

УДК 547.401

МЕТАЛЛОТРОПНЫЕ ТАУТОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ σ,σ -ТИПА
В МЕТАЛЛОГАНИЧЕСКИХ И КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Федоров Л. А., Кравцов Д. Н., Перегудов А. С.

Обзор посвящен рассмотрению исследований в области металлотропии — нового типа таутомерных превращений металлоганических и комплексных соединений, в процессе которых происходят внутри- и межмолекулярные миграции металлодержащих групп.

Библиография — 221 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1304
II. Металлотропные C,C-переходы	1306
III. C,Э-Переходы (Э=O, S, Se, NR)	1314
IV. N,N-Переходы в традиционных таутомерных системах	1316
V. Металлотропные N,N-переходы в системах с координационными связями M—N	1323
VI. N,Э-Переходы (Э=O, S, Se)	1329
VII. O,Э-Переходы (Э=O, S, Se)	1330
VIII. О механизме металлотропных Э,Э-переходов	1333

I. ВВЕДЕНИЕ

Проблемы таутомерии являются одним из наиболее важных разделов теоретической химии и на протяжении многих лет привлекали к себе пристальное внимание исследователей. Основы учения о таутомерии были заложены еще в конце прошлого столетия А. М. Бутлеровым. До конца 50-х годов наиболее изученным видом таутомерии были прототропные превращения, которые сопровождаются разрывом σ -связей и миграцией атома водорода между катионакцепторными центрами. Исследование таких процессов позволило М. И. Кабачнику создать количественную теорию прототропных равновесий.

В начале 60-х годов в изучении таутомерии наметился качественный скачок. Он был обусловлен, с одной стороны, открытием таутомерных процессов, связанных с разрывом донорно-акцепторных σ - или π -связей, и процессов, которые связаны с миграцией группировок, содержащих в качестве ключевого атома металл, металлоид или углерод, а с другой стороны, — широким применением метода ЯМР. Все это привело к бурному накоплению качественно новых фактов и развитию принципиально новых представлений в области теории таутомерных процессов.

В данном обзоре рассмотрены работы в области металлотропных превращений металлоганических и комплексных соединений. Если определять рассматриваемое явление более строго, то следует считать, что металлотропные переходы реализуются в результате изменения взаимного расположения двух фрагментов соединения — катионоидного и анионоидного, которое сопровождается разрывом одних и образованием других связей металла с лигандом, а также в ряде случаев перераспределением его кратных связей. При этом в качестве катионоидного ос-

татка может выступать металл либо металлогорганическая группировка или другая металлсодержащая частица, где именно металл образует связь с анионидным остатком до и после акта металлотропного перехода. В качестве анионидного остатка может выступать бифункциональный (в общем виде — полифункциональный) лиганд, способный в принципе к образованию нескольких вариантов химической связи с одним и тем же атомом металла катионидного остатка.

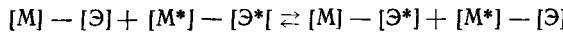
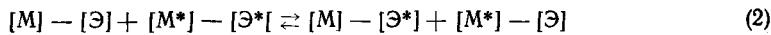
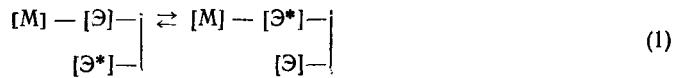
Первоначально [1—17] проблема металлотропии была поставлена и решалась на примере производных прототропных таутомерных систем, в которых «подвижный» атом водорода замещен на металлогорганическую группировку. В этих работах помимо прочего была выявлена специфика явления, связанная с заменой Н на MR_n . Оказалось, что металлотропные системы во всех случаях являются аналогами соответствующих прототропных моделей (в отношении как структуры, так и механизма процесса), и обладают рядом интересных, зачастую принципиальных особенностей.

В дальнейшем выяснилось, что в принципе металлотропные переходы могут реализовываться в системах очень многих типов, в том числе и весьма далеких от прототропных аналогов. В частности, были обнаружены и в ряде случаев подробно исследованы различные типы металлотропных превращений в π -комплексах переходных металлов.

Если при классификации явления металлотропии исходить из характера образуемой металлом связи, то можно выделить три основных типа металлотропных переходов: σ,σ -переходы, π,π -переходы и σ,π -переходы. В случае таутомерных превращений σ,σ -типа (сигматропные переходы) предполагается, что до и после перегруппировки металл образует локализованные (главновалентные или координационные) σ -связи с топологически различными атомами анионидного остатка данной или другой молекулы. Переходы π,π -типа заключаются в миграции металла от системы кратных связей, с которой первоначально была образована π -связь, к топологически другой системе в данной или другой одноименной молекуле. В переходах σ,π -типа предполагается, что в исходном и в конечном состояниях металл образует с лигандом связи различного типа. Прототропного аналога металлотропные π,π - и σ,π -переходы не имеют, тогда как многие (но не все) σ,σ -переходы формально повторяют соответствующие прототропные системы. Обзор работ по металлотропным π,π - и σ,π -превращениям выполнен в [18]. Поэтому в данном обзоре рассмотрены главным образом достижения, полученные в последние годы при исследовании сигматропных переходов металлодержащих групп.

Следует подчеркнуть одну особенность рассматриваемого явления. Металлотропные переходы могут реализовываться не только внутримолекулярно, но зачастую бывают межмолекулярными. Условимся называть внутримолекулярными такие превращения, при которых катионидная металлсодержащая группировка мигрирует между атомами одного и того же анионидного остатка и которые не сопровождаются распадом данного соединения на кинетически независимые частицы. С другой стороны, при межмолекулярных металлотропных переходах происходит кратковременный отрыв металлсодержащей частицы от анионидного остатка и присоединение ее к какому-либо «переносчику» или выход в объем раствора, в результате чего после акта металлотропного перехода катионидная частица оказывается связанной не со «своим», а с «чужим» анионидным остатком. Межмолекулярные металлотропные переходы могут по чисто внешним признакам не отличаться от обменных процессов, в ходе которых металлсодержащая частица мигри-

рует от одного аниониодного остатка к другому. В связи с этим усolvимся считать металлотропными лишь такие межмолекулярные перемещения катиониодных остатков, которые осуществляются между би- или полифункциональными лигандами (процесс (1); здесь и далее символ $[M]$ означает металлсодержащую частицу, ее элементоорганический аналог или протон (катиониодный остаток), которые посредством σ -связи $M-\mathcal{E}$ связаны с аниониодным остатком $[\mathcal{E}]$. Переходы же металлсодержащих частиц между монофункциональными лигандами будем относить к числу обменных реакций (процесс (2)).



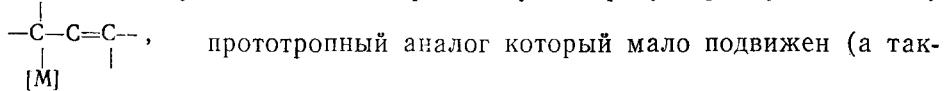
Первоначально в работах, связанных с исследованием металлотропии и положения равновесия в металлотропных системах, в качестве физико-химических методов использовали главным образом ИК- и УФ-спектроскопию [1—8]. Однако в последующем для этих целей стала шире применяться спектроскопия ЯМР высокого разрешения, в частности динамический ЯМР [9—17]. С использованием последнего во многих случаях удается получить кинетические характеристики металлотропных процессов, что дает возможность успешно анализировать их механизм. Это связано с тем, что металлотропные переходы, как и вообще таутомерные превращения, часто протекают со скоростями, соизмеримыми с временной шкалой метода ЯМР, что позволяет исследовать не только соотношение возможных таутомеров, но и динамику их превращений. В связи с указанными обстоятельствами дальнейшее рассмотрение явления металлотропии будет основываться главным образом на результатах, полученных с помощью спектроскопии ЯМР, однако при необходимости будут использованы и другие данные.

По-видимому, первое экспериментальное свидетельство в пользу существования металлотропных переходов в металлорганических соединениях непереходных металлов получено в 1960 г. Несмияновым и Кравцовым [1] при исследовании методами ИК- и УФ-спектроскопии растворов арилртутных производных *n*-нитрозофенолов в аprotонных средах. В ряде последующих работ изучены, а чаще просто констатированы другие примеры миграции металлсодержащих группировок между атомами углерода или гетероатомами соответствующей молекулы; следует, однако, отметить, что далеко не для всех моделей эти исследования, в том числе методом ЯМР, имели систематический характер. В силу этого обстоятельства обзор выполненных работ, к сожалению, носит несколько фрагментарный характер. Чтобы в какой-то мере преодолеть этот недостаток, мы при анализе некоторых модельных структур, для которых миграция металлсодержащих группировок еще не известна, мало изучена или, быть может, невозможна, вовлекли в рассмотрение случаи \mathcal{E},\mathcal{E} -переходов ($\mathcal{E}=C, N, O, S$ и т. д.) с участием таких катиониодных частиц, как SiR_3 и GeR_3 , которые являются элементоорганическими аналогами группировок R_3Sn и R_3Pb , а также металлорганических группировок с участием переходных и легких непереходных металлов.

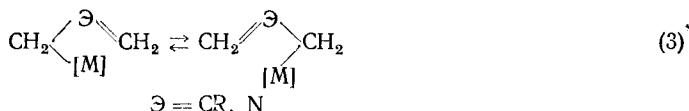
II. МЕТАЛЛОТРОПНЫЕ С,С-ПЕРЕХОДЫ

Среди «чисто углеродных» систем, в которых возможны С,С-переходы металлсодержащих группировок, сопровождающиеся разрывом старых и образованием новых металл-углеродных связей, в первую

очередь следует назвать простейшую трехуглеродную систему

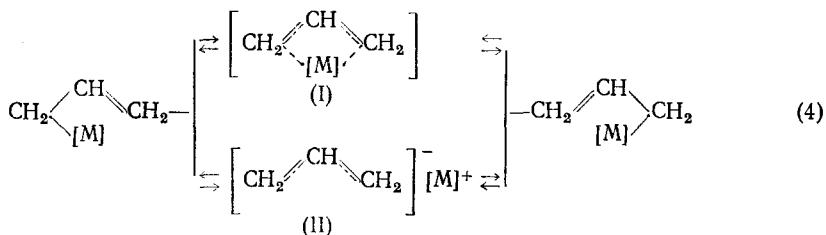


же родственную ей азометиновую триаду

$$\begin{array}{c} | \\ -C-N=C- \\ | \\ [M] \end{array} \quad \text{с централь-} \\ \text{ным атомом азота, которая совершенно не изучена с точки зрения ме-} \\ \text{таллотропных переходов).}$$


$\text{[M]} = \text{CR, N}$

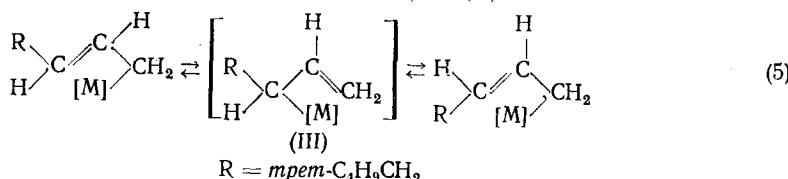
Хотя реализация металлотропных 1,3-переходов (3) при $\text{[M]} = \text{CR}$ обычно рассматривается для довольно широкого круга аллильных производных, нам представляется корректным обсуждать здесь лишь те примеры, для которых достаточно надежно доказано существование при определенных условиях локализованной σ -связи $\text{C}_3\text{H}_5-[M]$. В случае затормаживания миграционного процесса протонам аллильной группы в спектре ПМР отвечает спиновая система AKLX_2 , которая при достаточно быстрых внутри- или межмолекулярных С,С-переходах (4), затрагивающих связь С—M, вырождается в AX_4 (соответствующие спиновые системы наблюдаются и в случае замещенных аллильных радикалов). Подобное явление наблюдалось, в частности, при ЯМР-исследовании соединений $\text{C}_3\text{H}_5\text{HgX}$ [19, 20], $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Zn}$ [21, 22], $(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{B}$ [23].



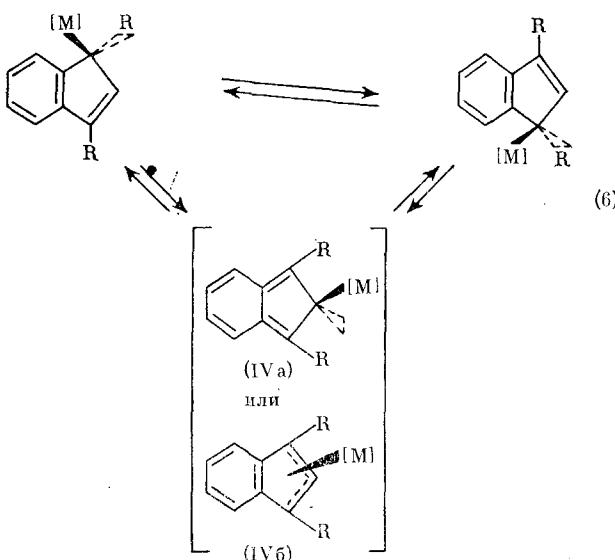
Предполагается, что 1,3-переходы (4) происходят с промежуточным образованием или переходного состояния (I) или ионных структур, например типа (II). В случае $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Zn}$ [21, 22] и несимметричных аллильных производных ртути [19, 20] процесс (4) межмолекулярен, а в аллильных производных бора внутримолекулярен [23].

Наличие процесса (4) впервые было предложено в связи с объяснением спектров ЯМР аллильных производных магния [24]. Однако следует отметить, что спектральную картину, соответствующую торможению металлотропного перехода, пока не удалось наблюдать в спектрах ЯМР несимметричных производных $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgX}$ и $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{MgX}$ даже при очень низких температурах [21—30], поэтому вопрос о существовании миграционных процессов в этих системах по существу оставался открытым. Недавно при исследовании спектров ЯМР ^1H симметричного соединения $(\text{трет-}\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2\text{Mg}$ показано [31], что при достаточно низких температурах в сольватирующих средах в растворе одновременно существуют и *цик*- и *транс*-формы этого соединения с σ -связями С—Mg, тогда как при более высоких температурах они переходят друг в друга. Эти результаты позволили высказать предполо-

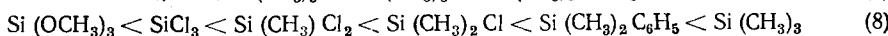
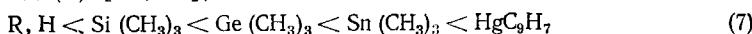
жение, что *цис*—*транс*-изомеризации (5) предшествует кратковременное образование структуры (III), очевидно, в результате металлотропного 1,3-перехода ($[\dot{M}] = \text{MgCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$).



С своеобразным примером углеродной триады могут служить инденильные металлорганические соединения, в которых C,C-металлопропиные превращения (6) могут осуществляться не только путем 1,3-переходов, но и посредством двух последовательных 1,2-сдвигов с образованием интермедиатов (IV a) или (IV b).



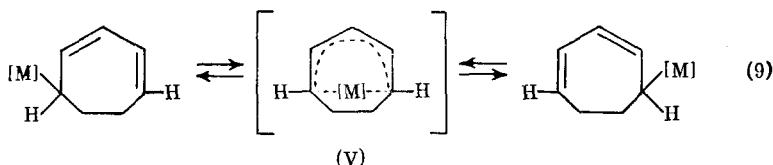
Изменения спектров ЯМР ^1H и ^{13}C , согласующиеся с протеканием металлотропных C,C-переходов (6), наблюдались при изучении $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{Hg}$ [10, 32], $\text{C}_5\text{H}_7\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ [12, 33—35] и других инденильных соединений [12, 35—37], причем для ряда производных было показано, что этот процесс осуществляется внутримолекулярно. Имеющиеся ЯМР-данные по металлотропным переходам (6) свидетельствуют о зависимости их скорости от природы $[\text{M}]$ и позволяют установить ряды относительной легкости протекания металлотропных превращений в зависимости от характера металла (ряд (7)) и природы заместителей в группировке $[\text{M}]$ (ряд (8) [35, 38]):



В отношении механизма С,С-переходов (6) результаты подавляющего большинства экспериментальных и теоретических [39—41] работ свидетельствуют в пользу того, что они осуществляются не посредством 1,3-сдвига, а путем последовательных 1,2-переходов. В частности, сопоставление энергетических характеристик С,С-переходов в инденильных

и циклопентадиенильных (см. ниже) металлогорганических соединениях показывает, что во всех случаях переход от C_5H_5 [M] к C_9H_7 [M] сопровождается возрастанием E_a на $\sim 8,5$ ккал/моль [35]. Учитывая, что эта величина близка к разнице энергий инденильной и изоинденильной структур, по оценкам [42] составляющей ~ 9 ккал/моль, можно полагать, что металлотропные переходы в инденильных производных осуществляются посредством двух последовательных 1,2-сдвигов с промежуточным образованием интермедиатов (IVa) или (IVb), не детектируемых методом ЯМР¹. Среди других свидетельств в пользу этого механизма укажем данные [12] ЯМР-изучения инденильных производных олова с $[M]=Sn(CH_3)_2C_6H_5$, $R=H$ или CH_3 . Авторы [12] нашли, что в отсутствие динамики сигналы, отвечающие двум CH_3Sn -группам в [M], имеют различное экранирование, а при ускорении C,C-переходов (с повышением температуры) сигналы сливаются. Этот результат был интерпретирован ими как доказательство механизма с 1,2-сдвигом, в рамках которого образующиеся интермедиаты (IVa) и (IVb) обладают зеркальной плоскостью симметрии, превращающей одну CH_3Sn -группу в другую, что согласуется с усреднением их экранирования (в случае 1,3-перехода с инверсией у атома металла две CH_3Sn -группы должны остаться неравноценными). Авторы [12] отметили, однако, что менее вероятный 1,3-переход с сохранением конфигурации у атома олова и обращением конфигурации у асимметричного атома углерода также согласуется с экспериментальными фактами.

