 152° , возгоняется при $135^\circ/0,1$ мм рт. ст.) димерен, к. ч. Zr в нем, по-видимому, равно 5 (в отличие от весьма летучего жидкого $Zr(OCMe_3)_4$, состоящего из мономерных молекул). Степень ассоциации $[U(OSiR_3)_5]_n$ оказалась больше, чем у соответствующих третичных алкоголятов; в то же время производные шестивалентного урана $U(OSiR_3)_6$ мономерны¹⁴⁸. Шмидбаур и Шмидт^{149–151} показали, что $[M(OSiMe_3)_3]_2$ ($M=Al, Ga, Fe$) димерны и образуют солеобразные двойные соединения, например $M[Fe(OSiMe_3)_4]$ ($M=Li, Na, K, [SbMe_4]$). Атомы металла в них имеют тетраэдрическую координацию¹⁴². При действии Me_3NO на димерный $[Fe(OSiMe_3)_3]_2$ был получен продукт присоединения $Fe(OSiMe_3)_3 \cdot Me_3NO$ — желтые кристаллы с т. пл. $86–90^\circ$ и т. кип. $145–148^\circ/1$ мм рт. ст. Шюттани и Шмидбауру¹⁵² удалось выделить производное $Au(I)$, стабилизированное в виде фосфониевого или арсониевого комплекса:

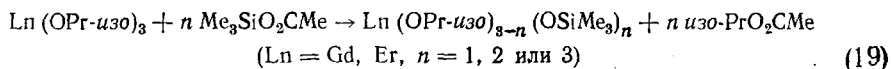


Бесцветное кристаллическое соединение $Au(OSiMe_3)(PMe_3)$, растворимое в органических растворителях, представляет собой мономер и возгоняется в вакууме. Первичный молекулярный ион в его масс-спектре при температурах свыше 190° диссоциирует на «золотое зеркало»,

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$, Me_3PO и Me_3P . Аддукт с триметиларсином менее стабилен. Эти интересные соединения являются новыми примерами комплексов одновалентного золота с к. ч. 2.

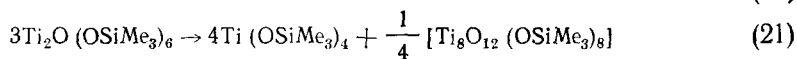
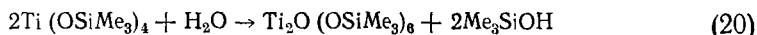
Интересно отметить, что CuOSiMe_3 тетрамерен. На основании ИК- и ПМР-спектров для него предложено кубаноподобное строение³²⁰.

Батвара и Мехротра недавно синтезировали первые алкилсиланоляты лантанидов¹⁵³:



Средняя степень полимеризации этих соединений $\sim 3,5$, т. е. несколько больше, чем у соответствующих *трет*-бутилатов ($n \sim 3$).

Брэдли и сотр.¹⁵⁴ при изучении гидролиза $\text{M}(\text{OSiR}_3)_n$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Ta}$) в растворе диоксана установили, что $\text{Ti}(\text{OSiMe}_3)_4$ исключительно стабилен, однако начальные продукты гидролиза диспропорционируют на исходное соединение и продукты с большей степенью конденсации:



Полимер $\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{OSiMe}_3)_8$ оказался растворимым в циклогексане. Предполагается, что остов молекулы $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}]$ представляет собой куб. Координация атомов титана дополняется до тетраэдрической концевыми OSiMe_3 -группами. Для продуктов более глубокого гидролиза с еще большей степенью полимеризации предполагается конденсация октамерных единиц по ребрам $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$. Начальные продукты гидролиза $[\text{Zr}(\text{OSiMe}_3)_4]_2$ представляют собой полимеры, близкие к оксиалкоголятам циркония⁷ с октаэдрической координацией металла¹⁵⁵. Этот факт можно объяснить тем, что удаление при гидролизе громоздких OSiR_3 -групп ослабляет стерическую напряженность координационной сферы. Более высокая степень полимеризации продуктов термического диспропорционирования $\text{Zr}(\text{OSiR}_3)_4$ обуславливает образование октамерных единиц, аналогичных титановым¹⁵⁵. Все продукты гидролиза $\text{Ta}(\text{OSiMe}_3)_5$ могут быть описаны структурами с пятикоординационными атомами тантала¹⁵⁶. Поведение $\text{Ti}(\text{OSiEt}_3)_4$ ^{157, 158} существенно отличаются от поведения метильного производного. В продукте гидролиза $[\text{Al}(\text{OSiMe}_3)_3]_2$ было установлено появление небольшого количества OH -групп. Тем не менее предполагается, что при полимеризации образуются мостики $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ между димерными единицами¹⁵⁹. Недавно появилось предварительное сообщение¹⁶⁰ о получении и свойствах производных переходных металлов и диалкилсиландиолов.

