

Стереохимическая нежесткость гиперкоординированных комплексов элементов 14-й группы

В.В.Негребецкий, С.Н.Тандура, Ю.И.Бауков

Российский государственный медицинский университет им. Н.И.Пирогова

117997 Москва, ул. Островитянова, 1, факс (495) 434–0329

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский просп., 47, факс (499) 135–5328

Обобщены и проанализированы литературные данные о стереодинамических процессах в координационном узле соединений двух- и четырехвалентных кремния, германия, олова и свинца.

Библиография — 269 ссылок.

Оглавление

I. Введение	24
II. Нейтральные пентакоординационные комплексы четырехвалентных элементов	25
III. Нейтральные гексакоординационные комплексы четырехвалентных элементов	34
IV. Анионные комплексы четырехвалентных элементов	41
V. Катионные комплексы четырехвалентных элементов	45
VI. Комплексы двухвалентных элементов	47

I. Введение

Соединения с неклассическими типами химических связей в последнее время являются предметом интенсивных исследований.¹ К таким соединениям относятся производные кремния,^{2–10} германия¹¹ и олова,^{11,12} в которых координационная сфера элемента расширена благодаря дополнительному внутри- или межмолекулярному координационному взаимодействию.

Классическое объяснение способности атомов четырехвалентных элементов 14-й группы увеличивать координа-

ционное число до пяти или шести основано на участии в образовании координационной связи вакантных d-орбиталей.^{13–15} Альтернативная концепция увеличения координационного числа базируется на представлении о трехцентровых четырехэлектронных (3с–4е) взаимодействиях.^{16–26} Несмотря на некоторые критические замечания,^{27,28} такая модель успешно применяется для объяснения результатов физико-химических исследований. Подобные соединения могут быть использованы для моделирования реакций S_N2-замещения у тетракоординированных атомов (см., например, работы^{9,29–31}), что имеет важное значение при изучении общих закономерностей протекания реакций нуклеофильного замещения с участием элементоорганических соединений.

Соединения двухвалентных элементов 14-й группы (тяжелые аналоги карбенов), в отличие от четырехвалентных, имеют вакантную *np*-орбиталь центрального атома, что предполагает проявление их молекулами акцепторных свойств в большей степени по сравнению с четырехвалентными. Как правило, эти соединения подвержены олигомеризации и полимеризации, поэтому стабилизация мономерной формы может быть достигнута кинетически с помощью стерически нагруженных заместителей или термодинамически благодаря внутримолекулярным координационным взаимодействиям. Многие соединения двухвалентных элементов 14-й группы оказались устойчивыми вследствие стабилизирующего эффекта объемных хелатных лигандов, содержащих донорные атомы (N, O, P и S).³²

Стереохимическая нежесткость, обусловленная относительной легкостью внутри- (пермутационная изомеризация) и/или межмолекулярной реорганизации координационного

В.В.Негребецкий. Доктор химических наук, профессор кафедры общей и биоорганической химии РГМУ. Телефон: (495) 434–0465, e-mail: negrebetsky1@rsmu.ru

Область научных интересов: стереохимическая нежесткость органических производных гиперкоординированных элементов 14-й группы.

С.Н.Тандура. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ИОХ РАН. Телефон: (499) 135–8774, e-mail: tandura@ioc.ac.ru

Область научных интересов: молекулярное и электронное строение гипервалентных соединений элементов 14-й группы.

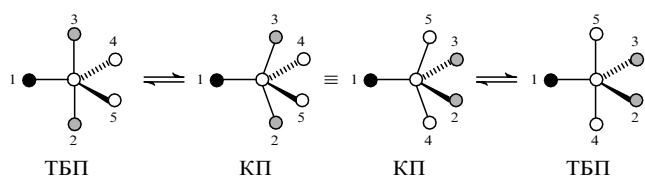
Ю.И.Бауков. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и биоорганической химии РГМУ.

Телефон: (495) 434–1100, e-mail: baukov@rsmu.ru
Область научных интересов: органическая и элементоорганическая химия, химия природных и физиологически активных веществ.

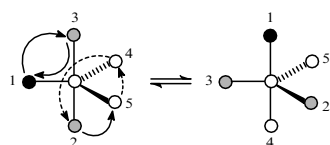
Дата поступления 1 июля 2008 г.

полиэдра, — это одно из наиболее примечательных и, пожалуй, наименее изученных свойств хелатных комплексов двух- и четырехвалентных элементов 14-й группы. Механизмы стереодинамических процессов в координационном узле таких комплексов можно условно разделить на недиссоциативные и диссоциативные.

Для пентакоординационных комплексов недиссоциативные (регулярные) механизмы включают обратимый переход между тригонально-бипирамидальными (ТБП) конфигурациями через квадратную пирамиду (КП) (псевдовращение Берри).^{33–35} По завершении цикла молекула с пятью одинаковыми лигандами принимает форму, тождественную исходной. Относительная легкость перехода между различными формами обусловлена близостью энергий ТБП и КП.



Альтернативой такому переходу служит «турникетное» (turnstile) вращение,^{36,37} для него характерны более высокие величины энергии активации ($\Delta G^\ddagger > 12$ ккал·моль⁻¹) по сравнению с псевдовращением Берри (2–8 ккал·моль⁻¹).^{33–35}



Пермутационные процессы в гексакоординационных комплексах в соответствии с недиссоциативными механизмами описываются как тригональный³⁸ и дигональный^{39,40} твисты (твисты Бейлара (Bailar twist) и Рея–Датта (Rey–Dutt twist) соответственно). Их топология детально обсуждается в работе⁴¹.

Диссоциативные (нерегулярные) механизмы в комплексах гиперкоординированных элементов осуществляются через разрыв и последующее восстановление связей.^{42,43}

Преимущественный механизм пермутационной изомеризации в координационном узле комплексов элементов 14-й группы во многом определяется природой связей центрального атома, которая может быть исследована методами квантовой химии. К настоящему времени опубликовано большое число работ в этой области.^{44–54} К сожалению, в силу ряда ограничений подробное обсуждение этого материала не могло быть включено в настоящий обзор.

Как правило, скорость стереодинамических процессов в молекулах изменяется в интервале от 10⁻¹ до 10⁻⁵ с, и единственным методом их изучения является спектроскопия ЯМР. Это обстоятельство ускорило развитие теории динамического ЯМР (ДЯМР) и способствовало его практическому применению, в том числе и в элементоорганической химии. С момента выхода первых основополагающих работ в этой области^{55,56} опубликован ряд монографий и обстоятельных обзоров, посвященных теоретическим и прикладным аспектам метода ДЯМР.^{57–68}

Известны два методологических подхода к определению активационных параметров стереодинамических процессов. Первый включает расчет свободной энергии активации

обмена ($\Delta G^\ddagger$) при температуре коалесценции сигналов (T_c) с использованием модифицированного уравнения Эйринга:⁶⁰

$$\Delta G^\ddagger = (4.57 \cdot 10^{-3}) T_c \left[10.32 + \lg \left(\frac{T_c \sqrt{2}}{\pi \Delta \nu} \right) \right], \quad (1)$$

где T_c — температура коалесценции (в кельвинах), $\Delta \nu$ — разность резонансных частот обменивающихся ядер (в герцах).

Расчет свободной энергии активации обмена в точке коалесценции для серии сходных по строению соединений позволяет пренебречь влиянием систематических ошибок и определять значение $\Delta G^\ddagger$ с высокой точностью. Действительно, в прецизионных экспериментах при точности определения температуры ± 0.5 град ошибка в оценке $\Delta G^\ddagger$ может не превышать ± 1 ккал·моль⁻¹. Существенным ограничением такого подхода являются невозможность получения количественных данных о величинах энтальпии и энтропии активации, а также известные сложности при сопоставлении рассчитанных при различных температурах коалесценции величин $\Delta G^\ddagger$.

Другой подход, лишенный этого недостатка, основан на анализе полной формы линии (АПФЛ) сигналов обменивающихся ядер в спектрах ЯМР. При достаточном числе экспериментальных точек метод наименьших квадратов (МНК), несмотря на известные ограничения,⁶⁵ дает величину случайной ошибки при оценке $\Delta H^\ddagger$ и $\Delta S^\ddagger$, сопоставимую с пределом точности в условиях прецизионного эксперимента. В то же время МНК не учитывает погрешностей в измерении температуры и, что более важно, констант скорости, которые значительно увеличиваются для статистически значимых температур вдали от точки коалесценции.⁵⁸

II. Нейтральные пентакоординационные комплексы четырехвалентных элементов

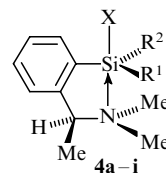
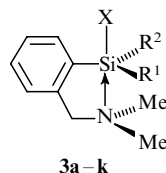
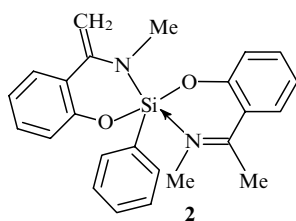
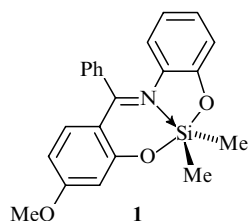
Обмен лигандов во внутримолекулярных пентакоординационных комплексах элементов 14-й группы замедлен из-за хелатного эффекта. Это обстоятельство позволяет использовать для изучения стереодинамических процессов метод мультядерного ДЯМР.

1. Комплексы с координационной связью N → Si

Большинство внутримолекулярных комплексов пентакоординированного кремния содержат пятичленный хелатный цикл. Длина внутримолекулярной координационной связи (ВКС) N → Si в зависимости от структуры, типа и числа электроотрицательных лигандов изменяется в диапазоне от 1.8 до 2.6 Å.⁹ Термодинамические параметры диссоциации ВКС N → Si для соединений **1**, **2** таковы:

Комплекс	ΔH_d , ккал·моль ⁻¹	ΔS_d , кал·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Ссылки
1	1.52	5.12	69
2	7.53	-27.91	70

Согласно квантово-химическим расчетам (MP2/6-311 + G(2d,p)), образование ТБП-структуры для комплекса **2** является экзотермическим процессом ($\Delta H = -6$ ккал·моль⁻¹).⁷⁰ Низкие величины энергии диссоциации ВКС N → Si (< 9 ккал·моль⁻¹) рассчитаны (DFT, M2P/6-31G(d)) также для серии комплексов H₃N → Si(OH)_nMe_{4-n} ($n = 1-3$).⁷¹



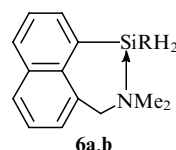
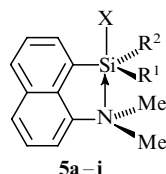
Стабилизации ВКС способствует наличие в молекуле электроотрицательного лиганда. В комплексах $Z \rightarrow \text{SiXR}_3$ ($Z = \text{N}, \text{O}$; X — электроотрицательный лиганд) Z и X занимают аксиальные положения, образуя линейный фрагмент $Z \rightarrow \text{Si} - X$. С ростом числа электроотрицательных лигандов вероятность отщепления аксиального заместителя X уменьшается в ряду $\text{Cl}, \text{OC}(\text{O})\text{R} > \text{F} \approx \text{SR} > \text{OR}, \text{NR}_2 > \text{Ar} > \text{Alk} > \text{H}$.⁷²

а. Комплексы с одним монодентатным электроотрицательным заместителем

В комплексах **3** и **4** при увеличении нуклеофугности монодентатного электроотрицательного лиганда X в ряду $\text{SEt} < \text{F} < \text{OAc} < \text{Cl} < \text{Br}$ наблюдается симбатное изменение величины $\Delta G^\ddagger$ (табл. 1).^{73–76} Это указывает, по мнению авторов, на нерегулярный (диссоциация монодентатного лиганда) механизм пермутационной изомеризации, приводящей к обмену положениями монодентатных экваториальных лигандов.^{73–76}

$\text{R}^2 = \text{Me}, \text{R}^1 = \text{H}$: $X = \text{SEt}$ (а),
 F (b), OAc (c), Cl (d), Br (e);
 $\text{R}^1 = 1\text{-Naph}$: $X = \text{F}$ (f),
 OAc (g), Cl (h);
 $\text{R}^1 = 1\text{-Naph}, \text{R}^2 = \text{H}$:
 $X = \text{Cl}$ (i), OAc (j), Br (k);
 1-Naph — 1-нафтил.

$X = \text{F}, \text{R}^1 = \text{Me}; \text{R}^2 = \text{Me}$ (а),
 Ph (b); $X = \text{Cl}, \text{R}^2 = \text{H}$:
 $\text{R}^1 = \text{Ph}$ (c), 1-Naph (d);
 $X = \text{R}^2 = \text{H}; \text{R}^1 = \text{H}$ (e), Me (f),
 1-Naph (g), Ph (h); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$,
 $X = \text{Cl}$ (i).



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = X = \text{H}$ (а),
 $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{Me}; X = \text{H}$ (b),
 F (c), Cl (d), Br (e), OMe (f);
 $\text{R}^1 = \text{H}, X = \text{Cl}; \text{R}^2 = \text{Ph}$ (g),
 Me (h); $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Ph}$,
 $X = \text{Br}$ (i).

$\text{R} = \text{H}$ (а), Ph (b).

Увеличение значения $\Delta G^\ddagger$ более чем на 10 ккал·моль^{–1} с увеличением размера бидентатного лиганда при переходе от *орто*-замещенных производных бензола (комплексы **3** и **4**) к 1,8-замещенным производным нафталина (соединения **5b–i**)

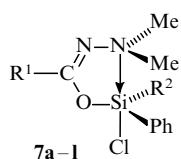
Таблица 1. Барьеры активации пермутации и температуры коалесценции сигналов ЯМР для комплексов **3–7**.^{73–83}

Комп-лекс	Растворитель	$\Delta G^\ddagger$, ккал·моль ^{–1}	T_c , °C	Комп-лекс	Растворитель	$\Delta G^\ddagger$, ккал·моль ^{–1}	T_c , °C
3a	CD_2Cl_2	10.8	–65	4i	CD_2Cl_2	16.7	60
3b	CD_2Cl_2	11.5	–52	5a	CD_2Cl_2	< 7.0	< –100
3c	CD_2Cl_2	11.7	–46	5b	<i>o</i> - $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$	22.0	160
3d	CD_2Cl_2	12.3	–40	5c	<i>o</i> - $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$	20.0	130
3e	CD_2Cl_2	13.8	–10	5d	<i>o</i> - $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$	> 19.0	> 110
3f	CD_2Cl_2	10.3	–65	5e	<i>o</i> - $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$	22.0	175
3g	CD_2Cl_2	12.0	–35	5f	<i>o</i> - $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$	23.0	200
	CCl_4	13.0	1	5g	<i>o</i> - $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$	> 22.0	> 160
3h	CD_2Cl_2	12.3	–35	5h	<i>o</i> - $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$	22.0	160
	CDCl_3	13.0	16	5i	<i>o</i> - $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$	21.0	200
	$\text{CCl}_4 + \text{CD}_2\text{Cl}_2$	11.8	–40	6a	CD_2Cl_2	10.2 ^b	—
3i	$\text{CCl}_4 + \text{CDCl}_3$	13.0	1	6b	CD_2Cl_2	10.5 ^c	—
3j	$\text{CCl}_4 + \text{CD}_2\text{Cl}_2$	13.0	16	7a	CDCl_3	14.6	—
3k	$\text{CCl}_4 + \text{CD}_2\text{Cl}_2$	13.8	–10	7c	CD_2Cl_2	10.9	—
4a	$\text{CCl}_4 + \text{CDCl}_3$	9.7	–70	7d	CD_2Cl_2	11.0	—
4b	$\text{CCl}_4 + \text{CD}_2\text{Cl}_2$	10.0	–73	7e	CD_2Cl_2	11.4	—
4c	$\text{CCl}_4 + \text{CDCl}_3$	13.4, 14.3 ^a	10	7f	CD_2Cl_2	10.6	—
4d	$\text{CCl}_4 + \text{CD}_2\text{Cl}_2$	13.6, 14.1 ^a	12	7g	CD_2Cl_2	10.7	—
4e	CD_2Cl_2	10.0	–66	7h	CD_2Cl_2	9.4	—
4f	CD_2Cl_2	9.0	–86	7i	CD_2Cl_2	8.9	—
4g	CD_2Cl_2	9.7	–72	7j	CD_2Cl_2	< 7.0	—
4h	CD_2Cl_2	10.0	–65				

^a В спектре наблюдаются сигналы двух диастереомеров. ^b Значения $\Delta G^\ddagger$, рассчитанные при температуре коалесценции протонов групп SiH_2 , NMe_2 , NCH_2 , одинаковы. ^c Значения $\Delta G^\ddagger$, рассчитанные при температуре коалесценции протонов групп NMe_2 и NCH_2 , равны 10.8 и 10.5 ккал·моль^{–1} соответственно.