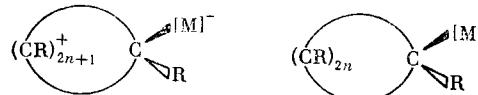
Реализации металлотропных C,C-переходов в аллильных и инденильных производных способствуют, помимо прочего, соответствующие геометрические предпосылки. В связи с этим представлялось важным обнаружение металлотропных переходов между более удаленными атомами углерода, в частности, в пентадиных системах типа (9). Возможность таких переходов подтверждена при ЯМР-исследовании соответствующих R_3Sn -производных ($R=CH_3C_6H_5$) [49, 50]. При достаточно высоких температурах в спектрах ЯМР 1H и ^{13}C наблюдалось усреднение экранирования индикаторных ядер в положениях 1 и 5, связанное с ускорением C,C-переходов (9) по механизму 1,5-миграции, по-видимому с промежуточным образованием переходного состояния (У):



Углеродные системы, в которых осуществляются C,C-переходы (4), (6) и (9), условно могут быть названы «открытыми» (в нашем понимании, так как в их число, очевидно, могут входить и циклические структуры), поскольку в них возможны лишь «колебательные» переходы

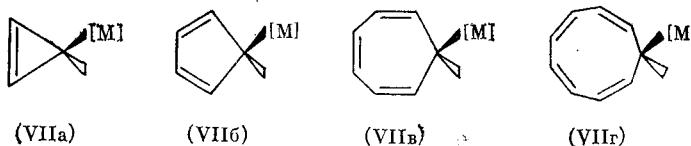
¹ При выборе между двумя возможными интермедиатами — изоинденильным (IVa) и π -аллильным (IVb), по-видимому, следует привлечь имеющиеся данные ЯМР-и других исследований, касающихся строения σ -аллильных производных ртути, олова, германия и кремния [43—47]. Поскольку в некаталитических условиях таутомерные 1,3-переходы в этих производных, сопровождающиеся промежуточным образованием π -структур (IVb), неизвестны (энергетические характеристики 1,3-перехода в σ -аллильных производных кремния [48] свидетельствуют о том, что процесс является уже перегруппировкой, а не таутомерным превращением), логично предпочесть при рассмотрении 1,3-миграции в инденильных металлогорганических соединениях изоденильный интермедиат (IVa).

между двумя или большим количеством катионаакцепторных центров (вырожденные или невырожденные). Широко исследованы также металлотропные системы «замкнутого» типа, в которых возможны не только «колебательные» C,C-переходы, но и перемещения металлорганических групп, которые сопровождаются образованием связи C—M последовательно со всеми атомами углерода системы. Прототропные аналоги «замкнутых» систем рассматривать нецелесообразно в силу явной медленности в них интересующих нас процессов.



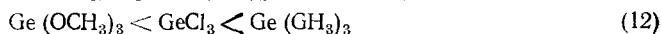
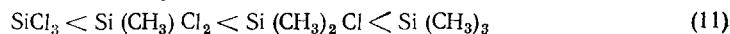
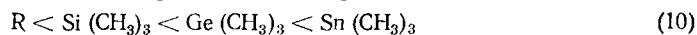
(VI) (VII)
a) $n=1$, б) $n=2$, в) $n=3$, г) $n=4$

В простейших «замкнутых» системах реализация металлотропных C,C-переходов представляется наиболее вероятной в четных производных типа (VI) и в нечетных производных типа (VII) [18]. Среди структур (VII) σ -цикlopрапенильные соединения (VIIa) ($n=1$, углеродная триада) пока совершенно не изучены, а исследование C,C-миграции в σ -циклогептатриенильных (VIIb) ($n=3$) и σ -циклононатетраенильных (VIIg) ($n=4$, R=H) соединениях непереходных металлов выполнено методом ЯМР только на отдельных примерах оловоорганических соединений [16, 50–52]. Таким образом, наибольшее число публикаций касается C,C-переходов в σ -цикlopентадиенильных и родственных соединениях (VIIб) ($n=2$, R=H или R \neq H; углеродная пентада) [11, 32, 35, 41, 53–81] (по этому вопросу см. также обзоры [41, 82, 83]). Четные заряженные структуры (VI) изучены пока для случая $n=1$ (R=CH₃) [84–86].

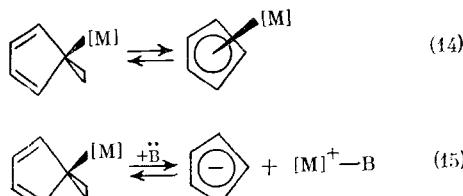
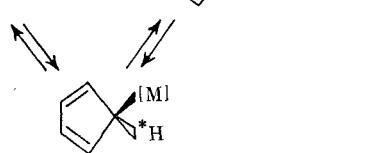
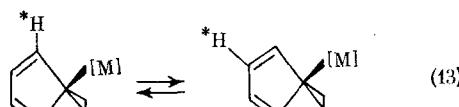


Первые убедительные свидетельства в пользу существования C,C-металлотропных переходов в σ -цикlopентадиенильных соединениях получены в 1965–1966 гг. при низкотемпературном изучении ЯМР-спектров σ -цикlopентадиенильных производных железа [53], кремния и германия [54]. В дальнейшем аналогичные результаты найдены при исследовании соединений ряда непереходных и переходных металлов [11, 32, 35, 42, 55–81]. В спектрах ЯМР ¹H лиганда C₅H₅ этих соединений при достаточно низких температурах обнаруживается мультиплет типа AA'BB'X (или ABCDX — для соединений с более низкой симметрией). Соответствующий набор сигналов наблюдается и в спектрах ЯМР ¹³C. Эти результаты согласуются с наличием локализованной связи C₅H₅—M, и в ряде примеров получили подтверждение при структурных исследованиях дифракционными методами [54, 59, 87, 88]. С повышением температуры в спектрах наблюдается ряд картин промежуточного типа, а при еще более высоких температурах — одиночный сигнал, отвечающий ситуации, при которой все пять ядер ¹H или ¹³C цикла равнозначны вследствие временного усреднения их экранирования.

Изменение структуры циклопентадиенильных соединений (VII β) заметно сказывается на скорости протекания в них металлотропных переходов. В частности, данные, относящиеся к производным элементов IV β группы [35, 38, 77], позволили установить ряды (10)–(12) относительного изменения скорости процесса в зависимости от структуры $[M]$, которые совпадают с соответствующими рядами (7) и (8), установленными для инденильных металлорганических производных:



Предложено три механизма миграции металлорганической группы, приводящих к усреднению экранирования ядер в спектрах ЯМР — внутримолекулярные механизмы (13) и (14) и межмолекулярный механизм (15) в средах с сильной основностью. Пайпер и Уилкинсон [91], первыми предложившие возможность сигматропных C,C-переходов металлорганической группы в σ -цикlopентадиенильных соединениях металлов, указали, что эти переходы могут осуществляться путем внутримолекулярной миграции металла по периметру лиганда (13). Впоследствии был предложен также механизм (14), предполагающий в процессе внутримолекулярных металлотропных переходов изменение типа связи $C_5H_5—M$ (σ, π -переходы [52]). Каждый из этих механизмов согласуется с основными особенностями спектров ЯМР. Изучение более тонких изменений спектра показало для случая внутримолекулярных процессов предпочтительность механизма 1,2-сдвига (13) [53, 60, 61, 92], который предполагает миграцию металла по кратчайшему пути к соседнему атому углерода (и представляет собой как бы форму реализации σ, π -сопряжения: встречная динамика электронов и металлорганической частицы). Имеющиеся экспериментальные данные [52, 63], однако, не позволяют отвергать возможность реализации механизма (14). На рассмотрение механизма сигматропной миграции в производных (VII β) распространены правила Вудварда — Хоффмана [39–41].

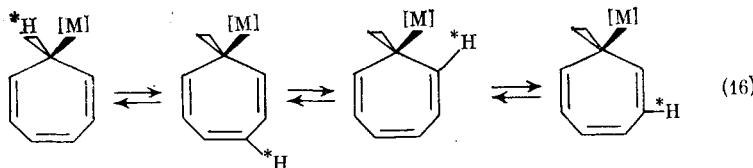


Следует подчеркнуть некоторые факторы, усложняющие анализ спектров ЯМР соединений $C_5H_5—M$. Во-первых, при рассмотрении

свойств циклопентадиенильных соединений различных металлов, как правило, в явной или завуалированной форме предполагается наличие σ -связи $C_5H_5—[M]$ (если металл по своим «электронным требованиям» в принципе может образовывать σ -связь $M—C$) и соответственно σ , σ^* -механизм миграции металлсодержащих группировок. Однако имеющиеся данные свидетельствуют о том, что такие предположения не могут считаться достаточно корректными при отсутствии дополнительных однозначных подтверждений (например, в виде обнаружения в низкотемпературных спектрах ЯМР 1H соединений $C_5H_5—M$ спиновой системы AA'BB'X, обнаружения локализованной связи при исследовании соединений дифракционными методами и т. д.). Во-вторых, далеко не во всех случаях имеются убедительные доказательства внутримолекулярного характера C,C-переходов металлорганических группировок (внутримолекулярность переходов установлена, например, в случае σ -циклопентадиенильных производных элементов IV_b группы — Si, Ge, Sn² [35, 62, 69—73]. Имеются и трудности более общего порядка, связанные с существованием дополнительных факторов: возможности изменения характера связи $C_5H_5—M$ под влиянием растворителей с высокой сольватирующей способностью [93—96], способности циклопентадиенильного лиганда принимать участие в образовании мостиковой связи с некоторыми металлами [97], возможности сохранения во фрагменте $C_5H_5—M$ динамики даже в кристалле [98] и т. д.

Тот факт, что для металлорганических производных типа $C_5H_5—M$ (в тех соединениях, в которых подтверждена σ -связь $C—M$ и в которых C,C-переходы внутримолекулярны) было доказано существование 1,2-переходов, привел к интересной теоретической проблеме. Действительно, среди производных типа (VII) лишь в соединениях (VII_b) механизм C,C-миграции одновременно удовлетворяет двум условиям — интуитивным представлениям о предпочтительности миграции к ближайшему атому (1,2-сдвиг) и правилам сохранения орбитальной симметрии (удовлетворяющимся при условии осуществления C,C-перехода по 1,5-механизму), поскольку лишь в циклопентадиенильных соединениях (VII) 1,2- и 1,5-переходы совпадают.

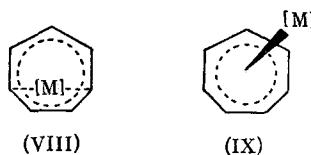
В связи с этим в работах [16, 50, 99] были изучены C,C-переходы в соединении (VII_b) ($[M]=Sn(C_6H_5)_3$), для которого пути 1,2- и 1,5-переходов не совпадают и вполне могут быть различены средствами динамического ЯМР.



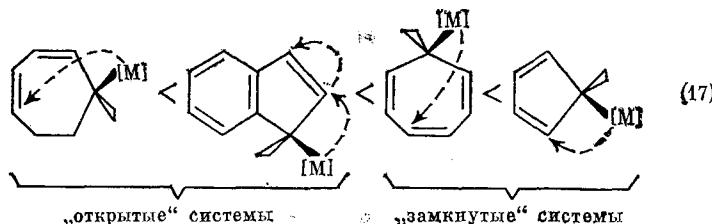
При низких температурах спектры ЯМР 1H и ^{13}C этого производного отвечают фиксированной структуре с локализованной связью $C—M$, что согласуется с данными, полученными при изучении этого соединения дифракционными методами в кристалле [99]. При высоких температурах в спектре ЯМР 1H наблюдается одиночный сигнал, отвечающий семи протонам циклогептатриенильного цикла с усредненным химическим сдвигом. Анализ температурных изменений формы линии ЯМР позволил заключить, что C,C-переходы в пределах семичленного цикла осущест-

² Недавно найдено [92], что в средах с высокой основностью миграция оловоорганических группировок может осуществляться и по межмолекулярному механизму (5).

вляются по механизму 1,5-сдвига (16). В качестве переходного состояния этого процесса предложена структура (VIII) [49]. Возможное образование центрально-симметричной структуры (IX), по крайней мере в области температур не выше 30°, отвергается [16] на основании несимметричного характера изменений спектра ЯМР ^1H . Таким образом, в производных (VIIв) С,С-переходы металлорганической группировки осуществляются не в направлении кратчайшего пути (как в циклопентадиенильных соединениях), а в направлении, предсказанном условиями симметрии. Заметим, однако, что в σ -циклононатетраенильных производных (VIIг), по данным ЯМР ^{13}C , С,С-миграции оловоорганической группировки предположительно протекают в направлении кратчайшего пути [51].

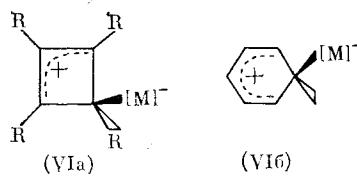


Суммируя полученные к настоящему времени данные о С, С-переходах оловоорганических группировок, приведем сформулированный в [49] ряд (17) возрастания скорости металлотропных превращений в зависимости от структуры анионоидного углеводородного остатка:

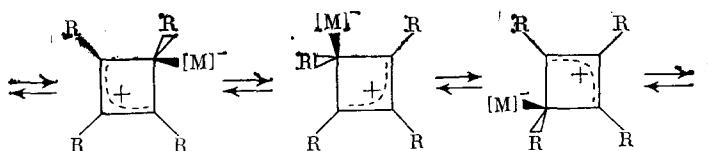


Отметим, что во всех случаях это по существу сигматропные 1,5-переходы (в классификации работы [100]). Кроме того, представляется существенным то обстоятельство, что при $[M]=H$ переходы в этих системах с точки зрения их скоростей являются скорее перегруппировками, чем рассматриваемыми здесь таутомерными превращениями. Таким образом, миграции металлоганических группировок в анализируемых системах способствуют какие-то дополнительные факторы, благодаря которым для более тяжелых катионоидных частиц потенциальный барьер оказывается более низким. По-видимому, главным из этих факторов является большая длина связи $C-M$ по сравнению с $C-H$ и наличие у атома металла вакантной орбитали, обладающей большими размерами и меньшей энергией, чем потенциально активные вакантные $2p$ -орбитали атома водорода [101, 102].

Рассмотрение, аналогичное тому, которое было выполнено выше на примере нечетных структур (VII), в принципе возможно и для случая четных заряженных структур (VI):

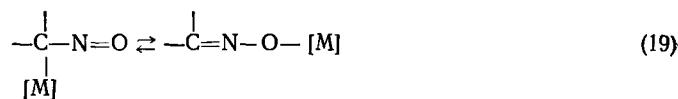
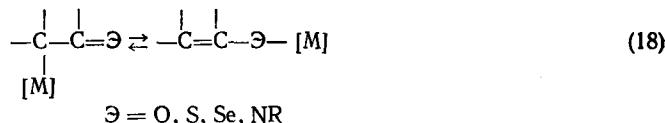


К настоящему времени такое рассмотрение проведено лишь для случая σ -комплексов циклобутадиена (структура (VIIa), $n=1$, $R=CH_3$, $[M]=AlCl_3$) [84–86]. На основании анализа спектров ЯМР 1H и ^{13}C соответствующих соединений в широком диапазоне условий авторы работы [79–81] нашли, что в этом случае внутримолекулярная динамика осуществляется главным образом (если не исключительно) путем 1,2-сдвигов группы $AlCl_3$ по периметру цикла:

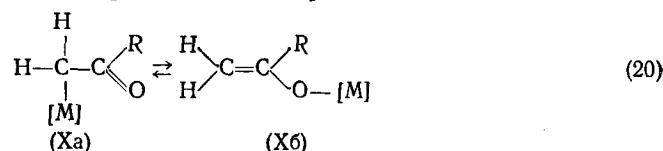


III. С,Э-ПЕРЕХОДЫ (Э=O, S, Se, NR)

Среди невырожденных С,Э-триад, в которых возможно наблюдение металлотропных переходов, укажем на две особенно интересные — кетенольного типа (18) и нитрозо-изонитрозо-типа (19). В соответствующих неметаллированных системах обратимые равновесные прототропные переходы, протекающие быстро в шкале времени ЯМР, как правило, наблюдаются чрезвычайно редко [103]. Однако при изучении С,Э-переходов в подобных триадах, в том числе методом ЯМР, уже имеются некоторые успехи, хотя в каждом отдельном случае существует вероятность сдвига равновесия (18) в одну сторону, что делает невозможным одновременное наблюдение в растворе обеих таутомерных форм.