При термоллизе клейкого полимера $[\text{TiO}_2(\text{OSiEt}_2)_2]_n$ образовался нерастворимый нелетучий остаток $[(\text{TiO}_2)_x(\text{OSiEt}_2)_y]$ и летучий продукт $\text{TiO}_2(\text{OSiEt}_2)_{10}$, который может представлять собой смесь $(\text{Et}_2\text{SiO})_3$, $(\text{Et}_2\text{SiO}_4)$ и $\text{TiO}_2(\text{OSiEt}_2)_x$ ($x=2-4$). По-видимому, он быстро диспропорционирует на летучие циклические диэтилдисилоксаны и полимерный остаток $[\text{TiO}_2(\text{OSiEt}_2)_4]_n$. Тем не менее фрагменты молекул $\text{TiO}_2(\text{OSiEt}_2)_n$ ($n=4-10$) наблюдались в масс-спектре¹⁶⁰. В недавно опубликованном исчерпывающем обзоре Андрианова обобщены результаты его исследований элементоорганосилоксанов¹⁶¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. C. Bradley, *Progr. Inorg. Chem.*, **2**, 303 (1960).
2. R. C. Mehrotra, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, **1**, 99 (1967).
3. D. C. Bradley, K. J. Fisher, M. T. P. International Rev. Sci., General Chem. of Transition Metals, ed. D. W. A. Sharp, v. 5, part 1, Butterworths, London, 1972, p. 65.
4. D. C. Bradley, Alkoxides in «Enciclopedia della Chimica», Utet/Sansoni Edizioni Scientifiche.
5. Д. Брэдли, В кн. Неорганические полимеры, «Мир», 1965, стр. 320.
6. D. C. Bradley, *Coord. Chem. Rev.*, **2**, 299 (1967).
7. R. C. Mehrotra, A. Mehrotra, *Inorg. Chem. Acta Rev.*, **1971**, 127.
8. Д. Брэдли, В кн. Синтезы неорганических соединений, т. 2, «Мир», 1967, стр. 226.
9. W. G. Bartley, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 422.
10. P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4270.
11. M. S. Bains, *Canad. J. Chem.*, **42**, 945 (1964); *Res. Bull. Punjab Univ.*, **15**, 303 (1964); *РЖХим.*, **1967**, 8Б250.
12. И. Б. Голованов, А. П. Симонов, А. К. Пискунов, Т. В. Талалаева, Г. В. Царева, К. А. Кочешков, Докл. АН СССР, **149**, 835 (1963).
13. А. П. Симонов, Д. Н. Шигорин, Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1962**, 1126.
14. G. E. Hartwell, T. L. Brown, *Inorg. Chem.*, **5**, 1257 (1966).
15. E. Weiss, H. Alsdorf, H. Kühr, *Angew. Chem.*, **79**, 816 (1967); *Ber.*, **101**, 3777 (1968).
16. E. Weiss, *Helv. Chim. Acta*, **46**, 2051 (1963).
17. E. Weiss, H. Alsdorf, *Z. anorg. Chem.*, **372**, 206 (1970).
18. R. C. Mehrotra, M. M. Agrawal, *J. Chem. Soc.*, **1967**, 1026.
19. D. C. Bradley, M. E. Redwood, C. J. Willis, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 416; *Canad. J. Chem.*, **43**, 1893 (1965).
20. M. E. Redwood, C. J. Willis, *Canad. J. Chem.*, **45**, 389 (1967).
21. R. E. A. Dear, W. B. Fox, R. J. Fredericks, E. E. Gilbert, D. K. Huggins, *Inorg. Chem.*, **9**, 2590 (1970).