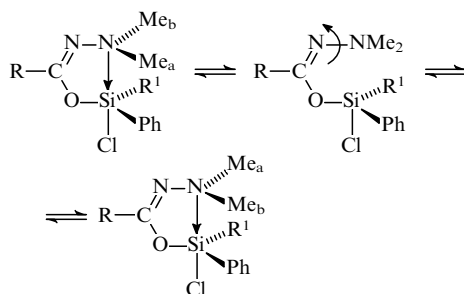
может быть обусловлено большим стерическим эффектом двух конденсированных бензольных колец для переходного состояния. В этом случае варьирование нуклеофугности монодентатного лиганда X (F, Cl, Br, OMe, Ph) в отличие от комплексов **3** и **4** не оказывает заметного влияния на величину $\Delta G^\ddagger$ (~ 20 – 22 ккал·моль $^{-1}$). Однако в случае шестичленного хелатного цикла (комплекс **6b**) барьер пермутационной изомеризации (10.5 ккал·моль $^{-1}$) существенно ниже по сравнению с барьером для аналогичного комплекса **5b** с более устойчивым пятичленным хелатным циклом (22 ккал·моль $^{-1}$, см. табл. 1). Исключением является комплекс **5a** с координационным узлом SiH $_3$, в котором стерические препятствия незначительны ($\Delta G^\ddagger < 7$ ккал·моль $^{-1}$).

Рост нуклеофугности заместителя R 1 в хелатном лиганде комплексов **7a–l**, приводящий к уменьшению длины ВКС, сопровождается понижением барьера пермутационной изомеризации (см. табл. 1).^{77–83}



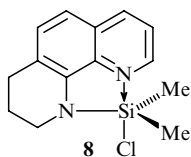
R 2 = H; R 1 = Ph (**a**), CH(Me)Ph (**b**);
R 2 = Me; R 1 = Me (**c**), CH $_2$ Ph (**d**),
CH(Me)Ph (**e**), Ph (**f**), 4-MeC $_6$ H $_4$ (**g**),
4-NO $_2$ C $_6$ H $_4$ (**h**), 3,5-(NO $_2$) $_2$ C $_6$ H $_3$ (**i**),
CF $_3$ (**j**); R 1 = CH(Me)Ph; R 2 = H (**k**),
Me (**l**).

Это позволило предложить внутримолекулярный механизм пермутации через обратимую диссоциацию ВКС N $\rightarrow$ Si с последующей инверсией атома азота.



В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C комплексов **7b,e** с двумя хиральными центрами (атомы кремния и углерода) в условиях медленного обмена (-50°C , в CDCl $_3$) регистрируются сигналы двух диастереомеров.^{77,82} Барьер превращения диастереомеров комплекса **7e** значительно выше (> 18.7 ккал·моль $^{-1}$) по сравнению с величиной ~ 11.4 ккал·моль $^{-1}$, рассчитанной для обмена групп NMe $_2$ (см. табл. 1).

Величина барьера пермутации для комплекса **8** (~ 18 ккал·моль $^{-1}$ в CD $_2$ Cl $_2$), по мнению авторов исследований^{84,85}, соответствует диссоциативному механизму с разрывом ВКС N $\rightarrow$ Si.



Заметим, однако, что столь высокое значение $\Delta G^\ddagger$ в достаточно полярном растворителе делает данный вывод небесспорным. В качестве альтернативы может рассматриваться отщепление Cl $^-$ в полярных растворителях с образованием тетракоординационного ионного интермедиата или переход-

Таблица 2. Барьеры активации пермутации и температуры коалесценции сигналов ЯМР для комплексов **9–11**.^{86–89}

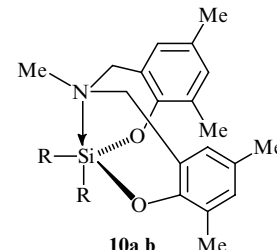
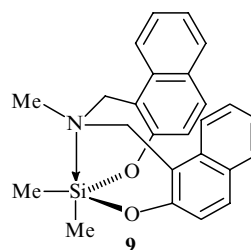
Комп- лекс	Раствори- тель	Группа	$\Delta\nu$, Гц	T_c , $^\circ\text{C}$	$\Delta G^\ddagger$ (см. ^a)	$\Delta G^\ddagger_{av}$ (см. ^b)
9	CD $_2$ Cl $_2$	NCH $_2$	36.0	–83	9.3	9.2
		SiMe	194.54	–73	9.1	
10a	CDCl $_3$	NCH $_2$	200.68	–50	10.2	10.2
		SiMe	156.28	–53	10.2	
	C $_6$ D $_5$ CD $_3$	NCH $_2$	296.32	–48	10.2	10.2
		SiMe	212.94	–51	10.2	
10b	C $_6$ D $_5$ CD $_3$	NCH $_2$	68.94	–55	10.5	10.4
		SiPh c	63.88	–57	10.4	
11a	C $_6$ D $_5$ CD $_3$	–	–	–	–	10.7
11b	C $_6$ D $_5$ CD $_3$	–	–	–	–	13.0
11c	C $_6$ D $_5$ CD $_3$	–	–	–	–	13.2
11d	C $_6$ D $_5$ CD $_3$	–	–	–	–	13.5

^a В ккал·моль $^{-1}$. ^b Усредненный параметр, в ккал·моль $^{-1}$.

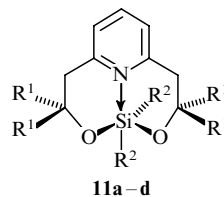
^c Рассчитано по сигналу протона в *ortho*-положении.

ного состояния с последующим обращением конфигурации атома Si в результате фронтальной атаки Cl $^-$ или образование в ходе псевдотворения Берри топомеров с диэкваториальным расположением бидентатного лиганда. Заметим, что высокие значения $\Delta G^\ddagger$ могут быть вызваны также стерическими препятствиями «турникетному» вращению.

Рассчитанные методом ДЯМР с использованием уравнения (1) величины $\Delta G^\ddagger$ пермутационной изомеризации в комплексах **9–11**, приводящей к усреднению сигналов групп Me и *ortho*-протонов бензольного кольца, приведены в табл. 2.^{86–89}



R = Me (**a**), Ph (**b**).



R 1 = 4-FC $_6$ H $_4$; R 2 = Me (**a**), Ph (**b**);
R 1 = R 2 = Ph (**c**);
R 1 –R 1 = адамантилен,
R 2 = Ph (**d**).

Как видно из представленных данных, замена группы Me на Ph и изменение полярности растворителя не влияют на барьер активации пермутации в комплексах **9–11**. Вместе с тем увеличение размера заместителей R 1 и R 2 при переходе к комплексам **11** сопровождается значительным увеличением $\Delta G^\ddagger$ (см. табл. 2).

б. Комплексы с несколькими монодентатными электроотрицательными заместителями

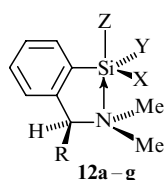
Значительно более низкая величина барьера пермутации для хелатных комплексов кремния **12** и **13** с двумя или тремя электроотрицательными лигандами (7 – 9 ккал·моль $^{-1}$)^{85,89} по сравнению с комплексами с одним лигандом

Таблица 3. Барьеры активации пермутации и температуры коалесценции сигналов ЯМР для комплексов **12** и **13** в CD_2Cl_2 .^{85, 89}

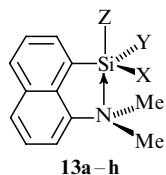
Комп- лекс	$\Delta G^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹	T_c , °C	Комп- лекс	$\Delta G^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹	T_c , °C
12a	9.0	–90	12h	7.6	–110
12b (см. ^a)	10.6	–50	13a	11.0	–43
12c (см. ^a)	11.8	–40	13b	12.0	–26
12d	11.7	0	13c	9.0	–84
12e	< 8.0	< –110	13d	9.0	–75
12f	9.4, ^b 11.8 ^c	–75, ^b –25 ^c	13e	10.2	–62
12g	11.1, ^b 12.2 ^c	–45, ^b –17 ^c	13f	12.0	20
			13g	< 7.0	< –100
			13h	< 7.0	–

^a В случае комплексов **12b** и **12c** растворителем служили смеси $\text{CCl}_4 + \text{CDCl}_3$ и $\text{CCl}_4 + \text{CD}_2\text{Cl}_2$ соответственно. ^b Определено по отношению к хиральному атому кремния. ^c Определено по отношению к хиральному атому углерода.

(> 14 ккал·моль⁻¹) (табл. 1, 3) указывает на различные механизмы стереодинамических процессов в обоих случаях.



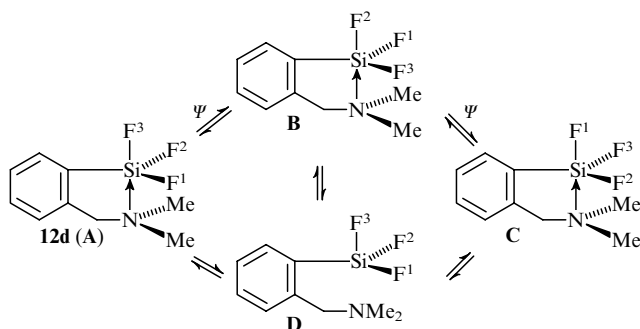
R = H: X = Me, Y = OMe, Z = F (**a**);
X = 1-Naph, Y = Z = Cl (**b**);
X = Me, Y = F, Z = Cl (**c**);
X = Y = Z = F (**d**); R = Me: X = Ph,
Y = Z = OMe (**e**); X = Me, Y = Z = F (**f**);
X = Ph, Y = Z = Cl (**g**).



X = Ph: Y = Z = Cl (**a**), F (**b**), OMe (**c**);
Y = Z = Cl: X = Me (**d**), H (**e**);
X = Y = Z = F (**f**), OMe (**g**), OEt (**h**).

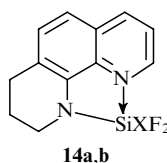
В комплексах **12d,f,g** обнаружены два стереодинамических процесса: низкотемпературный, отвечающий псевдотворжению, и высокотемпературный, отнесенный к диссоциации ВКС $\text{N} \rightarrow \text{Si}$.⁷² Сохранение КССВ $^1J_{\text{Si-F}}$ в широком температурном диапазоне (от –100 до +60°C) свидетельствует, по мнению авторов исследования, об отсутствии межмолекулярного обмена с участием атомов фтора.

В качестве возможных механизмов пермутационной изомеризации в координационном узле трифторидов **12d** и **13f** рассматривались «турникетное» вращение ($\text{A} \rightleftharpoons \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$), равновесие с участием открытой и закрытых форм ($\text{A} \rightleftharpoons \text{D} \rightleftharpoons \text{C}$), а также комбинация указанных процессов.⁷²

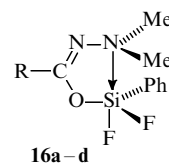
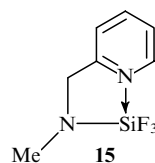


Уменьшение длины ВКС $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ при переходе от моно- к ди- и далее к трифторидам в случае реализации пермутации по маршруту $\text{A} \rightleftharpoons \text{D} \rightleftharpoons \text{C}$ должно было бы привести к увеличению барьера процесса, что противоречит литературным данным.^{72, 73} Поэтому, по нашему мнению, предпочтительнее осуществление пермутации по регулярному механизму $\text{A} \rightleftharpoons \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$.

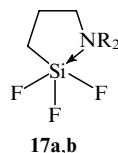
Авторами работ^{84, 85} высказано предположение, что пермутация лигандов в комплексах **14a,b** протекает по внутримолекулярному нерегулярному механизму с разрывом ВКС $\text{N} \rightarrow \text{Si}$. Определенные методом ДЯМР (в CD_2Cl_2) барьеры пермутации составили 10.1 и 9.9 ккал·моль⁻¹ соответственно. Найденные величины незначительно превышают рассчитанные методом MNDO для комплексов **14a** и **15** ($\Delta G^\ddagger = 7.5$ и 7.7 ккал·моль⁻¹ соответственно).^{84, 85}



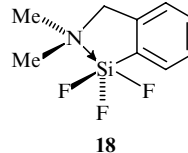
X = F (**a**), Cl (**b**).



R = Me (**a**), Ph (**b**),
 CH_2Ph (**c**),
 $\text{CH}(\text{Me})\text{Ph}$ (**d**).



R = H (**a**), Me (**b**).

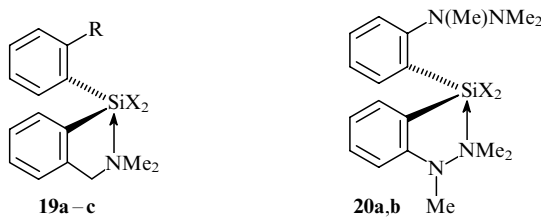


В дифторидах **16** пермутация протекает быстро в шкале времени ЯМР: даже при температурах ниже –90°C сигналы атомов фтора в спектрах ЯМР ^{19}F остаются эквивалентными. Это не позволяет рассчитать активационные параметры процесса.⁸³

Определенные методом ДЯМР ^{19}F барьеры активации пермутации в трифторидах **17a,b** составили 9.2 и 8.8 ккал·моль⁻¹ соответственно.⁹⁰ На основании сравнения спектральных параметров ЯМР ^{29}Si , а также величин $\Delta G^\ddagger$ для комплексов **17a,b** и **18** (9.9 ккал·моль⁻¹) (см.⁹¹) сделан вывод об образовании более прочной ВКС в последнем случае.

В спектре ЯМР ^1H комплексов **19** и **20** сигналы неэквивалентных протонов групп CH_2 и NMe регистрируются в виде синглетов, что указывает на пентакоординированное состояние атома кремния.^{92, 93} При понижении температуры в эквимолярной смеси CDCl_3 и CD_2Cl_2 происходит уширение сигналов, в итоге приводящее при –90°C к регистрации двух синглетов для каждой из индикаторных групп. Рассчитаны следующие величины барьера активации:

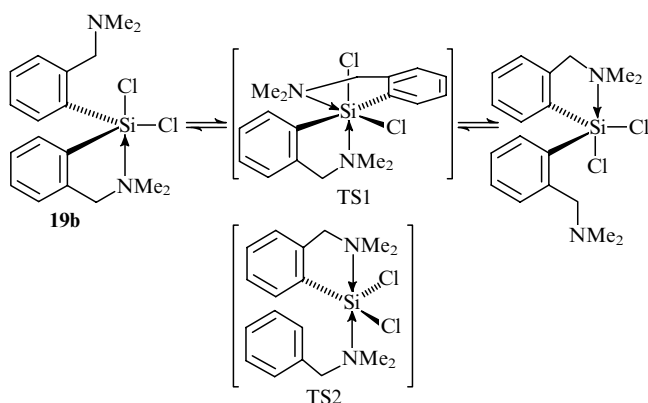
Комплекс	$\Delta G^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹	Ссылки
19a	9.7	92
19b	11.1	92
20a	9.8	93
20b	11.5	93



X = Cl: R = H (**a**), CH₂NMe₂ (**b**);
X = OEt, R = CH₂NMe₂ (**c**).