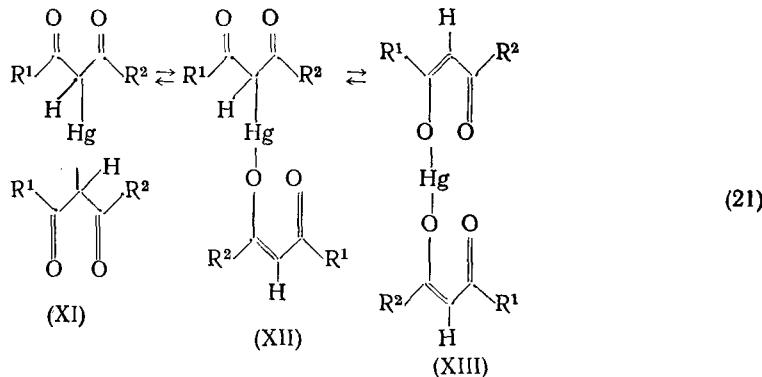
В [14, 104, 105] сообщаются результаты исследования кето-енольных превращений (18), в том числе методами ИК- и ЯМР-спектроскопии для случая $[M] = R_3Sn$, R_3Ge и $\mathcal{E} = O$. Соотношение таутомеров в этих системах зависит от ряда факторов, в том числе от растворителя и от присутствия катализитических примесей некоторых соединений.



При исследовании спектров ЯМР ^1H $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -производного ацетона (X) ($\text{R}=\text{CH}_3$) [14] обнаружено усреднение сигналов CH_2 -групп О- и С-изомеров уже в отсутствие катализаторов, которое свидетельствует об осуществлении достаточно быстрых С,О-переходов группы $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$. Наблюдающиеся изменения химических сдвигов сигналов CH_2 -протонов в зависимости от температуры позволили заключить, что с изменением температуры в соединении происходит смещение таутомерного равновесия (20). В спектре аналогичного производного ацетофенона (X)

($R=C_6H_5$) в хлорбензоле при 150° также наблюдалось слияние сигналов, которые отвечают различным изомерам и которые при более низких температурах наблюдаются раздельно.

Исследование металлотропных C,O-переходов ртутьорганических группировок проведено при анализе спектров ЯМР ряда ацетилацетонатных производных Hg [15, 106, 107].



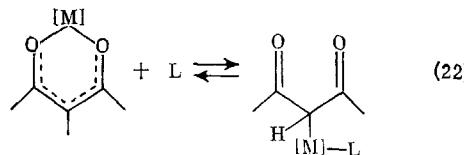
Авторы работы [15] при изучении кето-соединения (XI) ($R^1=R^2=\text{трет-}C_4H_9$) в $CHCl_3$ нашли, что при комнатной температуре в спектре ЯМР 1H не наблюдаются сигналы, отвечающие спин-спиновому взаимодействию $^{199}\text{Hg}-C-^1H$, в то время как при более низких температурах обнаруживаются не только эти спутники, но и метиновый сигнал, отвечающий $\sim 3\%$ -ному содержанию одного из енольных изомеров (XII) или (XIII). Этот результат можно объяснить, если предположить, что ртутьорганическая группировка претерпевает в растворе (в кристалле это соединение существует только в кето-форме (XI) [106, 108]) достаточно быстрые металлотропные C,O-переходы (21). В дальнейшем оказалось [10], что C,O-превращения в этой системе резко ускоряются при использовании в качестве растворителя этанола- d_6 .

В работе [107] проведено методом динамического ЯМР количественное исследование кето-енольных переходов (21) на примере асас-производного Hg, в котором путем введения электроотрицательной n-C_3F_7 -группы достигнута большая стабилизация енольной формы ($R^1=\text{n-C}_3F_7$ и $R^2=\text{трет-}C_4H_9$)³. В растворе, помимо основного изомера (XI) (в кристалле это соединение существует только в кето-форме (XI)), найден также в сравнимых количествах енольный изомер (XII), причем при соответствующих условиях эти изомеры переходят друг в друга с достаточно большой скоростью (изомер (XIII) при $R^1=\text{n-C}_3F_7$ и $R^2=\text{трет-}C_4H_9$ не образуется, что облегчило авторам [107] интерпретацию полученных результатов).

Анализ формы линии ЯМР 1H соединения в дейтероактоне в диапазоне температур от -60° , когда в спектре наблюдается один сигнал протона метиновой группы кето-формы (XI) и два сигнала метиновых протонов енольной формы (XII), до $+40^\circ$, когда все три сигнала сливаются в один, позволил определить необходимые термодинамические параметры процесса ($E_a=9,9$ ккал/моль) [107]. При этом специальными опытами было установлено, что металлотропные C,O-переходы осуществляются в данном случае внутримолекулярно (по крайней мере, в

³ Следует подчеркнуть, что асас-производные Hg в принципе могут иметь различное и зачастую неожиданное строение [109], так что проведение кинетических исследований их перегруппировок, в том числе C,O-переходов, без предварительного однозначного определения структуры вещества практически невозможно.

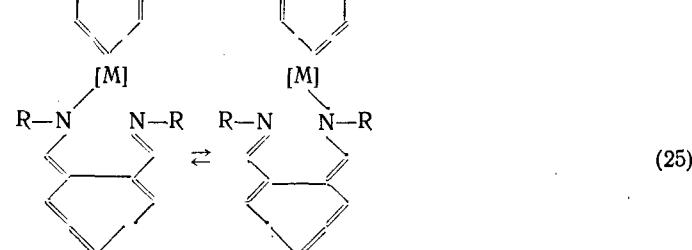
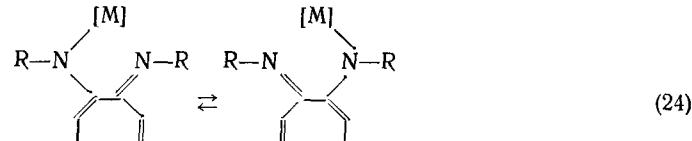
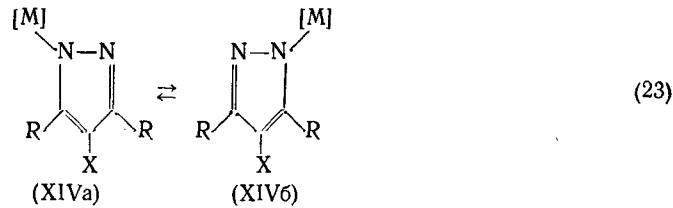
интервале температур от -60 до $+10^\circ$). Отмечено, что изменение природы растворителя влияет на скорость C,O-переходов, однако практически не оказывается на положении равновесия. Наконец, анализ ЯМР-данных, известных для асас-производных других металлов, способных к образованию связи C—M (Pt [110] и Au [111, 112]) позволил авторам [107] констатировать, что среди этих металлов ртуть является наиболее лабильной в отношении металлотропных C,O-переходов.



Недавно появилось сообщение [113] о ЯМР-наблюдении C,O-перехода (22) в ацетилацетонатных производных золота ($[M] = \text{Au}(\text{CH}_3)_2$, $L = \text{PR}_3$), в процессе которого асас-лиганд выступает либо как бидентатное O-производное, либо как монодентатное C-производное. Реакция протекает при добавлении в раствор фосфинов, которые необходимы для сохранения в ходе процесса координационного числа металла.

IV. N,N-ПЕРЕХОДЫ В ТРАДИЦИОННЫХ ТАУТОМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Среди традиционных структур, в которых принципиально возможны металлотропные N,N-переходы, укажем в первую очередь несколько четных систем — диадную (23), тетрадную (24) и гексадную (25).



Предположения о возможности таутомерии (23)–(25) при $[M] = \text{H}$ выдвигались неоднократно, в том числе на основании данных ЯМР [114–122]. В частности, в [116] методом динамического ЯМР удалось «заморозить» прототропные N,N-переходы (25) и констатировать несимметричное строение фрагмента N...H—N. Однако в аспекте рассматриваемого здесь явления лишь в ряду пиразолов (23) изучение N,N-пе-

реходов катионоидных частиц $[M] \neq H$ получило определенное развитие.

Существование металлотропных N,N-переходов (23) показано в работе [17] на примере N-арилртутных производных пиразолов, а также в [123—125] для $[M] = SiR_3$ и $Ge(CH_3)_3$. Недавно исследован также случай $[M] = Sn(C_4H_9)_3$ [126].

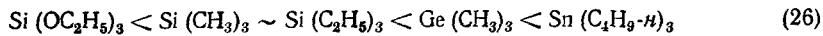
В [17] в качестве модельных систем избраны N-фенилртутные производные 3,5-диметил-4-X-пиразолов (XIV) ($[M] = HgC_6H_5$, $R = CH_3$, $X = Cl$, Br, NO_2), а для сравнения взяты соответствующие неметаллированные соединения ($[M] = H$). В фиксированных изомерах (XIVa) и (XIVb), наблюдающихся при довольно низких температурах, экранирование 3- и 5-CH₃-групп в случае $[M] = HgC_6H_5$ заметно различается. В отличие от ртутьорганических производных в спектрах ЯМР ¹H исходных пиразолов ($[M] = H$) разделения сигнала метильных протонов не наблюдается вплоть до -110° [17]. Это могло быть обусловлено либо более высокой подвижностью таутомерной системы при $[M] = H$, либо слишком малой разницей в экранировании 3- и 5-метильных групп в фиксированных таутомерах. Данные работ [121, 122], в которых расщепление сигналов, отвечающих ядрам C(3) и C(5) в (XIV) ($[M] = H$, $R = X = H$), удалось наблюдать в сольватирующих растворителях методом ЯМР ¹³C—{¹H} (при -110° в смеси $(C_2H_5)_2O$ и ТГФ [121] и при -17° в гексаметилтриамидофосфате [122]), по-видимому, свидетельствуют в пользу первого предположения.

В работе [17] проанализированы различные механизмы металлотропных переходов в ряду пиразолов. В частности, межмолекулярные N,N-переходы могут в принципе протекать как по бимолекулярному, так и по ионному механизмам. В случае фенилртутных производных пиразолов, однако, против их реализации по бимолекулярному механизму свидетельствует тот факт, что параметры спектра ЯМР ¹H соединения (XIV) при $R = CH_3$ и $X = Cl$ не зависят от концентрации этого соединения. Против межмолекулярного переноса металлорганической группировки по ионному механизму могут свидетельствовать данные по изучению влияния на скорость переноса полярных добавок. Оказалось, что при добавлении полярного нитрометана к смеси хлористого метилена и хлороформа, избранной в качестве основного растворителя, миграция фенилртутной группировки ускоряется незначительно [17]. Использование в качестве добавки такого сильно сольватирующего агента, как пиридин, также не приводит к заметным изменениям (аналогичное отсутствие зависимости скорости N,N-переходов от растворителя обнаружено при ЯМР-изучении $(CH_3)_3Si$ -производных пиразола [125]).

Таким образом, наиболее приемлемым объяснением данных ЯМР ¹H, полученных в [17], представляется предположение, что ртутьорганические группировки мигрируют между атомами азота путем внутримолекулярных 1,2-переходов (23). Этот механизм предполагает в переходном состоянии координацию атома ртути одновременно с обоими атомами азота гетероцикла.

Сольватирующие растворители различным образом влияют на прото- и металлотропные N,N-переходы в пиразолах. Так, добавление полярного нитрометана в раствор (XIV) ($[M] = H$, $X = Cl$) [116], как и при $[M] = HgC_6H_5$ [17], незначительно влияет на процесс. Однако добавление пиридина приводит к резкому ускорению протропного процесса, хотя при $[M] = HgC_6H_5$ подобного влияния пиридина не наблюдалось. Эти факты, по-видимому, служат указанием на различие в механизмах протекания N,N-переходов в использованных растворителях. В случае катионоидных частиц других типов, например $[M] = SiR_3$ и

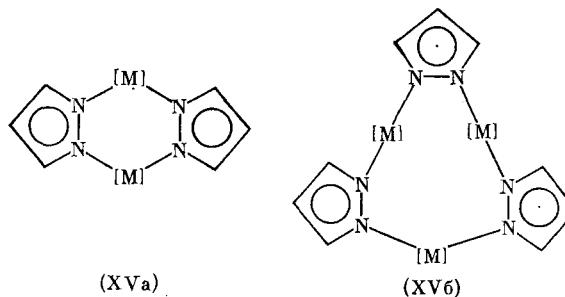
$\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$, на основании результатов динамического ЯМР [123—125] можно заключить, что, как и при $[\text{M}] = \text{HgC}_6\text{H}_5$, N,N-переходы реализуются внутримолекулярно. Эти данные ЯМР позволяют составить последовательности (26) и (27) относительного возрастания подвижности катионидных частиц в ряду пиразола в зависимости от их природы.



Имеющиеся ЯМР-данные позволяют также высказать некоторые суждения о влиянии заместителей в анионидном остатке на скорость N,N-переходов. Так, например, рост электронодонорной способности заместителей в 3- и 5-положениях сопровождается ускорением 1,2-переходов Si- и Ge-органических группировок:



В заключение подчеркнем, что внутримолекулярный механизм, сформулированный для рассмотренной группы катионидных частиц ($[\text{M}] = \text{HgR}$, SnR_3 , GeR_3 и SiR_3), в случае которых соединения (XIVa) мономерны, не может быть механически перенесен на пиразолы с катионидными частицами других типов.



Простейший пример явных различий — это случай $[\text{M}] = \text{H}$, для которого предполагается [121] тримерное строение (XVb) в основном или переходном состояниях и для описания N,N-переходов в котором, очевидно, нельзя использовать механизм (20). Аналогичную структуру имеют в основном состоянии пиразольные производные одновалентного золота ($[\text{M}] = \text{Au}$) [127, 128]. Для еще одной группы катионидных частиц ($[\text{M}] = \text{BR}_2$, AlR_2 , GaR_2 , TlR_2) установлено димерное строение (XVa) в основном состоянии [129—132], причем все связи $\text{M}—\text{N}$ в них практически равнозначны [129].

Среди нечетных систем, в которых принципиально возможны N,N-переходы металлогорганических частиц, укажем, например, амидинную (29) и диазоаминную (30) триады. Прототропные превращения (вырожденные и невырожденные) в соответствующих исходных структурах ($[\text{M}] = \text{H}$) исследованы ЯМР-методом пока недостаточно [133—139]. Мало данных имеется и в отношении металлотропных переходов [9, 139—142]. В табл. 1 обобщены сведения о вырожденных металлотропных 1,3-переходах между атомами азота в этих и некоторых других триадных системах, которые установлены к настоящему времени методом ЯМР. В табл. 1 включены и данные, полученные для случая $[\text{M}] = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$, поскольку они позволяют выявить некоторые тенденции, полезные при анализе собственно металлотропных переходов.

Пример вырожденных металлотропных N,N-переходов амидинного типа впервые был обнаружен в 1968 г. [9] при исследовании спектров

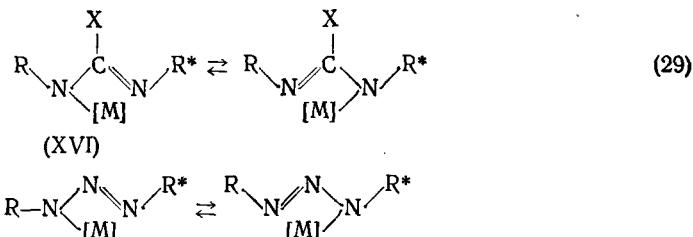
ТАБЛИЦА 1

Некоторые вырожденные металлотропные 1,3-переходы между атомами азота в триадных системах (по данным спектроскопии ЯМР)

Таутомерная система	X	[M]	R	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}^*$	Ссылки	
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}=\text{N} \\ \diagdown \end{array} \text{R} \\ \\ [\text{M}] \end{array}$	—	HgC_6H_5	FC_6H_4	$\text{Py} + \text{TGF} +$ $+ \text{CHCl}_3$ (3:2:2)	<-120	[139]	
	—	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	CH_3	C_6H_6	>60	[140]	
	—	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	CH_3	CH_2Cl_2	18	[141]	
	—	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$	CH_3	CH_2Cl_2	—2	[141]	
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{P}=\text{N} \\ \diagdown \end{array} \text{R} \\ \\ [\text{M}] \end{array}$	—	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	C_6H_6	0	[148]	
	—	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	C_6H_{12}	77	[147]	
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{X}_1 \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{P} \diagdown \\ \text{X}_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \text{R} \\ \\ [\text{M}] \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{X}_1=\text{CH}_3; \\ \text{X}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	CH_3	CCl_4	<-50	[145]	
	$\begin{array}{l} \text{X}_1=\text{CH}_3; \\ \text{X}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	CH_3	CCl_4	<-50	[145]	
	$\begin{array}{l} \text{X}_1=\text{X}_2=\text{OCH}_3 \\ \text{X}_1=\text{X}_2=\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{декалин} \\ \text{CDCl}_3 \end{array}$	98 —20	[146] [143]	
	$\begin{array}{l} \text{X} \\ \\ \text{R}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \diagdown \\ \text{N} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{R} \\ \\ [\text{M}] \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{HgCH}_3 \\ \text{HgC}_6\text{H}_5 \\ \text{Sn}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	$\begin{array}{l} n=\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 \\ n=\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl}_2 \\ \text{CH}_2\text{Cl}_2 \\ \text{CDCl}_3 \\ \text{CDCl}_3 \end{array}$	$\begin{array}{l} <-100 \\ <-100 \\ <-60 \\ <-60 \end{array}$	[142] [142] [9] [9]
	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{R}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{S} \diagdown \\ \text{N} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{R} \\ \\ [\text{M}] \end{array}$	CH_3	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	<-50	[144]

* Температура слияния сигналов индикаторных ядер.

