

УДК 547.113 : 547.024

СВОБОДНЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ (непереходные металлы)

A. Г. Милаев, О. Ю. Охлобыстин

Обобщены и систематизированы сведения о свободных радикалах и ион-радикалах, образованных «истинными» металлоорганическими соединениями непереходных металлов. Рассмотрены способы получения и свойства радикалов со свободной валентностью, фиксированной на металле или в лиганде, синтез и строение металлоорганических ион-радикалов.

Библиография — 185 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1829
II. Металлоорганические ион-радикалы	1829
III. Элементцентрированные радикалы	1838
IV. Элементоорганические соединения с парамагнитными лигандами	1842

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследование свободных элементоорганических радикалов и ион-радикалов — новый раздел физической органической химии, возникший на границе между классической элементоорганической химией и физической химией свободных радикалов. В течение длительного времени промежуточное образование частиц такого рода лишь постулировалось при изучении различных металлоорганических реакций, и только в последние годы они стали объектами непосредственного исследования. Первые успехи в этой области вызвали поток гипотез и допущений, многие из которых лишены экспериментального обоснования и носят явно спекулятивный характер. Однако от перспектив развития химии элементоорганических радикалов существенно зависит прогресс в таких внешне разнородных областях, как механизм реакций, биохимический транспорт электрона, катализ, органический синтез. Отобрать и систематизировать достоверные сведения, наметить наиболее плодотворные направления дальнейших исследований — цель настоящей работы.

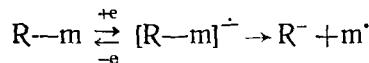
Рассматриваемая область отчетливо делится на три основных раздела: элементоорганические ион-радикалы; свободные элементцентрированные радикалы; металлоорганические соединения с неспаренным электроном, локализованным преимущественно в лиганде*.

II. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ ИОН-РАДИКАЛЫ

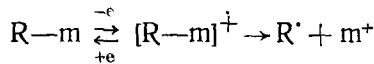
Многие металлоорганические реакции полезно рассматривать как следствие одноэлектронного переноса¹⁻³. При таком подходе постулируются два основных типа разрыва металл-углеродной связи, в общем случае не связанные с ее гомолитическим или гетеролитическим разрывом под действием реагента или растворителя⁴. Захват электрона ме-

* Из рассмотрения исключены свободные радикалы соединений фосфора, сведения о которых можно найти в вышедшем недавно обзоре В. В. Пеньковского, Успехи химии, 44, 969 (1975).

таллоорганической молекулой приводит к отщеплению карбаниона с образованием восстановленной формы металла:

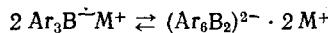


При одноэлектронном окислении субстрата возникает свободный радикал:

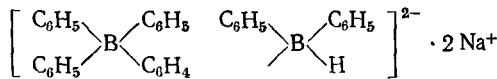


При этом ион-радикальные состояния $R-m^\cdot$ и $R-m^\cdot$ реализуются либо как элементы активированного комплекса, либо как более или менее устойчивые интермедиаты с энергией, лежащей во впадинах на энергетической кривой; в последнем случае они могут быть непосредственно идентифицированы и изучены. Примеров такого рода пока немного, однако уже сейчас очевидно, что стабильность элементоорганических ион-радикалов колеблется в очень широких пределах.

Первыми стали известны бороганические анион-радикалы (AP). Еще в 30-х годах было отмечено образование окрашенных аддуктов щелочных металлов с триарилборами⁵⁻⁶. Дальнейшие исследования показали, что растворы этих соединений содержат равновесные смеси AP триарилбора $Ar_3B^- M^+$ (M — щелочной металл) и диамагнитно-димерной формы^{7, 8}:



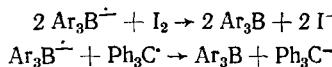
По-видимому, диамагнитный димер имеет следующую структуру⁹:



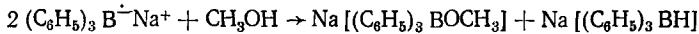
Соотношение двух форм зависит от характера арила и растворителя. Так, если AP тримезитилбора в эфире мономерен, то AP трифенилбора в этом растворителе полностью димеризуется; три- α -нафтилборнатрий в эфире существует в виде димера, но в тетрагидрофуране (ТГФ) он полностью мономерен и парамагнетен¹⁰.

Из спектров ЭПР триарилборных AP следует, что неспаренный электрон делокализован по всем арильным группам; иными словами, атом бора не является изолирующим мостиком. Вид спектров определяется взаимодействием неспаренного электрона с ядром ^{11}B ($I = \frac{3}{2}$), которое обусловливает появление четырех основных линий, причем каждая линия расщепляется за счет взаимодействия с протонами арильных групп¹¹⁻¹³. Для AP трифенилбора в диметоксистане получены следующие константы СТВ: $a_B = 7,84$ Гс, $a_{H\text{ para}} = 2,73$ Гс, $a_{H\text{ ortho}} = 1,99$ Гс, $a_{H\text{ meta}} = 0,67$ Гс. Отнесение сделано на основании изучения спектров ЭПР дейтерированных AP трифенилбора¹¹. Восстановление алкильных производных бора не приводит к устойчивым AP; лишь в случае трибензилбора раствор окрашивается в темно-зеленый цвет, и в спектре ЭПР наблюдается одиночная линия шириной в 30 Гс¹¹.

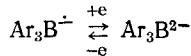
Являясь сильными восстановителями, триарилборные AP мгновенно обесцвечиваются иодом и восстанавливают трифенилметильный радикал до аниона:



Интересна реакция трифенилборнатрия с метиловым спиртом, приводящая к образованию натрийтрифенилборгидрида¹⁴:



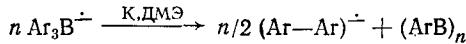
Триарилборные АР способны присоединять еще один электрон с образованием диамагнитного дианиона^{7, 8, 15}:



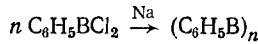
Анион-радикалы триарилбора вполне устойчивы в растворе диметоксиэтана (ДМЭ), но при продолжительном контакте с металлом спектр ЭПР АР исчезает, и появляется спектр продуктов распада. В зависимости от природы арила, наблюдаются следующие процессы:



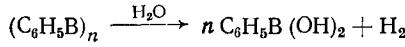
Если Ar — 2,4,6-триметил-3,5-динитрофенил, распад идет по уравнению (1), а при Ar=Ph, Me₆C₆H₄ — по уравнению (2). При Ar=2,4,6-Me₃C₆H₂ или 2,4-Me₂C₆H₃ соответствующие бороганические АР не распадаются вовсе. Важно отметить, что реакция (2) представляет собой внутримолекулярный процесс; это доказывается образованием только симметричных бифенилов из эквимолярной смеси анион-радикалов (*n*=DC₆H₄)₃B и (3,5=D₂C₆H₃)₃B[±]. Отщепление биарила сопровождается образованием арилбора¹¹:



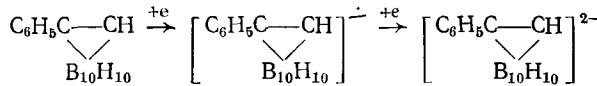
Последний получается и при восстановлении дихлорида фенилбора на триием в толуоле¹⁶:



Его гидролиз дает фенилборную кислоту:

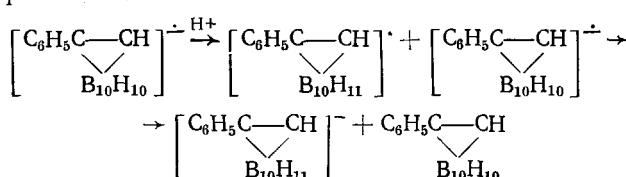


При действии щелочных металлов на фенил-*o*-карборан в среде ТГФ или ДМФ легко образуется окрашенный парамагнитный раствор, в спектре ЭПР которого наблюдается один широкий сигнал (11 Гц), не обладающий сверхтонкой структурой^{17, 18}. При дальнейшем действии восстановителя образуется диамагнитный дианион, полученный ранее¹⁹⁻²¹ в жидком аммиаке:



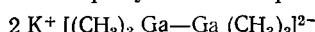
Отсутствие СТС в спектре АР указывает на высокую степень делокализации неспаренного электрона по всей карборановой системе в целом. Интересно отметить, что несмотря на наличие в молекуле фенилкарборана кислых атомов водорода реакция со щелочными металлами не сопровождается выделением водорода и образованием карбаниона. При образовании АР изменений скелета не происходит, так как при окислении АР сулемой количественно образуется исходный фенилкарборан¹⁸.

При кислотном гидролизе АР фенилкарборана наблюдается его «диспропорционирование»:



Алюминийорганические АР генерированы в процессе низкотемпературного γ -радиолиза (^{60}Co) соединений триалкиалюминия²². Анализ спектров ЭПР указывает на пирамидальную структуру этих АР с углом отклонения от плоскости $\sim 21^\circ$. Это хорошо согласуется с большими константами расщепления на ядрах ^{27}Al (324—390 Гс), обусловленными значительным *s*-характером орбитали неспаренного электрона²³. Восстановление трифенилалюминия натрием в эфире приводит к димерному продукту; строение димера, по-видимому, подобно строению борного аналога²³.

Галлийорганические АР не были зафиксированы методом ЭПР. Известно лишь, что при восстановлении триметилгаллия щелочными металлами в диметоксиэтане образуется димер²⁴:



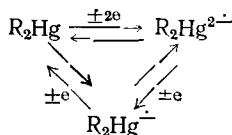
Существование ртутьорганических АР типа R_2Hg^+ показано на примере нитроарильных производных, полученных как при электрохимическом восстановлении²⁵, так и при действии нафталиннатрия²⁶. Анализ констант СТВ позволяет сделать вывод, что атом ртути практически не влияет на распределение спиновой плотности (ср. константы для R_2Hg^+ и RH^+ , приведенные в табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

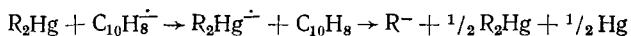
Параметры спектров ЭПР анион-радикалов некоторых ртутьорганических соединений R_2Hg и соответствующих им углеводородов^{25,26}

Соединение	$a_{\text{H}}^{\text{ortho}}, \text{Гс}$	$a_{\text{H}}^{\text{мета}}, \text{Гс}$	$a_{\text{H}}^{\text{пара}}, \text{Гс}$	$a_{\text{N}}, \text{Гс}$	$a_{\text{Hg}}, \text{Гс}$
	3,25	1,00	—	9,29	42,3
	3,25	1,10	—	9,29	39,2
	3,20	—	4,00	9,50	—
	5,20	—	—	7,35	58,0
	5,08	—	—	7,30	52,3
	5,24	—	5,24	7,43	—

Следует отметить ступенчатый характер электрохимического восстановления диарилртути. Так, ди(*n*-нитрофенилртуть) восстанавливается в ДМЭ при потенциале $-1,58\text{ V}$, до анион-радикала $\text{R}_2\text{Hg}^{\cdot-}$, который образуется также при окислении соответствующего триплетного дианиона $\text{R}_2\text{Hg}^{2\cdot-}$. Последний является результатом двухэлектронного восстановления ди(*n*-нитрофенил)-ртути при $-1,84\text{ V}$.