X = OEt (**a**), Cl (**b**).

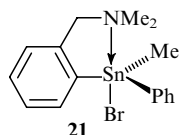
Для стереодинамических превращений в комплексах **19b**, **20a,b** с двумя электронодонорными центрами (атомы азота) предложен механизм, включающий образование промежуточного гексакоординационного переходного состояния.^{92, 93} По данным спектроскопии ЯМР ¹H, переходное состояние имеет симметрию C₂, причем с энергетической точки зрения более предпочтительно *транс*-расположение атомов N и Cl (т.е. TS1, а не TS2).



Спектр ЯМР ¹H комплекса **19c** при –93°C идентичен спектру при комнатной температуре, что указывает на протекание быстрого в шкале времени ЯМР обмена между двумя изомерами.⁹⁴ Аналогичный процесс обнаружен для ряда 2,4,6-трис(диметиламино)метилфеноксисиланов.⁹⁵

2. Комплексы с координационной связью N → Sn

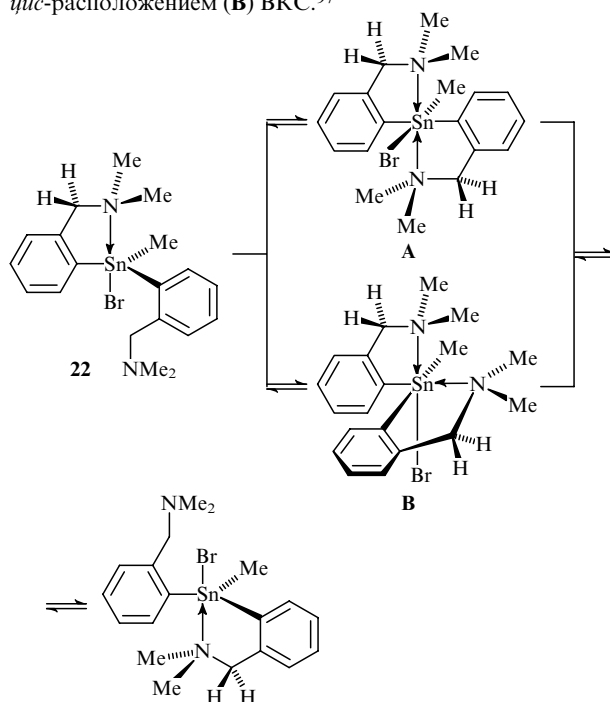
Наблюдавшаяся при комнатной температуре в спектрах ЯМР ¹H бромида **21** эквивалентность протонов группы NMe₂ может быть вызвана двумя процессами: 1) инверсией конфигурации атома олова в пентакоординационном конформере и 2) диссоциацией ВКС N → Sn с последующей инверсией атома азота, вращением на 180° вокруг связи CH₂–N и образованием новой ВКС N → Sn.⁹⁶



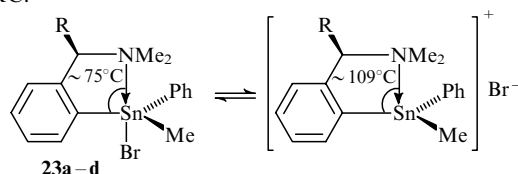
Величина ΔG[#] (> 20 ккал·моль^{–1}) значительно превышает энергию активации пирамидальной инверсии атома азота в *N,N*-диалкилбензиламинах (< 6 ккал·моль^{–1}).⁶¹ На этом основании предпочтение было отдано второму процессу.⁹⁶

В отличие от бромида **21** с одним электронодонорным атомом азота, механизм пермутации лигандов в бисхелатном комплексе **22** включает, по мнению авторов, образова-

ние гексакоординационных интермедиатов с *транс*- (**A**) или *цис*-расположением (**B**) ВКС.⁹⁷



Обмен положениями экваториальных лигандов Ph и Me в комплексах **23a–d** с двумя хиральными центрами (атомы углерода и олова) происходит, по-видимому, без разрыва ВКС.⁹⁸



R = Me (**a**), Et (**b**), Prⁱ (**c**), Bu^t (**d**).

Вероятность реализации диссоциативного механизма с отрывом аниона Br[–], требующего значительного изменения геометрии хелатного цикла, невысока по сравнению с ассоциативным механизмом с участием нуклеофила (Nu). В последнем случае стереоизомеризация протекает либо через гексакоординационный интермедиат **A**, либо через стерически более напряженный пентакоординационный катион **C**.⁹⁸

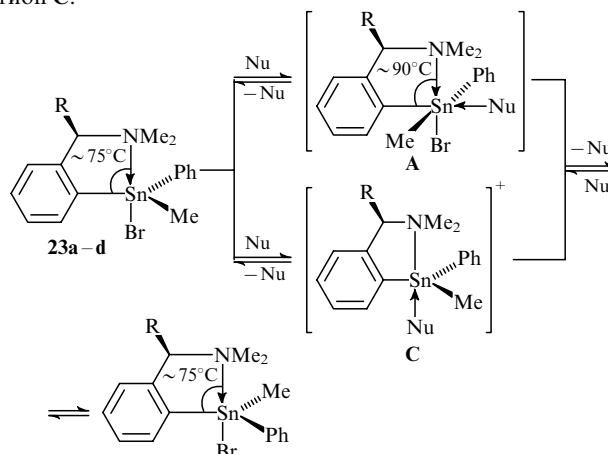


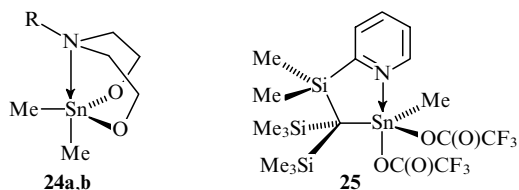
Таблица 4. Активационные параметры пермутационной изомеризации для комплексов **24**.¹⁰⁰

Комп- лекс	Раство- ритель	$\Delta G^\#$ (см. ^a)	$T_c, ^\circ\text{C}$	$\Delta H^\#$ (см. ^a)	E_a (см. ^a)
24a	CDCl_3	15 ± 1	11	12 ± 3	12 ± 3
	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	16 ± 1	24	23 ± 3	23 ± 3
24b	CDCl_3	15 ± 1	10	21 ± 3	21 ± 3
	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	15 ± 1	13	22 ± 3	22 ± 3

^a В ккал·моль⁻¹.

В спектре ЯМР ^1H комплекса $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{SnCl}_3$ в CDCl_3 даже при -60°C сигналы протонов групп CH_2 и NMe_2 проявляются в виде слегка уширенного синглета, что указывает на протекание в координационном узле быстрого в шкале времени ЯМР позиционного обмена с участием трех атомов хлора.⁹⁹ Аналогичные быстрые процессы характерны и для комплексов кремния с несколькими электроноакцепторными заместителями (раздел II.1.6).

Рассчитанные барьеры пермутации для комплексов **24a,b** имеют большую величину (табл. 4) по сравнению с таковыми для их кремниевых аналогов **10**, **11** (см. табл. 2).¹⁰⁰ Экспериментальные данные не противоречат диссоциативному механизму пермутации с разрывом ВКС $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ и последующей инверсией атома азота.¹⁰⁰



R = H (a), Me (b).

Для объяснения наблюдавшегося в спектрах ЯМР ^1H и ^{19}F (в ТГФ) комплекса **25** обмена групп $\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$ ($\Delta G^\# = 14.8$ ккал·моль⁻¹) предложен диссоциативный механизм (обратимый разрыв ВКС).¹⁰¹

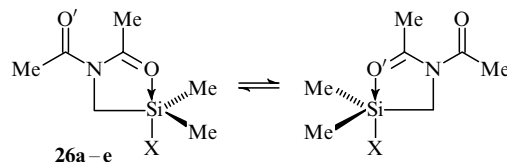
В спектре ЯМР ^{13}C комплекса $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Sn} \cdot \text{Fe}(\text{CO})_4$ при комнатной температуре наблюдается только один сигнал, соответствующий двум карбонильным атомам углерода.¹⁰² По мнению авторов, это указывает на протекание быстрого (в шкале времени ЯМР) стереодинамического процесса с участием бидентатных лигандов. На основании квантово-химических расчетов методом DFT величина барьера активации этого процесса оценена¹⁰² в 1.6 ккал·моль⁻¹.

3. Комплексы с координационной связью $\text{O} \rightarrow \text{Si}$

а. Комплексы с одним электроотрицательным заместителем

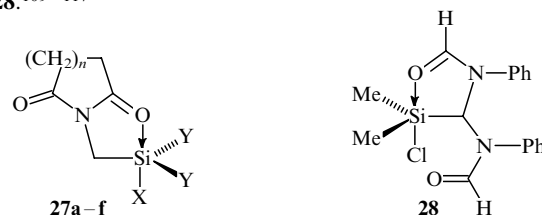
Большинство нейтральных монокхелатных комплексов с ВКС $\text{O} \rightarrow \text{Si}$ содержат пятичленный хелатный цикл и имеют близкую к ТБП геометрию.^{103, 104} Средняя длина ВКС $\text{O} \rightarrow \text{Si}$, найденная для 481 индивидуального соединения, составила 1.699 Å.¹⁰⁵

Возможность миграции ВКС $\text{O} \rightarrow \text{Si}$ между двумя донорными центрами впервые описана в работах^{81, 106, 107} на примере вырожденной изомеризации Si-замещенных ($\text{O}-\text{Si}$)-диметил(*N*-ацетилацетамидометил)силанов **26**.

X = Cl (a), Br (b), I (c), OAc (d), OC(O)CF₃ (e).

Миграция ВКС между атомами кислорода двух ацетильных групп происходит путем ее диссоциации, поворота вокруг связей $\text{C}-\text{N}$ и образования новой связи $\text{O} \rightarrow \text{Si}$ с участием атома кислорода другой ацетильной группы. Свободная энергия активации вырожденной изомеризации (7.7–10.5 ккал·моль⁻¹, табл. 5) близка к типичным значениям барьера заторможенного вращения вокруг амидной связи *N*-диацетильных производных алифатических аминов.¹⁰⁸ Значение $\Delta G^\#$ увеличивается при варьировании X в ряду $\text{OAc} \ll \text{Cl} < \text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$, $\text{Br} \ll \text{I}$, что соответствует усилению ВКС $\text{O} \rightarrow \text{Si}$ (уменьшению ее длины). На этом основании авторами работы¹⁰⁶ сделано предположение, что энергетические затраты на диссоциацию ВКС определяют термодинамику процесса, а также способность этой связи к миграции.

Конкурентное π, π -сопряжение неподеленной электронной пары (НЭП) атома азота с двумя карбонильными группами $\text{C}=\text{O}$ в пяти- (**27a,b**) и шестичленных (**27c,d**) имидах менее эффективно, чем в рассмотренных выше амидах с одной группой $\text{C}=\text{O}$. Это приводит к уменьшению донорной способности атомов кислорода и объясняет быструю в шкале времени ЯМР вырожденную изомеризацию в комплексах **27** и **28**.^{109–117}



$n = 1$, Y = Me: X = F (a), Cl (b);
 $n = 2$, Y = Me: X = F (c), Cl (d);
 X = Y = F: $n = 1$ (e), $n = 2$ (f).

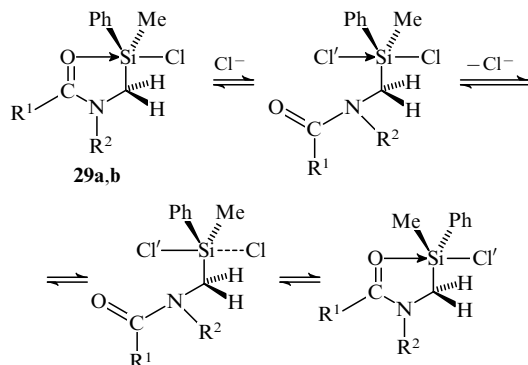
Для комплекса **27e** методом ДЯМР ^{19}F определена свободная энергия процесса «перекоординации» (8.5 ккал·моль⁻¹), которая с учетом ошибки измерения близка к значению 8.4 ккал·моль⁻¹, полученному методом ДЯМР ^{13}C .¹¹³

Динамический процесс, приводящий к усреднению сигналов протонов группы NCH_2 при повышенной температуре в

Таблица 5. Свободная энергия активации миграции ВКС $\text{O} \rightarrow \text{Si}$ и температура коалесценции индикаторных сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C соединений **26a–e**.¹⁰⁶

Соединение	$T_c, ^\circ\text{C}$		$\Delta G^\#, \text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	
	CH_3	$\text{C}=\text{O}$	CH_3	$\text{C}=\text{O}$
26a	–100	–88	8.3	8.5
26b	–82	–70	9.3	9.3
26c	–55	–45	10.6	10.4
26d	–108	–101	7.8	7.7
26e	–90	–70	9.2	9.5

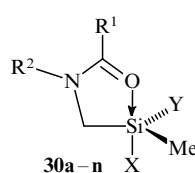
CDCl_3 , протекает и в комплексах **29** с различными монодентатными экваториальными лигандами.¹¹⁸ Предложенный для этого процесса диссоциативно-ассоциативный механизм включает разрыв связи $\text{Si}-\text{O}$, атаку анионом хлора атома кремния с инверсией конфигурации последнего и далее восстановление координации атомом кремния атома кислорода.



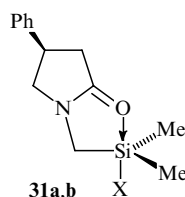
$\text{R}^1 = \text{NEt}_2$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$ (a); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ (b).

Зависимость активационных параметров пермутационной изомеризации в Si-замещенных *N*-(силлметил)амидах, лактамах и родственных соединениях (комплексы **30–33**) от типа монодентатных аксиального и экваториального лигандов, полярности растворителя, присутствия внешнего нуклеофила, а также строения бидентатного лиганда рассмотрена в работах^{117, 119–123}.

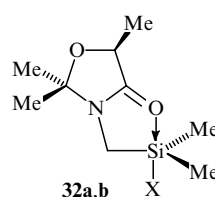
Установлено, что образование кислотных примесей в результате гидролиза галогенидов пентакоординированного кремния оказывает существенное влияние на величину барьера пермутации: в присутствии добавок 1,8-бис(диметиламино)нафталина («протонной губки») величины $\Delta G^\ddagger$ комплексов **30g–i** с хорошими уходящими группами (Br, I, OTf) повышаются на 0,5, ~1 и 1,5 ккал·моль⁻¹ соответственно.^{117, 121} Уменьшение значения $\Delta G^\ddagger$ в серии производ-



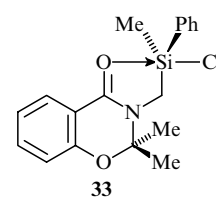
Соединение 30	R^1	R^2	X	Y
a	Me	CH ₂ CH ₂ OAc	Cl	Me
b	CHMeOAc	Me	Cl	Me
c	CHPhOAc	Me	Cl	Me
d	CHMeCl	Me	Cl	Me
e	Me	CHMePh	F	Me
f	Me	CHMePh	Cl	Me
g	Me	CHMePh	Br	Me
h	Me	CHMePh	I	Me
i	Me	CHMePh	OTf	Me
j	Me	Me	F	Ph
k	Me	Me	Cl	Ph
l	Me	Me	Br	Ph
m	Me	CHMePh	F	Ph
n	Me	CHMePh	Cl	Ph



X = Cl (a),
OC(O)CF₃ (b).