22. L. F. Dahl, G. L. Davis, D. L. Wampler, K. West, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 357 (1962).
23. V. A. Maroni, T. G. Spiro, *Inorg. Chem.*, **7**, 193 (1968).
24. G. E. Coates, A. H. Fishwick, *J. Chem. Soc.*, **A1968**, 477.
25. G. E. Coates, D. Ridley, *Chem. Commun.*, **1966**, 560.
26. G. E. Coates, D. Ridley, *J. Chem. Soc.*, **A**, **1966**, 1064.
27. G. E. Coates, A. Lauder, *J. Chem. Soc.*, **A**, **1966**, 264.
28. H. M. M. Shearer, C. B. Spencer, *Chem. Commun.*, **1966**, 194.
29. R. C. Mehrotra, M. Arora, *Indian J. Chem.*, **7**, 399 (1969).
30. А. И. Грузопьев, Н. Я. Турова, ДАН СССР, **162**, 98 (1965).
31. H. D. Lutz, *Z. anorg. Chem.*, **353**, 207 (1967).
32. H. D. Lutz, Там же, **356**, 132 (1968).
33. D. Bryce-Smith, B. J. Wakefield, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2483.
34. G. E. Coates, J. A. Heslop, M. E. Redwood, D. Ridley, *J. Chem. Soc.*, **A**, **1968**, 1118.
35. М. Н. Abraham, Там же, **1960**, 4130.
36. G. E. Coates, P. D. Roberts, Там же, **A 1967**, 1233.
37. Т. В. Талалаева, Г. В. Зенина, К. А. Кочешков, ДАН СССР, **171**, 122 (1966).
38. R. C. Mehrotra, M. Arora, *Z. anorg. Chem.*, **370**, 300 (1969).
39. Н. Я. Турова, Б. А. Поповкин, А. В. Новоселова, ДАН СССР, **167**, 604 (1966).
40. Н. Я. Турова, Б. А. Поповкин, А. В. Новоселова, Изв. АН СССР, неорг. матер., **3**, 1435 (1967).
41. D. C. Bradley, M. M. Faktor, *Nature*, **184**, 55 (1959).
42. R. C. Wilhoit, J. R. Burton, F.-T. Kuo, S.-R. Huang, K. Vignesnel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 851 (1962).
43. W. Fieggen, Doctoral Thesis, Univ. of Amsterdam, 1970; *Rec. trav. chim.*, **90**, 410 (1971).
44. R. C. Mehrotra, *J. Indian Chem. Soc.*, **30**, 585 (1953).
45. R. C. Mehrotra, Там же, **31**, 85 (1954).
46. D. C. Bradley, *Adv. Chem. Ser.*, **23**, 10 (1959).
47. V. J. Shier, D. Whittaker, V. P. Fernandez, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2318 (1963).
48. D. C. Kleinschmidt, Ph. D. Thesis, Indian Univ., Bloomington, Indiana, 1967 (цит. по ⁴³).
49. J. G. Oliver, I. J. Worrall, *J. Chem. Soc.*, **A 1970**, 1389.
50. W. Fieggen, H. Gerding, N. M. M. Nibbering, *Rec. trav. chim.*, **87**, 377 (1968).
51. R. C. Wilhoit, *J. Phys. Chem.*, **61**, 114 (1957).
52. J. W. Wilson, *J. Chem. Soc.*, **A 1971**, 981.
53. M. S. Bains, *Canad. J. Chem.*, **40**, 381 (1962).
54. J. G. Oliver, I. J. Worrall, *J. Chem. Soc.*, **A 1970**, 845.
55. T. Saegusa, T. Veshima, *Inorg. Chem.*, **6**, 1679 (1967).
56. R. C. Paul, H. S. Makhini, S. L. Chadha, *Chem. Ind. (London)*, **1970**, 829.