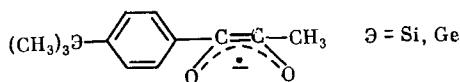


Тот факт, что УФ-спектры $\text{R}_2\text{Hg}^{\cdot-}$ и $\text{R}_2\text{Hg}^{2\cdot-}$ полностью совпадают, свидетельствует об отсутствии взаимодействия между неспаренными электронами двух нитрофенильных групп, разделенных атомом ртути (т. е. ртуть является непроводящим мостиком). Относительно высокая стабильность АР нитрофенильных производных ртути обусловлена электроноакцепторным действием нитрогрупп, препятствующим накоплению излишней спиновой плотности на связи ртуть — углерод. В общем случае АР типа $\text{R}_2\text{Hg}^{\cdot-}$ (R — фенил, бензил, фенил-*o*-карборанил), образующиеся при восстановлении субстратов нафталиннатрием или литием в ДМЭ, неустойчивы; они распадаются с выделением металлической ртути и образованием реакционноспособных карбанионов, вступающих в различные превращения^{26, 27}.

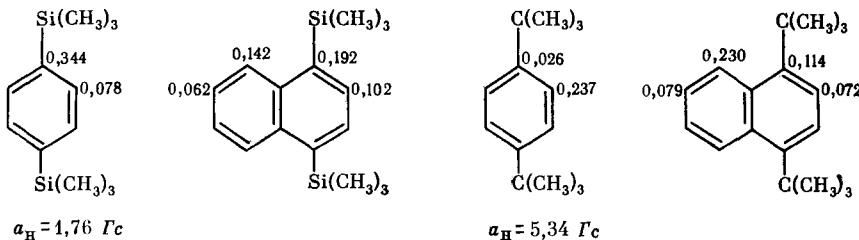


Большое число работ посвящено изучению АР элементов IVa группы. Интересно было выяснить возможность участия вакантных *d*-орбиталей этих элементов в делокализации неспаренного электрона. Анион-радикалы триметилсилил- или триметилгермилзамещенных бензолов и нафталинов в спектрах ЭПР обнаруживают СТС от метильных протонов групп Me_3M ^{28–33}. Расщепление сигнала на метильных протонах триметилсилильной и триметилгермильной группы наблюдается и в АР, получаемых при восстановлении фенилэтинилтриметилсилина и фенилэтинилтриметилгермания щелочными металлами в тетрагидроуране ($a_{\text{H}}^{\text{SiMe}_3}=0,28\text{ Гц}$, $a_{\text{Si}}=4,4\text{ Гц}$, $a_{\text{H}}^{\text{GeMe}_3}=0,15\text{ Гц}$, $a_{\text{Ge}}=1,67\text{ Гц}$)^{34, 35}. Химическое и электрохимическое восстановление циклических перметилполисиленов (Me_2Si)_{*n*} (*n*=5, 6, 7) приводит к соответствующим АР, в которых неспаренный электрон взаимодействует со всеми метильными протонами^{37, 38}. Спектр АР ди(*трет*-бутил)диацетилена представляет собой синглет, в то время как спектр АР ди(триметилсилил)диацетилена состоит из 19 линий, обусловленных взаимодействием неспаренного электрона с 18 метильными протонами ($a_{\text{H}}^{\text{SiMe}_3}=0,15\text{ Гц}$, $a_{\text{Si}}=5,25\text{ Гц}$)³⁶.

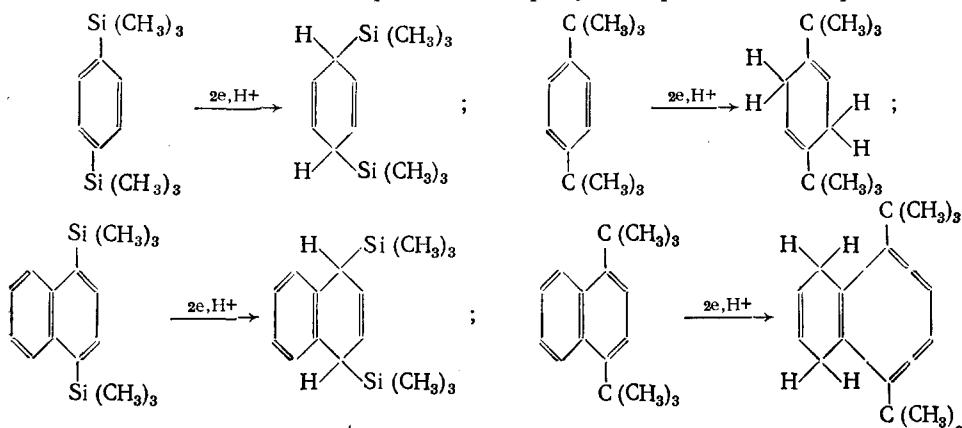
Следует отметить, что АР, содержащие триметилсилильную и триметилгермильную группы, более устойчивы, чем их углеродные аналоги. С увеличением числа этих групп стабильность АР повышается. Так, *n*-бис(*трет*-бутил)бензольный АР устойчив лишь при -70°C , *n*-бис(триметилсилил)бензольный АР устойчив при 0°C , а АР из 1,3,5-три(триметилсилил)бензола не распадается в течение длительного времени при 20°C ^{30, 39, 40}. Гамметовские константы триметилсилильной и триметилгермильной групп в АР типа



имеют положительные значения, что говорит об их электроноакцепторных свойствах^{41, 42}. Это следует также из сравнения констант СТВ в АР, содержащих триметилсилильную и трет-бутильную группы и из расчета спиновых плотностей по Мак-Коннелу^{39, 43}.

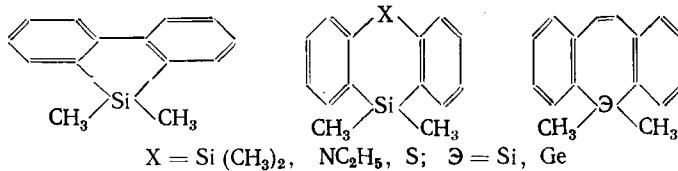


Указанное различие между кремниевыми и углеродными аналогами хорошо согласуется с тем фактом, что восстановление этих соединений на трием в жидком аммиаке приводит к продуктам различного строения⁴³:



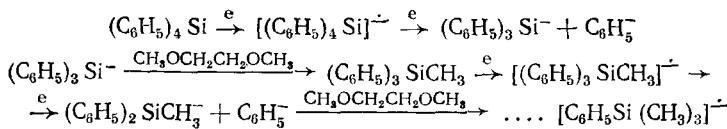
В АР фенилэтильных производных кремния и германия константы СТВ с мета-протонами фенильных колец больше, чем с орто-протонами, что лишний раз подтверждает электроноакцепторный характер этих групп; в случае трет-бутильной группы соотношение обратное^{34, 35}. Введение триметилсилильной группы в молекулу N,N-диметиланилина настолько повышает ее сродство к электрону, что несмотря на влияние электронодонорной диметиламиногруппы, становится возможным получение АР^{44, 45}. В АР n-триметилсилан-N,N-диметиланилина⁴⁴ распределение спиновой плотности аналогично таковой для АР бензола, т. е. влияние обоих заместителей уравновешивается.

Зафиксированы АР, получаемые при восстановлении различных циклических соединений кремния и германия⁴⁶⁻⁴⁹:



Их устойчивость колеблется в довольно широких пределах, однако и здесь гетероатом оказывает стабилизирующее действие и проявляет свойства π -акцептора⁴⁸.

Изучалась возможность делокализации неспаренного электрона через кремний в АР, получаемых при восстановлении (калием в ДМЭ) диметилдифенилсилана, метилтрифенилсилана, тетрафенилсилана^{46, 50, 51}. Спектры ЭПР, полученных АР, характеризовались основным дублетным расщеплением ($a_{\text{H}}^{\text{пара}} = 8 \text{ Гц}$), что первоначально привело к выводу о локализации неспаренного электрона только в одном фенильном кольце. Непроводимость атома кремния отмечена также для АР, в которых бифенильные группы разделены диметилсилильным мостиком^{52, 53}. В дальнейшем оказалось, что первичные АР крайне неустойчивы даже при низкой температуре и разлагаются вследствие следующих быстрых реакций⁵⁴:



Образующийся триметилфенилсилильный АР наиболее устойчив в этом ряду АР; по-видимому, во всех случаях ранее был зафиксирован именно его спектр.

В тетрагидрофуране АР фенилсиланов более устойчивы и дают разрешенные спектры ЭПР, совпадающие при химическом и электрохимическом генерировании. Неспаренный электрон делокализован по всем фенильным группам, вид спектров определяется основным расщеплением от para -протонов фенильных колец с дополнительным расщеплением каждого компонента на протонах кольца и метильных протонах силильных групп⁵⁴⁻⁵⁷ (см. табл. 2). В случае АР диметилдифенилсилана показана зависимость распределения спиновой плотности от температуры. В ТГФ при температурах ниже -70°C неспаренный электрон локализован лишь в одном фенильном кольце, а при повышении температуры до -40°C обе фенильные группы участвуют в образовании единой системы сопряжения, включающей атом кремния⁵⁸.

Таким образом, анализ данных ЭПР указывает на включение атомов кремния и германия в общую молекулярную орбиталь, на которой находится неспаренный электрон. Передача спиновой плотности осуществляется, по-видимому, за счет $d_{\text{π}} - p_{\text{π}}$ -взаимодействия, что подтверждается наличием СТС от метильных протонов триметилсилильной и триметилгермильной групп, π -электроноакцепторными свойствами этих групп и проводимостью кремния в АР фенилсиланов.

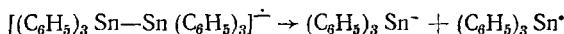
Олово- и свинецорганические АР почти не известны. Имеются данные о получении АР при 77 K γ -радиолизом (^{60}Co) из тетраметилолова,

ТАБЛИЦА 2

Параметры спектров ЭПР анион-радикалов некоторых кремнийсодержащих соединений
(в скобках указана мультиплетность)⁵⁴

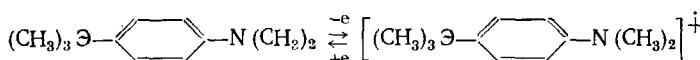
Соединение	$a_{\text{H}}^{\text{пара}}, \text{Гц}$	$a_{\text{H}}^{\text{ортого}}, \text{Гц}$	$a_{\text{H}}^{\text{мета}}, \text{Гц}$	$a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}, \text{Гц}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	8,06 (2)	2,61 (3)	1,03 (3)	0,26 (10)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	4,15 (3)	1,44 (5)	0,34 (5)	0,17 (7)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCH}_3$	2,76 (4)	1,01 (7)	0,19 (7)	0,10 (4)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Si}$	2,12 (5)	0,80 (9)	0,10 (9)	—

хлорида триметилолова, гексафенилдистаннана; определены константы взаимодействия неспаренного электрона с ядрами $^{117/119}\text{Sn}$ и спиновые плотности на 5 s-орбиталах этих изотопов. Гексафенилдистаннановый АР распадается по следующему уравнению⁵⁹:

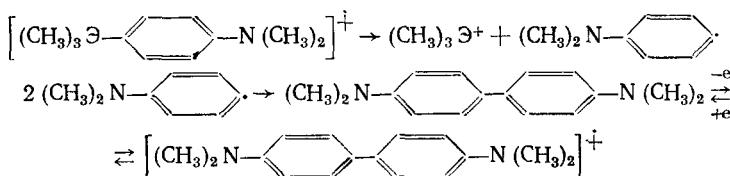


Этим методом были генерированы и свинецсодержащие АР типа $\text{R}_3\text{PbX}^\cdot$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)^{60, 61}, характеризующиеся сильным расщеплением сигнала ЭПР на ядрах ^{207}Pb ($a_{\text{Pb}}=2108-2366 \text{ Гс}$) и сверхтонкой структурой от ^{35}Cl и ^{81}Br .