X = F (a), Cl (b).



ных **30e–h** происходит монотонно с увеличением нуклеофугности лиганда X в ряду $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I} < \text{OTf}$ (табл. 6).

Замена лиганда Me в экваториальном положении ТБП на группу Ph (комплексы **30j–n**, **33**) сопровождается увеличением $\Delta G^\ddagger$ на 3–4 ккал·моль⁻¹ антибатно изменению длины связи $\text{O} \rightarrow \text{Si}$ от 2.215 Å (соединение **30f**) до 2.197 Å (соединение **30n**) (см. табл. 6).^{117, 121}

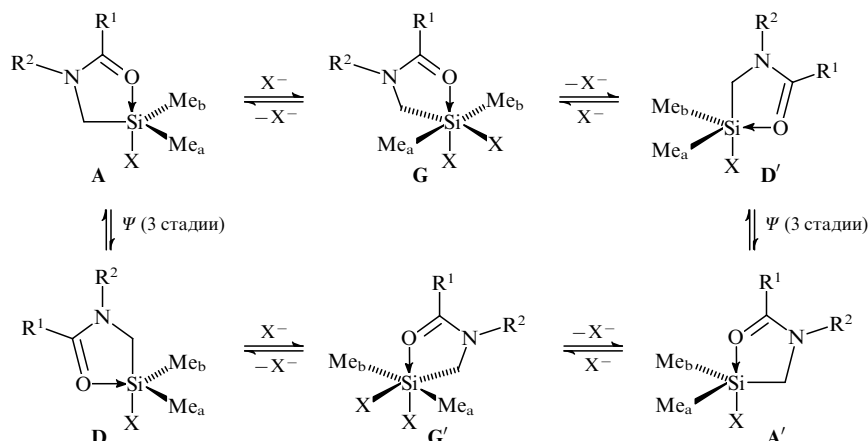
Низкие величины барьера пермутации для соединений **31a** и **32a** вызваны легкостью диссоциации относительно

Таблица 6. Активационные параметры для соединений **30–33** в различных растворителях.^{121, 123}

Комп-лекс	Растворитель	$\Delta G^\ddagger_{298}$, ккал·моль ⁻¹	$\Delta H^\ddagger_{298}$, ккал·моль ⁻¹	$\Delta S^\ddagger_{298}$ (см. ^a)	Комп-лекс	Растворитель	$\Delta G^\ddagger_{298}$, ккал·моль ⁻¹	$\Delta H^\ddagger_{298}$, ккал·моль ⁻¹	$\Delta S^\ddagger_{298}$ (см. ^a)
30a	CDCl_3	14.5	7.0	-25	30g	CD_3CN	14.1	5.9	-26
30b	CDCl_3	14.0	4.8	-31		$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	14.3	6.5	-26
30c	CDCl_3	14.3	8.0	-21	30h	CDCl_3	12.9	2.2	-31
30d	CDCl_3	13.0	5.4	-26		CDCl_3 (см. ^c)	13.5	4.4	-42
30e	CDCl_3	25.3	19.3	-20	30i	CDCl_3	12.1	3.5	-29
	CDCl_3 (см. ^b)	14.4	6.7	-26		CDCl_3 (см. ^c)	13.8	1.2	-36
30f	CDCl_3	14.5	6.2	-28	30j	CDCl_3	28.9	26.2	-9
	CDCl_3 (см. ^c)	14.6	5.0	-32	30k	CDCl_3	17.9	9.0	-30
	CD_2Cl_2	14.2	6.2	-27	30l	CDCl_3	15.2	3.0	-41
	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	15.5	8.5	-24	30m	CDCl_3	26.9	23.3	-12
	CD_3CN	14.1	6.4	-26	30n	CDCl_3	18.42	8.6	-33
	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	16.0	3.8	-29	31a	CDCl_3	10.6	13.6	10
30g	CDCl_3	13.7	6.2	-25	31b	CDCl_3	14.0	—	—
	CDCl_3 (см. ^c)	14.2	7.4	-23	32a	CDCl_3	9.6	13.1	12
	CD_2Cl_2	14.3	4.0	-35	32b	CDCl_3	29.4	25.8	-12
	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	14.0	5.3	-29	33	CDCl_3	17.8	9.5	-28

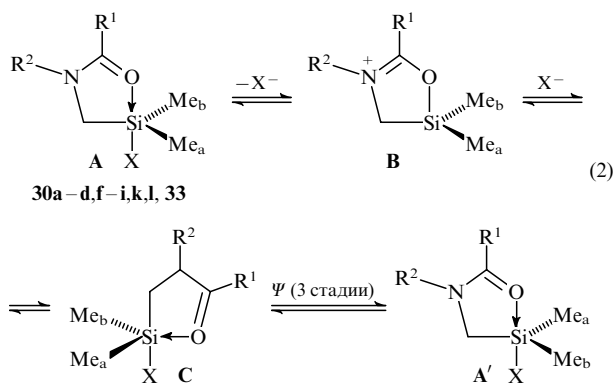
Примечание. Концентрация растворов ~0.1 моль·л⁻¹. ^a В кал·моль⁻¹·К⁻¹. ^b В присутствии $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{F} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (0.01 моль·л⁻¹). ^c В присутствии 1,8-бис(диметиламино)нафталина.

Схема 1



слабой ВКС $O \rightarrow Si$ (2.535 Å в соединении **31a**).^{117, 121} Положительные величины энтропии активации указывают на то, что скоростьопределяющая стадия процесса включает переходное состояние, которое по строению близко к тетракоординационному интермедиату, аналогичному интермедиату, показанному ранее для соединений **29**.

Для галогенсиланов **30g–i,l** с хорошими уходящими монодентатными лигандами, а также для хлорсиланов с относительно короткой ВКС $O \rightarrow Si$ и удлиненной связью $Si-Cl$ (комплексы **30a–d,f,k, 33**) наблюдается уменьшение барьера активации пермутации в полярных растворителях по сравнению с апротонным $C_6D_5CD_3$ (на 2–3 ккал·моль⁻¹, см. табл. 6). С учетом этого в работах^{117, 121} предложен механизм, включающий диссоциацию связи $Si-X$ с образованием ионного тетракоординационного интермедиата **B**.



Последующая нуклеофильная атака X^- протекает с тыла по отношению к связи $C-Si$ и приводит к пентакоординационному интермедиату **C**. Топомер **A'** образуется после псевдовращения в интермедиате **C**. Большая отрицательная величина энтропии активации (см. табл. 6) может свидетельствовать об эффективной сольватации интермедиата **B** молекулами растворителя.¹¹⁷

С учетом обнаруженной концентрационной зависимости в спектрах ЯМР ¹⁹F, а также отрицательных величин энтропии активации (от -10 до -20 ккал·моль⁻¹·K⁻¹) для монофторидов **30e,j,m** сделан вывод о том, что пермутация лигандов может протекать через образование межмолекулярных ассоциатов с мостиковыми атомами фтора.^{117, 121}

На примере комплекса **30e** — представителя фторсиланов, проявляющих в ряду галогенсиланов наименьшую склонность к гидролизу, — обнаружено, что добавка каталитических количеств CF_3CO_2H приводит к снижению барьера пермутационной изомеризации.¹²⁴ Методом мультядерного (¹H, ¹³C, ¹⁹F, ²⁹Si) ЯМР показано, что протонирование атома кислорода, приводящее к тетракоординационному интермедиату, может протекать с участием как молекул CF_3CO_2H , так и HF, образующихся в результате электрофильной атаки атома F.^{117, 124}

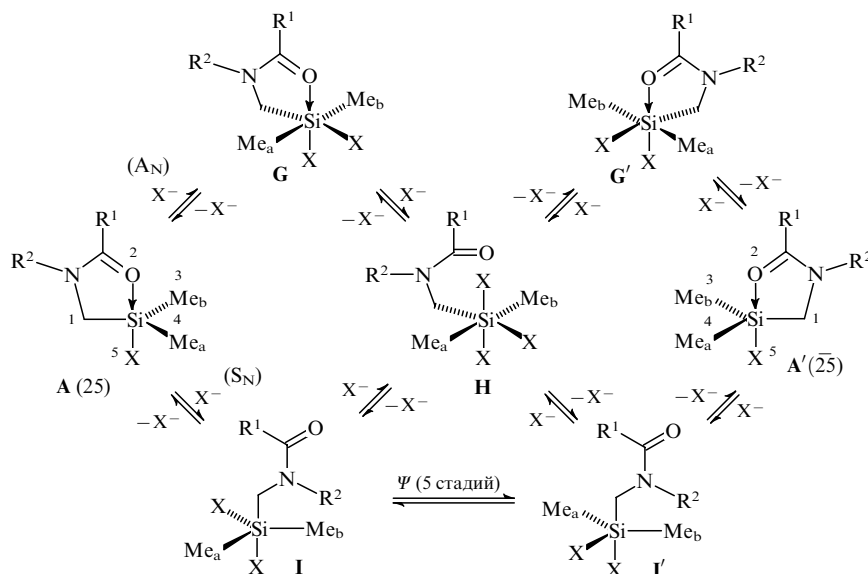
Барьер пермутационной изомеризации комплексов **30–33** в присутствии внешних нуклеофилов (KF , LiX ($X = Cl, Br$), $[Bu_4N]F \cdot 3 H_2O$, $[Et_3NCH_2Ph]X$ ($X = Cl, Br$)) уменьшается в среднем более чем на 10 ккал·моль⁻¹ (см.^{117, 119, 125}). Для объяснения столь сильных различий был предложен ассоциативный механизм, включающий образование гексакоординационных интермедиатов как без разрыва связи $O \rightarrow Si$ (схема 1), так и с ее разрывом (схема 2).[†]

В первом случае обмен диастереотопных метильных групп Me_a и Me_b может осуществляться через фронтальную по отношению к атому кислорода атаку атома Si нуклеофилом со стороны, противоположной группе CH_2 хелатного лиганда ($A \rightleftharpoons G$). Последующее отщепление галогенид-иона из аксиального положения в гексакоординационном интермедиате **G** и псевдовращение в пентакоординационном интермедиате **D'** на дальнейших стадиях приводят к топомеру **A'**.

Второй механизм (с разрывом связи $O \rightarrow Si$, см. схему 2) может осуществляться через промежуточные аддукты как с одной нуклеофильной частицей ($I: A \rightleftharpoons I \rightleftharpoons I'$), так и с двумя частицами ($H: A \rightleftharpoons G \rightleftharpoons H$ или $A \rightleftharpoons I \rightleftharpoons H$) и т.д. Вероятность псевдовращения по маршруту $I \rightleftharpoons I'$ высока, поскольку все лиганды в этом случае монодентатные.^{117, 119, 125}

[†] На схеме 2 и далее использован часто применяемый способ обозначения энантиомерных ТБП. Донорные атомы нумеруются произвольным образом, ТБП обозначается указанием аксиальных лигандов, например (25). При этом, если при взгляде со стороны аксиального лиганда с меньшим номером номера лигандов в экваториальной плоскости увеличиваются по часовой стрелке, присваивается символ без черты, т.е. (25), а если против часовой стрелки — с чертой, т.е. ($\bar{25}$).

Схема 2



A_N — нуклеофильное присоединение, S_N — нуклеофильное замещение.

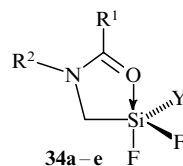
б. Комплексы с несколькими электроноакцепторными заместителями

Значительно более низкая величина барьера процесса, приводящего к обмену положениями атомов фтора в монохелатных пентакоординационных ди- и трифторсиланах **34–37** (9–11 ккал·моль⁻¹, табл. 7), по сравнению с величиной барьера обмена метильных групп в монофторсиланах (>20 ккал·моль⁻¹, см. табл. 6) указывает на различия в механизмах пермутации.^{117, 126–128} Низкая величина барьера активации характерна и для обмена лигандов в комплексе **38** (10.2 ккал·моль⁻¹, $T_c = -8^\circ\text{C}$).¹²⁹

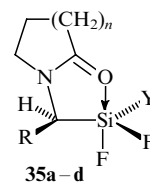
Таблица 7. Активационные параметры обмена лигандов в полифторидах **34–37** (в CDCl_3).^{117, 126–128}

Комп- лекс	$\Delta G_{298}^\#$ (см. ^a)	$\Delta H_{298}^\#$ (см. ^a)	$\Delta S_{298}^\#$ (см. ^b)	$\Delta G_c^\#$ (см. ^a)	$T_c, ^\circ\text{C}$
34a	9.6	11.3	-5	9.9	-76
34b	9.9	13.0	-10	10.2	-70
34c	9.7	12.1	-7	9.7	-78
34d	9.6	10.8	-2	9.8	-75
34e	9.3	11.1	-6	9.4	-76
35a	9.7	11.2	-4	9.6	-74
35b	9.8	10.2	-4	9.9	-75
35c	—	—	—	9.6	-73
35d	—	—	—	~9.5	—
36	9.9	13.3	-8	9.9	-72
37	9.7	10.9	-4	10.0	-71

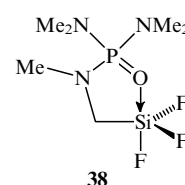
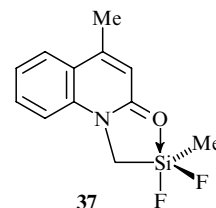
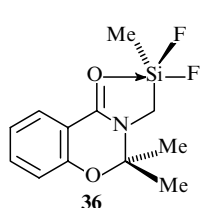
^a В ккал·моль⁻¹; ^b в кал·моль⁻¹·К⁻¹.



Y = Me: $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{H}$ (**a**),
 $R^1 = R^2 = \text{Me}$ (**b**);
 $R^1 = \text{Me}$: $R^2 = \text{Me}$, Y = F (**c**);
 $R^2 = \text{CHMePh}$, Y = Me (**d**);
 $R^2 = \text{CHMePh}$, Y = F (**e**).



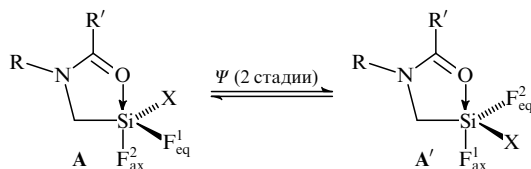
R = H, Y = Me, $n = 3$ (**a**);
R = H, Y = F: $n = 1$ (**b**), 2 (**c**);
R = Me, Y = F, $n = 1$ (**d**).



Энтропия пермутации в полифторидах **34–37** имеет меньшие по абсолютной величине значения по сравнению с аналогичными величинами для монофторидов (см. табл. 6). В исследованном интервале концентраций (0.02–0.3 моль·л⁻¹) активационные параметры для полифторидов в пределах точности измерения имеют близкие значения, не зависящие от их строения. Это свидетельствует о преимущественно внутримолекулярном характере процесса.^{117, 126–128}

По данным PCA, при переходе от монофторида **30e** к дифториду **34d** и далее к трифториду **34e** происходит уменьшение длины связи O → Si: 2.149, 2.016 и 1.898 Å соответ-

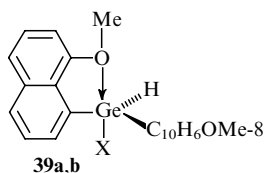
ственно.^{117, 130} В таком случае протекание процесса по диссоциативному механизму с участием «открытого» интермедиата, подобного интермедиату **D** для комплекса **12d**, должно было бы привести к увеличению значений $\Delta G^\ddagger$ в указанном ряду, что противоречит экспериментальным данным. Предпочтительным представляется механизм $A \rightleftharpoons A'$ без инверсии конфигурации атома кремния, включающий две стадии псевдообращения, которое по стереохимическому результату эквивалентно «турникетному» вращению.¹¹⁷



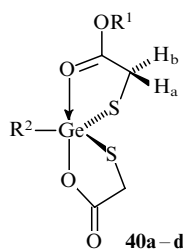
Этот вывод подтверждают данные РСА, свидетельствующие о близком геометрическом строении искаженной ТБП и переходного состояния при «турникетном» вращении (угол $F_{eq}^1 - Si - X$ 98–100°) в исследованных полифторидах.^{117, 130}

4. Комплексы с координационной связью $O \rightarrow M$ ($M = Ge, Sn$)

В отличие от внутрикомплексных соединений пентакоординированного кремния стереохимическая нежесткость аналогичных производных германия и олова с ВКС $O \rightarrow M$ ($M = Ge, Sn$) изучена значительно меньше. Известные к настоящему времени литературные данные о стереодинамических процессах в комплексах **39–42** суммированы в табл. 8.^{131–133}



$X = OTf$ (a), I (b).