57. M. S. Bains, D. C. Bradley, Там же, 1961, 1032.
58. V. J. Shiner, D. Whittaker, J. Am. Chem. Soc., 85, 2337 (1963).
59. Y. Ogata, A. Kawasaki, I. Kishi, Tetrahedron, 23, 825 (1967).
60. R. C. Mehrotra, R. K. Mehrotra, Current Sci., 8, 241 (1964).
61. S. R. Bindal, V. K. Mathur, R. C. Mehrotra, J. Chem. Soc., A1969, 863.
62. P. Dunn, Austral. J. Appl. Sci., 10, 458 (1959).
63. D. A. Wright, D. A. Williams, Acta Cryst., B24, 1107 (1968).
64. J. A. Ibers, Nature, 197, 686 (1963).
65. R. D. Witters, C. N. Caughlan, Там же, 205, 1312 (1965).
66. H. Weingarten, J. R. Van Wazer, J. Am. Chem. Soc., 87, 724 (1965).
67. R. W. Adams, G. Winter, Austral. J. Chem., 20, 171 (1967).
68. G. A. Kakos, G. Winter, Там же, 21, 793 (1968).
69. C. N. Caughlan, H. M. Smith, K. Watenpaugh, Inorg. Chem., 5, 2131 (1966).
70. D. C. Bradley, C. E. Holloway, J. Chem. Soc., A1968, 219.
71. J. G. Riess, L. G. Pfalzgraf, Bull. soc. chim. France, 1968, 2401.
72. L. G. Pfalzgraf, J. G. Riess, Там же, 1968, 4348.
73. D. C. Bradley, W. Wardlaw, A. Whitley, J. Chem. Soc., 1956, 5; Inorg. Chem., 16, 1794 (1977).
74. D. C. Bradley, C. E. Holloway, Inorg. Chem., 3, 1163 (1964).
75. D. C. Bradley, C. E. Holloway, J. Chem. Soc., A1968, 1316.
76. W. R. Russo, W. H. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 92, 1521 (1970).
77. C. N. Caughlan, H. S. Smith, W. Katz, W. Hodgson, R. W. Crowe, Там же, 73, 5652 (1951).
78. R. L. Martin, G. Winter, J. Chem. Soc., 1961, 2947.
79. D. C. Bradley, A. H. Westlake, Proc. Symposium Coord. Chem., Tihany, Hungary, ed. M. Beck, Publ. House Hung. Acad. Sci., Budapest, 1965, p. 309.
80. D. C. Bradley, C. E. Holloway, Proc. Paint Res. Inst. (Off. Dig.), 37, 487 (1965).
81. K. Watenpaugh, C. N. Caughlan, Chem. Commun., 1967, 76.
82. D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, P. F. Rodesiler, Там же, 1968, 1112.
83. D. C. Bradley, M. J. Hillyer, Trans. Faraday Soc., 62, 2367 (1966).
84. D. C. Bradley, M. J. Hillyer, Там же, 62, 2374 (1966).
85. R. W. Adams, E. Bishop, R. L. Martin, G. Winter, Austral. J. Chem., 19, 207 (1966).
86. R. W. Adams, R. L. Martin, G. Winter, Там же, 20, 773 (1967).
87. M. F. Lappert, A. R. Sanger, J. Chem. Soc., A1971, 1314.
88. E. C. Alyea, D. C. Bradley, Там же, A1969, 2330.
89. D. C. Bradley, R. H. Moss, K. D. Sales, Chem. Commun., 1969, 1255.
90. G. F. Kokoszka, H. C. Allen, G. Gordon, Inorg. Chem., 5, 91 (1966).
91. D. C. Bradley, M. H. Chisholm, J. Chem. Soc., A1971, 2741.
92. D. C. Bradley, M. J. Hillyer, Trans. Faraday Soc., 62, 2382 (1966).
93. R. A. D. Wentworth, C. H. Brubaker, Inorg. Chem., 3, 47 (1964); 2, 551 (1963).
94. W. J. Reagan, C. H. Brubaker, Inorg. Chem., 9, 827 (1970).
95. E. C. Alyea, J. S. Basi, D. C. Bradley, M. H. Chisholm, J. Chem. Soc., A1971, 772.
96. K. B. Wiberg, G. Foster, Chem. Ind. (London), 1961, 108.
97. M. Hagihara, H. Yamasaki, J. Chem. Soc. Japan, 81, 822 (1960).
98. D. C. Bradley, M. L. Mehta, Canad. J. Chem., 40, 1710 (1962).
99. G. A. Kakos, G. Winter, Austral. J. Chem., 23, 15 (1970).
100. D. A. Brown, D. Cunningham, W. K. Glass, J. Chem. Soc., A1968, 1563.
101. E. C. Alyea, J. S. Basi, D. C. Bradley, M. H. Chisholm, Chem. Commun., 1968, 495.
102. D. C. Bradley, R. K. Multani, W. Wardlaw, J. Chem. Soc., 1958, 126; 4153.
103. R. W. Adams, R. L. Martin, G. Winter, Austral. J. Chem., 19, 363 (1966).
104. R. W. Adams, C. G. Barraclough, R. L. Martin, G. Winter, Inorg. Chem., 5, 346 (1966).
105. A. G. Krüger, G. Winter, Austral. J. Chem., 23, 1 (1970).
106. C. H. Brubaker, M. Wicholas, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 59 (1965).
107. R. W. Adams, C. G. Barraclough, R. L. Martin, G. Winter, Austral. J. Chem., 24, 2351 (1971).
108. D. C. Bradley, Nature, 182, 1211 (1958).
109. D. C. Bradley, M. M. Faktor, Chem. Ind. (London), 1958, 1332.
110. S. N. Misra, T. N. Misra, R. N. Kapoor, R. C. Mehrotra, Там же, 1963, 120.
111. B. S. Sankhla, S. N. Misra, R. N. Kapoor, Там же, 1965, 382.
112. B. S. Sankhla, R. N. Kapoor, Austral. J. Chem., 20, 2013 (1967).
113. J. M. Batwara, U. D. Tripathi, R. K. Mehrotra, R. C. Mehrotra, Chem. Ind. (London), 1966, 1379; J. Chem. Soc., A, 1967, 991.
114. K. S. Mazdiyasni, C. T. Lynch, J. S. Smith, Inorg. Chem., 5, 342 (1966).
115. L. M. Brown, K. S. Mazdiyasni, Там же, 9, 2783 (1970).
116. S. N. Misra, T. N. Misra, R. C. Mehrotra, Austral. J. Chem., 21, 797 (1968).
117. R. C. Mehrotra, M. M. Agrawal, Chem. Commun., 1968, 469.
118. D. C. Bradley, A. K. Chatterjee, W. Wardlaw, J. Chem. Soc., 1956, 2260.
119. D. C. Bradley, A. K. Chatterjee, W. Wardlaw, Там же, 1956, 3469.