ЯМР ^1H производных N, N' -диметилбензамидина (XVI) ($[\text{M}]=\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ или $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$; $\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{X}=\text{C}_6\text{H}_5$) [9]. Найдено, что сигналы неравно-



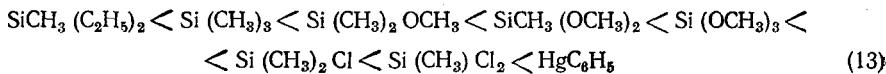
ценных N -метильных радикалов, наблюдаемые раздельно при -60° , с повышением температуры сливаются с синглетом, что свидетельствует об ускорении N, N -переходов (29). По-видимому, эта миграция осуществляется внутримолекулярно, о чем можно заключить по отсутствию зависимости спектров ЯМР от концентрации соединений, а также по обнаружению в случае $[\text{M}]=\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ даже в условиях быстрой динами-

ки спутников, обусловленных спин-спиновым взаимодействием ядер ^{117}Sn и ^{119}Sn с протонами N—CH₃-групп [9]. Для [M]=H также наблюдался синглет индикаторных протонов при комнатной температуре.

Данные работы [142], в которой была предпринята попытка обнаружить N,N-переходы (29) ртутьорганических группировок в соединениях (XVI) ([M]=HgC₆H₅ или HgCH₃; X=H; R—арил), позволяют сделать дополнительные заключения. В спектрах ЯМР ¹H этих соединений при температурах вплоть до -100° не наблюдается расщепления сигналов протонов индикаторных групп (табл. 1), что можно объяснить или слишком высокой скоростью N,N-переходов (29), или симметричным строением соединения, в котором атом металла связан одновременно с обоими атомами азота. Учитывая, что последнее предположение противоречит рентгеноструктурным данным [142], можно полагать, что в амидинной триаде (29) 1,3-N,N-переходы ртутьорганических группировок осуществляются заметно быстрее оловоорганических.

Протонные N,N-переходы в открытых диазоаминных системах (XVII) изучались методом ЯМР неоднократно, однако большинство из этих работ относится к невырожденным превращениям ([M]=H; R \neq R *). Лишь в [138] констатировано замедление протонных переходов (30) для вырожденного случая.

Исследование вырожденных металлотропных N,N-переходов (30) началось лишь недавно. Так, авторы [139] наблюдали, что в отличие от 4,4'-дифтордифенилтриазенов, в их фенилртутных производных (XVII) ([M]=HgC₆H₅; R=4-FC₆H₅) N,N-переходы (30) осуществляются столь быстро, что даже в диапазоне температур от -90 до -120° наблюдается лишь последовательное уширение сигнала фтора, которое может свидетельствовать в пользу определенного замедления внутримолекулярных металлотропных переходов (межмолекулярная миграция фенилртутных группировок реализуется при более высоких температурах). Эти результаты интересно сопоставить с данными, полученными для N,N-переходов кремнийорганических группировок [140, 141]. При [M]==SiR₃ N,N-переходы (30) также внутримолекулярны, а их скорость существенно зависит от структуры радикалов в группировке [M]:

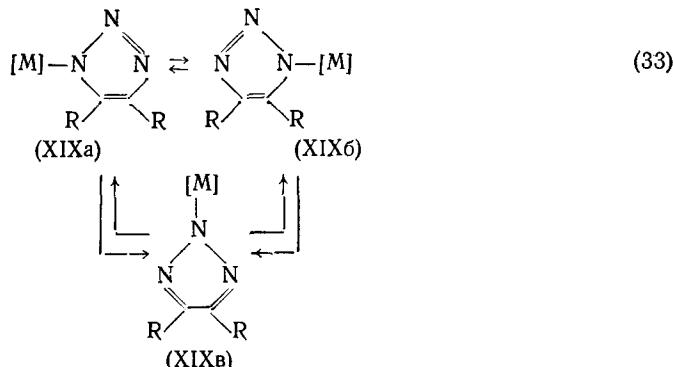
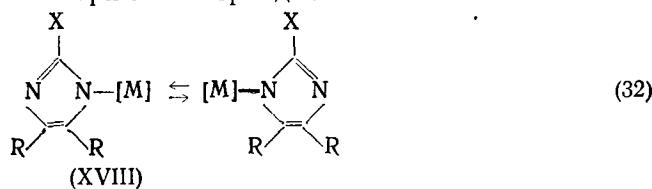


Можно предполагать, что последовательность (31) связана с увеличением в этом ряду координационной способности ключевого элемента (Si или Hg), которая облегчает образование переходного состояния.

Известны данные ЯМР-изучения динамических процессов и в ряду производных некоторых переходных металлов [149—153]. Однако учитывая тот факт, что в комплексах переходных металлов триазеновый лиганд может выступать не только (и не столько) как монодентатный, но и как бидентатный и как мостиковый [153—156], естественно полагать, что корректное обсуждение этих результатов требует получения независимых данных о структуре соединений, в особенности о типе связи металлоганической группировки с анионOIDным остатком.

Среди циклических систем имидазолы (XVIII) и вицинальные 1,2,3-триазолы (XIX) представляются простейшими и наиболее естественными аналогами триад амидинного и диазоаминного типов. В плане возможных металлотропных N,N-переходов наиболее интересная особенность этих азотистых гетероциклов заключается в том, что в отличие от амидинной и диазоаминной триад (29) и (30) в них невозможно образование плоского четырехзвенного циклического переходного состоя-

ния, включающего атом M и три атома триады:

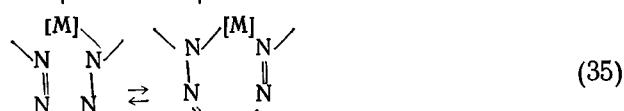


Вопрос о возможной металлотропии в имидазолах можно рассмотреть на примере таких катионоидных группировок, как $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$. Так, в [157] при исследовании спектра ЯМР ^{13}C для $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -производных имидазола ($X=\text{CH}_3$, $R=\text{H}$) в отсутствие растворителя уже при комнатной температуре найдена неэквивалентность атомов C(4) и C(5). Аналогичное явление обнаружено при изучении спектров ЯМР ^1H и ^{13}C для $(\text{CH}_3)_3\text{Si-N}$ -производного имидазола и спектра ЯМР ^{13}C для $(\text{CH}_3)_3\text{Si-N}$ -производного 2- CH_3 -имида зола в триэтиламине. Эти результаты позволили заключить, что при $[M]=\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ внутримолекулярные 1,3-переходы (32) в имидазоле не реализуются. Однако авторы [157] установили, что следы воды, содержащиеся обычно даже в хорошо очищенных образцах $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -производных имидазола, катализируют межмолекулярные N,N-переходы $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -групп⁴. Этот вывод был подтвержден получением «замороженных» спектров ЯМР ^1H и ^{13}C для $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -производных имидазолов и 2- CH_3 -имида зола при исследовании каждого из них в триэтиламине и ускорением N,N-переходов при добавлении воды. Межмолекулярный характер N,N-переходов был подтвержден при изучении спектров ЯМР ^{13}C смеси $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -производных имидазола и 2- CH_3 -имида зола.

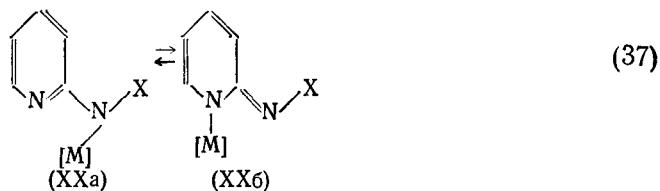
С точки зрения металлотропных N,N-переходов вицинальные 1,2,3-триазолы (XIX) имеют еще одну особенность, отличающую их от триазенов и связанную с неопределенностью «мгновенной» структуры этих соединений для различных $[M]$. В частности, тот факт, что при $[M]=\text{SnR}_3$ сигналы ЯМР ^{13}C , отвечающие ядрам C(4) и C(5), не разрешаются вплоть до -50° [158], можно объяснить симметричным строением (XIXb) (все эти соединения в растворе мономерны), а не тем, что

⁴ В свете этих результатов, по-видимому, более понятными становятся данные изучения методом динамического ЯМР производных имидазола (для $[M]=\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$, $R=\text{H}$ или CH_3 и $X=\text{H}$, полученные в [124], а для $[M]=\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ и $R=X=\text{H}$ в [125]). Исследования проводились без учета возможности катализа следами воды и привели авторов работ [124] и [125] к несколько различным заключениям, хотя они наблюдали экспериментально один и тот же результат — одинаковое экранирование ядер H(4) и H(5) и ядер C(4) и C(5) во всем доступном изучению интервале температур.

SnR_3 -группировка быстро мигрирует по (33) между атомами азота. Хотя сами авторы [158] склоняются в пользу первого предположения, второе объяснение не менее правомерно. Таким образом, дальнейшему изучению металлотропных переходов в ряду вицинальных триазолов должно предшествовать однозначное установление их «мгновенной» структуры.

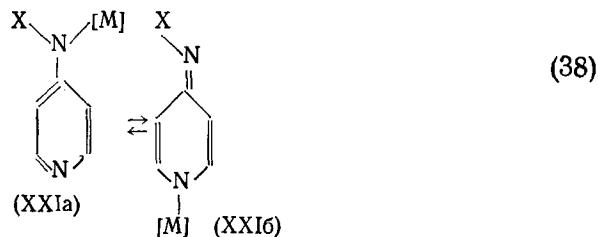


По вопросу об N,N-переходах катионоидных частиц в пентадах (34)–(36) известно лишь несколько работ, и то главным образом для случая $[M]=\text{H}$. В частности, низкотемпературные ЯМР-измерения не позволили зафиксировать прототропных переходов (36) [159]. При $[M]=\text{Tl}(\text{CH}_3)_2$, как предположили авторы [160] на основании данных ЯМР, металлогорганическая частица одновременно связана с обоими азотными атомами. Хотя этот вывод вполне правдоподобен, более строгое рассмотрение требует соответствующих низкотемпературных измерений, с тем чтобы получить большую ясность в вопросе о «мгновенной» структуре соединения при $[M]=\text{Tl}(\text{CH}_3)_2$: является ли металл в этом производном четырехкоординационным или он трехкоординационен и осуществляет быстрые N,N-переходы.



Пример невырожденных N,N-переходов найден в [4, 5] при исследовании методом УФ-спектроскопии растворов фенилрутутных производных 2- и 4-фенилсульфониламинопиридина (представляющих собой соответственно аминопиридинные триаду и пентаду). Показано одновременное существование в растворе ацетонитрила двух возможных таутомерных форм этих соединений — и аминопиридинной (XXa) или (XXIa), и пиридониминной (XXb) или (XXIb) — и их взаимопревращение посредством невырожденных металлотропных переходов амидинного типа (37) или (38) ($[M]=\text{HgC}_6\text{H}_5$, $X=\text{SO}_2\text{Ar}$). Установлена зависимость соотношения таутомеров от характера среды. В частности, в диоксане равновесия (37) и (38) почти нацело смещены в сторону ами-

нопиридинной формы.



Проведено сравнение влияния различных факторов на сдвиг таутомерных равновесий (37) и (38) для двух таких различных катионоидных группировок, как $[M] = H$ и HgC_6H_5 , [4, 5]. Оказалось, что при $[M] = H$ пиридиниминные формы (XXb) и (XXIb) более устойчивы, чем для $[M] = HgC_6H_5$, в особенности в малополярных растворителях. Заместители из *пара*-положения арильного кольца SO_2 , Ar -группы одинаково влияют на положение таутомерного равновесия как 2- или 4-арилсульфониламинопиридинов, так и их фенилртутных производных.

V. МЕТАЛЛОТРОПНЫЕ N,N-ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМАХ С КООРДИНАЦИОННЫМИ СВЯЗЯМИ M—N

В рассмотренных таутомерных системах металлотропные N,N-переходы металлсодержащих частиц сопровождаются перестройкой системы кратных связей молекул. Однако в принципе для металлорганических производных нельзя исключить возможности существования таких таутомерных систем, в которых металлотропный переход между двумя состояниями не требует перераспределения кратных связей. Одним из типов подобного рода структур, очевидно, могут служить соединения, в которых $[M]$ мигрирует между гетероатомами N, O, S и т. п. при условии, что связь $M—\mathcal{E}$ является по своей природе координационной и для ее образования имеется два или более равноценных или различных атома — донора неподеленной электронной пары.

Подобные таутомерные системы действительно найдены в последние годы. Первое сообщение о «нетрадиционных» металлотропных 1,3-переходах между атомами азота относится к 1967 г. [161, 162], а о внутримолекулярных 1,2-переходах — к 1972 г. [163]. К настоящему времени это явление обнаружено и исследовано для весьма различных азотсодержащих систем [164—183]. Несколько примеров вырожденных N,N-переходов 1,2- и 1,3-типа в соединениях с гетероциклическими и другими анионоидными остатками приведено в табл. 2.

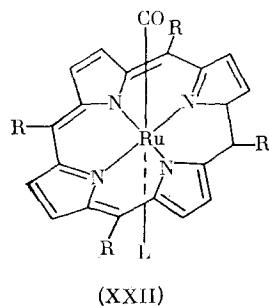


ТАБЛИЦА 2

Некоторые вырожденные металлотропные 1, 2- и 1, 3-переходы между атомами азота в нетрадиционных таутомерных системах (по данным спектроскопии ЯМР)

Таутомерная система	[M]	R	Растворитель	<i>t</i> , °C*	Ссылки
1, 2-Переходы					
	Cr (CO) ₂ Ar	H	толуол- <i>d</i> ₈	≤50	[170]
	Cr (CO) ₅ ** W (CO) ₅ ** Rh (CO) ₂ Cl	— — —	CDCl ₃ CDCl ₃ CDCl ₃	20 20 20	[176] [176] [178]
	W (CO) ₅	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	(CD ₃) ₂ CO	-30	[177]
1,3-Переходы					
	Al (CH ₃) ₃ Ga (CH ₃) ₃ In (CH ₃) ₃	CH ₃ CH ₃ CH ₃	CH ₂ Cl ₂ CH ₂ Cl ₂ CH ₂ Cl ₂	-60 -60 <-70	[162] [162] [162]
	Al (CH ₃) ₃ Al (CH ₃) ₃	Si (CH ₃) ₃ Ge (CH ₃) ₃	CH ₂ Cl ₂ CH ₂ Cl ₂	-60 -60	[166] [166]
	Au (CH ₃) ₂ X**** Pt (PEt ₃) Cl	R ¹ =CH ₃ , R ² =H R ₁ =R ₂ =H	CH ₂ Cl ₂ (CD ₃) ₂ CO	-90 -70	[167] [180]

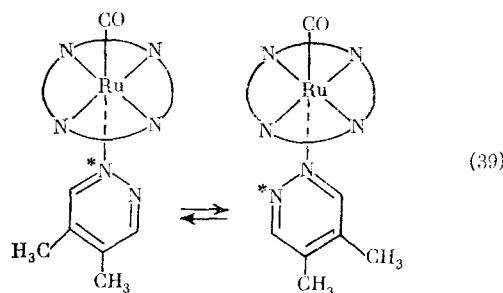
*Температура, при которой индикаторные ядра наблюдаются раздельно.

**Спектроскопия ЯМР ¹³C.

***X = CH₃ или C₂H₅.

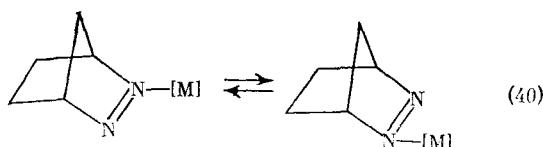
****X = HAl, OCN и т. д.