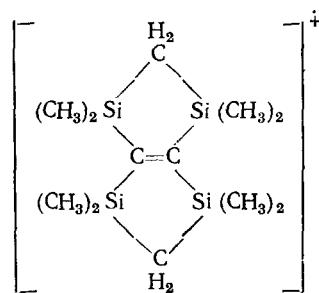
Элементоорганические катион-радикалы (КР) стали известны лишь в последнее время. При электрохимическом окислении *n*-триметилсилил- и *n*-триметилгермил-N, N-диметиланилинов образуются неустойчивые КР^{62, 63}:



Ничтожно малые значения констант СТВ с метильными протонами элементоорганических групп ($a_{\text{H}}<0,1 \text{ Гс}$) свидетельствуют о незначительном взаимодействии атомов кремния и германия с π-системой КР. В присутствии нуклеофилов КР быстро распадаются:

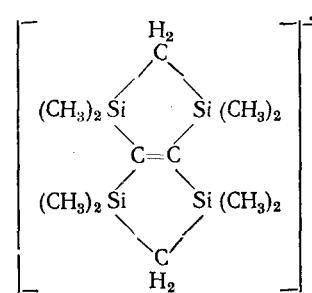


При одноэлектронном окислении тетрасилилзамещенных этиленов и гидразинов ($\text{AlCl}_3, \text{AgBF}_4, \text{SbCl}_5$) в CH_2Cl_2 получены устойчивые кремнийсодержащие КР^{64, 65}. Константы расщепления на ядрах в соответствующем АР тетрасилилзамещенного этилена имели значительно меньшую величину, чем в КР⁶⁴:



$$a_{\text{Si}} = 22,716 \text{ Гс},$$

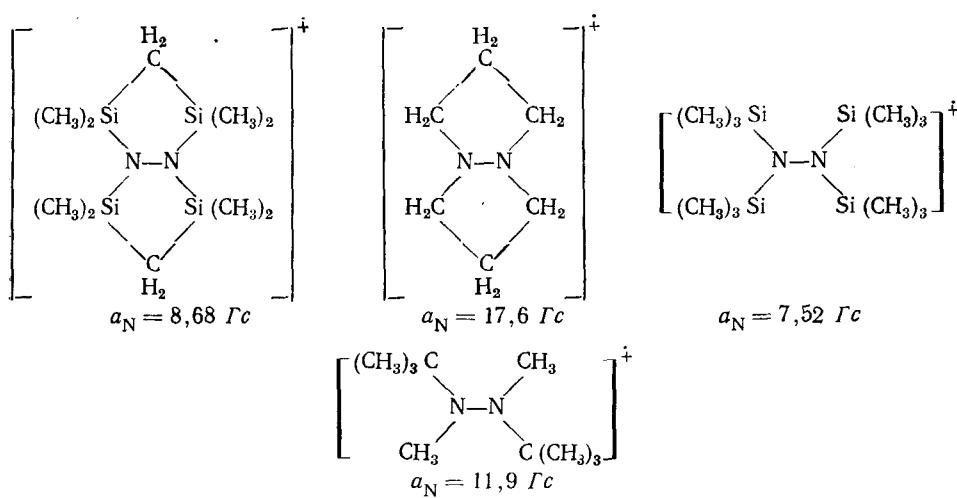
$$a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 0,62 \text{ Гс}, \quad a_{\text{H}}^{\text{CH}_2} = 2,48 \text{ Гс}$$



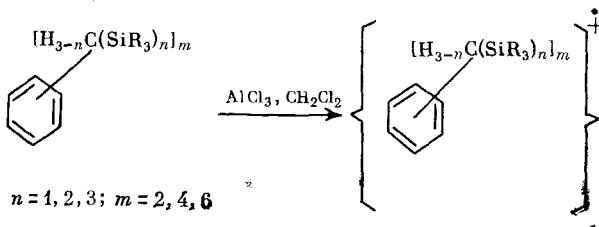
$$a_{\text{Si}} = 6,72 \text{ Гс},$$

$$a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = a_{\text{H}}^{\text{CH}_2} = 0,48 \text{ Гс}$$

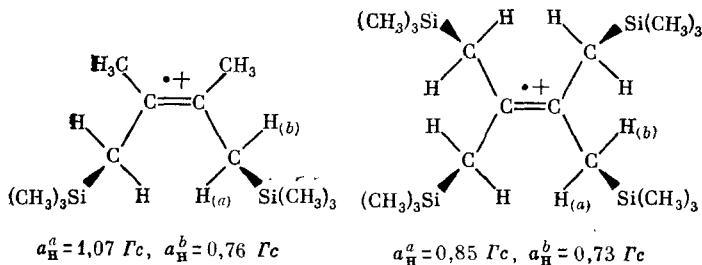
В тетрасилилгидразиновых КР наблюдается понижение спиновой плотности на фрагменте $\text{N}-\text{N}$ по сравнению с углеродными аналогами^{65, 66}:



В тетракис(триметилсилил)гидразиновом КР триметилсилильная группа оказывает такое же влияние, что и фенильная группа в КР тетрафенилгидразина ($a_N = 7,52 \text{ } \Gamma\text{c}$)⁶⁷. Все это говорит об электронодонорных свойствах триметилсилильной группы, способной к делокализации положительного заряда в КР⁶⁸. Этот вывод подтвержден при изучении серии КР из производных поли(триметилсилилалкил)замещенных бензолов⁶⁹:



Здесь также наблюдается уменьшение спиновой плотности в бензольном кольце при росте числа триметилсилильных заместителей. Следует отметить, что в КР, содержащих триметилсилметильные группы, метиленовые протоны неэквивалентны.



Различие констант расщепления ($\alpha_{\text{H}}^a \neq \alpha_{\text{H}}^b$) говорит об отсутствии свободного вращения групп $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ и конформационной устойчивости этих радикалов^{70, 71}.

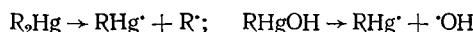
Таким образом, если в описанных выше АР триметилсилильная группа выступает как π -акцептор, то в КР та же группа является сильным

донором электронов. По-видимому, передача спиновой плотности происходит по механизму сверхсопряжения между связью кремний — углерод и *p*-орбиталью неспаренного электрона⁷².

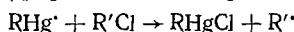
III. ЭЛЕМЕНТЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАДИКАЛЫ

К этому классу свободных радикалов относятся элементоорганические радикалы, в которых неспаренный электрон локализован преимущественно на атоме элемента. Образование подобных радикалов часто является промежуточной стадией для целого ряда реакций, однако достоверных сведений о них сравнительно мало. Причиной тому является отсутствие удобных методов генерирования, не сопровождающихся быстрыми последующими реакциями этих радикалов. Будучи по существу производными неполновалентных элементов, элементцентрированные радикалы должны быть активными донорами электронов; в этом они существенно отличаются от большинства «чисто» органических свободных радикалов.

Химия свободных ртутьорганических радикалов RHg^{\cdot} непрерывно обсуждается в течение сорока с лишним лет, однако до сих пор ни одним из физических методов обнаружить их не удалось. Образование свободных радикалов RHg^{\cdot} постулировано в классических работах Разуваева и сотр.⁷³⁻⁷⁶, посвященных термическому и фотохимическому распаду ртутьорганических соединений:



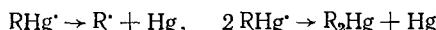
В галогенсодержащих средах реакции такого рода приводят к ртутьорганическим галогенидам (формально — отрыв атома галогена):



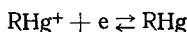
Однако правильнее, пожалуй, трактовать последнюю реакцию как одноАэлектронный перенос:



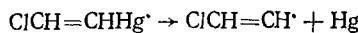
К отрыву атома водорода радикалы RHg^{\cdot} явным образом не способны, и в растворителях, не содержащих галогена, они распадаются, по Разуваеву, одним из двух способов:



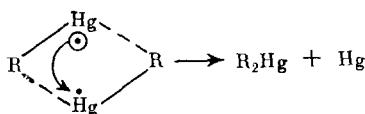
Радикалы типа RHg^{\cdot} несомненно образуются при электрохимическом восстановлении ртутьорганических солей⁷⁷⁻⁷⁹.



Однако обратимая в принципе электродная реакция здесь становится фактически необратимой, вследствие быстрых последующих превращений радикала RHg^{\cdot} . Конечные продукты — диалкилртуть и ртуть^{79, 80}; большинство исследователей в настоящее время склоняется к мысли, что промежуточно образуется «органическая каломель» $RHgHgR$, однако ни одного соединения этого типа до сих пор не выделено⁷⁷⁻⁷⁹. Электрохимическая симметризация стереоизомерных β -хлорвинилмеркурихлоридов протекает с полным сохранением конфигурации органической группировки⁸¹; это означает, что свободные β -хлорвинильные радикалы в этой симметризации не участвуют, и реакция

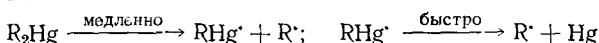


может реализоваться только как побочный процесс (выход радикала из «клетки»). Промежуточное образование «органической каломели»— пока что только предположение; имеющиеся данные с неменьшим успехом можно объяснить диспропорционированием двух радикалов RHg^{\cdot} протекающим как одноэлектронный перенос в переходном комплексе:



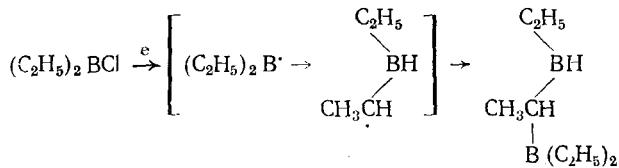
При электролизе растворов алкилмеркурхлоридов в жидким аммиаке на катоде выделены вещества, хорошо проводящие электрический ток и разлагающиеся при нагревании с образованием диалкилртути и ртути^{82–84}. Однако исследование этих веществ с помощью ЭПР показало, что они диамагнитны⁸⁵. Очевидно, полученные соединения имеют металлическую решетку, образованную ионами, а все «холостые» электроны принадлежат ей как единому целому.

В последнее время утверждалось мнение, что гомолиз полных ртуть-органических соединений, как и их электрохимическое восстановление, протекает с одновременным отрывом обеих органических групп. Следует, однако, отдавать себе отчет в том, какое содержание вкладывается в понятие одновременности. Обсуждая механизм одноэлектронного переноса, Басоло и Пирсон справедливо отмечают, что «понятие одновременности неудовлетворительно»⁸⁶. Истинная одновременность кинетически неотличима от последовательности двух реакций, из которых первая — лимитирующая:

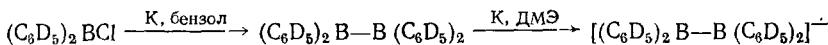


Пока нет причин отказываться от первоначальной трактовки Разуваева, и восстановление органических галогенидов в ходе фотолиза диалкилртути можно считать веским доводом в пользу реального существования радикалов RHg^{\cdot} . Принципиальная возможность ступенчатого электрохимического восстановления диарилртути ясно следует из уже цитированной работы Десси²⁵.

В ряде работ предпринимались попытки получить органические производные неполновалентных элементов группы IIIa. Восстановление диалкилборхлоридов щелочными металлами не привело к бороганическим радикалам, которые можно было бы зарегистрировать методом ЭПР, вследствие их быстрой димеризации^{87, 88}:

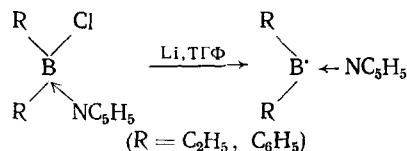


Дифенилборхлорид при действии калия в бензоле образует димерный продукт, который восстанавливается в ДМЭ до АР; спектр ЭПР состоит из 7 линий, что обусловлено взаимодействием неспаренного электрона с двумя атомами бора ($a_B = 2,9 \text{ Гц}$)¹¹.