120. D. C. Bradley, A. K. Chatterjee, W. Wardlaw, Там же, 1957, 2600.
121. D. C. Bradley, M. A. Saad, W. Wardlaw, Там же, 1954, 1091, 3488.
122. R. G. Jones, G. Karmas, G. A. Martin, H. Gilman, J. Am. Chem. Soc., 78, 4285 (1956).
123. R. G. Jones, E. Bindschadler, G. Karmas, F. A. Yoeman, H. Gilman, Там же, 78, 4287, 4289 (1956).
124. R. G. Jones, F. A. Yoeman, H. Gilman, Там же, 78, 7030 (1956).
125. R. G. Jones, E. Bindschadler, D. Blume, G. A. Martin, J. R. Thirtle, H. Gilman, Там же, 78, 6027 (1966).
126. H. Albers, M. Deutsch, W. Krastinak, H. Osten, Ber., 85, 267 (1952).
127. D. C. Bradley, R. N. Kapoor, B. C. Smith, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 863 (1962).
128. D. C. Bradley, A. K. Chatterjee, Там же, 4, 279 (1957).
129. D. C. Bradley, B. N. Chakravarti, A. K. Chatterjee, Там же, 3, 367 (1957).
130. D. C. Bradley, R. N. Kapoor, B. C. Smith, J. Chem. Soc., 1963, 1023.
131. D. C. Bradley, Amar K. Chatterjee, Amiya K. Chatterjee, Proc. Chem. Soc., 1957, 260; J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 71 (1959).
132. D. C. Karraker, Inorg. Chem., 3, 1618 (1964).
133. D. C. Karraker, T. H. Siddal, W. E. Stewart, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 711 (1969).
134. E. T. Samulski, D. C. Karraker, Там же, 29, 993 (1967).
135. D. C. Bradley, B. Harder, F. Hudswell, J. Chem. Soc., 1957, 3318.
136. H. Meerwein, T. Bersin, Ann., 475, 113 (1929).
137. D. C. Bradley, W. Wardlaw, J. Chem. Soc., 1951, 280.
138. R. C. Mehrotra, M. M. Agrawal, Там же, A1967, 1026.
139. D. C. Bradley, E. W. Caldwell, W. Wardlaw, Там же, 1957, 4775.
140. R. Gut, Helv. Chim. Acta, 47, 2262 (1964); 54, 593 (1971).
141. H. Schmidbaur, Angew. Chem., 71, 206 (1965).
142. F. Schindler, H. Schmidbaur, Там же, 79, 697 (1967).
143. D. Mootz, A. Zinnius, B. Bötcheher, Там же, 81, 398 (1969).
144. V. A. Zeitler, C. A. Brown, J. Phys. Chem., 61, 1174 (1957).
145. M. M. Chamberlain, G. A. Jabs, B. B. Wayland, J. Org. Chem., 27, 3321 (1962).
146. E. Weiss, K. Hoffmann, H. F. Grützmacher, Ber., 103, 1190 (1970).
147. D. C. Bradley, I. M. Thomas, J. Chem. Soc., 1959, 3404.
148. D. C. Bradley, R. N. Kapoor, B. C. Smith, Там же, 1963, 204.
149. H. Schmidbaur, M. Schmidt, Angew. Chem., 74, 328 (1962).
150. H. Schmidbaur, Ber., 96, 2692 (1963).
151. H. Schmidbaur, Там же, 97, 836 (1964).
152. A. Shiotani, H. Schmidbaur, J. Am. Chem. Soc., 92, 7003 (1970).
153. J. M. Batwara, R. C. Mehrotra, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 411 (1970).
154. D. C. Bradley, C. Prevedorou-Demas, Canad. J. Chem., 41, 629 (1963).
155. D. C. Bradley, C. Prevedorou-Demas, J. Chem. Soc., A1964, 1580.
156. D. C. Bradley, C. Prevedorou-Demas, Там же, A1966, 1139.
157. D. C. Bradley, C. Prevedorou-Demas, Там же, A1967, 43.
158. D. C. Bradley, J. W. Lorimer, C. Prevedorou-Demas, Canad. J. Chem., 47, 4113 (1969).
159. D. C. Bradley, J. W. Lorimer, C. Prevedorou-Demas, Там же, 49, 2310 (1971).
160. D. C. Bradley, C. Prevedorou-Demas, Chem. Ind. (London), 1970, 1659.
161. K. A. Andrianov, Inorg. Macromol. Rev., 1, 33 (1970).
162. Н. Я. Турова, А. В. Новоселова, Успехи химии, 34, 385 (1965).
163. Р. Пенкось, Там же, 37, 647 (1968).
164. R. Masthoff, H. Köhler, H. Böhlend, F. Schmeil, Z. Chem., 5, № 4, 122 (1965).
165. D. C. Bradley, Kém. Közl., 41, 163 (1974); РЖХим., 1974, 20Б377.
166. Н. Я. Турова, Семинар по кристаллохимии координационных и металлоорганических соединений, М., 1971, стр. 31.
167. H. Dunken, J. Krauß, Z. Chem., 1, 27 (1961).
168. Н. Я. Турова, А. В. Новоселова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 752.
169. V. Haláška, L. Lochmann, D. Lim, Coll. Czechosl. Chem. Commun., 33, 3245 (1968).
170. E. Weiss, Z. anorg. Chem., 332, 197 (1964).
171. J. Barthel, G. Schwitzgebel, Z. phys. Chem. (BRD), 54, 181 (1967); 55, 33 (1967); 69, 283 (1970); 72, 50, 222 (1970).
172. F. Barbulescu, A. Greff, An. Univ. Bucuresti, Chim., 21, № 1, 19 (1972); 22, № 1, 105 (1973); РЖХим., 1973, 16Б1205; 1974, 21Б1247.
173. С. И. Дракин, Р. Х. Курмалиева, М. Х. Каранегьянц, Теор. и экспер. химия, 2, 52 (1966).
174. J.-M. Blanchard, R. D. Joly, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 71, 472 (1974); Bull. Soc. chim. France, 1975, 478; J. Therm. Anal. 9, 191 (1976).
175. G. Gattow, J. Berg, Z. anorg. Chem. 407, 319 (1974).
176. M. Allan, A. F. Janzen, C. J. Willis, Canad. J. Chem., 46, 3671 (1968); J. Am. Chem. Soc., 90, 5343 (1968).
177. D. Desmarteau, Inorg. Chem., 9, 2179 (1970).
178. K. O. Christe, E. C. Curtis, C. J. Schack, Spectrochim. Acta, 31A, 1035 (1975).