В сообщении [163] методом динамического ЯМР ¹H исследовано несколько комплексов типа (XXII), где R = *изо*-C₃H₇, а L — моно- или *бис*-азотный гетероциклический лиганд. Оказалось, что в случае, когда L — это 4,5- или 3,6-диметилпиродазин, 1,2-переходы могут протекать внутримолекулярно:



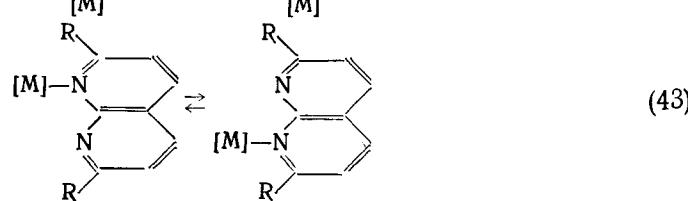
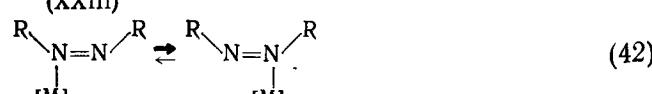
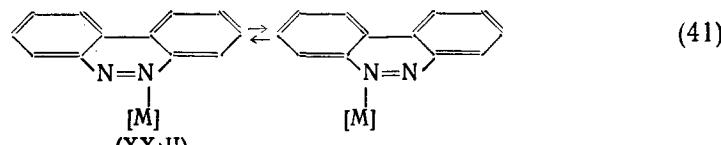
В частности, когда $L = 4,5$ -диметилпиридазин при температурах растворов ниже $\sim 12^\circ$ сигналы, отвечающие индикаторным метильным группам, наблюдаются раздельно. При повышении температуры эти сигналы уширяются, сближаются и, наконец, сливаются в один. Температурная зависимость формы линии ЯМР комплекса в присутствии избытка свободного лиганда позволила заключить, что в диапазоне от -24 до $+40^\circ$ процесс (39) внутримолекулярен, тогда как при температурах $30 \div 150^\circ$ он становится также и межмолекулярым. Аналогичные результаты получены при изучении рутениевого комплекса с 3,6-диметилпиридазином. В этом случае процесс может протекать внутримолекулярно при более низких температурах, а выше -43° он может реализовываться также и межмолекулярно [163].

В [170] при исследовании соединений вида $\text{CrAr}(\text{CO})_2L$, где L — это 2,3-диазабицикло [2,2,1]гепт-2-ен, обнаружена температурная зависимость сигналов 1,4-протонов, которая указывала на одинаковое экрашивание этих протонов при высоких температурах и различное — при низких. Авторы предположили, что эти спектральные изменения связаны с внутримолекулярными 1,2-переходами (40) группировок $[\text{M}] = \text{Cr}(\text{CO})_2\text{Ar}$ между бициклическими азотными атомами. Исследование процесса (40) с использованием различных ароматических лигандов в $[\text{M}]$ позволило выявить зависимость свободной энергии активации процесса от структуры π -ароматического цикла: $(\text{CH}_3)_6\text{C} < 1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3 < \text{C}_6\text{H}_6 < 1,4-[CH_3\text{OC}(\text{O})]_2\text{C}_6\text{H}_4$.



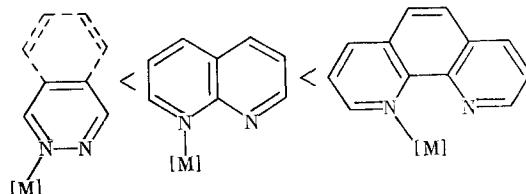
Дополнительная информация об 1,2-переходах группировок, содержащих переходные металлы, получена в [176—179]. В частности, при исследовании соединений (ХХIII) методом ЯМР ^{13}C и ^1H оказалось, что при $[\text{M}] = \text{Cr}(\text{CO})_5$ и $\text{W}(\text{CO})_5$ процесс (41) осуществляется при комнатной температуре достаточно быстро. Изучение $\text{W}(\text{CO})_5$ -комплексов *цикло*- и *транс*-изомеров 2-азопропана показало, что N,N -переходы реализуются лишь в *цикло*-соединениях ($[\text{M}] = \text{W}(\text{CO})_5$, $\text{R} = \text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7$; процесс (42)). В этом случае близость соседнего атома азота настолько снижает энергию активации внутримолекулярного перехода, что образование в переходном состоянии новой связи $\text{W}-\text{N}$ не требует предварительного разрыва старой. Приведен ряд свидетельств в пользу вну-

тримолекулярного характера процесса (42).



В [167] проведено обстоятельное изучение металлотропных 1,3- N,N -переходов (43) в серии 1,8-нафтиридиновых производных ($[M] = (CH_3)_2AuX$, $X = Hal$, OCN , $SeCN$; $R = CH_3$). При комнатной температуре в слабосольватирующих растворителях в спектрах ЯМР 1H соединений неравноценные метильные группы лиганда имеют одинаковое экранирование, тогда как при -90° их сигналы превращаются в два раздельных синглета равной интенсивности. Соответствующие изменения наблюдаются для ароматических протонов в положениях 3, 4 и 5, 6. Специальными опытами установлено, что динамический процесс имеет внутримолекулярный характер (его характеристики не зависят от концентрации исследуемого вещества и от добавления избытка свободного 1,8-нафтиридина). Это обстоятельство, а также мономерность соединений позволили заключить, что причиной изменений спектров ЯМР являются металлотропные 1,3-переходы золотоорганической группировки между азотными атомами 1,8-нафтиридинового цикла. Следует отметить еще одну особенность процесса (43): изменения заместителя X в золотоорганической группировке практически не изменяют свободной энергии активации процесса.

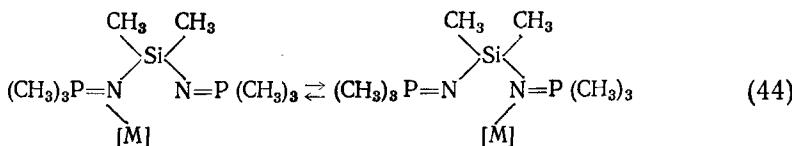
Переходы типа (43) исследованы также при $[M] = MCl(PR_3)_2$ и $R = H$, $M = Pt$ или Pd [180—183]. Кроме того, изучены 1,4-переходы этих металлсодержащих группировок в 1,10-фенантролиновом и 1,2-переходы в пиридиновом и фталазиновом комплексах. Сравнительный анализ полученных результатов ЯМР позволил заключить, что скорость N,N -переходов металлсодержащей группировки возрастает в ряду:



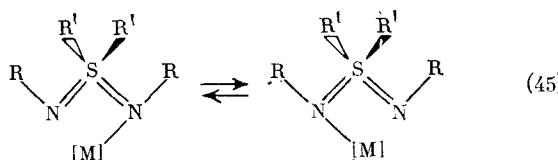
Это возрастание происходит по мере того, как ориентация неподеленной электронной пары некоординированного атома азота становится более благоприятной для образования 'переходного состояния, в котором оба

атома азота одновременно связаны с атомом металла. В производных палладия скорость процесса оказывается выше, чем в соединениях платины.

В [161, 162] проведено сравнительное изучение 1,3-*N,N*-переходов (44) металлорганических группировок $[M]=Al(CH_3)_3$, $Ga(CH_3)_3$ и $In(CH_3)_3$:



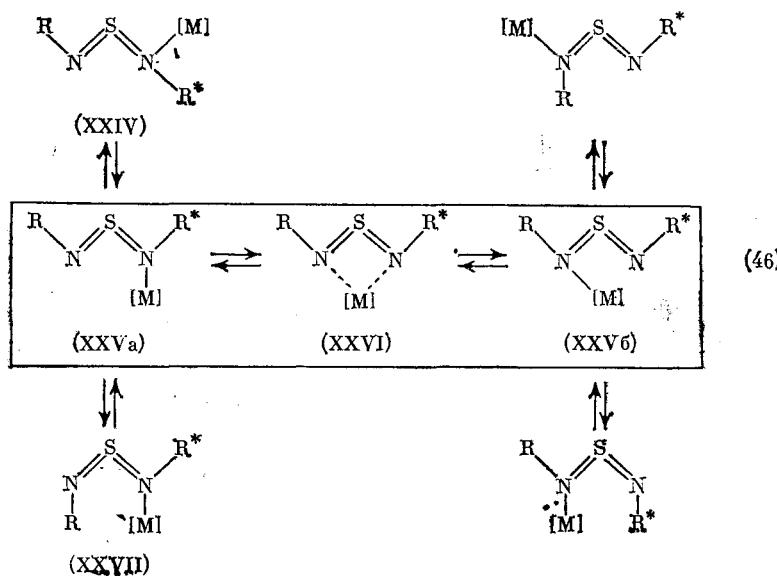
В спектрах ЯМР ^1H этих производных при комнатной температуре, как и в случае свободного лиганда, обнаружен единственный дублетный сигнал, отвечающий протонам группы $(\text{CH}_3)_3\text{P}$. При понижении температуры сигнал уширяется и затем в случае производных Al и Ga расщепляется на два дублета равной интенсивности; для соединения In расщепление не достигается даже при -70° . Авторы [152] заключили, что обнаружены внутримолекулярные (их скорость не зависит от добавок некоординированного лиганда) 1,3- N,N -переходы (44) группировок $\text{M}(\text{CH}_3)_3$, скорость которых увеличивается в ряду: $\text{Al}(\text{CH}_3)_3 < < \text{Ga}(\text{CH}_3)_3 < \text{In}(\text{CH}_3)_3$. Можно предположить, что эта последовательность обусловлена возрастанием размеров вакантной орбитали металла по мере роста его атомного номера, в результате чего облегчается образование переходного состояния, в котором металл образует новую связь до разрыва старой.



В [166] приведены данные о металлотропных N,N-переходах (45) в бис-S-алкильных производных сульфодиимида ($[M]=Al(CH_3)_3$, $R=(CH_3)_3Ge$ или $(CH_3)_3Si$; $R'=CH_3$, или C_2H_5). При комнатной температуре в их спектрах ЯМР 1H обнаружен единственный сигнал, отвечающий индикаторным группам R; при более низких температурах этот сигнал расщепляется на два сигнала равной интенсивности. Авторы [166] интерпретировали эти результаты с позиции осуществления в системе достаточно быстрых N,N-переходов алюминийорганической группировки (45). Что касается механизма этих переходов, то при достаточно низких температурах они реализуются в основном внутримолекулярно, а при более высоких — могут протекать также и межмолекулярно.

Серия работ [171—175] посвящена исследованию структуры и динамических, в том числе металлотропных, процессов в сульфодиимидах производных переходных металлов, не содержащих радикалов при атоме серы. Не алкилированные по сере сульфодиимины сами претерпевают внутримолекулярные динамические превращения в изученном авторами диапазоне температур (главным образом в результате внутреннего вращения вокруг связи $S=N$). Это обстоятельство усложнило интерпретацию явлений, относящихся к ЯМР комплексов сульфодиимида.

дов с переходными металлами. Кроме того, необходимо учитывать то, что при образовании этих комплексов сульфодиимиды могут выступать в зависимости от природы металла содержащей частицы не только как N-доноры, но и как S-доноры или хелаты.



При интерпретации явлений, наблюдающихся в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сульфодиимидных производных Pt^{II} , Pd^{II} , Rh^{I} и Ir^{I} , авторы рассмотрели несколько возможных типов превращений, главным образом внутримолекулярных (процессы $(\text{XXIV}) \rightleftharpoons (\text{XXVa})$, $(\text{XXVII}) \rightleftharpoons (\text{XXVa})$ и $(\text{XXVa}) \rightleftharpoons (\text{XXVI}) \rightleftharpoons (\text{XXVb})$ на схеме (46)). Из них лишь реакция $(\text{XXVa}) \rightleftharpoons (\text{XXVI}) \rightleftharpoons (\text{XXVb})$ представляет собой металлотропный N,N -переход, который включает промежуточное образование переходного состояния (XXVI) и который, как оказалось, чрезвычайно чувствителен к различным структурным факторам. Найдено, что N,N -переходы заметно зависят от свойств металла и его окружения и начинают наблюдаться в спектрах ЯМР при температуре от -45 до $+60^\circ$; их скорость снижается в порядке: $\text{Rh}^{\text{I}}, \text{Ir}^{\text{I}} > \text{нейтр.} \text{ Pd}^{\text{II}}, \text{ катион.} \text{ Pt}^{\text{II}} > \text{нейтр.} \text{ Pt}^{\text{II}}$.

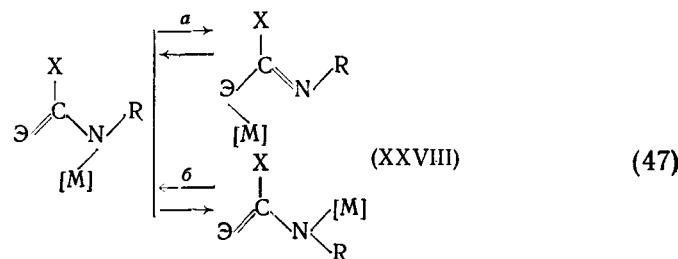
Авторам работ [172, 174, 175] удалось найти несколько соединений, в которых лиганд существует главным образом в *транс,транс*-форме (XXV) (и в которых наблюдающиеся методом ЯМР динамические процессы объясняются исключительно металлотропными N,N -переходами), в частности, ряд комплексов двухвалентной платины. При -20° в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C комплексов (XXV) с $\text{R} = \text{Ar}$ и $[\text{M}] = \text{транс-}\text{PtCl}_2\text{L}$ наблюдается отчетливое разделение сигналов, отвечающих индикаторным арильным группам, тогда как уже при 0° эти сигналы оказываются слившимися. Процесс N,N -переходов (46), посредством которого авторы [172] объяснили наблюдающиеся спектральные изменения, оказался внутримолекулярным, поскольку его скорость не зависела ни от концентрации комплекса Pt, ни от добавок к раствору свободного лиганда; однако выше 30° обнаружено протекание указанного процесса и по межмолекулярному механизму.

Среди других особенностей реакции (46) отмечены следующие. Во-первых, найдено, что скорость N,N -переходов Pt в диарилсульфодиими-

дах возрастает по мере снижения донорной способности лиганда $L: PR_3' > AsR_3' > SbR_3'$. Во-вторых, скорость процесса возрастает при увеличении акцепторных свойств арильных заместителей и соответственно при $R=Ag$ больше по сравнению с $R=Alk$. По мнению авторов, эти результаты объясняются тем, что акцепторные заместители способствуют стабилизации переходного состояния (XXVI).

VI. N,Э-ПЕРЕХОДЫ ($\text{Э}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$)

Известно немало работ по исследованию динамических превращений в триадах (47) [184—200] и (48) [201, 202] ($\text{Э}=\text{O}, \text{S}$). Интерпретация результатов в ряде случаев затруднена из-за возможности в этих соединениях динамики двух типов — 1,3- $N,\text{Э}$ -переходов катионоидной группировки (47a) и внутреннего вращения вокруг связи $C-N$ для амидной (тиоамидной) формы (47b).

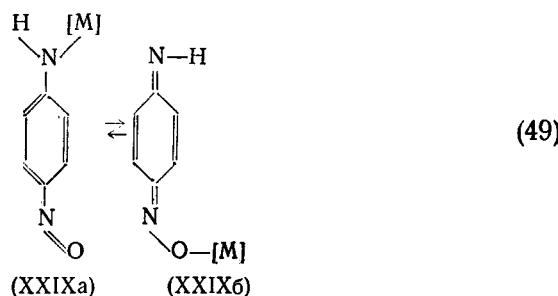


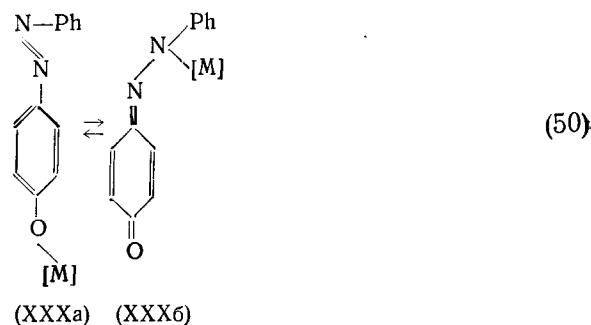
В частности, для случая $\text{Э}=\text{O}$ процессы (47) исследованы на примере различных катионоидных частиц, причем для $[M]=Al(CH_3)_2$ [184], BR_2 [185] и SiR_3 [175] констатировано протекание амидо-имидольной N,O -таутомерии.

На примере $[M]=Si(CH_3)_3$ и $X=CH_3$ показано, что N,O -переходы (47a) осуществляются внутримолекулярно, причем *пара*-заместители в $R=$ арил заметно изменяют соотношение таутомеров, способствуя сдвигу равновесия в сторону имидольной формы (XXVIII) в следующей последовательности [197]: $OCH_3 < CH_3 < H < Cl < NO_2$.

1,3-Миграция (47a) и внутреннее вращение (47b) исследованы также для $\text{Э}=\text{S}$, хотя и на меньшем числе примеров.