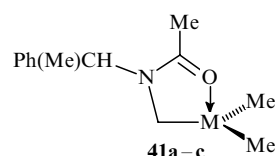


$R^1 = H$; $R^2 = Bu^t$ (a), Ph (b);
 $R^1 = NHC_6H_5$; $R^2 = Bu^t$ (c), Ph (d).

Таблица 8. Активационные параметры пермутации для комплексов **39–42**.^{117, 131–133}

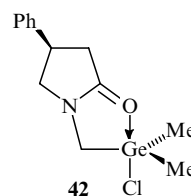
Комп-лекс	Растворитель	$\Delta G^\ddagger$ (см. ^a)	$\Delta H^\ddagger$ (см. ^a)	$\Delta S^\ddagger$ (см. ^b)	$T_c, ^\circ C$
39a	$CDCl_3$	10.5	—	—	–50
39b	$CDCl_3$	10.8	—	—	–41
40a	$(CD_3)_2CO$	12.2	—	—	–23
40b	$(CD_3)_2CO$	12.4	—	—	–25
40c	$CD_2Cl_2 + CS_2$ (2 : 1)	12.1	—	—	–34
40d	CD_2Cl_2	11.6	—	—	–39
41a	CD_3CN	22.0	4.6	–25	> 70
41b	CD_3CN	17.0	10.6	–22	67
41c	$CDCl_3$	25.1	17.3	–26	> 60
42	$CDCl_3$	17.6	12.6	–16	50

^a В ккал·моль^{–1}; ^b в кал·моль^{–1}·К^{–1}.



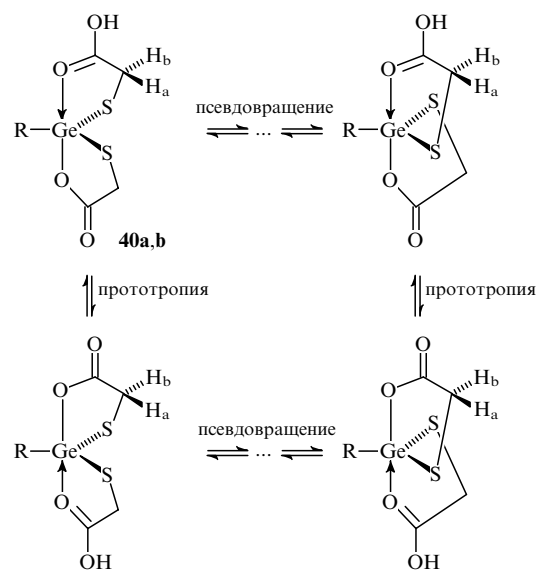
$M = Ge$; $X = Cl$ (a), Br (b);

$M = Sn$, $X = Cl$ (c).



Для процесса, приводящего к усреднению сигналов индикаторных групп в комплексах **40**, предложен механизм без разрыва координационной связи, включающий прототропный сдвиг и последующее псевдообращение у ТБП атома германия (схема 3).¹³²

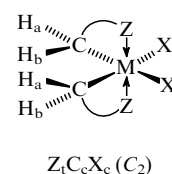
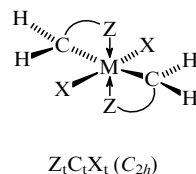
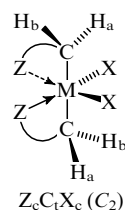
Схема 3

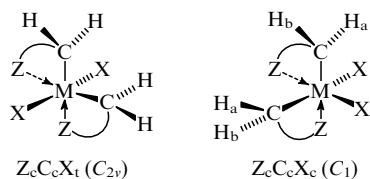


С учетом больших отрицательных величин энтропии активации пермутационной изомеризации (до –26 кал·моль^{–1}·К^{–1}) для комплексов **41** и **42** предложен механизм, включающий диссоциацию связи $M - Hal$ с последующей эффективной сольватацией частиц в переходном состоянии, аналогичный механизму (2).¹¹⁷

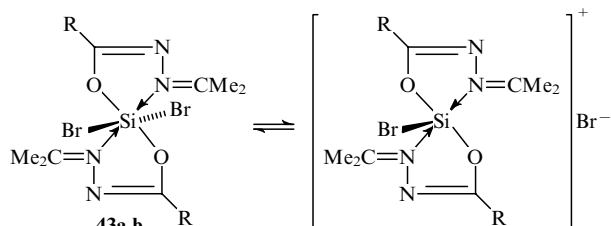
III. Нейтральные гексакоординационные комплексы четырехвалентных элементов

Октаэдрические бисхелатные комплексы с ВКС $Z \rightarrow M$ ($M = Si, Ge, Sn$; Z — донорный атом кислорода или азота в бидентатном C,Z-хелатирующем лиганде) *a priori* могут существовать в виде пяти диастереомеров (запись $Z_c C_c X_t$, например, означает, что пары атомов Z и C имеют *цис*-, а атомы X — *транс*-расположение) (Здесь и далее штриховые стрелки обозначают координационные связи, направленные за плоскость страницы.)

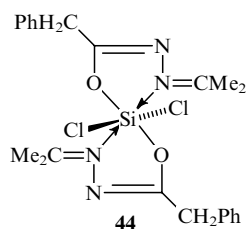




В соответствии с данными PCA, пара монодентатных лигандов в нейтральных бисхелатных комплексах гексакоординированных кремния,^{7, 38, 134–136} германия и олова^{11, 12, 137} занимает преимущественно *цис*-положение по отношению друг к другу. Вместе с тем имеется и ряд исключений: объемные монодентатные лиганды, например атомы Br и Cl в комплексах **43a,b**,¹³⁸ **44** (см.¹³⁹) и $[(AcN(Me)CH_2)_2SiCl]^+ Cl^-$ (см.¹⁴⁰), занимают стерически более выгодные *транс*-положения относительно друг друга.



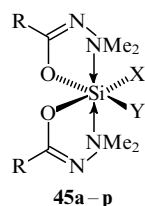
R = PhCH₂ (a), Ph (b).



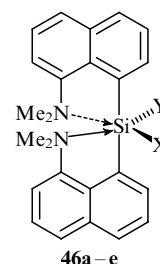
1. Комплексы с координационной связью N → M (M = Si, Ge)

В одной из первых работ, посвященных применению метода ЯМР для изучения строения нейтральных комплексов хирального гексакоординированного кремния, сообщалось о зависимости скорости пермутационных и/или межмолекулярных обменных процессов от строения би- и монодентат-

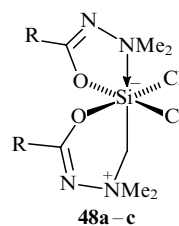
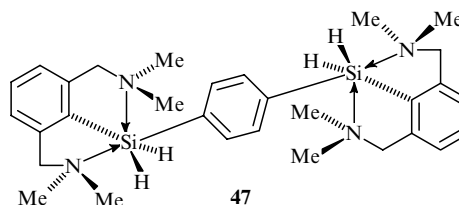
ных лигандов у центрального атома.¹⁴¹ В этой работе были исследованы соединения **45d,l**. Позднее стереодинамические процессы, протекающие в координационном узле подобных комплексов **46–48**, были изучены методом ДЯМР.^{142–156}



X = H, Y = Cl: R = Me (a), Ph (b), CF₃ (c); X = Me, Y = Cl: R = Me (d), Ph (e), CF₃ (f), Bu^t (g); X = Ph, Y = Cl: R = Me (h), Ph (i), CF₃ (j), CH₂Ph (k); X = Y = Cl: R = Me (l), Ph (m), CF₃ (n); X = R = Ph, Y = F (o); X = cyclo-C₆H₁₁, Y = Cl, R = CF₃ (p).



X – Y = 1,2-O₂C₆H₄ (a); X = H: Y = OMe (b), F (c), Me (d); X = Me, Y = Ph (e).

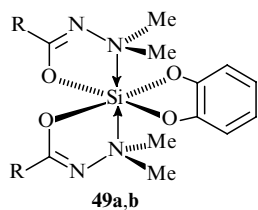


R = H (a), Ph (b), CF₃ (c).

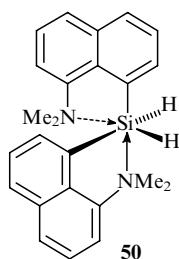
Определенные методом ДЯМР активационные барьеры стереодинамических процессов в координационных узлах комплексов **45**,^{39, 142–144} **46**, **47**,^{145–147} **48**, **49** (см.^{139, 148–155}) представлены в табл. 9.

Таблица 9. Свободная энергия активации обмена в комплексах **45–49**.^{139, 142, 143, 145–155}

Комп-лекс	Растворитель	$\Delta G_1^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹	$\Delta G_2^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹	Комп-лекс	Растворитель	$\Delta G_1^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹	$\Delta G_2^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹
45a	C ₆ D ₅ CD ₃	17.0	17.8	45o	CDCl ₃	15.8	15.9
45b	C ₆ D ₅ CD ₃	17.5	18.5	46a	CDCl ₃	20.5	—
45c	C ₆ D ₅ CD ₃	17.5	18.0	46b	CDCl ₃	15.2	—
45d	C ₆ D ₅ CD ₃	13.8	14.8	46c	CDCl ₃	14.7	—
45e	C ₆ D ₅ CD ₃	13.7	14.8	46d	CDCl ₃	9.3	—
45f	C ₆ D ₅ CD ₃	13.7	14.6	46e	CDCl ₃	12.7	—
45h	C ₆ D ₅ CD ₃	15.9	16.9	47	CDCl ₃	8.4	11.5
45i	C ₆ D ₅ CD ₃	15.8	16.4	48a	C ₆ D ₅ CD ₃	15.8	16.7
	CD ₃ NO ₂	10.6	16.0		CDCl ₃	13.6	15.0
45j	C ₆ D ₅ CD ₃	15.9	16.3	48b	C ₆ D ₅ CD ₃	17.4	18.8
45k	C ₆ D ₅ CD ₃	15.9	16.9	48c	C ₆ D ₅ CD ₃	16.6	21.2
45l	C ₆ D ₅ NO ₂	17.9	—		C ₆ D ₅ NO ₂	16.8	> 20.0
45m	C ₆ D ₅ NO ₂	19.5	—	49a	CDCl ₃	21.1	—
45n	C ₆ D ₅ NO ₂	20.5	—	49b	CDCl ₃	15.7	17.0

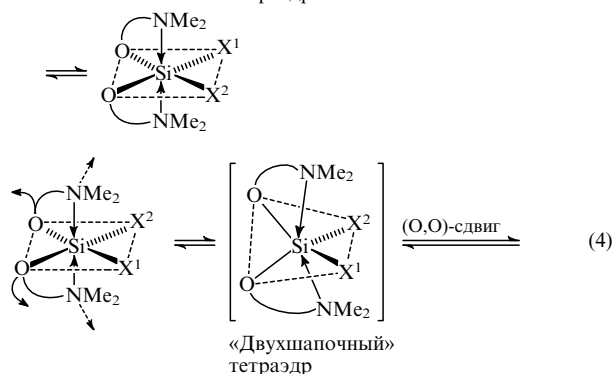
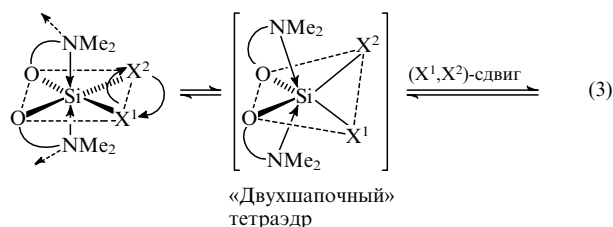


R = Ph (a), (RS)-CH(Me)Ph (b).



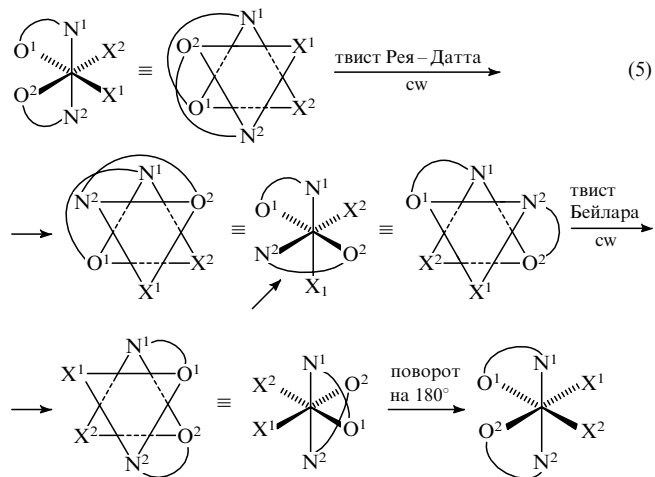
Характер изменения спектров ЯМР в зависимости от температуры наглядно демонстрировал, что в координационном узле ряда исследованных комплексов протекают два стереодинамических процесса (с барьерами активации $\Delta G_1^\ddagger$ и $\Delta G_2^\ddagger$ соответственно). (Для более симметричных комплексов, например **45l–n**, **49a**, наблюдался только один процесс.) На основании анализа спектральных параметров сделан вывод о том, что первый из двух процессов протекает посредством обратимой диссоциации ВКС N → Si без инверсии атома кремния.^{142, 143} Ослабление ВКС в результате дополнительной ассоциации атома Si с молекулой внешнего нуклеофила, например CD₃NO₂, сопровождается уменьшением первого активационного барьера более чем на 3–4 ккал·моль^{–1}, в то время как величина второго барьера практически не изменяется. По мнению авторов исследования, это служит подтверждением диссоциативного механизма.