179. K. S. Mazdiasni, B. J. Schaper, L. M. Brown, *Inorg. Chem.*, **10**, 889 (1971).
180. M. F. Berny, *Compt. rend.*, **260**, 1395 (1965); **264C**, 141 (1967); *Bull. Soc. chim. France*, **1967**, 1013.
181. K. Maartmann-Moe, *Acta cryst.*, **B25**, 1452 (1969).
182. P. A. Bullinger, T. G. Spiro, *Spectrochim. Acta*, **26A**, 1641 (1970).
183. Е. П. Туревская, Н. Я. Турова, А. В. Новоселова, *Ж. неорг. химии*, **20**, 1496 (1975).
184. Y. Matsui, K. Kamija, M. Nishikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1828 (1966).
185. B. Adler, A. Lachowicz, K.-H. Thiele, *Z. anorg. Chem.*, **423**, 27 (1976).
186. M. L. Ziegler, J. Weiss, *Angew. Chem.*, **82**, 931 (1970).
187. M. Ishimori, T. Hagihara, T. Tsuruta, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **49**, 1165 (1976); *РЖХим.*, **1976**, 21Б424.
188. Н. Я. Турова, А. В. Новоселова, К. Н. Семененко, *Ж. неорг. химии*, **4**, 549, 997 (1959).
189. Е. П. Туревская, Н. Я. Турова, А. В. Новоселова, Там же, **18**, 2927 (1973).
190. N. A. Bell, G. E. Coates, *J. Chem. Soc.*, **A1968**, 823.
191. R. A. Andersen, N. A. Bell, G. E. Coates, Там же, **A1972**, 577.
192. R. A. Andersen, G. E. Coates, Там же, **A1974**, 1171.
193. R. A. Andersen, G. E. Coates, Там же, **A1972**, 2153.
194. R. A. Andersen, G. E. Coates, Там же, **A1975**, 1244.
195. Н. Я. Турова, В. А. Козунов, Е. П. Туревская, А. В. Новоселова, *Ж. неорг. химии*, **18**, 626 (1973).
196. Н. Я. Турова, А. В. Новоселова, *Изв. АН СССР, неорг. матер.*, **3**, 351 (1967); *Z. anorg. Chem.*, **365**, 100 (1969).
197. Н. Я. Турова, А. В. Новоселова, *Изв. АН СССР, неорг. матер.*, **4**, 934 (1968).
198. R. T. Moseley, H. M. M. Shearer, *Chem. Commun.*, **1968**, 280.
199. W. L. German, T. W. Brandon, *J. Chem. Soc.*, **1942**, 526.
200. Е. П. Туревская, Н. Я. Турова, А. В. Новоселова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 1667.
201. V. J. Shiner, M. A. Beg, *Inorg. Chem.*, **14**, 157 (1975).
202. С. А. Толкачев, *ЖРФХО*, **33**, 469 (1901).
203. J. M. Bruce, *J. Chem. Soc.*, **B1966**, 1020; *Polymer*, **6**, 509 (1965); **8**, 361 (1967).
204. G. E. Coates, D. Ridley, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 1870.
205. J. G. Noltes, J. Boersma, *J. Organomet. Chem.*, **12**, 425 (1968); **24**, 257 (1970).
206. M. Ishimori, *J. Chem. Soc. Japan*, **69**, 2310 (1966); *Makromol. Chem.*, **210**, 161 (1968).
207. T. Tsuruta, *J. Chem. Soc. Japan*, **69**, 2209 (1966); *Makromol. Chem.*, **53**, 215 (1962); **103**, 151 (1967).
208. W. H. Eisenhuth, J. R. van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5397 (1968).
209. T. Tsuruta, M. Ishimori, *J. Chem. Soc. Japan*, **66**, 1477 (1963).
210. R. Herold, S. L. Aggarwal, V. Nef, *Canad. J. Chem.*, **41**, 1368 (1963).
211. E. A. Jeffery, T. Mole, *Austral. J. Chem.*, **21**, 1187 (1968).
212. G. Emptoz, E. Henry-Basch, H. Coudane, *Compt. rend.*, **262C**, 655 (1966).
213. О. Н. Дружков, С. Ф. Жильцов, Г. Г. Петухов, *Ж. общей химии*, **38**, 2706 (1968).
214. Н. Я. Турова, Е. П. Туревская, *Изв. АН, сер. хим.*, **1968**, 2733.
215. В. И. Нефедов, А. И. Григорьев, Н. Я. Турова, Я. В. Сальни, *ДАН СССР*, **208**, 1107 (1973).
216. R. C. Mehrotra, A. Mehrotra, *Proc. Indian Nat. Sci. Acad.*, **40A**, № 3—4, 215 (1975); *РЖХим.*, **1976**, 2Б389.
217. J. W. Akitt, R. H. Duncan, *J. Magn. Reson.*, **15**, 162 (1974).
218. L. W. Daasch, H. M. Fales, *Org. Mass Spectrom.*, **2**, 1043 (1969).
219. R. H. T. Bleyerveld, W. Fieggen, H. Gerding, *Rec. trav. chim.*, **91**, 477 (1972).
220. J. G. Oliver, I. J. Worrall, *J. Chem. Soc.*, **A1970**, 2347.
221. V. J. Shiner, D. Wittaker, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 394 (1969).
222. W. Fieggen, H. Gerding, *Rec. trav. chim.*, **89**, 175 (1970).
223. D. C. Kleinschmidt, V. J. Shiner, D. Whittaker, *J. Org. Chem.*, **38**, 3334 (1973).
224. Л. А. Май, И. Я. Штраус, *Изв. АН Латв. ССР, сер. хим.*, **1969**, 251; **1972**, 117.
225. L. Ötvös, L. Gruber, J. Meisel-Agoston, *Acta chim. Acad. Sci. Hung.*, **43**, 149 (1965); *РЖХим.*, **1966**, 5, Б881.
226. V. Hach, *J. Org. Chem.*, **38**, 293 (1973).
227. J. G. Oliver, I. J. Worrall, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 1609 (1969); **33**, 1281 (1971).
228. J.-P. Laussac, J.-P. Laurent, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 597 (1976).
229. T. Saegusa, T. Ueshima, K. Kauchi, S. Kitagawa, *J. Org. Chem.*, **33**, 3657 (1968).
230. К. Касано, Т. Такахасу, *J. Soc. Org. Chem. Japan*, **23**, 144 (1965); *РЖХим.*, **1966**, 1Ж35.
231. R. Reinmann, A. Tanner, *Z. Naturforsch.*, **20B**, 524 (1965).
232. H. Funk, A. Paul, *Z. anorg. Chem.*, **330**, 70 (1964); **337**, 142, 145 (1965).
233. J. G. Oliver, I. J. Worrall, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **5**, 455 (1969).
234. M. F. Berny, *Compt. rend.*, **264C**, 1134 (1967); *Bull. Soc. chim. France*, **1968**, 4709.
235. A. Mehrotra, R. C. Mehrotra, *Inorg. Chem.*, **11**, 2170 (1972).