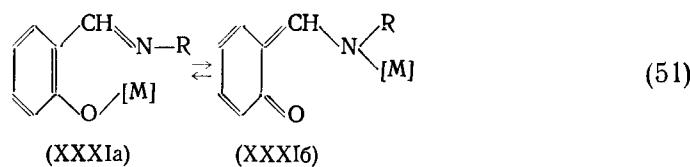
В [2] исследовано несколько потенциально таутомерных систем, в которых возможны металлотропные N,O -переходы (49) и (50) — нитрозоанилины (XXIX), оксиазосоединения (XXX), фенилгидразоны хинонов.





При изучении нитрозоанилинов, нитрозонафтиламинов и их арилрутных производных обнаружено сходство в поведении таких катионоидных частиц, как $[M]=H$ и $[M]=HgC_6H_5$, с точки зрения таутомерного равновесия (49); и металлорганические производные, и их замещенные аналоги обладают в растворе нитрозоаминным строением (XXIXa) (в противоположность нитрозофенолам, для которых преобладает хиноидная форма). Однако в Na-солях нитрозоанилинов и нитрозонафтиламинов анионы существуют в хиноидной форме. Аналогичные результаты получены при исследовании оксиазосоединений и их арилрутных производных (XXX). Для катионоидных частиц обоих типов — $[M]=H$ и $[M]=HgAr$ — и в растворе, и в твердом состоянии характерно бензоидное строение (XXXa).

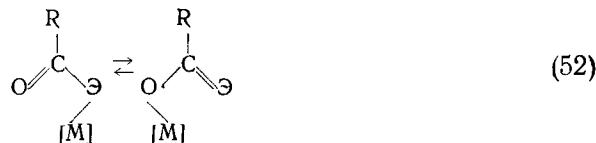
Еще одним примером металлотропных таутомерных систем могут служить исследованные в [203] металлорганические производные *o*- и *n*-оксиарльдиминов. В частности, для *o*-соединений вида (XXXI) ($[M]=HgCH_3$, HgC_6H_5 , $Tl(C_2H_5)_2$) анализ данных электронной спектроскопии и люминесценции позволил констатировать существование невырожденных O,N -переходов (51). Как и в случае $[M]=H$, в неполярных растворителях равновесие (51) почти нацело сдвинуто в сторону бензоидной O -формы (XXXIa), а в сольватирующих средах становится также заметным содержание и хиноидных таутомеров (XXXIb). Сдвиг в сторону хиноидной формы наблюдается также с понижением температуры. Характерно, что в кристалле соединение (XXXI) при $[M]=HgC_6H_5$ целиком существует в хиноидной N -форме [204]. Существование O,N -переходов найдено также в случае фенилрутного производного *n*-оксиарльдимина [203].



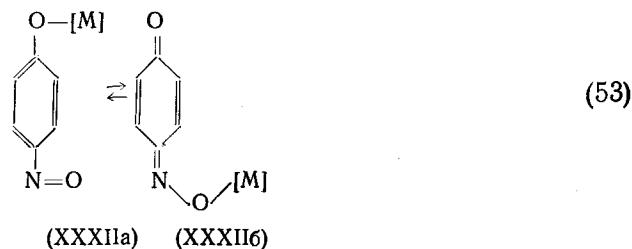
VII. О,Э-ПЕРЕХОДЫ ($\mathcal{E}=O, S, Se$)

Данные ЯМР, касающиеся вырожденных металлотропных O,O -переходов в таких триадах, как $[M]—O—N=O$ и $R—C=O—O—[M]$, практически не известны, и их получение будет лимитироваться степенью разработанности метода ЯМР ^{17}O . Методически проще исследовать в подобных триадах невырожденные таутомерные превращения (52), которые могут реализовываться, например, при $\mathcal{E}\neq O$. Такой процесс изучен, в частности, для случая $\mathcal{E}=Se$, $R=CH_3$ и $[M]=SiH_3$ [205, 206].

Варьирование условий измерения позволило наблюдать в спектрах ЯМР- ^1H оба возможных состояния системы — или два набора сигналов SiH_3 -группы и индикаторной группы R, отвечающих медленным O,Se-переходам SiH_3 -группы в рамках невырожденных взаимопревращений O- и Se-изомеров, или один набор сигналов, соответствующий неразличимости изомеров из-за быстрой динамики. Специальными опытами показано, что реакция (52) является внутримолекулярной.

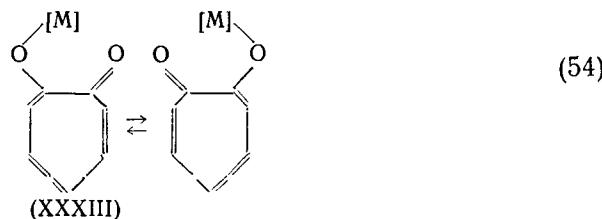


Примером невырожденных O,Э-переходов могут служить и O,O-превращения в соединениях со структурно неравноценными атомами кислорода. Такие соединения изучены, в частности, в упоминавшейся работе Несмиянова и Кравцова [1] и последующем сообщении [7]. Авторы исследовали спектры поглощения металлорганических производных *n*-нитрозофенолов (XXXII) ($[\text{M}] = \text{HgC}_6\text{H}_5$, $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$). Совокупность полученных ИК- и УФ-данных позволила констатировать, что в отличие от твердого состояния, где металлорганические производные нитрозофенолов обладают лишь хиноноксимным строением, в растворе они существуют в обеих формах — и хиноноксимной (XXXIIб), и нитрозо-форме (XXXIIа). Таким образом, взаимопревращение таутомерных форм в растворе этих соединений осуществляется путем быстрой невырожденной металлотропной O,O-перегруппировки (53).

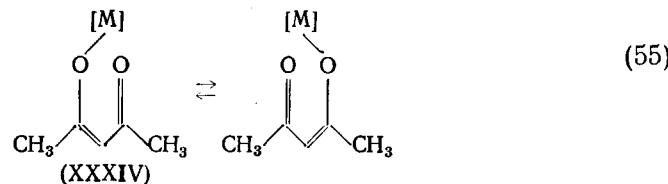


Положение равновесия (53) зависит от ряда факторов. В частности, при $[\text{M}] = \text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ и $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ в пиридине, ТГФ и ацетоне значительно содержание нитрозо-формы, а в хлороформе оно мало. Природа металлорганического радикала не влияет заметно на положение равновесия (53) (проверено на примере $[\text{M}] = \text{HgAr}$). С другой стороны, введение заместителей в ароматическое кольцо нитрозофенола понижает содержание нитрозо-формы для производных с $[\text{M}] = \text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ и $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, так же как и для исходных нитрозофенолов.

Среди четырех- и пятиатомных систем, для которых уже проведены ЯМР-исследования вырожденных O,O-переходов катионоидных частиц, укажем производные трополона и енола ацетилацетона. Эти исследования, однако, ограничиваются тем, что по отношению к большинству одновалентных металлорганических группировок анионоидные остатки трополона и ацетилацетона выступают как бидентатные лиганды. Имеются и трудности структурного порядка, связанные с недостаточной изученностью многих потенциально металлотропных систем. В результате имеющиеся к настоящему времени данные об O,O-динамике (54) и (55) относятся главным образом к случаю $[\text{M}] = \text{SiR}_3$ [207—209].

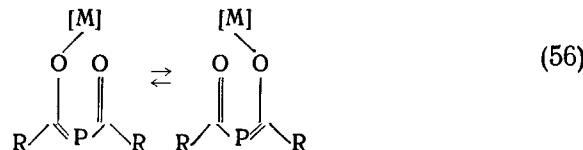


Так, при исследовании соединения (XXXIII) при $[M] = \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot (\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ в спектре ЯМР $^{13}\text{C}-\{\text{H}\}$ цикла при 0° наблюдалось лишь четыре углеродных сигнала вместо ожидаемых семи. Этот результат был истолкован как свидетельство быстрых O,O'-переходов (54), что подтвердилось при соответствующих низкотемпературных измерениях. Таким образом, при $[M] = \text{SiR}_3$ енол-енольные O,O'-переходы в трополонах являются сравнительно быстрым процессом, так же как это было констатировано методами ЯМР ^1H и ^{17}O для случая $[M] = \text{H}$ [209].



Аналогичные результаты получены при исследовании ацетилацетонатных производных (XXXIV) ($[M] = \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}$ [207], $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot (\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$, [208]). В их спектрах ЯМР ^1H или $^{13}\text{C}-\{\text{H}\}$ в соответствующих интервалах температур наблюдается весь набор спектральных картин, отвечающих динамическому процессу (55). Скорость O,O'-переходов (55) в *cis-acac-Si(CH₃)₂R* выше, чем в трополоне, и в зависимости от характера радикала R она возрастает в следующей последовательности: $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3 < \text{n-C}_4\text{H}_9 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{CH}_3 < \text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{C}_6\text{H}_5 < \text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$.

В [208] сделаны некоторые наблюдения в отношении механизма вырожденных енол-енольных O,O'-переходов (54) и (55) кремнийорганических группировок. При $[M] = \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ найдено, что оба Si-CH₃-радикала наблюдаются раздельно в спектрах ЯМР $^{13}\text{C}-\{\text{H}\}$ в том же интервале температур, в котором на основании спектров ЯМР констатировано протекание процессов (54) и (55). Это позволило авторам [208] сделать вывод о сохранении конфигурации у атома кремния при O,O'-переходах кремнийорганических группировок и высказать предположение о переходных состояниях этих процессов. На наш взгляд, этот результат может служить также и свидетельством внутримолекулярного характера процессов (54) и (55).

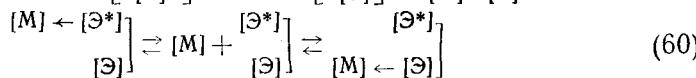
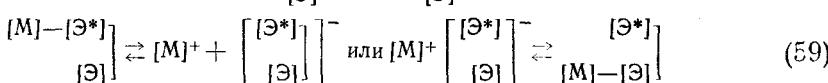
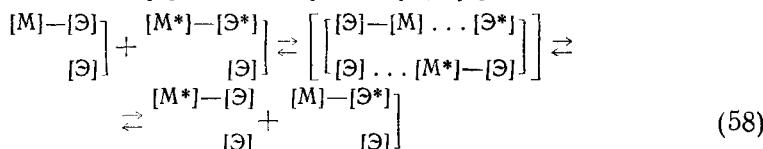
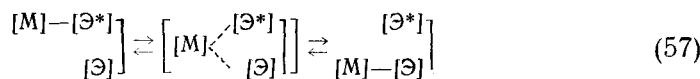


Наконец, следует указать на появившееся недавно сообщение [210] о ЯМР-наблюдении O,O'-переходов в ряду диацилфосфинов (процесс (56), $[M] = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$).

VIII. О МЕТАЛЛОТРОПНЫХ Э,Э-ПЕРЕХОДОВ

Исследование металлотропных таутомерных превращений по существу только начинается. В связи с этим пока трудно рассчитывать на достаточно полное освещение механизма этой интересной и довольно своеобразной группы реакций. При сегодняшнем состоянии вопроса можно лишь попытаться дать первичное обобщение имеющихся данных, отнести их к некоторым наиболее вероятным схемам, а также выявить ряд общих особенностей влияния различных факторов на скорость процесса. Дополнительные выводы последуют, очевидно, за получением необходимых экспериментальных данных. Однако и имеющийся материал о металлотропных Э,Э-переходах представляет теоретическую ценность и может стимулировать более глубокие, в том числе квантовохимические, обобщения.

При рассмотрении механизма металлотропных таутомерных превращений в первом приближении можно ограничиться четырьмя наиболее подходящими возможностями, различающимися главным образом особенностями элементарного акта реакции и формами существования катионоидных и анионоидных частиц.



Во-первых, металлотропные Э,Э-переходы могут осуществляться по внутримолекулярному механизму (57). Такой вариант реакции наблюдается на многих примерах в системах с пространственно сближенными катионоакцепторными центрами, в частности, в различных триадах.

Вторая возможность — межмолекулярный перенос катионоидной частицы $[M]$ при синхронном переходе в процессе взаимодействия двух или более молекул. Этот механизм (например, (58)) не предполагает диссоциации молекул на отдельные катионоидные и анионоидные остатки, однако после акта металлотропного перехода частица $[M]$ оказывается связанной не со «своим» анионоидным остатком, а с остатком молекулы-партнера.

Некоторые из производных могут диссоциировать на кинетически независимые частицы. Для соединений с достаточно ионными связями $[M]-[\mathcal{E}]$ это обычно ионы $[M]^+$ и $[\mathcal{E}]^-$ или составленные из них ионные пары, в том числе разделенные растворителем. В последнем случае металлотропный переход (59) состоит в том, что катионоидная частица может вновь соединиться с анионоидным остатком, но на этот раз не только со «своим», но и с «чужим».

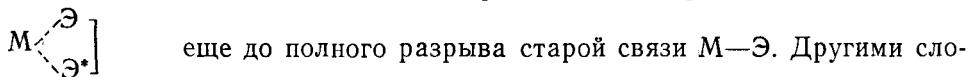
Наконец, четвертая возможность заключается в распаде соединения на нейтральные независимые частицы, последующее воссоединение которых и фиксирует акт металлотропного перехода (60). Этот вариант

механизма характерен для производных, в которых между группировками $[M]$ и $[\mathcal{E} \mathcal{E}^*]$ реализуется координационная связь $M \leftarrow \mathcal{E}$. В этом случае анионоидный и катионоидный остатки соединения представляют собой устойчивые нейтральные образования, и поэтому могут достаточно длительное время находиться в растворе независимо друг от друга.

В рамках современных представлений [211, 212] первые два механизма относятся к ассоциативному типу, а последние два — к диссоциативному. Заметим, что металлотропные переходы (59) для рассматриваемых металлоганических производных мало характерны. В то же время \mathcal{E}, \mathcal{E} -переходы (60) известны уже для многих примеров (см. гл. V). Однако этих данных пока недостаточно для обсуждения закономерностей распада соединений на кинетически независимые частицы, который является лимитирующей стадией реакции металлотропного перехода.

Структура соединений, в которых реализуются найденные к настоящему времени внутримолекулярные металлотропные переходы, в большинстве своем такова, что атом металла образует связь с одним атомом

\mathcal{E} анионоидного остатка $[\mathcal{E} \mathcal{E}^*]$ ($\mathcal{E} = N, O, S$ и т. д.), и в то же время находится достаточно близко от другого \mathcal{E} -атома. При этом имеется в виду, что в основном состоянии этих соединений расстояние от M до \mathcal{E}^* может быть достаточно большим, однако взаимное расположение трех атомов — M , \mathcal{E} и \mathcal{E}^* — в рассматриваемой молекуле обеспечивает завязывание новой связи $M \dots \mathcal{E}^*$ с образованием переходного состояния

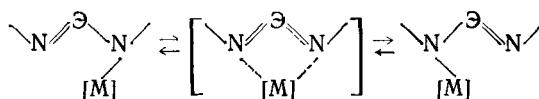


вами элементарный акт внутримолекулярного \mathcal{E}, \mathcal{E} -перехода предполагает практически одновременный разрыв старой связи $M-\mathcal{E}$ и образование новой связи $M-\mathcal{E}^*$ с преодолением потенциального барьера, однако без диссоциации системы на кинетически независимые частицы.

Следует подчеркнуть, что сформулированный таким образом «принцип геометрической близости», предлагающий пространственную близость катионоакцепторных центров, между которыми происходит перемещение $[M]$, является необходимым, но не достаточным условием внутримолекулярной реализации металлотропных переходов. Помимо него важны и некоторые другие факторы, также способствующие протеканию переходов групп $[M]$ — гибкость анионоидного остатка, облегчающая сближение катионоакцепторных центров, высокие акцепторные свойства $[M]$ и донорные свойства \mathcal{E} , соответствие геометрии переходного состояния оптимальной геометрии координационных взаимодействий для данного атома металла. Однако в конечном счете все эти факторы так или иначе связаны с уменьшением высоты барьера на кривой потенциальной энергии системы $\mathcal{E} \dots M \dots \mathcal{E}^*$, который необходимо преодолеть для образования переходного состояния без диссоциации этой системы на кинетически независимые частицы.