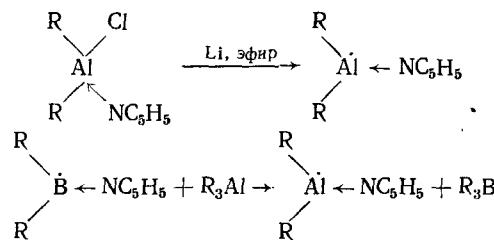


Ошибочными оказались данные о получении димезитилборного радикала при восстановлении димезитилборторида⁸⁹. Спектр полученного

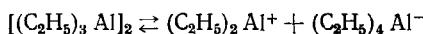
радикала оказался идентичным спектру АР тримезитилбора¹¹. Однако диалкилборные радикалы, стабилизированные основаниями (пиридин, хинолин), довольно устойчивы^{87, 88}:



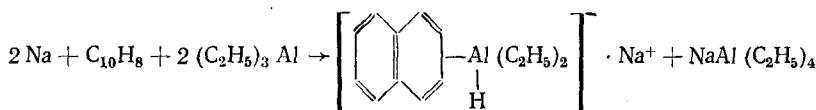
В зависимости от основания борцентрированные радикалы в растворе в различной степени ассоциированы. Так, диэтилборный радикал, стабилизированный 4-метилхинолином, мономерен. В случае 4-метилпиридина аналогичный радикал существует в виде тримера; в спектре ЭПР наблюдается 10 линий, обусловленных расщеплением неспаренного электрона на трех ядрах атома бора ($a_B = 3,83 \text{ Гс}$). Аналогичным образом были получены и алюминийцентрированные радикалы⁸⁷:



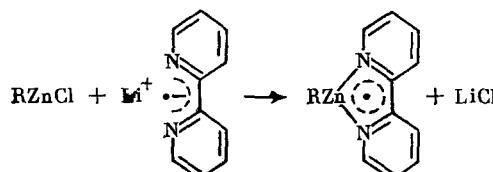
Они образуются также при электрохимическом восстановлении или при действии нафталиннатрия на соединения триалкилалюминия^{90, 91}. Считают, что при этом восстанавливается катион диалкилалюминия, получающийся по реакции⁹²:



Радикалы, образующиеся при восстановлении, стабилизированы в присутствии оснований. С нафталиннатрием получен аддукт⁹¹:

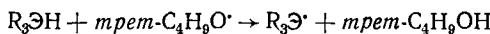


Необходимо отметить, что истинное строение бор- и алюминийцентрированных радикалов предполагает значительный перенос спиновой плотности на стабилизирующий лиганд. В сходно построенных цинк-органических радикалах неспаренный электрон полностью локализован на лиганде:

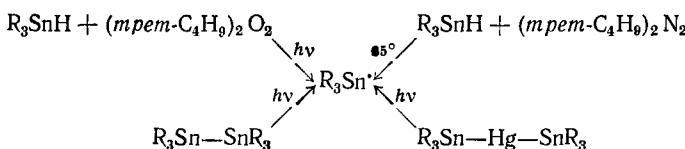


Об этом свидетельствует отсутствие СТС от ^{67}Zn и протонов алкильных заместителей⁹³. Фактически эти радикалы построены по типу ионной пары.

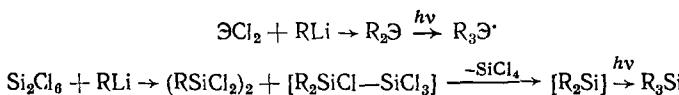
Наибольшие успехи в области элементцентрированных свободных радикалов достигнуты для производных элементов группы IVa. Удобный метод генерирования радикалов типа $R_3\mathcal{E}$ — взаимодействие гидридов этих элементов с перекисью трет-бутила при облучении⁹⁴⁻⁹⁹:



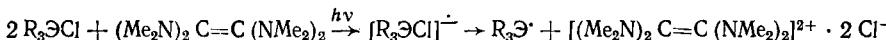
трист(2-Фенил-2-метилпропил)станильный радикал получен несколькими методами¹⁰⁰:



Необычно устойчивые радикалы этого типа образуются при взаимодействии дигалогенидов $\mathcal{E}\text{Cl}_2$ ($\mathcal{E}=\text{Sn, Ge}$) с бис(триметилсилил)метиллием и последующем УФ-облучении¹⁰¹⁻¹⁰³



Для олова и германия выделены соответствующие двухвалентные производные $R_2\mathcal{E}$ ¹⁰⁴; именно их фотохимически инициируемый распад приводит к образованию стабильных элементцентрированных радикалов. Эти же радикалы можно получать при УФ-облучении триалкилгалогенидов элементов в присутствии электронодонорных олефинов¹⁰⁵:

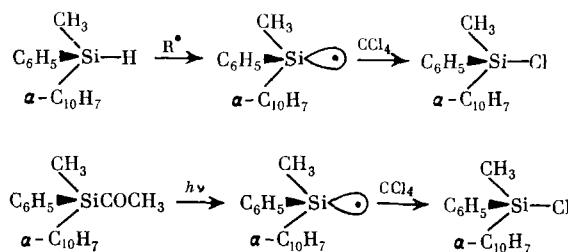


Зарегистрированы мультиплетные спектры ЭПР элементцентрированных радикалов с сателлитными линиями от магнитных изотопов ^{29}Si , ^{73}Ge , $^{117/119}\text{Sn}$ (см. табл. 3).

ТАБЛИЦА 3
Параметры спектров ЭПР некоторых элементцентрированных
радикалов¹⁰⁰⁻¹⁰⁵

Радикал	a_{H} , Гс	$a_{\mathcal{E}}$, Гс	g-фактор
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}^\cdot$	6,28	181	2,0032
$(\text{CH}_3)_3\text{Ge}^\cdot$	5,28	84,7	2,0101
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^\cdot$	2,76	1899 и 1986	2,0154
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{Si}^\cdot$	4,8	198	2,0027
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{Ge}^\cdot$	3,8	92	2,0078
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{Sn}^\cdot$	2,1	1698 и 1776	2,0094

Большие значения констант расщепления на ядрах центральных элементов указывают на существенный s-характер орбитали неспаренного электрона, в результате чего 80% спиновой плотности приходится на гетероатом¹⁰⁶⁻¹⁰⁹. Это также свидетельствует о пирамidalной структуре радикалов, в которых связи металл — углерод отклоняются от плоскости на 12—14°. Такое строение подтверждается химическим исследованием радикалов из асимметрических соединений кремния, которые реагируют с сохранением конфигурации^{110, 111}:



Последнее обстоятельство делает очевидной некорректность большой серии старых работ по механизму замещения у атома кремния, где о механизме реакции судили по сохранению оптической активности¹¹².

Элементцентрированные радикалы очень реакционноспособны, поэтому время их жизни чрезвычайно мало. Однако существует группа радикалов, отличающаяся необычной стабильностью; период полураспада при 30° С для $R_3\mathcal{E}$ ($\mathcal{E}=\text{Si, Ge, Sn}$; R — бис(триметилсилил)метил) составляет соответственно 10 минут, 4 месяца и 1 год¹⁰². Причина этого — стерические препятствия, создаваемые объемистыми алкильными группами, в результате чего центральный атом металла не может принять тетраэдрическую конфигурацию и, следовательно, становится невозможной рекомбинация или отрыв атома водорода от растворителя.

Измерение магнитной восприимчивости растворов соединений типа $R_3\mathcal{E}-\mathcal{ER}_3$ ($R=C_6H_5$, $\mathcal{E}=Ge, Sn, Pb$), показало, что они не способны диссоциировать на свободные радикалы¹¹³⁻¹¹⁵. Лишь в сильно разбавленных растворах гексамезитилдиплюмбана образуются в небольших количествах тримезитилсвинцовые радикалы, обнаруженные с помощью ЭПР¹¹⁶.

Таким образом, стабильность элементоорганических радикалов $R_3\mathcal{E}$ определяется в основном размерами органических групп, связанных с центральным атомом металла. Радикалы наиболее устойчивы в случае объемистых заместителей.

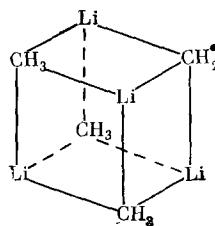
Сведения об основных превращениях элементцентрированных радикалов можно найти в вышедших недавно монографиях^{117, 118}.

IV. ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ПАРАМАГНИТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Эта группа рассматриваемых соединений наиболее разнообразна. Конечно, принятая в настоящей работе классификация условна, и абсолютно резких границ между тремя выделенными нами группами парамагнитных частиц нет. Так, во многих соединениях последней группы определенная часть спиновой плотности приходится и на металл.

К свободным элементоорганическим радикалам, в которых неспаренный электрон локализован преимущественно в лиганде, относятся, в частности, α -замещенные алкильные радикалы типа $'CR_2\mathcal{E}R''$, где $\mathcal{E}R''$ — металлоорганическая группа.

При реакции метиллития с фотохимически генерированными третибутиксильными радикалами в эфире получен радикал, содержащий фрагмент CH_2Li ¹¹⁹. Хорошо разрешенный спектр ЭПР этого радикала представляет собой триплет децетов, обусловленный взаимодействием неспаренного электрона с двумя эквивалентными протонами ($a_H=18,23$ Гс) и тремя эквивалентными ядрами 7Li ($a_{Li}=1,67$ Гс), что соответствует следующей структуре радикала:



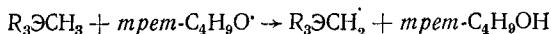
Следовательно, структура тетрамерного метиллития^{120, 121} при отрыве атома водорода существенно не искажается, а система из трех атомов лития является непроводящей.

Взаимодействие *трет*-бутоксильных радикалов с магнийорганическими соединениями протекает по двум направлениям¹²²:



Константы СТВ с α -протонами для магнийсодержащих радикалов почти не зависят от R и во всех случаях имеют величину 18,5 Гц. Отсутствие СТС от ядер ^{35}Cl и ^{19}F в радикалах $^{\cdot}\text{CH}_2\text{MgCl}$ и $^{\cdot}\text{CH}_2\text{MgF}$ и от метильных протонов в $^{\cdot}\text{CH}_2\text{MgCH}_3$ говорит о непроводимости атома магния в радикалах этого типа. Низкотемпературный γ -радиолиз соединений триалкилалюминия¹²³ и метилмеркурхлорида¹²⁴ приводит к соответствующим алкильным радикалам, содержащим в α -положении металлоорганическую группу. Отрицательный знак константы СТВ с ^{27}Al — свидетельство передачи спиновой плотности по механизму спиновой поляризации.

Аналогичные радикалы для элементов группы IVa получены по той же общей схеме^{125, 126}:



На основании независимости величин $a_{\text{H}}^{\text{CH}_2}$ и g-фактора от типа элемента сделан вывод об отсутствии прямой делокализации неспаренного электрона на вакантные d-орбитали этих элементов^{127, 128}.

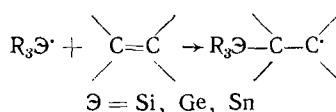
Таким образом, в радикалах типа $^{\cdot}\text{CR}_2\text{ЭR}'$ природа заместителя мало влияет на распределение спиновой плотности (константа $a_{\text{H}}^{\text{CH}_2}$ изменяется незначительно), а наблюдаемые расщепления на ядрах элементов обусловлены спиновой поляризацией.

ТАБЛИЦА 4

Параметры спектров ЭПР β -замещенных этильных радикалов $^{\cdot}\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Э}(\text{CH}_3)_3$ ^{124, 129-132}

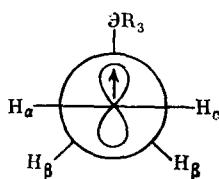
Э	$a_{\text{H}}^{\alpha}, \text{Гц}$	$a_{\text{H}}^{\beta}, \text{Гц}$	$a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}, \text{Гц}$	$a_{\text{Э}}, \text{Гц}$	g-фактор
C	22,06	24,71	0,1	—	2,00268
Si	21,05	17,68	0,10	37,4	2,00265
Ge	20,70	16,57	0,14	488,9	2,00255
Sn	19,69	15,84	0,15	467	2,00255

Присоединение элементцентрированных радикалов к двойным углерод-углеродным связям приводит к радикалам, в которых элементоорганическая группа находится в β -положении к радикальному центру^{126, 129-132}.