236. P. Bianco, J. Haladjian, Bull. Soc. chim. France, 1975, 2009.
237. А. Л. Суворов, С. С. Снасский, Успехи химии, 28, 1267 (1969).
238. Р. Филд, П. Коув, Органическая химия титана, «Мир», 1969.
239. R. C. Mehrotra, A. K. Rai, P. N. Kapoor, R. Bohra, Inorg. Chim. Acta, 16, 237 (1976).
240. B. Morosin, Acta cryst., B33, 303 (1977).
241. J. G. Riess, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 70, 646 (1973); Bull. Soc. chim. France, 1971, 3855; 1973, 1201; J. Chem. Soc., A1974, 585; Chimia, 30, 481 (1976).
242. A. A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, L. Hubert-Pfalzgraf, J. G. Riss, Inorg. Chem., 15, 1196 (1976).
243. A. J. Shortland, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., A1973, 872.
244. Е. П. Туревская, Н. Я. Турова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 1463.
245. Н. Я. Турова, Е. П. Туревская, Коорд. химия, 3, 679 (1977).
246. S. Goel, A. B. Goel, R. C. Mehrotra, Synth. React. Inorg. Metal-org. Chem., 6, 251 (1976).
247. Ю. Х. Шаулов, В. Г. Генчель, Р. М. Айзатуллова, Ж. физ. химии, 46, 2382 (1972); 47, 1133 (1973).
248. В. И. Тельной, И. Б. Рабинович, Б. И. Козыркин, Б. А. Саламатин, К. В. Кирьянов, ДАН СССР, 205, 364 (1972).
249. J. A. Beaver, M. G. Drew, J. Chem. Soc., A1973, 1376.
250. W. J. Behr, J. Fuchs, Z. Naturforsch., 28B, 597 (1973).
251. C. Ringel, G. Boden, Z. anorg. Chem., 393, 65 (1972).
252. G. W. Svetich, A. A. Voge, Chem. Commun., 1971, 676; Acta cryst., B28, 1760 (1972).
253. K. Watenpugh, C. N. Caughlan, Inorg. Chem., 5, 1782 (1966).
254. H. Stoekti-Evans, Helv. chim. Acta, 58, 373 (1975).
255. G. Sterr, R. Mattes, Z. anorg. Chem., 322, 319 (1963).
256. M. Webster, P. H. Collins, Inorg. Chim. Acta, 9, 157 (1974).
257. H. Preiss, Z. anorg. Chem., 362, 24 (1968); 380, 65 (1971).
258. J. Scherle, F. A. Schröder, Acta cryst., B30, 2772 (1974); B31, 531 (1975).
259. M. S. Bains, Canad. J. Chem., 44, 534 (1966).
260. D. C. Bradley, M. L. Mehta, Там же, 40, 1183 (1962).
261. N. Hagihara, H. Yamazaki, J. Am. Chem. Soc., 81, 3160 (1959).
262. H. L. Krauss, G. Münster, Z. anorg. Chem., 352, 24 (1967).
263. N. Hagihara, Bull. Soc. Chem. Japan, 34, 892 (1961).
264. W. Mowat, A. J. Shortland, N. J. Hill, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., A1973, 770.
265. C. Dyrkacz, J. Roček, J. Am. Chem. Soc., 95, 4756 (1973).
266. G. Hornuff, K. Kappeler, J. prakt. Chem., 23, 54 (1964).
267. H. D. Lutz, H. Haueseler, W. Becker, Z. Naturforsch., 29B, 385 (1974).
268. M. H. Chisholm, M. Extine, J. Am. Chem. Soc., 97, 5625 (1975); 99, 1652 (1977); Inorg. Comp. Unusual Prop., Washington, 1976, 273; РЖХим., 1977, 3B96; 1978, 2B54.
269. G. A. Kakos, G. Winter, Austral. J. Chem., 22, 97 (1969).
270. J. F. Cordes, Z. Naturforsch., 21B, 746 (1966).
271. B. D. Jain, R. K. Multani, Current Sci. (India), 35, 593 (1966).
272. L. Kolditz, J. Gisbier, Z. anorg. Chem., 366, 265 (1969).
273. G. A. Kakos, G. Winter, Austral. J. Chem., 20, 2343 (1967).
274. P. Roffia, F. Conti, G. Gregorio, Chim. e ind., 53, 361 (1971).
275. E. Costa, A. Camus, N. Marsich, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 281 (1965).
276. T. Saegusa, T. Tsuda, K. Isayama, J. Macromol. Sci. Chem., 1970, 1463; J. Am. Chem. Soc., 96, 5930 (1974).
277. T. Tsuda, T. Saegusa, Inorg. Chem., 11, 2561 (1972).
278. T. Saegusa, T. Tsuda, Tetrahedron Letters, 1968, 831; J. Org. Chem., 35, 2976 (1970).
279. T. Arakawa, S. Miyamoto, J. Chem. Soc. Japan, 72, 1739 (1969).
280. T. Greiser, E. Weiss, Ber., 109, 3142 (1976).
281. Н. Я. Турова, Справочные таблицы по неорганической химии, «Химия», 1977.
282. S. N. Misra, T. N. Misra, R. C. Mehrotra, Proc. Nucl. and Radioact. Chem. Sympos., Bombay, 1965, p. 15; РЖХим., 1966, 22B19.
283. R. C. Mehrotra, J. M. Batwara, Inorg. Chem., 9, 2505 (1970).
284. A. Mehrotra, R. C. Mehrotra, Indian J. Chem., 10, 532 (1972); РЖХим., 1973, 7B80.
285. R. N. P. Sinha, Sci. and Cult., 25, 494 (1960); Chem. Zbl., 1961, 8585.
286. R. G. Jones, E. Bindshadler, G. A. Martin, J. R. Thirtle, H. Gilman, J. Am. Chem. Soc., 79, 4921 (1957).
287. H. Funk, K. Andrä, Z. anorg. Chem., 362, 93 (1968); 361, 199 (1968).
288. K. W. Bagnall, A. M. Bhandari, D. Brown, J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 1815 (1975).
289. A. G. Maddock, A. P. Matos, Radiochim. Acta, 18, 71 (1972).
290. S. Govil, R. C. Mehrotra, Austral. J. Chem., 28, 2125 (1975).
291. R. C. Mehrotra, C. K. Sharma, S. Goel, Indian J. Chem., A14, 878 (1976).
292. R. C. Mehrotra, Proc. Indian Nat. Sci. Acad., A42, 1—XXIV (1976); РЖХим., 1977, 21B27.