В качестве одной из гипотез об элементарном акте внутримолекулярных металлотропных переходов можно принять предположение о циклической структуре переходного состояния. Этому условию удовлетворяют, например, 1,2-переходы в пиразолах и вообще любые 1,2-переходы, а также многие 1, n -переходы, однако далеко не все. В частности, ограничение может относиться к системам триадного типа, в которых образующие триаду атомы входят в состав цикла. Это последнее уточнение связано с практической невозможностью обеспечения в небольших циклах плоскости переходного состояния, как показывает, на-

пример, сравнение данных о металлотропных превращениях в производных имидазольного (32) и амидинного (29) типов. Как упоминалось выше, в имидазолах 1,3-переходы (32) если и реализуются, то только межмолекулярно [157], в то время как в амидинных производных с большой легкостью протекает внутримолекулярный процесс (29) [142], так же как и в случае диазоаминной триады (30). Очевидно, это явное различие связано с возможностью образования в последнем случае плоского четырехчленного переходного состояния, так что акт металлотропного превращения заключается в данном случае в синхронном преобразовании системы связей ($\text{Э}=\text{N}$ или CR):



Определенное значение может иметь также оптимальная геометрия координационных взаимодействий для данной металлогорганической группировки [213]. Так, большая миграционная способность группировок RHg по сравнению с R_3Sn во внутримолекулярных металлотропных процессах может быть частично связана с тем, что для соединений RHgX оптимальной является T -образная геометрия координационных взаимодействий [214], близкая к геометрии координационных взаимодействий при образовании циклического переходного состояния во внутримолекулярных металлотропных процессах, тогда как для соединений R_3SnX оптимальной является геометрия координационных взаимодействий, соответствующая тригональной бипирамиде [215], при которой дополнительный лиганд занимает аксиальное положение и которая не соответствует геометрии координационных взаимодействий, характерной для образования циклического переходного состояния.

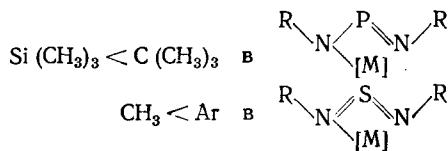
Следует подчеркнуть, что имеет смысл обсуждать металлотропные $\text{Э},\text{Э}$ -переходы лишь в таких структурах, в которых не реализуется по геометрическим или иным соображениям мезомерная структура с делокализованными связями, в результате чего потенциал системы $\text{Э} \dots \text{M} \dots \text{Э}^*$ в рассматриваемых структурах приобретает не двумяное, а однояное строение, как, например, в димерных производных пирацола $([\text{M}]-\text{L})_2$ при $[\text{M}]=\text{TlR}_2$ и т. п.

Рассмотрим на известных примерах некоторые факторы, способствующие ускорению внутримолекулярных металлотропных переходов.

В ряде случаев наиболее важным фактором, определяющим скорость $\text{Э},\text{Э}$ -переходов, является лабильность разрывающейся связи $\text{M}-\text{Э}$, которая усиливается с ростом ее полярности и зависит в свою очередь от разности электроотрицательностей атомов Э и M и от полярных эффектов заместителей. Об этом, в частности, свидетельствует ряд, характеризующий влияние заместителей, присоединенных непосредственно к металлу в катионоидной частице $[\text{M}]$, на скорость 1,2-переходов в пирацолах и инденах (см. гл. II и IV): $\text{OCH}_3 < \text{Cl} < \text{C}_6\text{H}_5 < \text{CH}_3$. В этом случае σ -электроноакцепторные заместители, уменьшающие полярность связи $\text{M}-\text{Э}$, снижают миграционную способность группировки $[\text{M}]$, а электронодонорные — увеличивают ее.

По-видимому, аналогичный вывод можно сделать при рассмотрении влияния заместителей в анионоидном остатке, присоединенных непосредственно к атому Э . В отличие от предыдущего случая в анионоидном остатке полярность связи $\text{M}-\text{Э}$ снижается под влиянием не электроноакцепторных, а электронодонорных заместителей. Именно такое влияние заместителей R экспериментально найдено [147, 148, 171, 172]

для некоторых реакций 1,3-переходов:

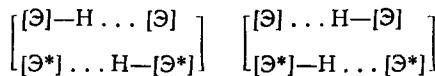


Имеется немало примеров, когда скорость металлотропных Э,Э-переходов в большей степени зависит от легкости образования новой связи. В этом случае в качестве движущих сил металлотропных таутомерных превращений может быть рассмотрена кислотность по Льюису металла в катионоидной частице [M] и основность второго катионаакцепторного центра. Действительно, как свидетельствуют данные о металлотропных C,C- и N,N-переходах во многих металлорганических системах, различные группировки [M] по своей подвижности в рассматриваемых Э,Э-переходах образуют следующий ряд: $\text{R} < \text{SiR}_3 < \text{GeR}_3 < \text{SnR}_3 < \text{HgR}$. Учитывая, что в той же последовательности возрастает кислотность по Льюису атома металла в [M], можно полагать, что повышение кислотности металла способствует уменьшению высоты потенциального барьера процесса образования переходного состояния и соответственно облегчению процесса металлотропных переходов. Аналогичное заключение вытекает из данных о влиянии заместителей из катионоидного остатка таких таутомерных систем, как триазены и ацетилацетонаты [207, 208]. В этом случае ряд влияния заместителей: $\text{C}_4\text{H}_9 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{CH}_3 < \text{OCH}_3 < \text{Cl}$ противоположен найденному для пиразолов и инденов. Очевидной причиной этого различия может быть разница в геометрии этих двух групп соединений. Если в случае пиразолов и инденов, обладающих жесткой геометрией, более важна полярность разрывающейся связи $\text{M}-\text{Э}$, то в соединениях с более гибкой структурой — таких, например, как триазены и ацетилацетонаты, — скорость процесса в большей степени зависит от легкости образования новой связи $\text{M}-\text{Э}^*$. В результате рост электронаакцепторных свойств заместителей в [M], делающих атом M более кислым, сопровождается не замедлением, а ускорением металлотропных переходов. Естественно предполагать, что в данном случае влияние заместителей относится не столько к связям $\text{M}-\text{Э}$, сколько к изменению кислотности атома M, в результате чего облегчается или затрудняется возможность образования новой связи $\text{M}-\text{Э}^*$.

Имеющиеся к настоящему времени данные о соотношении скоростей в родственных системах Э,Э-переходов таких катионоидных частиц, как $[\text{M}] \neq \text{H}$ и $[\text{M}] = \text{H}$ свидетельствуют, что если внутримолекулярные таутомерные превращения более характерны для металлотропных переходов, то межмолекулярные превращения синхронного типа — бимолекулярные и вообще *n*-молекулярные — гораздо чаще встречаются в прототропных системах. В частности, O,O-переходы в ацетилацетонатных и трополоновых производных при $[\text{M}] = \text{H}$ осуществляются много быстрее, чем при $[\text{M}] = \text{SiR}_3$ [207—209] (заметим, что C,C-переходы, протекающие внутримолекулярно и для $[\text{M}] \neq \text{H}$ и для $[\text{M}] = \text{H}$, в случае $[\text{M}] = \text{HgR}$, SnR_3 , GeR_3 , SiR_3 и т. д. реализуются много быстрее, чем переходы протона).

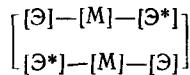
Причиной этого могут служить и различная способность рассматриваемых соединений к образованию димеров, и их структурные различия в димерном состоянии. Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют, что прототропные системы с бидентатными анионоидными остатками довольно часто образуют хотя бы на непродолжитель-

ное время димерные структуры с невыровненными связями [216—218]:



По-видимому, к их числу относятся также и трополоновые и ацетилацетонатные производные, так что прототропные переходы в этих системах могут реализовываться не внутримолекулярно (как при $[\text{M}] = \text{SiR}_3$), а межмолекулярно в рамках водородных связей, возникающих при образовании димера. Аналогичное объяснение можно предложить для истолкования результатов изучения N, N -переходов в диарилтриазенах.

Следует заметить, что способность к образованию ассоциированных форм характерна и для производных некоторых металлов из числа рассматриваемых здесь, в частности, Sn , Cd , Tl , однако во многих случаях, например при $[\text{M}] = \text{Tl}$, в процессе димеризации в силу геометрических и иных причин происходит выравнивание связей, в результате чего потенциальная поверхность во фрагменте $[\mathcal{E}]-[\text{M}]-[\mathcal{E}^*]$ приобретает однояймное строение



а рассматриваемый процесс металлотропного перехода соответственно теряет смысл.

Можно высказать также некоторые предварительные соображения о возможном характере влияния природы растворителя на скорость металлотропных процессов. Так, следует ожидать, что полярные, но слабо координирующие растворители будут облегчать протекание внутри- и межмолекулярных металлотропных процессов за счет поляризации, ионизации или диссоциации связей $\text{M}-\mathcal{E}$. Малополярные координирующие растворители, не вызывающие ионизации или диссоциации связей $\text{M}-\mathcal{E}$, должны затруднять внутримолекулярные металлотропные процессы и процессы, протекающие по бимолекулярному механизму, в результате блокировки вакантных орбиталей атома металла. Наконец, растворители, обладающие как высокой координационной способностью, так и высокой полярностью, и способные вызывать диссоциацию связей $\text{M}-\mathcal{E}$ [219—221], должны ускорять металлотропные процессы, облегчая протекание их по межмолекулярному диссоциативному механизму.

ЛИТЕРАТУРА

1. Несмелянов А. Н., Кравцов Д. Н. ДАН СССР, 1960, т. 135, с. 131.
2. Несмелянов А. Н., Кравцов Д. Н. Там же, 1961, с. 137, с. 614.
3. Несмелянов А. Н., Кравцов Д. Н. Там же, 1962, т. 142, с. 1088.
4. Кравцов Д. Н. Там же, 1965, т. 162, с. 581.
5. Несмелянов А. Н., Кравцов Д. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, с. 1024.
6. Кравцов Д. Н., Несмелянов А. Н. Там же, 1967, с. 1747.
7. Несмелянов А. Н., Альфонсо Л., Кравцов Д. Н., Локшин Б. В. Там же, 1968, с. 296.
8. Кравцов Д. Н., Рохлина Е. М., Несмелянов А. Н. Там же, 1968, с. 1035.
9. Scherer O. J., Hornig P. Chem. Ber., 1968, B, 101, S. 2533.
10. Cotton F. A., Marks T. J. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 3178.
11. West P., Woodville M. C., Rausch M. D. Ibid., 1969, v. 91, p. 5649.
12. Rakita P. E., Davidson A. Inorg. Chem., 1969, v. 8, p. 1164.
13. Rakita P. E., Davidson A. J. Organometal. Chem., 1970, v. 23, p. 407.
14. Lutsenko I. F., Baukov Yu. T., Belavin I. Y. J. Organometal. Chem., 1970, v. 24, p. 359.
15. Flatau K., Musco H. Angew. Chem., Int. Ed., 1970, v. 9, p. 379.
16. Larrabee R. B. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 93, p. 1510.
17. Кравцов Д. Н., Федоров Л. А., Перегудов А. С., Несмелянов А. Н. ДАН СССР, 1971, т. 196, с. 110.
18. Федоров Л. А. Успехи химии, 1973, т. 42, с. 1481.

19. *Rappoport Z., Sleezer P. D., Winstein S., Young W. G.* Tetrahedron Letters, 1965, p. 3719.
20. *Kitching W., Bullpitt M. L., Sleezer P. D., Winstein S., Young W. G.* J. Organometal. Chem., 1972, v. 34, p. 233.
21. *Thiele K.-H., Zdunneck P.* Organometal. Chem. Rev., 1966, v. 1, p. 331.
22. *Benn R., Hoffmann E. G., Lehmkuhl H., Nehl H.* J. Organometal. Chem., 1978, v. 146, p. 103.
23. *Михайлов Б. М., Богданов В. С., Лагодзинская Г. В., Позднев В. Ф.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, с. 386.
24. *Михайлов Б. М., Богданов В. С., Лагодзинская Г. В., Позднев В. Ф.* Теор. эксперим. химия, 1967, т. 3, с. 483.
25. *Nordlander J. E., Roberts J. D.* J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 1729.
26. *Nordlander J. E., Young W. G., Roberts J. D.* Ibid., 1961, v. 83, p. 494.
27. *Whitesides G. M., Nordlander J. E., Roberts J. D.* Ibid., 1962, v. 84, p. 2010.
28. *Whitesides G. M., Nordlander J. E., Roberts J. D.* Disc. Faraday Soc., 1962, v. 34, p. 185.
29. *Liebfritz D., Wagner B. O., Roberts J. D.* Juctus Liebigs Ann. Chem., 1972, B. 763, S. 173.
30. *Hutchison D. A., Beck K. P., Benkeser R. A., Grutzner J. B.* J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 7075.
31. *Glaze W. H., McDaniel C. R.* J. Organometal. Chem., 1973, v. 51, p. 23.
32. *Cotton F. A., Hunter D. L., Jamerson J. D.* Inorg. Chim. Acta, 1975, v. 15, p. 245.
33. *Kitching W., Hegarty B. F.* J. Organometal. Chem., 1969, v. 16, p. 39.
34. *Sergeyev N. M., Grishin Yu. K., Luzikov Yu. N., Ustyynyuk Yu. A.* Ibid., 1972, v. 38, C1.
35. *Luzikov Yu. N., Sergeyev N. M., Ustyynyuk Yu. A.* Ibid., 1974, v. 65, p. 303.
36. *Ashe A. J.* Tetrahedron Letters, 1970, p. 2105.
37. *Лузиков Ю. Н., Сергеев Н. М., Устинюк Ю. А.* Вестник МГУ, 1974, т. 15, с. 109.
38. *Устинюк Ю. А.* Автореферат дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук, М.: МГУ, 1974.
39. *Su C. C.* J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 5653.
40. *Dalton J., McAuliffe C. A.* J. Organometal. Chem., 1972, v. 39, p. 251.
41. *Larrabee R. B.* Ibid., 1974, v. 74, p. 313.
42. *Cotton F. A., Musco A., Yagupsky G.* J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 6136.
43. *Ziger H. E., Roberts J. D.* J. Org. Chem., 1969, v. 34, p. 2826.
44. *Федоров Л. А., Федин Э. И.* ДАН СССР, 1970, т. 195, с. 856.
45. *Kawakami K., Kuivila H.* G. J. Org. Chem., 1969, v. 34, p. 1502.
46. *Егорочкин А. Н., Буров А. И., Миронов В. Ф., Гар Т. К., Вязанкин Н. С.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 51.
47. *Rakita P. E., Worsham L. S.* J. Organometal. Chem., 1977, v. 139, p. 135.
48. *Kwart H. S., Slutsky J.* Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 2515; 1973, v. 95, p. 8678.
49. *Curtis M. D., Fink R.* J. Organometal. Chem., 1972, v. 38, p. 299.
50. *Mann B. E., Taylor B. F., Taylor N. A., Wood R.* Ibid., 1978, v. 168, p. 137.
51. *Bonny A., Stobart S. R.* Inorg. Chim. Acta, 1978, v. 31, L437.
52. *Boche G., Heidenhain F.* J. Organometal. Chem., 1976, v. 121, C49.
53. *Bennett M. J., Cotton F. A., Davidson A., Faller J. W., Lippard S. J., Morehouse S. M.* J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 4371.
54. *Fritz H. P., Kreiter C. G.* J. Organometal. Chem., 1965, v. 4, p. 313.
55. *Cotton F. A., Ledzins P.* J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 6232.
56. *Устинюк Ю. А., Кисин А. В., Оксиной О. Э.* Ж. общ. химии, 1968, т. 38, с. 391.
57. *Cotton F. A.* Disc. Faraday Soc., 1969, v. 47, p. 79.
58. *Calderon J. L., Cotton F. A., Ledzins P.* J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 2528.
59. *Cotton F. A., Marks T. J.* Ibid., 1969, v. 91, p. 7523.
60. *Campbell C. H., Green M. L.* H. J. Chem. Soc., A, 1970, p. 1318.
61. *Cotton F. A., Marks T. J.* Inorg. Chem., 1970, v. 9, p. 2802.
62. *Davison A., Rakita P. E.* Ibid., 1970, v. 9, p. 289.
63. *Larrabee R. B., Dowden B. F.* Tetrahedron Letters, 1970, 915.
64. *Calderon J. L., Cotton F. A., Takats J.* J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 3587.
65. *Kita W. G., Lloyd M. K., McCleverty J. A.* Chem. Commun., 1971, p. 420.
66. *Calderon J. L., Cotton F. A.* J. Organometal. Chem., 1971, v. 30, p. 377.
67. *Sergeyev N. M., Avramenko G. V., Kisim A. V., Korenevsky V. A., Ustyynyuk Yu. A.* Ibid., 1971, v. 32, p. 55.
68. *Ustyynyuk Yu. A., Kisim A. V.* Ibid., 1971, v. 33, C61.
69. *Grishin Yu. K., Sergeyev N. M., Ustyynyuk Yu. A.* Org. Magnet. Res., 1972, v. 4, p. 337.
70. *Stobart S. R.* J. Organometal. Chem., 1971, v. 33, C11.
71. *Angus P. C., Stobart S. R.* J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, p. 2374.
72. *Kisin A. V., Korenevsky V. A., Sergeyev N. M., Ustyynyuk Yu. A.* J. Organometal. Chem., 1972, v. 34, p. 93.