Для второго процесса с более высокой энергией активации (15–20 ккал·моль^{–1}, см. табл. 9) предложен регулярный механизм 1,2-сдвига, протекающий через образование «двухшапочного» тетраэдрического переходного состояния или интермедиата с четырьмя ковалентными и двумя координационными связями N → Si с последующим обменом положениями либо монодентатных лигандов (X¹, X²-сдвиг), либо атомов кислорода хелатных циклов (O, O-сдвиг).^{142, 143}

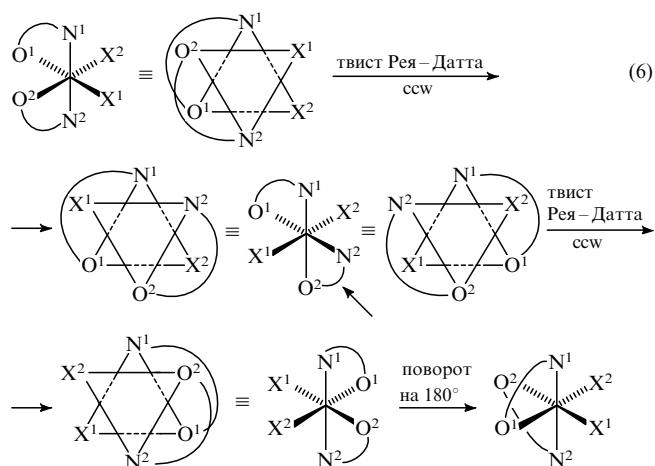


Авторы приводят три аргумента в пользу реализации механизма 1,2-сдвига.¹⁴⁸ Во-первых, топомеризация в соответствии с механизмом Бейлара или Рея–Датта требует не

менее двух twists (механизмы (5) и (6)) в отличие от 1,2-сдвига. Во-вторых, два последовательных твиста не объясняют протекания двух стереодинамических процессов. И, наконец, в пользу предложенных механизмов (3) и (4) косвенно свидетельствуют данные РСА для некоторых хелатов (например, для соединений **47** и **50**), имеющих в кристаллическом состоянии строение «двухшапочного» тетраэдра.^{145, 147}

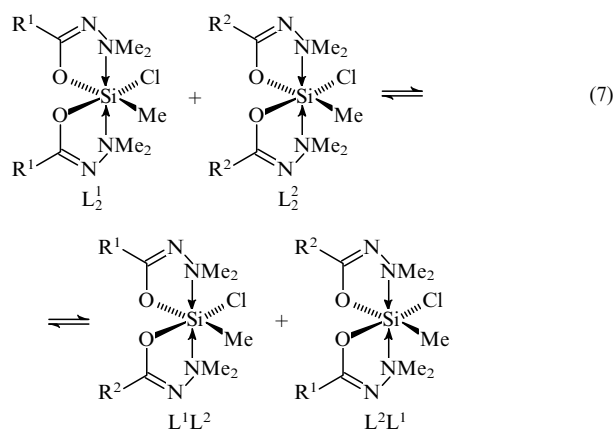


cw — по часовой стрелке; → — направление взгляда.



ccw — против часовой стрелки; → — направление взгляда.

Необычный обмен хелатными лигандами происходит при смешивании в C₆D₅CD₃ или CDCl₃ эквимольных количеств двух разных комплексов из соединений **45e.g.h.p.**¹⁵⁶

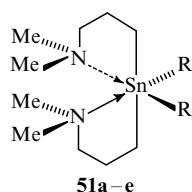


В спектрах ЯМР при низких температурах наблюдаются четыре набора сигналов, отнесенные к двум исходным структурам (L_2^1 , L_2^2) и двум смешанным бисхелатам (L^1L^2 и L^2L^1).¹⁵⁶ При повышении температуры до комнатной сигналы последних уширяются и коалесцируют в усредненный набор. Барьер активации этого процесса в случае смешанных комплексов **45e** + **45p** составил 14.7 ккал·моль⁻¹ (см.¹⁵⁶).

Спектр ЯМР ¹H комплекса PhGe(OCH₂CH₂NMe₂)₂Cl зависит от температуры.^{157–159} Наблюдаемые два набора сигналов соответствуют, по мнению авторов, нейтральной и ионной (PhGe(OCH₂CH₂NMe₂)₂⁺Cl⁻) формам, находящимся в растворе в динамическом равновесии.

2. Комплексы с координационной связью N → Sn

В комплексах **51a–d** обнаружен обмен лигандов, активационные параметры которого рассчитаны при температуре коалесценции сигналов группы NMe₂.¹⁶⁰

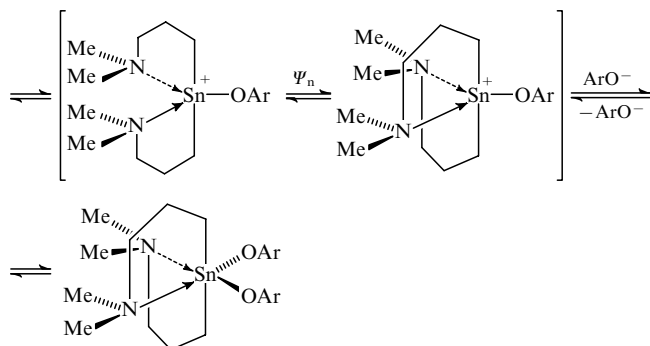
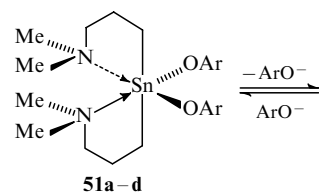


R = OPh (a), OC₆H₄Bu^t-4 (b),
OC₆H₄NO₂-4 (c), OC₆H₄F-2 (d),
SPh (e).

Комплекс $\Delta G^\ddagger$, ккал·моль⁻¹

51a	11.7
51b	12.6
51c	11.2
51d	15.2

На основании исчезновения КССВ ²J_{SnOC} в спектрах ЯМР ¹¹⁹Sn для таких комплексов предложен механизм пермутации, включающий разрыв ковалентной связи Sn–O с последующим многостадийным псевдообращением в образующемся ТБП-катионе.¹⁶⁰

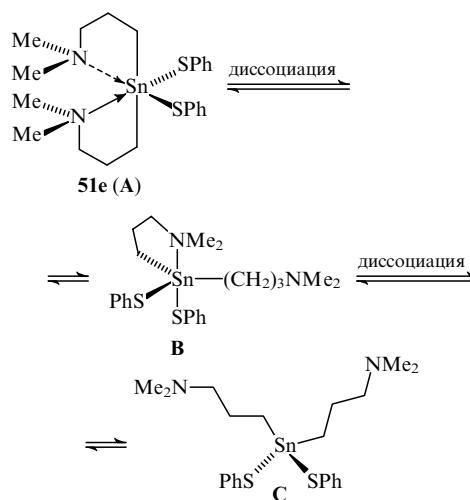


Изменение величины химического сдвига сигнала в спектре ЯМР ¹¹⁹Sn комплекса **51a** с увеличением температуры незначительно, тогда как в том же температурном

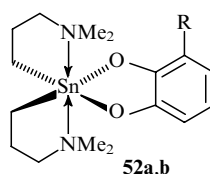
интервале сигнал ¹¹⁹Sn комплекса **51e** претерпевает значительный слабопольный сдвиг, что характерно для тетракоординированного атома олова.¹⁶⁰

Комплекс	T, °C	$\delta(^{119}\text{Sn})$, м.д.
51a	+30	–245
	–50	–257
51e	+30	1.70
	–50	–45.3

На этом основании авторами работы¹⁶⁰ сделан вывод о том, что для комплекса **51e** характерен быстрый (в шкале времени ЯМР) обмен между гекса- (**A**), пента- (**B**) и тетракоординированными (**C**) структурами.

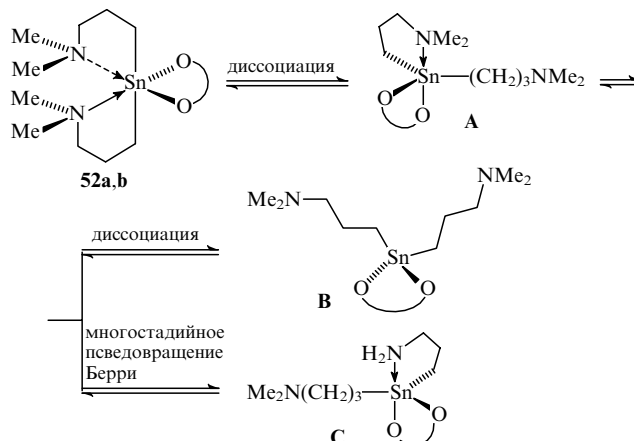


Для объяснения протекающего в комплексах **52a,b** стереодинамического процесса ($\Delta G^\ddagger = 11.8$ ккал·моль⁻¹),



R = H (a), OMe (b).

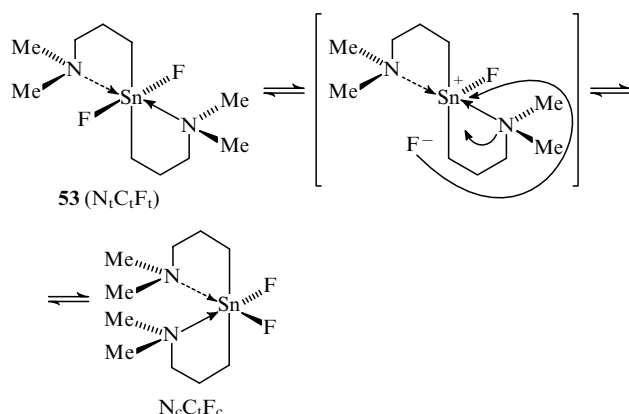
приводящего к эквивалентности сигналов групп NMe₂, предложены два механизма.¹⁶⁰



Разрыв ВКС $N \rightarrow Sn$ приводит к пентакоординационному интермедиату **A** с двумя ковалентными связями $O-Sn$. Далее происходит либо диссоциация второй связи $N \rightarrow Sn$ с образованием структуры **B**, либо многостадийное псевдовращение, которое ведет к структуре **C**. В пользу последнего механизма свидетельствует тот факт, что рассчитанная энергия активации энантиомеризации для комплекса **52a** ($11.8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) не отличается в пределах ошибки от величин барьеров активации для комплексов **51a–c** ($11.2–12.6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$), для которых предложен аналогичный механизм обмена лигандов. Активационные параметры энантиомеризации для комплекса **52b** определены не были. Однако на основании близости структур соединений **52a** и **52b** высказано предположение о том, что обмен лигандов в них может протекать по сходному механизму.

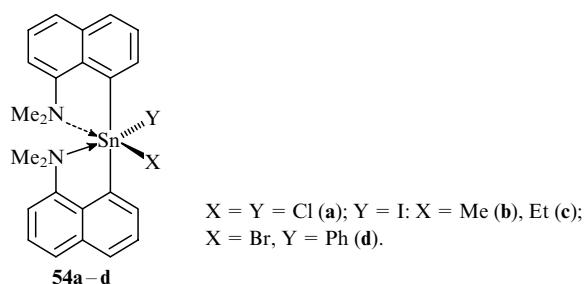
На примере некоторых пентакоординационных комплексов кремния (см. раздел II.3) показано, что диссоциация относительно слабой ВКС $O \rightarrow Si$ протекает с более низким барьером по сравнению с псевдовращением (~ 10 и $\sim 13–14 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно). Поэтому низкие величины барьера активации энантиомеризации в комплексах **51**, **52** при отсутствии данных по энтропии активации, по нашему мнению, в большей степени соответствуют диссоциативному механизму с обратимым разрывом ВКС и инверсией центрального атома в ТБП-интермедиате.

В растворе дифторида **53**, существующего в твердом состоянии в виде одного изомера с геометрией $N_tC_tF_t$, обнаружено динамическое равновесие между диастереомерами $N_tC_tF_t$ (80%) и $N_cC_tF_c$ (20%).¹⁶¹

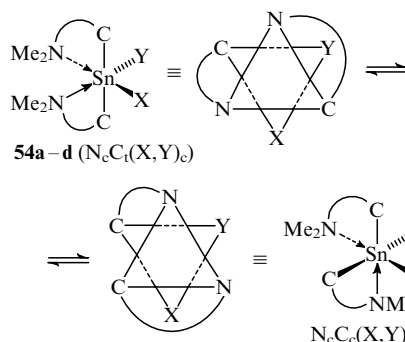


На основании наблюдения $KCCB \ ^3J(^{119}Sn \leftarrow NCH)$ через ВКС как при медленных, так и при быстрых в шкале времени ЯМР обменных процессах, а также с учетом исчезновения $KCCB \ ^1J(^{119}Sn - F)$ при высоких температурах сделан вывод о сохранении координации $N \rightarrow Sn$ в процессе диастереомеризации комплекса **53**.¹⁶¹ В результате отрыва фторид-иона образуется пентакоординационный интермедиат, который затем подвергается атаке в *цис*-положение по отношению к другому атому фтора. Заметим, что помимо диастереомеризации в *цис*-изомере $N_cC_tF_c$ должен протекать и процесс энантиомеризации, вероятность которого авторами работы¹⁶¹ не обсуждалась.

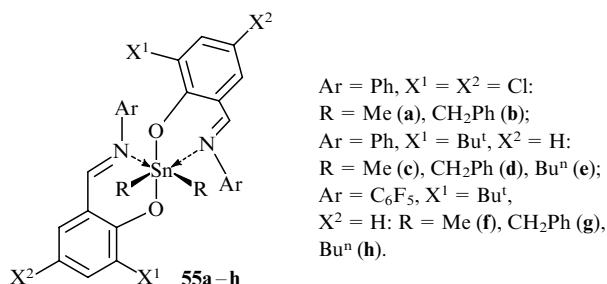
В отличие от симметричной структуры **54a** комплексы **54b–d** с различными моондентатными лигандами в растворе при низких температурах существуют в виде двух гексакоординационных изомеров, находящихся в медленном динамическом равновесии.¹⁶²



Один из них имеет два линейных фрагмента $X(Y)-Sn \leftarrow NMe_2$ и *транс*-расположение атомов углерода, другой — *цис*-конфигурацию. Вывод о недиссоциативном характере процесса сделан на основании сохранения $KCCB \ ^3J(^{119}Sn \leftarrow NCH)$ при быстром обмене.¹⁶³



В спектрах ЯМР 1H комплексов **55a,g,h** регистрируется один набор сигналов. Напротив, в растворах комплексов **55b–e** обнаружено медленное в шкале времени ЯМР равновесие с участием двух изомеров.^{163, 164} Строение одного из них, по мнению авторов, соответствует изомеру $N_cO_tR_c$, второго — изомеру $N_cO_cR_c$. Заметим, что отсутствие температурной зависимости сигналов одной из форм для комплекса **55c**, как это следует из представленного в работе¹⁶³ температурно-зависимого спектра ЯМР 1H , по нашему мнению, может быть отнесено к равновесию $N_cO_tR_c \rightleftharpoons N_tO_tR_t$.

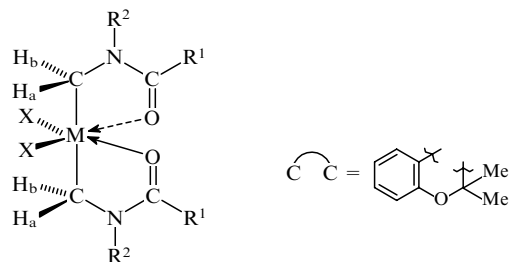


3. Комплексы с координационной связью $O \rightarrow M$ ($M = Si, Ge, Sn$)

а. Комплексы с пятичленным хелатным циклом

К настоящему времени строение и стереохимическая жесткость комплексов с ВКС $O \rightarrow M$ ($M = Si, Ge, Sn$) изучены достаточно подробно.^{165–175} В координационном узле таких комплексов протекают два стереодинамических процесса: энантиомеризация и диастереомеризация.

Энантиомеризация. Активационные параметры пермутационной изомеризации в координационном узле бисхелатов **56–58** представлены в табл. 10.



56a–c, 57a–m, 58a–m

- 56:** M = Si, X = F: R¹ = R² = Me (**a**); R¹ = Me, R² = CHMePh (**b**);
R¹–R² = (**c**);
57: M = Ge, X = F: R¹–R² = (CH₂)_n (n = 3 (**a**), 4 (**b**), 5 (**c**)), (**d**);
X = Cl: R¹ = R² = Me (**e**); R¹–R² = (CH₂)_n (n = 3 (**f**), 4 (**g**), 5 (**h**)),
 (**i**); X = Br: R¹ = R² = Me (**j**); R¹–R² = (CH₂)_n
(n = 1 (**k**), 2 (**l**), 3 (**m**)).
58: M = Sn, X = F: R¹–R² = (CH₂)_n (n = 3 (**a**), 4 (**b**), 5 (**c**));
X = Cl: R¹ = R² = Me (**d**), R¹–R² = (CH₂)_n (n = 3 (**e**), 4 (**f**), 5 (**g**));
X = Br: R¹–R² = (CH₂)_n (n = 3 (**h**), 4 (**i**), 5 (**j**));
X = I: R¹–R² = (CH₂)_n (n = 3 (**k**), 4 (**l**), 5 (**m**)).