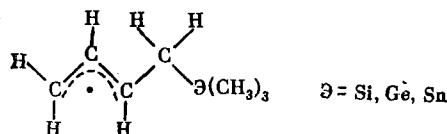


Спектры ЭПР этих радикалов характеризуются аномально низким расщеплением на β -протонах (табл. 4).

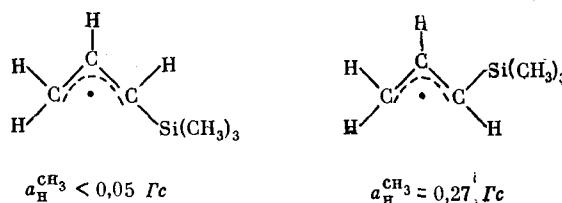
Зависимость константы a_H^{β} от температуры указывает на наличие барьера вращения вокруг связи $C_{\alpha}-C_{\beta}$. В наиболее устойчивой конфигурации элементоорганическая группа заслоняется p -орбиталью, на которой находится неспаренный электрон.



Конформационную стабильность обнаруживают также аллильные радикалы^{133, 134}:

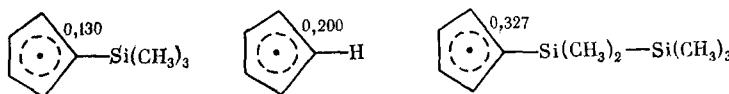


Это подтверждается неэквивалентностью метиленовых протонов при атоме углерода, связанном с элементоорганической группой; и здесь элементоорганическая группа заслонена p -орбиталью неспаренного электрона. Интересно отметить существенное различие в константах СТВ от метильных протонов в *цис*- и *транс*-триметилсилилаллильных радикалах¹³⁵:



Эти радикалы оказались неспособными к взаимной изомеризации.

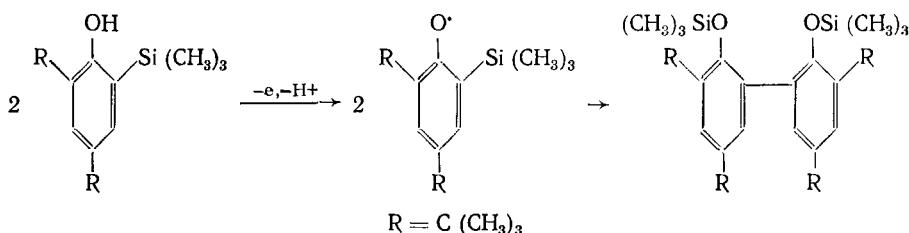
В триметилсилилзамещенных цикlopентадиенильных радикалах триметилсилильная группа, находящаяся в α -положении к радикальному центру, выступает как электроноакцептор; та же группа, расположенная в β -положении к π -системе, обладает электронодонорными свойствами. Это следует из сравнения величин спиновой плотности в следующих радикалах¹³⁶:



Таким образом, в β -замещенных этильных радикалах $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ER}_3$ конформационная устойчивость обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с элементоорганической группой, проявляющей свойства электронодонорного заместителя. По-видимому, это взаимодействие осуществляется за счет сверхсопряжения связи металл — углерод с p -орбиталью неспаренного электрона^{137—139}.

Удобными объектами для изучения строения и свойств радикалов, в которых атом металла находится в системе сопряжения с парамагнитным фрагментом, являются радикалы, получаемые при окислении элементоорганических производных пространственно-затрудненных фенолов. Известные к настоящему времени феноксины, содержащие в качестве заместителей группы R_nE ($\text{E}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{P}, \text{As}$) резко отличаются по своей стабильности и превращениям от углеродных аналогов.

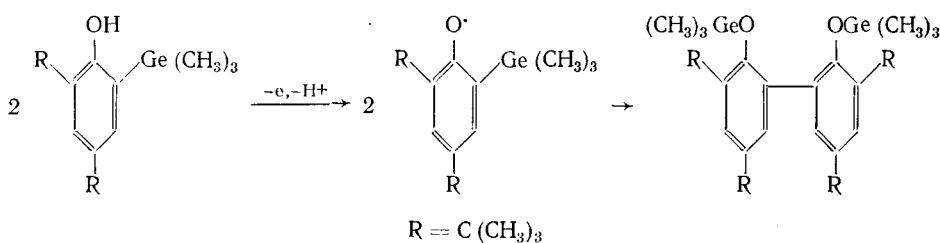
При окислении 2-триметилсилил-4,6-ди-*трит*-бутилфенола действием PbO_2 или щелочного раствора $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ образующийся феноксид быстро димеризуется с одновременной миграцией *ортотриметилсилильной* группы к кислороду^{140, 141}:



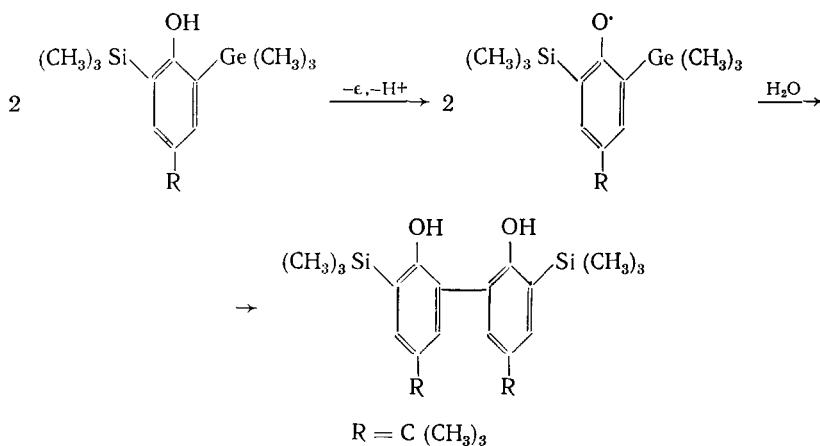
Спектр ЭПР этого радикала содержит четыре линии, обусловленные взаимодействием неспаренного электрона с двумя неэквивалентными *мета*-протонами ($a_{\text{H}}=1,7 \text{ } \text{\AA}$, $a_{\text{H}}=2,2 \text{ } \text{\AA}$)^{142, 143}. Миграция *ортотриметилсилильной* группы и образование димера происходят также при окислении 2,6-бис(триметилсилил)-4-*трит*-бутилфенола. Спектр промежуточно образующегося феноксильного радикала представляет собой триплет ($a_{\text{H}}=1,8 \text{ } \text{\AA}$) с дополнительным расщеплением каждого компонента на протонах триметилсилильной группы ($a_{\text{H}}^{\text{SiMe}_3}=0,4 \text{ } \text{\AA}$)¹⁴².

Способностью мигрировать к кислороду ароксила обладают также *о*-фенилдиметилсилильная и *о*-трифенилсилильная группа^{144, 145}. Введение *о*-трифенилсилильной группы приводит к снижению миграционной способности *о*-триметилсилильной группы, повышая при этом устойчивость соответствующего феноксила. В радикале, образующемся при окислении 2-триметилсилил-4-циклогексил-6-трифенилсилилфенола, «тормозящий» эффект трифенилсилильной группы делает триметилсилильную группу вообще неспособной к миграции, а 2-триметилсилил-4-*трит*-бутил-6-трифенилсилилфеноксильный радикал является наиболее стабильным кремнийодержащим феноксилем; его спектр ЭПР представляет собой триплет (1 : 2 : 1) с дополнительным расщеплением каждого компонента на протонах групп $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ и $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}$ ($a_{\text{H}}^{\text{мета}}=1,8 \text{ } \text{\AA}$, $a_{\text{H}}^{\text{Si}^1(\text{CH}_3)_3}=0,5 \text{ } \text{\AA}$)¹⁴⁵. Константы СТВ с протонами *трит*-бутильных групп в *ортото*-положениях 2,4,6-три-*трит*-бутилфеноксила ($a_{\text{H}}=0,072 \text{ } \text{\AA}$)¹⁴⁶ и триметилсилильных групп в 2,6-бис(триметилсилил)-4-*трит*-бутилфеноксила ($a_{\text{H}}=0,4 \text{ } \text{\AA}$) различаются примерно в 6 раз. Это говорит о том, что спиновая проводимость кремния значительно больше, чем углерода¹⁴⁷.

Триметилгермилльная группа также способна мигрировать к кислороду ароксила^{148—150}.



Для сравнения миграционной способности R_3Si и R_3Ge получены смешанные кремнийгерманийсодержащие фенокисли. Окисление 2-три-
метилсилил-4-терт-бутил-6-триметилгермилфенола приводит к 3,3'-
бис(триметилсилил)-5,5'-ди-терт-бутил-2,2'-диоксибиофенилу^{149, 150}:

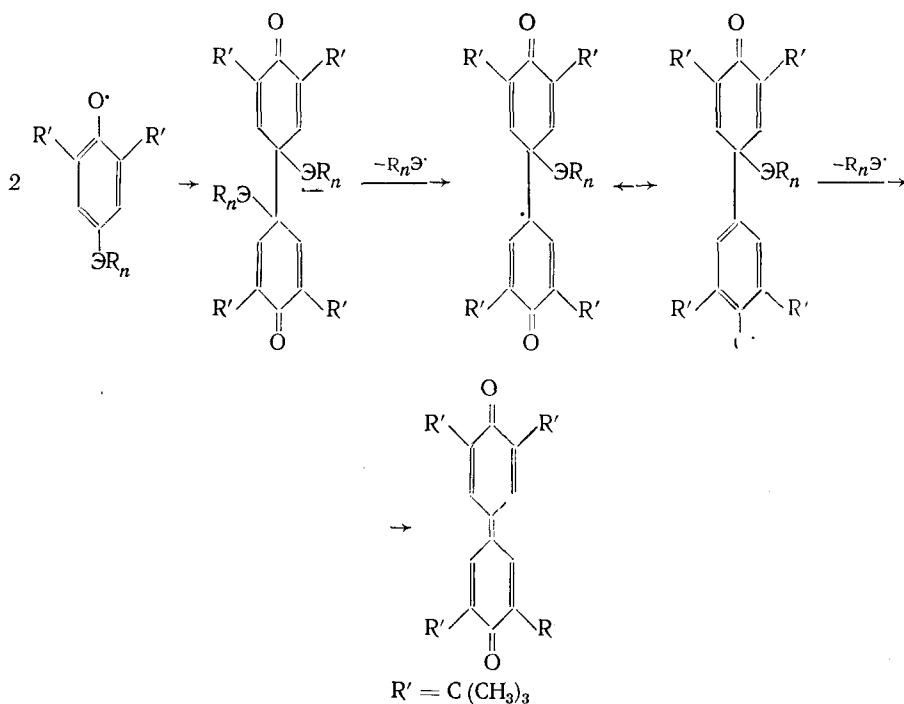


Это свидетельствует о большей способности триметилгермильной группы к миграции. Замена триметилсилильной группы на трифенилсилильную повышает стабильность радикала¹⁴⁹. Таким образом, в ряду $(CH_3)_3Ge > (CH_3)_3Si > (C_6H_5)_3Si$ способность к миграции группы, находящейся в *ортого*-положении, уменьшается.