293. R. C. Mehrotra, A. Mehrotra, J. Chem. Soc., A1972, 1203.
294. S. Goel, A. B. Goel, R. C. Mehrotra, Synth. React. Inorg. Metal-org. Chem., 6, 251 (1976); J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 172 (1976).
295. R. C. Mehrotra, A. Mehrotra, Chem. Commun., 1972, 189.
296. R. C. Mehrotra, M. M. Agrawal, A. Mehrotra, Synth. Inorg. Metal-org. Chem., 3, 181 (1973).
297. R. C. Mehrotra, M. M. Agrawal, A. Mehrotra, Proc. Rare Earth Res. Conf. 7-th, 1968, p. 759; C. A. 75, 58145 (1971).
298. Н. Я. Турова, М. И. Карновская, А. В. Новоселова, Ж. общей химии, 47, 1338 (1977); Inorg. Chim. Acta 21, 157 (1977); Коорд. химия, 3, 1296, 1299 (1977).
299. S. Govil, R. C. Mehrotra, Synth. React. Inorg. Metal-org. Chem., 5, 267 (1975).
300. М. И. Карновская, Н. Я. Турова, Н. И. Козлова, Т. В. Рогова, А. В. Новоселова, ДАН СССР, 239, № 2 (1978).
301. Пат. США 2720502 (1955); Англ. пат. 777216 (1957); C. A. 50, 2204 (1956); 51, 12542 (1957).
302. P. Teyssie и др., J. Polym. Sci., B5, 789 (1967); Inorg. Chim. Acta, 19, 203 (1976).
303. Г. А. Разуваев, Б. Г. Грибов, Г. А. Домрачев, Б. А. Саламатин, Металлоорганические соединения в электронике, «Наука», 1972.
304. Н. В. Суйковская, Химические методы получения тонких прозрачных пленок, «Химия», Л., 1971.
305. Пат. США 2985506 (1961); РЖХим., 1962, 13K75; 3065049, 3066048 (1962); C. A. 58, 3126, 4283 (1963); 3490927 (1970); 3699044 (1972); РЖХим., 1973, 20M20.
306. K. Kiss, J. Magder, M. S. Lukasovich, R. J. Lockhart, J. Am. Ceram. Soc. 49, 291 (1966).
307. K. S. Mazdiyasi, J. Am. Ceram. Soc. 48, 372 (1965); 50, 532 (1967); 52, 523 (1969); 53, 43, 91, 585, 590 (1970).
308. M. Hoch, Decompos. Organomet. Comp. Refract. Ceram. Metals, Proc. Int. Symp. 1976, p. 171; C. A. 72, 57260 (1970).
309. G. H. Haertling, C. E. Land, IEEE Trans. Sonics Ultrason. 19, 269 (1972); Ferroelectric 3, 269 (1972); C. A. 77, 40283, 51942, 25909 (1972).
310. А. И. Иоффе, Автореферат дисс., МГУ, 1977 г.
311. M. Inagaki, I. Masuda, C. Shirata, S. Naka, J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 2623 (1974).
312. O. Yamaguchi, H. Omaki, K. Shimizu, J. Jap. Soc. Powder and Powder Met. 22, 202 (1975), 24, 157 (1977); РЖХим., 1976, 8B441; 1978, 3B850.
313. H. Murayama, K. Meguro, J. Chem. Soc. Jap. Ind. Chem. Sec. 74, 1485 (1971); J. Jap. Soc. Color Mater. 46, 21 (1973); РЖХим., 1972, 4B543; 1974, 7B1148.
314. O. Yamaguchi, Y. Nakajama, K. Shimizu, Chem. Lett., 1976, 401, 799.
315. M. A. Vicarini, G. A. Nicolaon, Bull. Soc. Chim. France, 1970, 3384.
316. J. W. Lorimer, D. E. G. Jones, Can. J. Chem., 47, 4101 (1969).
317. B. Morosin, P. S. Peercy, Chem. Phys., Lett., 40, 263 (1976).
318. В. В. Крылов, А. М. Мосин, Ю. Х. Шаулов, ЖФХ 51, 233 (1977); Тезисы докл. конф. по термодинамике орг. соединений, Горький, 1976, стр. 11; РЖХим., 1977, 2B830.
319. Тезисы докл. II Всесоюзного Совещания по металлоорг. соединениям для получения мет. и окисных покрытий в г. Горьком, «Наука», М., 1977.
320. H. Schmidbauer, J. Adlkofer, A. Shiotani, Ber., 105, 3389 (1972).

Химический факультет
Колледжа Куин Мэри
Лондон, Англия