В зависимости от природы центрального атома и атома галогена, а также строения бидентатного лиганда барьер лигандного обмена в бисхелатных гексакоординационных комплексах Si, Ge и Sn изменяется в интервале от 10 до 16 ккал·моль^{–1}. Наибольшие значения $\Delta G^\ddagger$ характерны для дифторидов кремния **56b,c**.

В дигалогенгерманах **57a–m** при переходе от дифторидов к дихлоридам и далее к дибромидам наблюдается уменьшение барьера пермутации на 1–2 ккал·моль^{–1}. Аналогичная зависимость $\Delta G^\ddagger$ от нуклеофугности монодентатного лиганда обнаружена и для нейтральных монохелатов (см. раздел II.3). Максимальное значение $\Delta S^\ddagger$ соответствует дихлоридам германия **57g,h** (см. табл. 10). Среди бисхелатов с R¹–R² = (CH₂)_n наименьшим барьером пермутации (~10 ккал·моль^{–1}) обладают комплексы дигалогенгерманов **57a,f,k**, в которых ВКС O → Ge наименее прочная.^{117, 167, 174, 176} Аналогичная закономерность изменения $\Delta G^\ddagger$ в зависимости от строения цикла характерна и для нейтральных комплексов пентакоординированного кремния (см. раздел II.3).

Предложенная для описания энантиомеризации в бисхелатах **56–58** схема включает образование либо «двухшапочного» переходного состояния **A**, либо обратимую диссоциацию ВКС O → M, приводящую при относительно большой длине ВКС к пентакоординационному переходному состоянию **B** с последующим псевдотворением в нем (схема 4).^{117, 171}

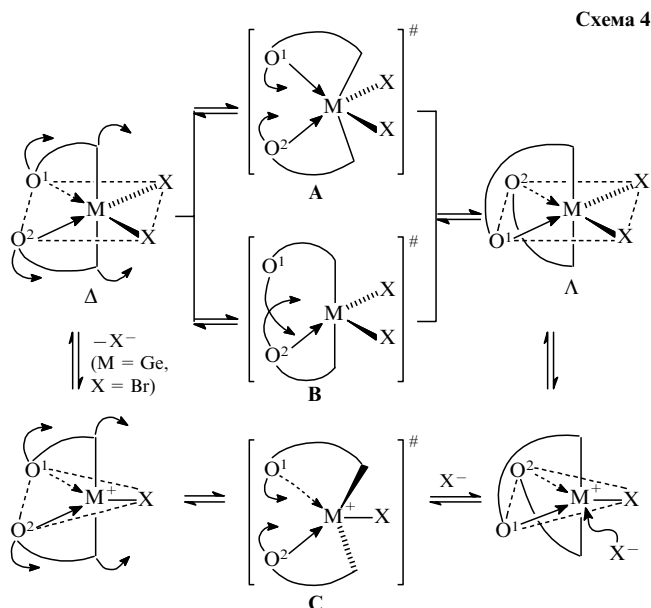
Высокая электропроводность комплекса **57m** по сравнению с дихлоргерманом **57h** (~3220 и 100 мСм·см²·моль^{–1} соответственно^{117, 175, 176}), а также понижение энтропии активации при переходе от дибромидов к соответствующим дихлоридам (см. табл. 10) свидетельствуют о возможности реализации энантиомеризации и через стадию диссоциации связи M–X (структура **C**, см. схему 4).¹¹⁷ Заметим, что превращения $\Delta \rightleftharpoons \mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B}$ и $\Delta \rightleftharpoons \mathbf{B} \rightleftharpoons \mathbf{A}$ в целом напоминают схему 1,2-сдвига для механизма пермутации в комплексах гексакоординированного кремния (механизмы (3) и (4)).

Диастереомеризация. В растворах комплексов дибромгерманов **57j–m** обнаружено медленное в шкале времени ЯМР

Таблица 10. Активационные параметры энантиомеризации соединений **56–58**.^{117, 171–174}

Комп-лекс	Раствори-тель	$\Delta G^\ddagger_{298}$, ккал·моль ^{–1}	$\Delta H^\ddagger_{298}$, ккал·моль ^{–1}	$\Delta S^\ddagger_{298}$, (см. ^a)	Комп-лекс	Раствори-тель	$\Delta G^\ddagger_{298}$, ккал·моль ^{–1}	$\Delta H^\ddagger_{298}$, ккал·моль ^{–1}	$\Delta S^\ddagger_{298}$, (см. ^a)
56a	CDCl ₃	13.5	15.2	6	57l	CDCl ₃	12.1	14.0	5
56b	CDCl ₃	16.5	19.0	9	57m	CDCl ₃	12.6	14.2	6
56c	CDCl ₃	16.4	19.2	9		CD ₃ CN	12.9	13.8	3
57a	CDCl ₃	12.1	13.3	4	58a	CDCl ₃	13.8	15.6	6
57b	CDCl ₃	13.9	16.6	5	58b	CDCl ₃	13.7	15.8	7
57c	CDCl ₃	13.6	15.6	5	58c	CDCl ₃	14.0	16.9	10
57d	CDCl ₃	15.3	16.8	5	58d	CDCl ₃	13.6	13.9	1
57e	CDCl ₃	12.1	13.2	4		(CD ₃) ₂ CO	10.2	12.0	6
57f	CDCl ₃	10.6	12.2	7	58e	CDCl ₃	13.6	13.9	1
57g	CDCl ₃	12.8	16.9	15		CDCl ₃ (см. ^c)	13.5	14.1	2
57h	CDCl ₃	13.6	18.2	15	58f	CDCl ₃	13.8	14.9	4
	CDCl ₃ (см. ^b)	13.4	18.0	16	58g	CDCl ₃	13.8	14.7	3
	CD ₃ CN	13.6	17.0	12	58h	CDCl ₃	13.5	13.9	1
	(CD ₃) ₂ CO	13.3	17.8	15	58i	CDCl ₃	13.8	14.8	3
	C ₆ D ₅ CD ₃	13.3	18.3	17	58j	CDCl ₃	13.7	14.9	4
	(CD ₃) ₂ CO	14.0	15.2	4	58k	CDCl ₃	12.6	12.9	1
57i	CDCl ₃	13.6	14.9	4		CD ₃ CN	12.7	16.2	11
57j	CDCl ₃	11.9	14.3	8	58l	CDCl ₃	13.8	14.6	3
57k	CDCl ₃	10.0	11.2	4	58m	CDCl ₃	13.8	14.5	2

Примечание. Концентрация растворов ~0.03 моль·л^{–1}. ^a В кал·моль^{–1}·К^{–1}. ^b В данном случае концентрация ~0.8 моль·л^{–1}.
^c В присутствии [Et₃NCH₂Ph]Cl.



динамическое равновесие с участием диастереомеров O_6CtBr_6 и O_6CtBr_6 , активационные и термодинамические параметры которого представлены в табл. 11.^{117, 171, 174} Величины барьеров активации диастереомеризации имеют более высокие значения по сравнению с барьерами энантиомеризации в комплексах L_2GeHal_2 (см. табл. 10). С учетом этого факта, а также противоположного по знаку изменения энтропии активации по сравнению с энантиомеризацией для процесса диастереомеризации предложен механизм, первой стадией которого является диссоциация связи Ge—Br (схема 5).

Данные о высокой электропроводности дибромидов в растворе^{117, 175, 176} согласуются с диссоциацией связи Ge—Br, приводящей к образованию на стадии, предшествующей лимитирующей, пентакоординационного гермиллие-

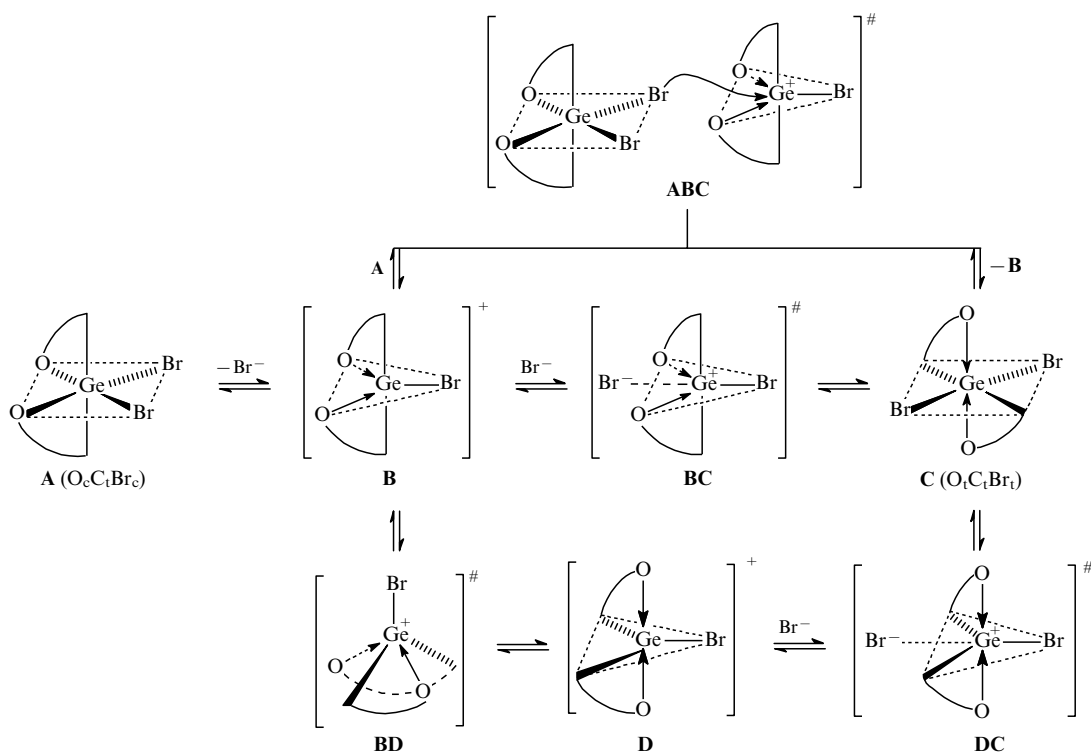
Таблица 11. Активационные и термодинамические параметры диастереомеризации в комплексах **57j–m**.¹¹⁷

Комп- лекс	$\Delta G_{298}^\#$ (см. ^a)	$\Delta H_{298}^\#$ (см. ^a)	$\Delta S_{298}^\#$ (см. ^b)	ΔG_{298}° (см. ^a)	ΔH_{298}° (см. ^a)	ΔS_{298}° (см. ^b)
57j	16.0	7.5	–28	1.0	0	3
57k	15.8	14.5	–4	0.5	–0.9	–5
57l	15.7	13.3	–8	0.1	–1.8	–6
57m	15.5	13.6	–6	0.1	–1.9	–6

^a В ккал·моль^{–1}; ^b в кал·моль^{–1}·К^{–1}.

вого иона (структура **B**). Последующая атака атомом Br с тыла на стадии, определяющей скорость процесса, может протекать в результате взаимодействия либо с молекулой дибрида (**A**) ($B + A \rightleftharpoons ABC \rightleftharpoons C + B$), либо со свободным галогенид-ионом ($B \rightleftharpoons BC \rightleftharpoons C$). В качестве альтернативного рассматривался процесс $B \rightleftharpoons BD \rightleftharpoons D \rightleftharpoons DC \rightleftharpoons C$, включающий псевдобрращение в интермедиате ($B \rightleftharpoons BD \rightleftharpoons D$).¹¹⁷ Отметим, что отрицательные величины энтропии активации диастереомеризации могут быть вызваны и эффективной сольватацией образующегося в результате обратимой диссоциации BKC $O \rightarrow Ge$ пентакоординационного катиона.^{117, 172}

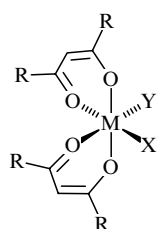
Межмолекулярный обмен. В случае растворов смесей (1:1) комплексов дигалогенстаннанов L_2SnX_2 и L_2SnY_2 (**58a–m**) с различными монодентатными лигандами в спектрах ЯМР ^{119}Sn , помимо сигналов двух исходных соединений, регистрируется дополнительный сигнал, величина химического сдвига которого представляет среднее арифметическое между значениями $\delta(^{119}Sn)$ для индивидуальных дигалогенидов. Это позволило сделать вывод, что дополнительный сигнал соответствует смешанному дигалогениду L_2SnXY .¹¹⁷ Экспериментальные данные свидетельствуют в пользу сохранения в координационном узле смешанных дигалогени-



дов взаимного *цис*-расположения монодентатных лигандов, что отличает их от соответствующих Si- и Ge-аналогов. Эти различия обусловлены природой центрального атома и, в первую очередь, его размерами: *цис*-расположение двух монодентатных лигандов в случае атома олова, большего по размерам по сравнению с атомом германия, стерически более благоприятно.

б. Комплексы с шестичленным хелатным циклом

Рассчитанные величины свободной энергии, энтальпии и энтропии активации для диацетилацетонатных комплексов кремния **59a,b**,^{177, 178} германия **60** (см.^{177–179}) и олова **61a–d** (см.^{180–182}) приведены в табл. 12.



59a,b; 60; 61a–d

59: M = Si: X = Cl, Y = Ph, R = Me (**a**);
X = Y = Bu^tO, R = Bu^t (**b**);
60: M = Ge, X = Cl, Y = Ph, R = Me;
61: M = Sn, R = Me: X = Cl, Y = Ph (**a**);
X = Y = Ph (**b**), Cl (**c**);
X = Me, Y = Cl (**d**).

Наименьшая величина барьера наблюдается в случае гексакоординационных дихлоридов кремния, в то время как для аналогичных производных германия и олова значения барьеров практически не различаются. Барьеры энантиомеризации, как и в комплексах **56–58** (см. табл. 10), не зависят от растворителя. Окончательных выводов в пользу того или иного механизма пермутации сделано не было: авторами работ^{177–182} обсуждались все возможные механизмы, как недиссоциативные, так и диссоциативные.

Таблица 12. Активационные параметры обмена лигандов в комплексах **59–61**.^{177–182}

Комп- лекс	Раствори- тель	$\Delta G^\#_{298}$, ккал·моль ⁻¹	$\Delta H^\#_{298}$, ккал·моль ⁻¹	$\Delta S^\#_{298}$, (см. ^a)
59a	CDCl ₃ + CCl ₄	13.1	6.4	–22
59b	C ₆ D ₆	14.4	—	—
60	CDCl ₃ + CCl ₄	16.6	12.8	–13
61a	CDCl ₃	16.6	12.2	–16
	CHBr ₃	16.8	14.1	–9
61b	CDCl ₃	13.9	7.5	–22
	CH ₂ Cl ₂	14.1	6.8	–24
61c	CDCl ₃	—	—	–11
61d	CDCl ₃	15.3	14.1	–4

^a В кал·моль⁻¹·К⁻¹.

IV. Анионные комплексы четырехвалентных элементов

1. Пентакоординационные хелатные анионы

Обмен между атомами фтора в аксиальном и экваториальных положениях протекает в ТБП-структурах большинства анионных фторокомплексов кремния, которые исторически

стали первыми моделями для изучения пермутационных процессов в координационном узле элементов 14-й группы.¹⁸³ Скорость обмена растет с увеличением числа атомов фтора и при введении электроноакцепторных заместителей в фенильную группу арилфторокомплексов, а уменьшается под влиянием объемных, стерически напряженных заместителей у атома кремния. Так, в растворах комплексов, содержащих ионы [SiF₃][–] и ациклические ионы [RSiF₄][–] и [R₂SiF₃][–], во всем исследованном температурном интервале независимо от полярности среды в спектрах ЯМР ¹⁹F наблюдается усредненный сигнал атомов фтора в результате их быстрого позиционного обмена.^{183, 184} Исключением является комплекс [K(18-crown-6)]⁺[2,4,6-Bu^t₃C₆H₂SiF₄][–], в анионе которого обмен протекает с достаточно высокой энергией активации (12.8 ккал·моль⁻¹).¹⁸⁵ Это обусловлено пространственными затруднениями из-за наличия двух объемных *орто*-заместителей в фенильной группе.¹⁸⁵

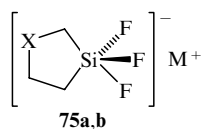
В ациклических анионах [R₂SiF₃][–] (**61–74**) величины свободной энергии активации пермутационной изомеризации изменяются в интервале 9–13 ккал·моль⁻¹ (см.^{183–186}).