Более широко представлены 2,6-ди-терт-бутилфеноксильные радикалы, содержащие металлоорганическую группу в *пара*-положении. В спектрах ЭПР кроме основного сигнала, обусловленного взаимодействием неспаренного электрона с *мета*-протонами, появляются дополнительные линии от магнитных ядер заместителей (см. табл. 5).

Из сравнения значения $a_{\text{H-}meta}$ в 2,4,6-три-терт-бутилфеноксиле ($a_{\text{H}} = 1,80 \text{ \AA}$)¹⁵⁷ и данных табл. 5 следует, что металлоорганическая группа слабо влияет на распределение спиновой плотности в радикале. Величины констант расщепления на Ge и Si, находящихся в *пара*-положении, больше чем на Ge и Si в *ортого*-положении; это говорит о том, что по характеру распределения спиновой плотности такие радикалы аналогичны 2,4,6-три-терт-бутилфеноксилу¹⁵⁸.

В отличие от *ортого*-аналогов, в *пара*-замещенных элементоорганических феноксилах металлоорганическая группа оказалась неспособной мигрировать к кислороду ароксила. Наиболее общим свойством является элиминирование металлоорганической группы с образованием 3,3',5,5'-тетра-терт-бутилдифенохинона в качестве конечного продукта^{152, 153}:



Качественно новое распределение спиновой плотности наблюдается для феноксильных радикалов, содержащих электроноакцепторные карборанильные заместители¹⁵⁹. Анализ СТС спектров ЭПР показывает, что неспаренный электрон практически не взаимодействует с протонами, расположенными в *meta*-положениях кольца. Наблюдаемые спектры можно интерпретировать как результат расщепления сигнала на шести ядрах бора ($a_B=0,9 \text{ } \mathcal{E}$), ближайших к связи углерод — углерод карбонового ядра. Эти радикалы отличаются высокой стабильностью в растворе; в частности, они сохраняются в течение нескольких часов в среде уксусной кислоты и почти не взаимодействуют с кислородом воздуха. Обнаружено¹⁶⁰, что 4-(2-карборанил)-2,6-ди-*тет*-бутилфеноксильный радикал легко перегруппировывается в *орт*-изомер.

Таким образом, наличие неспаренного электрона на *m*-карбоновом ядре существенно искажает систему многоцентровых орбиталей, связывающих боруглеродный скелет, вследствие чего значительно облегча-

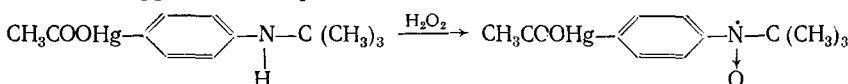
ТАБЛИЦА 5

Параметры спектров ЭПР 2,6-ди-*тет*-бутилфеноксильных радикалов, содержащих в *пара*-положении элементоорганическую группу R

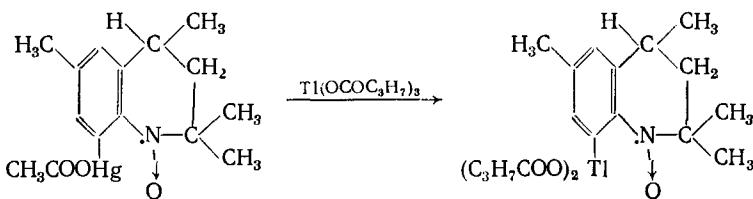
R	$a_H^{meta}, \text{ Гс}$	$a_E, \text{ Гс}$	Ссылки
$(CH_3)_3Si-$	1,8	12,4	148
$(CH_3)_3Ge-$	1,7	2,9	148
$(C_6H_5)_3Sn-$	1,82	58,13 и 61,0	151
$(C_6H_5)_2P-$	1,6	6,8	152—154
$(C_6H_5)_2P(O)-$	2,0	14,7	152—154
$(C_6H_5)_2P(S)-$	2,0	15,4	152—154
$(C_6H_5)_2As-$	1,83	24,7	153—155
$(C_6H_5)_2As(O)-$	2,0	14,1	153—155
$(C_6H_5)_2As(S)-$	2,0	14,5	153—155

ется *мета*-*ортого*-перегруппировка, отмеченная ранее для диамагнитных дианионов *m*-карборана^{161, 162}.

Стабильные ртутьорганические радикалы получены при окислении меркурированных фениламинов перекисью водорода в диоксане в присутствии вольфрамата натрия¹⁶³:



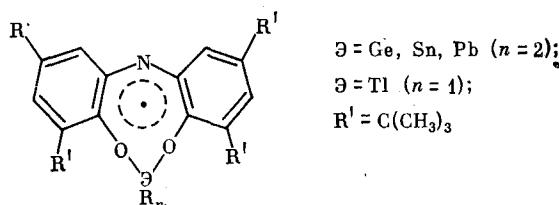
В спектрах ЭПР этих радикалов наблюдается основное тройное расщепление на ядре ^{14}N ; дополнительные группы линий, обусловленные расщеплением на магнитных изотопах ртути, в точности воспроизводят структуру «азотного» компонента. Общей закономерностью для ртутьсодержащих азотокислых радикалов является увеличение расщепления на азоте и на фенильных протонах по сравнению с незамещенными радикалами. Интересный факт обнаружен при изучении реакции 8-ацетоксимеркур-2,2,4,6-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолиназотокисного радикала с триизобутиратом таллия¹⁶⁴:



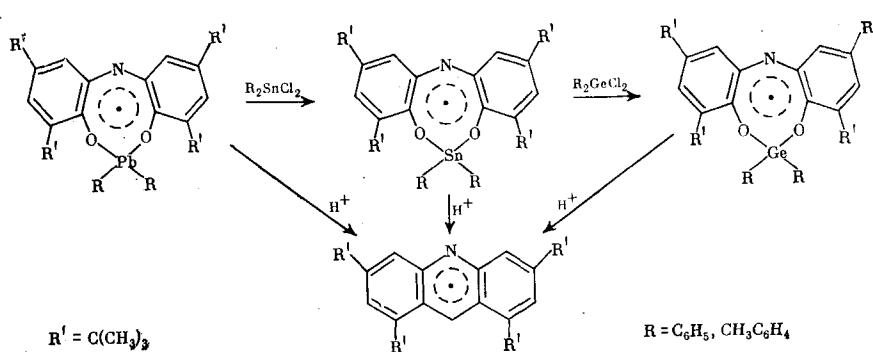
В результате обмена ртути на таллий образуется новый таллийсодержащий радикал. Сверхтонкая структура спектра ЭПР этого радикала свидетельствует о взаимодействии неспаренного электрона с двумя изотопами таллия — ^{203}Tl ($I=1/2$) и ^{205}Tl ($I=1/2$) ($a_{T_1} \sim 240 \text{ Гц}$).

В бис(триметилсилил)азотокиси $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NO}^\bullet$ пониженная величина константы расщепления на азоте ($a_N = 6,5 \text{ Гц}$) свидетельствует о сильном $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействии между атомами кремния и азота. Триметилгермилльная группа является более слабым акцептором; так, для $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{NO}^\bullet$ константа СТВ с азотом равна $8,8 \text{ Гц}$ ¹⁶⁵.

Взаимодействие 2-амино-4,6-тетр-бутилфеноксила с диарилгалогенидами элементов IV а группы^{166–168} и таллия¹⁶⁹ приводит к радикалам, имеющим следующее строение:

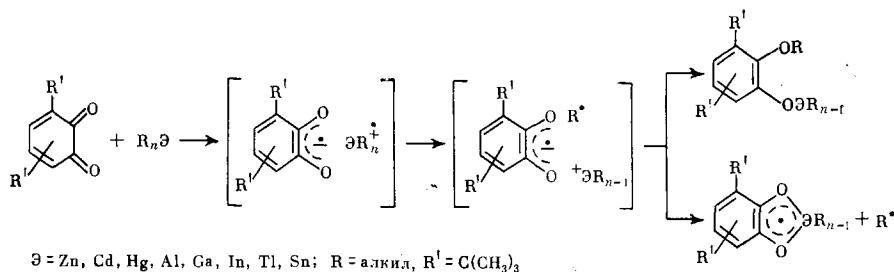


Эти радикалы устойчивы к действию кислорода воздуха и могут быть выделены в твердом виде. В спектрах ЭПР наблюдаются линии, обусловленные взаимодействием неспаренного электрона с ядрами элементов ^{74}Ge ($a = 3,02 \text{ Гц}$), ^{119}Sn ($a = 46,5 \text{ Гц}$), ^{117}Sn ($a = 44,5 \text{ Гц}$), ^{207}Pb ($a = 41,68 \text{ Гц}$). Константы СТВ с протонами и атомом азота для всех радикалов практически одинаковы и не зависят от характера заместителя R при элементе. В ряду Pb, Sn, Ge каждый последующий элемент может заместить предыдущий в радикале по схеме:

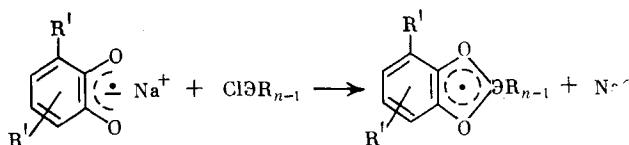


При действии кислоты образуется 2,4,6,8-тетра-*терт*-бутилфеноксазильный радикал¹⁷⁰.

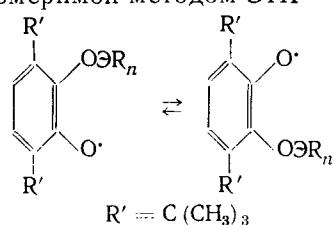
*ортоХиноны являются эффективными окислителями металлов, способных к одноэлектронному окислению^{171–173}; реакции металлоорганических соединений с замещенными *o*-хинонами также включают стадию одноэлектронного переноса и приводят к образованию относительно устойчивых интермедиатов^{174–178}:*



Методом ЭПР зарегистрированы парамагнитные семихиноляты, содержащие элементоорганическую группу $\mathcal{E}R_{n-1}$. Эти же радикалы могут быть получены реакцией обмена:

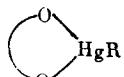


Характер связи металл — углерод оказывает сильное влияние на распределение спиновой плотности в *o*-семихинолятах и на сверхтонкое взаимодействие с парамагнитными ядрами центрального атома. В *o*-семихинолятах, полученных из 3,6-ди-*терт*-бутил-*o*-хиона и металлоорганических соединений цинка, кадмия или олова, наблюдалась внутримолекулярная миграция металлоорганического остатка между атомами кислорода со скоростью, измеримой методом ЭПР^{175, 176}.



Так, за счет изменения с температурой частоты внутримолекулярной миграции диметилхлорстанильной группы спектр ЭПР радикала превращается из дублета дублетов с расщеплением на протонах кольца ($a_{\text{H}} = 5,2 \text{ Гс}$ и $a_{\text{H}} = 2,6 \text{ Гс}$) при низкой температуре в тройной (один из троек $a_{\text{H}} = 3,6 \text{ Гс}$) при высокой температуре. Константы расщепления на олове при этом изменяются мало ($a_{\text{Hg}}^{\text{Sn}} = 21,5 \text{ Гс}$, $a_{\text{Hg}}^{\text{In}} = 22,5 \text{ Гс}$) ¹⁷⁶. В парамагнитных хелатах с центральными атомами других элементов такого эффекта не наблюдалось, что можно объяснить либо быстрой миграцией металлоорганической группы, либо локализацией ее на оси симметрии C_2 или в плоскости симметрии бензольного кольца.