73. Широ Б. С., Стреленко Ю. А., Устинюк Ю. А., Землянский Н. Н., Кочешков К. А. ДАН СССР, 1976, т. 228, с. 1128.
74. Shiro V. S., Strelenko Yu. A., Ustynuk Yu. A., Zemljanskiy N. N., Kocheshkov K. A. J. Organometal. Chem., 1976, v. 117, p. 321.
75. Hill M. N. S., Johnson B. F. G., Keating T., Lewis J. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, p. 1197.
76. Fischer P., Stadelhofer J., Weidlein J. J. Organometal. Chem., 1976, v. 116, p. 65.
77. Ciappanelli D. J., Cotton F. A., Kruczynski L. Ibid., 1972, v. 42, p. 159.
78. Hunt M. M., Kita W. G., Mann B. E., McCleverty J. A. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1978, p. 467.
79. Bonny A., Stobart S. R. J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 2247.
80. Bonny A., Stobart S. R. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1978, p. 938.
81. Jutzi P., Seufert A. J. Organometal. Chem., 1979, v. 169, p. 327.
82. Sergeev N. M. In: Progress in NMR. Ed. Emsley J. W., Feeney J., Sutcliffe L. H. New York: Pergamon Press, 1973, v. 9, p. 71.
83. Abel E. W., Dunster M. O., Waters A. J. Organometal. Chem., 1973, v. 49, p. 287.
84. Hogeveen H., Jorritsma H., Wade P. A., Rantwijk F., Koster J., Prooi J. J., Sinnema A., van Bekkum H. Tetrahedron Letters, 1974, p. 3915.
85. Grace D. S., Hogeveen H., Wade P. Ibid., 1976, p. 123.
86. Driessens P. B. J., Hogeveen H. J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 1193.
87. Вениаминов Н. Н., Устинюк Ю. А., Стручков Ю. Т., Алексеев Н. В., Ронова И. А. Ж. структ. химии, 1970, т. 11, с. 127.
88. Вениаминов Н. Н., Устинюк Ю. А., Стручков Ю. Т., Алексеев Н. В., Ронова И. А. ДАН СССР, 1971, т. 199, с. 346.
89. Veniaminov N. N., Ustynuk Yu. A., Struchkov Yu. T., Alekseev N. N., Ronova I. A. J. Organometal. Chem., 1970, v. 22, p. 551.
90. Calderon J. L., Cotton F. A., DeBoet B. J., Takats J. J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 3592.
91. Piper T. S., Wilkinson G. J. Inorg. Nucl. Chem., 1956, v. 3, p. 104.
92. Boch G., Heidenhain F., Staudigl B. Angew. Chem., 1968, B, 91, S. 228.
93. Whitesides G. M., Fleming J. S. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 2855.
94. Delbaere L. T. J., McBride D. M., Ferguson R. B. Acta Cryst. 1970, B, 26, p. 518.
95. Cotton F. A., Takats J. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 2353.
96. Cotton F. A., Marks T. J. Ibid., 1970, v. 92, p. 5114.
97. Einstein F. W. B., Gilbert M. M., Tuck D. C. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 2832.
98. Campbell A. G., Fyfe C. A., Goel R. C., Maslowsky E., Senoff C. V. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 8387.
99. Weidenborner J. E., Larrabee R. B., Bednowitz A. L. Ibid., 1972, v. 94, p. 4140.
100. Будвард Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1971.
101. Pullman A. Compt. rend., 1963, v. 256, p. 5435.
102. Brotz S. Adv. Quant. Chem., 1967, v. 3, p. 209.
103. Кольцов А. И., Хейфец Г. М. Успехи химии, 1971, т. 40, с. 1646.
104. Lutsenko I. F., Baikov Yu. I., Belavin I. Yu. J. Organometal. Chem. 1969, v. 17, p. 13.
105. Творогов А. Н., Гончаренко Л. В., Белавин И. Ю., Бауков Ю. И., Луценко И. Ф. Ж. общ. химии, 1973, т. 43, с. 441.
106. Altemann R., Flatau K., Musco H. Chem. Ber., 1972, B, 105, S. 3067.
107. Fish R. H. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 6664.
108. Dietrich K., Musco H., Altemann R. J. Organometal. Chem., 1975, v. 93, p. 15.
109. Clare P., Glockling F. Inorg. Chim. Acta, 1976, v. 17, p. 229.
110. Gibson D., Lewis J., Oldham C. J. Chem. Soc., A, 1966, p. 1453.
111. Gibson D., Johnson B. F. G., Lewis J., Oldham C. Chem. Ind., 1966, p. 342.
112. Gibson D., Johnson B. F. G., Lewis J. J. Chem. Soc., A, 1970, p. 367.
113. Komiya S., Kochi J. K. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 3695.
114. Weigert F. J., Roberts J. D. Ibid., 1968, v. 90, p. 3543.
115. Pugmire P. J., Grant D. M. Ibid., 1968, v. 90, p. 4232.
116. Müller-Westerhoff U. Ibid., 1970, v. 92, p. 4849.
117. Witanowski M., Stefaniak L., Yanuszewski H., Grabowski J., Webb G. A. Tetrahedron, 1972, v. 28, p. 637.
118. Saito H., Tanaka J., Nagato S. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 324.
119. Noth H., Wrackmeyer B. Chem. Ber., 1974, B, 107, S. 3070.
120. Elguero J., Marzin C., Roberts J. D. J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 357.
121. Nesmeyanov A. N., Zavelovich E. B., Babin V. N., Kochetkova N. S., Fedin E. I. Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 1461.
122. Chenon M. T., Coupry C., Grant D. M., Pugmire R. J. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 669.
123. O'Brien D. H., Hrumg C. P. J. Organometal. Chem., 1971, v. 27, p. 185.
124. Cotton F. A., Ciappanelli D. J. Synt. Inorg. Metal.-Org. Chem. 1972, v. 2, p. 197.
125. Торочешников В. Н., Сергеев Н. М., Викторов Н. А., Голдин Г. С., Поддубный В. Н., Колтсова А. Н. J. Organometal. Chem., 1974, v. 70, p. 347.

126. *Gassend R., Maire J. C., Pommier J. C.* *Ibid.*, 1977, v. 132, p. 69.
127. *Bonati F., Minghetti G., Banditetti G.* *Chem. Commun.*, 1974, p. 88.
128. *Bonati F., Minghetti G., Banditetti G.* *Inorg. Chem.*, 1979, v. 18, p. 658.
129. *Trofimenco S. J. Am. Chem. Soc.*, 1967, v. 89, p. 3165.
130. *Rendle D. F., Storr A., Trotter J. J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973, p. 2253.
131. *Arduini A., Storr A.* *Ibid.*, 1974, p. 503.
132. *Walther B., Zschunke A., Adler B., Koble A., Bauer S. Z. anorg. allgem. Chem.*, 1976, B. 427, S. 137.
133. *Curci R., Lucchini V.* *Spectr. Letters*, 1973, v. 6, p. 293.
134. *Isaacs N. S., Rannala E.* *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1974, p. 899.
135. *Iwamura H., Albert K., Rieker A.* *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 2627.
136. *Axenrod T., Mangiaracina P., Pregosin P. S.* *Helv. Chim. Acta*, 1976, v. 59, p. 1655.
137. *Vaughan K. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1977, p. 17.
138. *Vernin G., Siv C., Matzger J., Elguero J., Archavlis A.* *Helv. Chim. Acta*, 1977, v. 60, p. 495.
139. *Кравцов Д. Н., Несмеянов А. Н., Федоров Л. А., Федин Э. И., Перегудов А. С., Борисов Е. В., Окулевич П. О., Постовой С. А.* *ДАН СССР*, 1978, т. 242, с. 347.
140. *Brinckman F. E., Harris H. S., Robb R. A.* *Inorg. Chem.*, 1965, v. 4, p. 936.
141. *Wiberg N., Pracht H. J. Chem. Ber.*, 1972, B. 105, S. 1388.
142. *Кузьмина Л. Г., Бокий Н. Г., Стручков Ю. Т., Минкин В. И., Олехнович Л. П., Михайлов И. Е.* *Ж. структ. химии*, 1977, т. 18, с. 122.
143. *Scherer O. J., Klusmann P.* *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1968, v. 7, p. 541.
144. *Scherer O. J., Schmitt R. J.* *Organometal. Chem.*, 1969, v. 16, P11.
145. *Scherer O. J., Klusmann P. Z.* *anorg. allgem. Chem.*, 1969, B. 370, S. 171.
146. *Scherer O. J., Thalacker R. Z.* *Naturforsch.*, 1972, B. 27b, S. 1429.
147. *Niecke E., Flick W.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1972, v. 12, p. 585.
148. *Scherer O. J., Kuhn N.* *Ibid.*, 1974, v. 13, p. 811.
149. *Robinson S. D., Uttley M. F.* *Chem. Commun.*, 1971, p. 1315, 1972, p. 184.
150. *Knoth W. H.* *Inorg. Chem.*, 1973, v. 12, p. 38.
151. *Laing K. R., Robinson S. D., Uttley M. F.* *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, p. 1205.
152. *Pfeiffer E., Kuyper J., Vrieze K. J.* *Organometal. Chem.*, 1976, v. 105, p. 371.
153. *Bombieri G., Immirzi A., Toniolo L.* *Inorg. Chem.*, 1976, v. 15, p. 2428.
154. *Brown L. D., Ibers J. A.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 1597.
155. *Brown L. D., Ibers J. A.* *Inorg. Chem.*, 1976, v. 15, p. 2788, 2794.
156. *Sanctis S. C., Pavel N. V., Toniolo L. J.* *Organometal. Chem.*, 1976, v. 108, p. 409.
157. *Wasylisen R. E., Birdi G. S., Janzen A. F.* *Inorg. Chem.*, 1976, p. 3054.
158. *Hitomi T., Kozima S. J.* *Organometal. Chem.*, 1977, v. 127, p. 273.
159. *Falk H., Gergely S., Hofer O.* *Monat. fur Chim.*, 1974, v. 105, p. 853.
160. *Hsich A. T. T., Rogers C. A., West B. O.* *Austral. J. Chem.*, 1976, v. 29, p. 49.
161. *Schmidbaur H., Wolfsberger W.* *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1967, v. 6, p. 448.
162. *Schmidbaur H., Wolfsberger W.* *J. Organometal. Chem.*, 1976, v. 122, p. 5.
163. *Eaton S. S., Eaton G. R., Holm R. H. J.* *Organometal. Chem.*, 1972, v. 39, p. 179.
164. *Tsutsui M., Ostfeld D., Hoffman L. M.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, p. 1820.
165. *Faller J. W., Sibert J. W.* *J. Organometal. Chem.*, 1971, v. 31, C5.
166. *Wolfsberger W., Försterling H.* *Ibid.*, 1973, v. 56, C17; 1976, v. 122, p. 13.
167. *Schmidbaur H., Dash K. C.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, v. 95, p. 4855.
168. *Tsutsui M., Hrung C. R.* *Ibid.*, 1974, v. 96, p. 2638.
169. *Tsutsui M., Hrung C. R., Ostfeld D., Srivastava T. S., Culen D. L., Meyer E. D.* *Ibid.*, 1975, v. 97, p. 3952.
170. *Herberhod M., Leonhard K., Kreiter C. G.* *Chem. Ber.*, 1974, B. 107, S. 3222.
171. *Kuyper J., Vrieze K. J.* *Organometal. Chem.*, 1974, v. 74, p. 289.
172. *Kuyper J., Vrieze K.* *Ibid.*, 1975, v. 86, p. 127.
173. *Kuyper J., Van Vliet P. I., Vrieze K.* *Ibid.*, 1976, v. 108, p. 257.
174. *Kuyper J., Hubert-Pfalzgraf L. G., Keijzer P. C., Vrieze K.* *Ibid.*, 1976, v. 108, p. 271.
175. *Meij R., Stuifkens D. F., Vrieze K.* *Ibid.*, 1978, v. 144, p. 239.
176. *Kooli M., Nixon J. F.* *Ibid.*, 1976, v. 105, p. 217.
177. *Ackermann M. N., Shewitz D. B., Barton C. R.* *Ibid.*, 1977, v. 125, C33.
178. *Nixon J. F., Kooli M.* *Ibid.*, 1978, v. 149, p. 71.
179. *Frazier C. C., Kisch H.* *Inorg. Chem.*, 1978, v. 17, p. 2736.
180. *Dixon K. R.* *Ibid.*, 1977, v. 16, p. 2618.
181. *Bushnell G. W., Dixon K. R., Khan M. A.* *Canad. J. Chem.*, 1978, v. 56, p. 450.
182. *Bushnell G. W., Dixon K. R.* *Ibid.*, 1978, v. 56, p. 878.
183. *Brandon J. B., Collins M., Dixon K. R.* *Ibid.*, 1978, v. 56, p. 950.
184. *Hirabayashi T., Sakakibara T., Ishii Y.* *J. Organometal. Chem.*, 1971, v. 32, C 5.
185. *Maringgele W., Meller A.* *Ibid.*, 1977, v. 141, p. 241.
186. *Matsuda I., Itoh K., Ishii Y.* *J. Chem. Soc., C*, 1969, p. 701.
187. *Boer F. P., Remoortere F. P.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, v. 92, p. 801.
188. *Klebe J. F.* *Acc. Chem. Res.*, 1970, v. 3, p. 299.

189. *Dejak B., Lasocki Z.* J. Organometal. Chem., 1972, v. 4, C39.
190. *Yoder C. H., Copenhafter W. C., Dubeshter B.* J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 4283.
191. *Walter W., Lüke H. W.* Angew. Chem., Int. Ed., 1975, v. 14, p. 427.
192. *Walter W., Lüke H. W., J. Voss.* Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, S. 1808.
193. *Yoder C. H., Bolber A. D. J.* Organometal. Chem., 1976, v. 114, p. 251.
194. *Kowalski J., Lasocki Z.* Ibid., 1976, v. 116, p. 75.
195. *Ojima I., Inaba S.-I.* Ibid., 1977, v. 140, p. 97.
196. *Kowalski J., Lasocki Z.* Ibid., 1977, v. 128, p. 37.
197. *Jancke H., Engelhardt G., Wanger S., Dörnens W., Herzog G., Thème E., Rühlmann K.* Ibid., 1977, v. 134, p. 21.
198. *Yoder C. H., Moore W. S., Copenhafer W. C., Sigel J.* Ibid., 1974, v. 82, p. 353.
199. *Naltes J. G.* Rec. trav. chim., 1965, v. 84, p. 799.
200. *Yoder C. H., Pepinsky R. B., Nitolo S. J.* Organometal. Chem., 1977, v. 129, p. 319.
201. *Scherer O. J., Schmitt R.* Tetrahedron Letters, 1968, p. 6235.
202. *Blaschette A., Rinne D., Marsmann H. C. Z.* anorg. allgem. Chem., 1976, B. 420, S. 55.
203. *Минкин В. И., Олехнович Л. П., Княжанский М. И., Михайлов И. Е., Любарская А. Э.* Ж. орг. химии, 1974, т. 10, с. 817.
204. *Кузьмина Л. Г., Бокий Н. Г., Стручков Ю. Т., Минкин В. И., Олехнович Л. П., Михайлов И. Е.* Ж. структ. химии, 1974, т. 15, с. 659.
205. *Cradock S., Ebsworth E. A. V., Jessep H. P.* J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, p. 359.
206. *Cradock S., Ebsworth E. A. V., Rankin D. W. H., Savage W. J.* Ibid., 1976, p. 1661.
207. *Howe J. J., Pinnavaia T. J.* J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 5378.
208. *Pinnavaia T. J., Collins W. T., Howe J. J.* Ibid., 1970, v. 92, p. 4544.
209. *Reich H. J., Murcia D. A.* Ibid., 1973, v. 95, p. 3418.
210. *Becker G. Z.* anorg. allgem. Chem., 1977, B. 430, S. 66.
211. *Лэнгфорд К., Грей Г.* Процессы замещения лигандов, М.: Мир, 1969.
212. *Басоло Ф., Пирсон Р.* Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1971.
213. *Krautsov D. N., Peregudov A. S., Rokhлина Е. М., Fedorov L. A.* J. Organometal. Chem., 1974, v. 77, p. 199.
214. *Кузьмина Л. Г., Бокий Н. Г., Стручков Ю. Т., Кравцов Д. Н., Головченко Л. С.* Ж. структ. химии, 1973, т. 14, с. 508.
215. *Hulme R. J.* Chem. Soc., 1963, p. 1524.
216. *Кондрашов Ю. Д.* Кристаллография, 1961, т. 6, с. 515; 1968, т. 13, с. 692.
217. *Гладкова В. Ф., Кондрашов Ю. Д.* Там же, 1972, т. 17, с. 33.
218. *Shimanouchi H., Sasada Y.* Tetrahedron Letters, 1970, p. 2421.
219. *Белецкая И. П., Кашин А. И., Хуторянский В. А., Реутов О. А.* Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 225.
220. *Эпштейн Л. М., Белобородов В. Л., Ашкнадзе Л. Д., Головченко Л. С., Пачевская В. М., Помбrik С. И., Кравцов Д. Н., Казицина Л. А.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 2515.
221. *Эпштейн Л. М., Белобородов В. Л., Ашкнадзе Л. Д., Рохлина Е. М., Помбrik С. И., Кравцов Д. Н., Казицина Л. А.* Там же, 1979, с. 1719.

Институт элементоорганических соединений
им. Несмиянова АН СССР