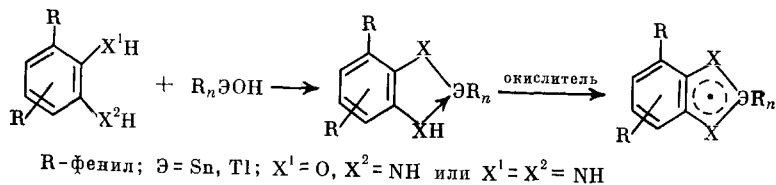
Для ртутных производных отмечено резкое уменьшение g -фактора по сравнению с другими производными, а также зависимость a_{Hg} от природы заместителя у атома ртути ^{175, 177}. При увеличении объема алкильного заместителя величина a_{Hg} возрастает от 5,3 Гс в случае метила до 10,4 Гс для трет-бутила. Влияние природы радикала у атома ртути на величину a_{Hg} объясняют изменением конфигурации фрагмента



с изменением объема заместителя. Считают, что в

комплексе атом ртути имеет пирамидальную структуру, но по мере увеличения объема заместителя происходит уплощение этого фрагмента, что приводит к повышению s -характера связывающих орбиталей связи $\text{Hg}-\text{O}$. В случае максимально объемистого заместителя реализуется чистая sp^2 -гибридизация у ртути, это соответствует максимальной величине a_{Hg} , что обусловлено спиновой поляризацией σ -связей неспаренным электроном находящемся на p -орбиталях атома кислорода ¹⁷⁵. Увеличение расщепления на ядрах Al, Ga, Tl, In в их алкильных производных по сравнению с галогенидами этих металлов ^{179, 180} также связывают с изменением геометрии хелата при переходе к более объемистым алкильным заместителям ¹⁷⁴.

Парамагнитные азотсодержащие хелаты таллия и олова получены по схеме ^{181–184}:



Отмечено увеличение констант расщепления на ядрах элементов при переходе к азотсодержащим хелатам. Если в *ортоп*-семихинолятах дифенилталлия $a_{\text{Tl}} = 10 \text{ Гс}$, то в хелатах, образованных *ортоп*-аминофенолом и *ортоп*-фенилендиамином, эта константа равна 40 и 90 Гс соответственно. В этом же ряду падает зависимость a_{Tl} от сольватирующей способности растворителя, что объясняют увеличением ковалентности связей металл — лиганд для комплексов последнего типа ^{182, 183}.

Влияние растворителя на константы расщепления, обусловленные взаимодействием с ядрами центральных элементов, связано, по-видимому с изменением геометрии хелата под действием сольватирующего растворителя, в результате чего меняется вклад s - и p -орбиталей элементов в атомную орбиталь, ответственную за СТС, а непосредственное появление спиновой плотности обусловлено поляризацией этих орбиталей ¹⁸⁵.

Таким образом, химия парамагнитных органических производных непереходных элементов, складывающаяся в настоящее время, имеет хорошие перспективы для дальнейшего развития. Относительно стабильные ион-радикальные частицы типа $R-m^-$ и $R-m^+$ являются удобными моделями для установления тонких особенностей механизма разрыва элемент-углеродных связей. Изучение свойств и реакций элемент-центрированных радикалов создает необходимые предпосылки для разработки принципиально новых синтетических методов в области элементоорганической химии. Оба этих направления во многих случаях позволяют решать вопросы электронного строения элементоорганических соединений, в частности — вопрос о резонансной проводимости гетероатома. Обширную область химии стабильных радикалов несомненно обогатят сведения об элементоорганических частицах этого класса.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Билевич, О. Ю. Охлобыстин, Успехи химии, 37, 2162 (1968).
2. О. Ю. Охлобыстин, Перенос электрона в органических реакциях, Изд. Ростовского ун-та, Ростов-на-Дону, 1974.
3. О. Ю. Охлобыстин, Тезисы XI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Алма-Ата, 1975, стр. 35.
4. В. Ц. Кампель, К. А. Билевич, О. Ю. Охлобыстин, ДАН СССР, 197, 95 (1971).
5. E. Krause, H. Polack, Ber., 59, 777 (1926).
6. H. Bent, M. Dorfman, J. Am. Chem. Soc., 57, 1924 (1935).
7. T. L. Shu, Там же, 75, 1730 (1953).
8. T. L. Shu, T. J. Weismann, Там же, 78, 23 (1956).
9. W. Grimme, K. Reinert, R. Köster, Tetrahedron Letters, 1961, 624.
10. C. W. Moeller, W. K. Wilmarth, J. Am. Chem. Soc., 81, 2638 (1959).
11. J. E. Leffler, G. B. Watts, T. Tanigaki, E. Dolan, D. S. Miller, 92, 6827 (1970).
12. S. J. Weismann, H. van Willigen, Там же, 92, 2285 (1965).
13. R. J. Griffin, H. van Willigen, J. Chem. Phys., 57, 86 (1972).
14. G. Wittig, Y. Keicher, A. Bückert, P. Raft, Lieb. Ann., 563, 110 (1949).
15. T. L. Shu, T. J. Weismann, J. Am. Chem. Soc., 78, 3610 (1956).
16. W. Kuchen, R. D. Brinkmann, Angew. Chem., 72, 564 (1960).
17. К. А. Билевич, Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1914.
18. К. А. Билевич, Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин, Там же, 1967, 448.
19. M. M. Fein, J. Bobinski, N. Mayer, N. N. Schwartz, M. S. Cohen, Inorg. Chem., 2, 1111 (1963).
20. D. Grafstein, J. Dvorak, Там же, 2, 1120 (1963).
21. Л. И. Захаркин, Л. С. Подвицкая, Ж. общ. хим., 37, 506 (1967).
22. A. Begum, A. R. Lyons, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., A, 1971, 2290.
23. E. Krause, H. Polack, Ber., 59, 1428 (1926).
24. Y. E. Coates, K. Wade, Organometallic Compounds, V. v, 1, Methuen and Co, London, 1969.
25. R. E. Dassy, M. Kleiner, S. C. Cohen, J. Am. Chem. Soc., 91, 6800 (1969).
26. В. Ц. Кампель, К. А. Билевич, В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, ЖВХО им. Менделеева, 19, 116 (1974).
27. В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, ДАН СССР, 177, 347 (1967).
28. A. L. Allred, L. W. Bush, J. Am. Chem. Soc., 90, 3352 (1968).
29. M. D. Curtis, A. L. Allred, Там же, 87, 2554 (1965).
30. F. Yerzon, J. Heinzer, H. Bock, H. Alt, H. Seidl, Helv. Chim. Acta, 51, 707 (1968).
31. H. J. Sipe, Jr. West, R. West, J. Organomet. Chem., 70, 353 (1974).
32. H. J. Sipe, R. West, Там же, 70, 367 (1974).
33. A. J. Evans, B. Gerome, N. H. Rees, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, 2091.
34. A. J. Evans, J. C. Evans, P. J. Ermes, T. J. Phelan, J. Chem. Soc., B, 1971, 315.
35. A. J. Evans, J. C. Evans, T. Y. Phelan, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1974, 1216.
36. A. J. Evans, J. C. Evans, C. Bevan, Там же, 1974, 1220.
37. E. Carberry, R. West, Y. E. Glass, J. Am. Chem. Soc., 91, 5446 (1969).
38. R. West, Å. Indriksons, Там же, 94, 6110 (1972).
39. H. Alt, H. Bock, F. Yerzon, J. Heinze, Angew. Chem., 79, 933 (1967).
40. H. B. Елисеева, А. И. Праведников, Ж. структ. химии, 13, 927 (1972).
41. E. T. Strom, J. Am. Chem. Soc., 88, 2065 (1966).
42. E. T. Strom, J. R. Norton, Там же, 92, 2327 (1970).
43. H. Alt, E. R. Franke, H. Bock, Angew. Chem., 81, 538 (1969).

44. J. N. Jung, R. P. Jones, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1975, 500.
 45. J. N. Jung, R. P. Jones, *J. Organomet. Chem.*, 101, 35 (1975).
 46. В. М. Казакова, И. К. Макаров, Н. Г. Комаленкова, Л. Н. Шамина, Е. А. Чернышев, *Ж. структ. химии*, 13, 28 (1972).
 47. Н. В. Елисеева, Т. Л. Краснова, Е. А. Чернышев, А. И. Праведников, В. Л. Рогачевский, *Там же*, 13, 484 (1972).
 48. Т. И. Вакульская, Л. П. Петухов, Л. И. Ларина, В. О. Рейсфельд, Ю. С. Финогенов, В. А. Пестунович, Н. Г. Воронков, *ДАН СССР*, 232, 77 (1977).
 49. H. J. Sipe, J. Y. Corey, *J. Organomet. Chem.*, 120, 195 (1976).
 50. И. Г. Макаров, В. М. Казакова, Я. К. Сыркина, *Ж. структ. химии*, 8, 164 (1967).
 51. И. Г. Макаров, В. М. Казакова, *Там же*, 9, 996 (1968).
 52. F. Correa-Duran, A. L. Allred, R. J. Loyd, *J. Organomet. Chem.*, 49, 373 (1973).
 53. F. Correa-Duran, A. L. Allred, *Там же*, 49, 365 (1973).
 54. Yien-Ping Wan, D. H. O'Brien, F. J. Smentowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 7680 (1972).
 55. C. P. Соловьевников, Е. Л. Чернышев, *Ж. структ. химии*, 3, 665 (1962).
 56. M. J. Townsend, *J. Chem. Soc.*, 1962, 51.
 57. A. V. Ilyasov, Y. A. Levin, J. D. Morosova, *J. Mol. Struct.*, 19, 671 (1973).
 58. E. S. Kean, K. Fisher, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 3246 (1972).
 59. S. A. Fieldhouse, A. R. Lyons, H. C. Starkie, M. C. S. Symons, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, 1966.
 60. O. P. Anderson, S. A. Fieldhouse, H. C. Starkie, M. C. S. Symons, *Mol. Phys.*, 26, 1561 (1973).
 61. J. E. Bennett, J. A. Howard, *Chem. Phys. Letters*, 15, 322 (1972).
 62. M. J. Drews, R. P. Jones, *J. Organomet. Chem.*, 44, 253 (1972).
 63. M. J. Drews, P. S. Wong, P. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 9122 (1972).
 64. H. Bock, G. Brähler, G. Fritz, E. Matern, *Angew. Chem.*, 88, 765 (1976).
 65. H. Bock, W. Kaim, J. W. Connolly, *Там же*, 88, 766 (1976).
 66. S. F. Nelsen, J. R. Weismann, P. J. Hintz, D. Olp, M. R. Fahey, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 2916 (1974).
 67. F. A. Neugebaues, S. Bamberger, *Chem. Ber.*, 101, 2058 (1972).
 68. H. Bock, H. Seid, *J. Organomet. Chem.*, 13, 87 (1968).
 69. H. Bock, W. Kaim, H. E. Rohwer, *Там же*, 135, C14 (1977).
 70. H. Bock, W. Kaim, *Tetrahedron Letters*, 1977, 2343.
 71. H. Bock, W. Kaim, *Nachr. Chem. Techn. Lab.*, 25, 306 (1977).
 72. C. J. Pitt, *J. Organomet. Chem.*, 61, 49 (1973).
 73. Г. А. Разуваев, М. М. Котон, *Ж. общ. химии*, 1, 864 (1931).
 74. Г. А. Разуваев, М. М. Котон, *Там же*, 19, 361 (1949).
 75. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, Уч. зап. Горьковского ун-та, 15, 85 (1949).
 76. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, З. Н. Манчинова, *Ж. общ. химии*, 22, 480 (1952).
 77. R. Benesh, R. E. Benesh, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 3391 (1951).
 78. R. E. Benesh, R. Benesh, *J. Phys. Chem.*, 56, 648 (1952).
 79. К. П. Бугин, Докт. дисс., МГУ, 1974.
 80. R. E. Dassy, W. Kitching, T. Psarras, R. Salinger, A. Chen, T. Chivers, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 460 (1966).
 81. Н. Т. Берберова, А. Г. Милаев, О. Ю. Охлобыстин, *Ж. общ. химии*, 49, 621 (1979).
 82. Ch. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, 35, 1749 (1913).
 83. H. Erlenmeyer, *M. Leb. Helv. Chim. Acta*, 15, 1171 (1932).
 84. A. Perret, R. Perret, *Там же*, 16, 848 (1933).
 85. B. Gowenlock, *J. Chem. Soc.*, 1958, 538.
 86. Ф. Басоло, Р. Парсон, Механизмы неорганических реакций, «Мир», М., 1971.
 87. B. Köster, J. Benedikt, *Angew. Chem.*, 76, 649 (1964).
 88. R. Köster, H. Bellut, E. Ziegler, *Там же*, 79, 243 (1967).
 89. J. E. Leffler, E. Dolan, T. Tanigaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 927 (1965).
 90. H. Lehmkuhl, J. Fuchs, R. Köster, *Tetrahedron Letters*, 1965, 2511.
 91. H. Lehmkuhl, *Там же*, 1966, 2811.
 92. H. Lehmkuhl, H. D. Kobs, *Там же*, 1965, 2505.
 93. J. Boersma, A. Mackor, J. Y. Noltes, *J. Organomet. Chem.*, 99, 337 (1975).
 94. U. Schmidt, K. Kabitzke, K. Markau, W. P. Neumann, *Chem. Ber.*, 98, 3827 (1965).
 95. P. J. Krusie, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 3938 (1969).
 96. S. W. Bennett, C. Eaborn, A. Hudson, R. A. Jackson, K. D. J. Root, *J. Chem. Soc., A*, 1970, 348.
 97. H. Höpner, J. Lassmann, *Z. Naturforsch.*, 23A, 1758 (1968).
 98. J. B. Watts, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 491 (1972).
 99. H. Sakurai, K. Mochida, M. Kira, *Там же*, 97, 929 (1975).
 100. H. U. Buschhaus, M. Lehnig, W. P. Neumann, *Chem. Commun.*, 1977, 129.

101. P. J. Davidson, A. Hudson, M. F. Lappert, P. W. Lednor, Там же, 1973, 651.
102. J. D. Cotton, C. S. Cundy, D. U. Harris, A. Hudson, M. F. Lappert, Там же, 1974, 651.
103. A. Hudson, M. F. Lappert, P. W. Lednor, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, 2369.
104. P. J. Davidson, M. F. Lappert, Chem. Commun., 1973, 317.
105. M. J. S. Gynake, M. F. Lappert, J. Organomet. Chem., 114, C4 (1976).
106. R. L. Morehouse, J. J. Christia, W. Cordy, J. Chem. Phys., 45, 1751 (1966).
107. R. L. Lloyd, M. T. Rogers, J. Am. Chem. Soc., 95, 2459 (1973).
108. M. Geofrey, L. Ginel, E. A. C. Lucken, Chem. Phys. Letters, 38, 321 (1976).
109. H. Sakurai, K. Mochida, M. Kira, J. Organomet. Chem., 124, 235 (1977).
110. H. Sakurai, M. Muzakami, M. Kumada, J. Am. Chem. Soc., 91, 511 (1969).
111. A. J. Brook, J. M. Duff, Там же, 91, 2118 (1969).
112. Л. Соммер, Стереохимия и механизм реакций кремнийорганических соединений, «Мир», М., 1966.
113. P. W. Selwood, J. Am. Chem. Soc., 61, 3168 (1939).
114. P. W. Selwood, Там же, 63, 2509 (1941).
115. H. Morris, W. Byerly, P. W. Selwood, Там же, 64, 1727 (1942).
116. E. Müller, F. Günther, K. Scheffler, H. Fettel, Chem. Ber., 91, 2888 (1958).
117. К. Ингольд, Б. Робертс, Реакции свободнорадикального замещения, «Мир», М., 1974.
118. Д. Нонхивел, Дж. Уолтон, Химия свободных радикалов, «Мир», М., 1977, стр. 289.
119. K. S. Chen, F. Bertini, J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 95, 1340 (1973).
120. P. West, B. Waack, Там же, 89, 4395 (1967).
121. E. Weiss, G. Henken, J. Organomet. Chem., 21, 265 (1970).
122. K. Chen, J. P. Battioni, J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 95, 4439 (1973).
123. A. Begum, A. R. Lyons, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., A, 1971, 2388.
124. C. M. L. Kerr, J. A. Wargon, F. Williams, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 72, 552 (1976).
125. A. Hudson, H. A. Hussain, J. Chem. Soc., B, 1969, 793.
126. P. J. Krusie, J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 91, 6161 (1969).
127. H. J. Mackey, D. B. Wood, Mol. Phys., 18, 783 (1970).
128. A. R. Lyons, G. W. Neilson, M. C. L. Symons, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1972, 807.
129. P. J. Krusie, J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 93, 846 (1971).
130. A. R. Lyons, M. C. R. Symons, Chem. Commun., 1971, 1068.
131. T. Kawamura, J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 94, 648 (1972).
132. D. Gliller, K. U. Ingold, Там же, 95, 6459 (1973).
133. T. Kawamura, P. Meakin, J. K. Kochi, Там же, 94, 8065 (1972).
134. T. Kawamura, J. K. Kochi, J. Organomet. Chem., 47, 79 (1973).
135. D. J. Edge, J. K. Kochi, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, 182.
136. M. Kira, M. Watanabe, H. Sakurai, J. Am. Chem. Soc., 99, 7780 (1977).
137. A. R. Lyons, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 68, 622 (1972).
138. M. C. R. Symons, J. Am. Chem. Soc., 94, 8589 (1972).
139. M. C. R. Symons, Tetrahedron Letters, 1975, 793.
140. G. A. Razuvaev, N. S. Vasileiskaya, D. V. Muslin, J. Organomet. Chem., 7, 531 (1967).
141. Г. А. Разуваев, Н. С. Василейская, Д. В. Муслин, ДАН СССР, 175, 620 (1967).
142. Г. А. Разуваев, Н. С. Василейская, N. N. Vavilina, J. Organomet. Chem., 80, 19 (1974).
143. Г. А. Разуваев, Н. С. Василейская, Н. Н. Вавилина, С. Н. Успенская, Ж. орг. химии, 6, 980 (1970).
144. Г. А. Разуваев, Н. С. Василейская, Н. Н. Вавилина, Ж. общ. химии, 44, 135 (1974).
145. Г. А. Разуваев, Д. В. Муслин, Е. С. Климов, Н. Ш. Ляпина, Н. Н. Василейская, ДАН СССР, 231, 897 (1976).
146. K. H. Haussen, H. Brunner, J. C. Jochims, Mol. Phys., 10, 253 (1966).
147. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», М., 1973, стр. 143.
148. Г. А. Разуваев, Н. С. Василейская, Э. П. Олейник, Д. В. Муслин, Е. С. Климов, Н. Н. Вавилина, Ж. орг. химии, 10, 2257 (1974).
149. Г. А. Разуваев, Н. С. Василейская, Э. П. Олейник, Н. Н. Вавилина, Д. В. Муслин, Ж. общ. химии, 46, 2720 (1976).
150. Э. П. Олейник, Н. Л. Хржановская, Н. П. Макаренко, Н. С. Василейская, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1977, 936.
151. H. Stegmann, K. Scheffler, Tetrahedron Letters, 1964, 3387.
152. E. Müller, H. Eggensperger, K. Scheffler, Ann., 658, 103 (1962).

153. E. Müller, H. Eggensperger, A. Rieker, K. Scheffler, H. D. Spanagel, H. Stegmann, B. Teissier, *Tetrahedron*, **21**, 227 (1965).
154. E. Müller, A. Rieker, K. Scheffler, A. Moosmayer, *Angew. Chem.*, **78**, 98 (1966).
155. E. Müller, B. Teissier, H. Eggensperger, A. Rieker, K. Scheffler, *Lieb. Ann.*, **705**, 54 (1967).
156. E. Müller, H. Eggensperger, B. Teissier, K. Scheffler, *Z. Naturforsch.*, **19b**, 1079 (1964).
157. A. Rieker, Там же, **21b**, 647 (1964).
158. N. Altherton, E. Land, G. Porter, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 818 (1963).
159. Е. П. Ивахненко, В. Б. Панов, Е. П. Оноколова, О. Ю. Охлобыстин, Ж. общ. химии, **47**, 2530 (1977).
160. В. Б. Панов, Е. П. Ивахненко, О. Ю. Охлобыстин, Там же, **47**, 2624 (1977).
161. R. Hoffman, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2179 (1962).
162. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Л. С. Подвицкая, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1495.
163. А. Б. Шапиро, А. Л. Бучаченко, А. А. Меджидов, Э. Г. Розанцев, Ж. структ. химии, **7**, 187 (1966).
164. А. Б. Шапиро, Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1650.
165. R. West, P. Boudgouk, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3983 (1973).
166. H. B. Stegmann, K. Scheffler, F. Stöcker, *Angew. Chem.*, **83**, 538 (1971).
167. H. B. Stegmann, K. Scheffler, F. Stöcker, *Chem. Ber.*, **103**, 1279 (1970).
168. H. B. Stegmann, K. Scheffler, F. Stöcker, *Angew. Chem.*, **82**, 481 (1970).
169. H.-B. Stegmann, K. B. Ulmschneider, K. Scheffler, *J. Organomet. Chem.*, **78**, 41 (1974).
170. K. Scheffler, H. B. Stegmann, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 3619.
171. Г. А. Разуваев, Г. А. Абакумов, Е. С. Клинов, ДАН СССР, **201**, 624 (1971).
172. Г. А. Разуваев, В. А. Мураев, А. Г. Разуваев, Там же, **215**, 1113 (1974).
173. В. А. Мураев, Г. А. Разуваев, Г. А. Абакумов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1975**, 159.
174. Г. А. Разуваев, Т. А. Абакумов, Е. С. Клинов, Е. Н. Гладышев, П. Я. Баюшкин, Там же, **1977**, 1128.
175. Е. Н. Гладышев, П. Я. Баюшкин, Г. А. Абакумов, Е. С. Клинов, Там же, **1978**, 176.
176. С. Т. Кукас, А. И. Прокофьев, Н. Н. Бубнов, С. П. Соловьевников, Е. Д. Корниец, Д. Н. Кравцов, М. И. Кабачник, ДАН СССР, **229**, 877 (1976).
177. G. A. Abakumov, E. N. Gladyshev, N. S. Vyasanakin, G. A. Razuvaev, P. Ya. Bayashkin, V. A. Muraev, *J. Organomet. Chem.*, **64**, 327 (1974).
178. Г. А. Разуваев, Е. Н. Гладышев, П. Я. Баюшкин, Г. А. Абакумов, Е. С. Клинов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1976**, 2762.
179. Г. А. Абакумов, Е. С. Клинов, ДАН СССР, **202**, 827 (1972).
180. Г. А. Абакумов, Е. С. Клинов, В. В. Ершов, И. С. Белостоцкая, Изв. АН СССР, сер. хим., **1975**, 927.
181. H. B. Stegmann, K. B. Ulmschneider, K. Scheffler, *J. Organomet. Chem.*, **101**, 145 (1975).
182. H. B. Stegmann, K. B. Ulmschneider, K. Hicke, K. Scheffler, **118**, 258 (1976).
183. H. B. Stegmann, W. Über, K. Scheffler, *Tetrahedron Letters*, **1977**, 2697.
184. W. Über, H. B. Stegmann, K. Scheffler, J. Strähle, *Z. Naturforsch.*, **32b**, 355 (1977).
185. Г. А. Абакумов, В. А. Мураев, ДАН СССР, **217**, 1313 (1974).

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
Ростовского государственного
университета