Анион	$\Delta G^\#$ (см. ^a)	Анион	$\Delta G^\#$ (см. ^a)
[(4-NO ₂ C ₆ H ₄) ₂ SiF ₃] [–] (61)	8.8	[(4-MeC ₆ H ₄) ₂ SiF ₃] [–] (69)	10.7
[(1-Naph) ₂ SiF ₃] [–] (62)	9.3	[(4-MeOC ₆ H ₄)(Ph). .SiF ₃] [–] (70)	10.8
[(4-CF ₃ C ₆ H ₄)(Ph). .SiF ₃] [–] (63)	9.7	[2-MeC ₆ H ₄ . (2,6-Me ₂ C ₆ H ₃)SiF ₃] [–] (71)	11.3
[(2-MeC ₆ H ₄) ₂ SiF ₃] [–] (64)	9.9	[(2,6-Me ₂ C ₆ H ₃)(Ph). .SiF ₃] [–] (72)	11.4
[(4-ClC ₆ H ₄)(Ph). .SiF ₃] [–] (65)	10.2	[(2,6-Me ₂ C ₆ H ₃). (3,5-Me ₂ C ₆ H ₃)SiF ₃] [–] (73)	12.3
[Bu ^t (Ph)SiF ₃] [–] (66)	10.4	[(2,6-Me ₂ C ₆ H ₃) ₂ SiF ₃] [–] (74)	13–14
[Ph ₂ SiF ₃] [–] (67)	10.4		
[PhMeSiF ₃] [–] (68)	10.7		

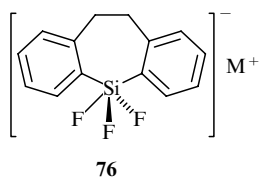
^a В ккал·моль⁻¹.

В анионах с *para*-замещенными фенильными группами электроноакцепторные заместители (анионы **61**, **63**, **65**) понижают барьер пермутационной изомеризации, а электронодонорные заместители (анионы **71**, **72**) — увеличивают. В то же время в дифториде [Ph₃SiF₂][–] обмен атомов фтора не наблюдается даже при повышенных температурах,¹⁸⁶ что, по-видимому, связано с высокой конфигурационной стабильностью комплексов с апикальными атомами фтора и необходимостью замещения в процессе обмена аксиального атома фтора на Ph-группу.

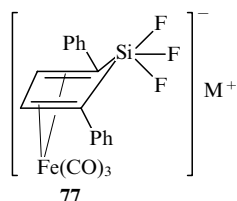
В силациклоалканах с шести- (**75b**)¹⁸⁷ и семичленными циклами (**76**)¹⁸⁸ барьеры пермутационной изомеризации (9.1 и 10.5 ккал·моль⁻¹ соответственно) сопоставимы с барьерами, рассчитанными для ациклических анионов [R₂SiF₃][–] (**61–74**). Наиболее низкая величина барьера характерна для анионов с пятичленным силациклопентаном (**75a** (см.¹⁸⁷) и **77** (см.¹⁸⁹)). Процесс псевдовращения в них протекает настолько быстро, что в спектрах ЯМР ¹⁹F даже при низких температурах (–105°C) регистрируется лишь усредненный сигнал аксиального и экваториальных атомов фтора. Активационный барьер для аниона **77**, оцененный по уравнению Эйринга (1), имеет величину < 6 ккал·моль⁻¹ (см.¹⁸⁹).



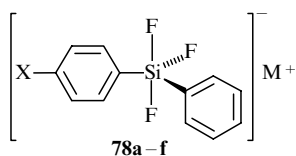
X = (CH₂)_n (n = 1 (**a**), 2 (**b**));
M = [K(18-crown-6)].



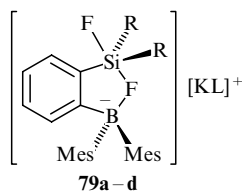
M = [K(18-crown-6)].



M = [K(18-crown-6)].



X = CF₃ (**a**), Cl (**b**), H (**c**),
Me (**d**), OMe (**e**), NMe₂ (**f**);
M = [K(18-crown-6)].



R = Ph: L = [2.2.2]криптан (**a**),
18-краун-6 (**b**);
R = Me: L = [2.2.2]криптан (**c**),
18-краун-6 (**d**).

Для анионов **78a-f** обнаружена линейная корреляция между барьером активации пермутации и константами Гаммета (σ_p^+).¹⁹⁰ Как видно из представленных ниже данных, рост электрооакцепторных свойств заместителей приводит к уменьшению величины $\Delta G^\#$.

Анион	$\Delta G^\#$, ккал·моль ⁻¹	Анион	$\Delta G^\#$, ккал·моль ⁻¹
78a	9.7	78d	10.8
78b	10.2	78e	11.6
78c	10.4	78f	12.3

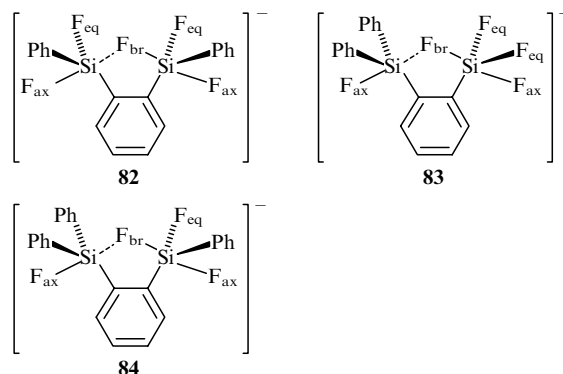
Температурная зависимость сигналов в спектрах ЯМР ¹⁹F комплексов **79a,b** указывает на протекание обмена с участием двух атомов фтора.¹⁹¹ Рассчитанный при температуре коалесценции (88°C) барьер активации процесса составил 15 ккал·моль⁻¹. В то же время в спектрах комплексов **79c,d** коалесценция не наблюдалась (до 110°C).

Заключение о внутримолекулярном характере обмена лигандов в пентакоординационных анионных фторокомплексах кремния сделано на основании сохранения КССВ ²⁹Si—¹⁹F в спектрах ЯМР ²⁹Si и ¹⁹F во всем температурном интервале измерений (от +30 до ~ -100°C).^{5, 185, 187, 192} Установлено, что для смешанных систем SiF₄—[SiF₅]⁻, MeSiF₃—[MeSiF₄]⁻, PhSiF₃—[PhSiF₄]⁻, SiF₅⁻—[SiF₆]²⁻, MeSiF₃—[SiF₆]²⁻ различные примеси (HF, MeOH, H₂O, F⁻, пиридин, [PrⁿN]⁺[MeSiF₄]⁻) могут выступать как катализаторами, так и ингибиторами межмолекулярного обмена.^{193, 194}

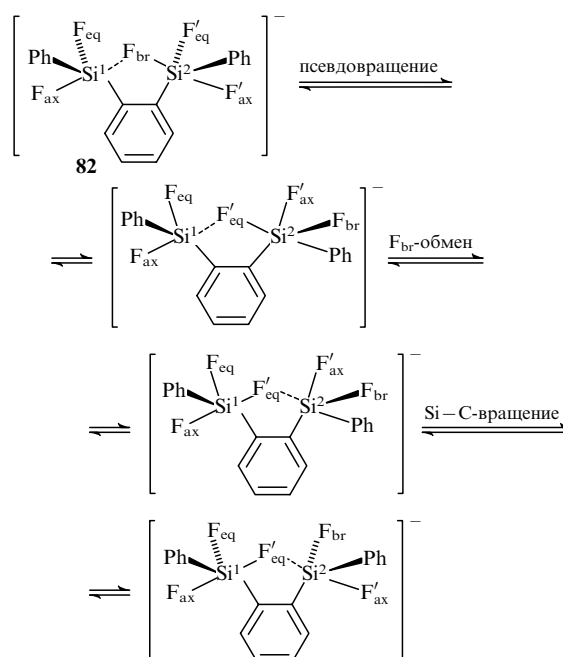
В спектрах ЯМР большинства анионных пентакоординационных ациклических алкоксисиланов вследствие быстрого динамического равновесия наблюдаются только уширенные сигналы индикаторных групп. Исключение составляют ионы [(PrⁱO)₃SiH₂]⁻ (**80**) и [(BuⁱO)₃SiH₂]⁻ (**81**), для которых при комнатной температуре в спектрах ЯМР ¹H сигналы двух протонов регистрируются в виде отдельных синглетов. Измеренная величина $\Delta G^\#$ для иона **80** в дейтеротолуоле составила 16.3 ккал·моль⁻¹ (см.¹⁹⁵).

Квантово-химические расчеты приводят, как правило, к более низким величинам барьеров псевдотворения по сравнению с экспериментальными результатами, полученными методом ДЯМР. Так, по данным расчетов полуэмпирическими методами (AM1) и *ab initio* (MP2/6-31 + G(d,p)), для анионов [SiH₅]⁻ и [SiH₄F]⁻ барьер процесса составляет всего 2.4 и 2.3 ккал·моль⁻¹ соответственно.^{196, 197} Близкие значения $\Delta G^\#$ найдены для комплексов [SiF₅]⁻ и [SiCl₅]⁻ (~3 ккал·моль⁻¹).¹⁹⁸ По мнению авторов исследований, это вызвано приближением поверхности потенциальной энергии к КП при увеличении числа электроотрицательных заместителей у атома кремния. Близки к рассчитанному барьеру пермутации для аниона [SiH₅]⁻ и аналогичные величины для более тяжелых гомологов 14-й группы: 2.4 ккал·моль⁻¹ для [GeH₅]⁻ и 1.7 ккал·моль⁻¹ для [SnH₅]⁻ (см.¹⁹⁷). Согласно квантово-химическим расчетам, механизм пермутационной изомеризации в анионах [FSiH₄]⁻, [F₂SiH₃]⁻ и [F₃SiH₂]⁻ включает атаку атома кремния фторид- или гидрид-ионами с образованием гексакоординационных интермедиатов.^{48, 199}

Для пермутационной изомеризации монодентатных лигандов в координационных узлах анионов **82–84**,

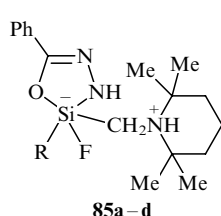


приводящей к усреднению сигналов всех атомов фтора в спектрах ЯМР ¹⁹F, предложен механизм, включающий стадии псевдотворения, обмена с участием мостикового атома фтора и вращение вокруг связи Si—C.²⁰⁰

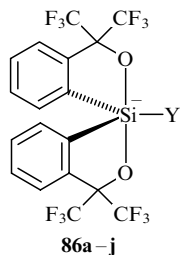


В таких комплексах обмен с участием мостикового атома фтора $F_{br}-Si^1 \rightleftharpoons F_{br}-Si^2$ протекает с высокой скоростью в шкале времени ЯМР: даже при $-90^\circ C$ сигналы двух атомов кремния в спектре ЯМР ^{29}Si неразличимы.

В хиральных монохелатных комплексах **85a–d** наблюдаются два стереодинамических процесса: инверсии атомов кремния и азота. Определенные методом ДЯМР энергии активации таковы: 20.7 (соединение **85c**) и 11.7 ккал·моль $^{-1}$ (**85d**) — для первого процесса и 17.0 (**85a–c**) и 20.8 ккал·моль $^{-1}$ (**85d**) — для второго.²⁰¹



R = Me (a), Prⁱ (b), Bu^t (c), F (d).



Y = Buⁿ (a), 4-MeOC₆H₄ (b), Ph (c), 3,5-(CF₃)₂C₆H₃ (d), OPh (e), CN (f), PhMeCH (g), F (h), C₆F₅ (i), 3-CF₃C₆H₄ (j).

Барьер пермутационной изомеризации для анионов **86a–j** не зависит от концентрационных эффектов и полярности растворителя (смесь 1,2,4-трихлорбензола и C₆D₅NO₂, 1,2-дихлорэтан, CD₃CN).^{202, 203} Величина $\Delta G^\ddagger$ для аниона **86c** имеет более низкое значение (табл. 13) по сравнению с изо-структурным изоэлектронным фосфораном ($\Delta G^\ddagger = 28.3$ ккал·моль $^{-1}$).^{204, 205}

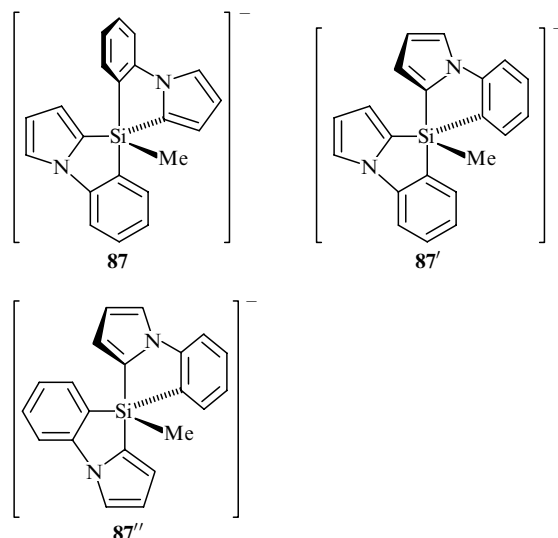
Отсутствие зависимости скорости обмена в анионах **86a–j** от добавок внешних нуклеофилов (гексаметилфосфортриамида и гексаметилдисилазана), а также небольшие значения энтропии активации (см. примечания к табл. 13) позволили исключить ассоциативный механизм, приводящий к образованию гексакоординатного переходного состояния или интермедиата.^{202, 203} Высокие барьеры инверсии делают маловероятным реализацию процесса по нерегулярному механизму путем разрыва связи Si–O.

Таблица 13. Свободные энергии активации инверсии атома кремния в анионах **86** (в C₆D₅NO₂).²⁰²

Анион	Катион	$\Delta G^\ddagger_{424}$, ккал·моль $^{-1}$
86a	Et ₄ N ⁺	28.6
86b	Et ₄ N ⁺	26.6 ^a
86c	Et ₄ N ⁺	26.0
86d	Bu ₄ N ⁺	25.5
86e	Li ⁺	20.4
86f	(Me ₂ N) ₃ S ⁺	16.8
86g	Me ₄ N ⁺	29.0
86h	(Me ₂ N) ₃ S ⁺	17.5 ^b
86i	Bu ₄ N ⁺	21.9 ^c
86j	Et ₄ N ⁺	25.6

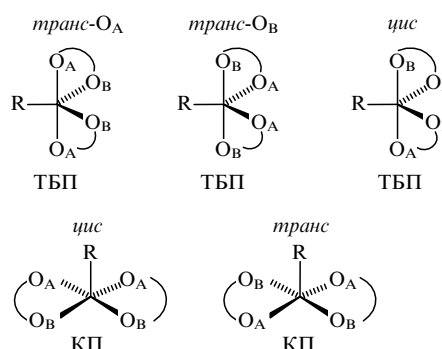
^a В данном случае $\Delta G^\ddagger_{430}$. ^b По другим данным: ²⁰³ $\Delta G^\ddagger = 16.6$ ккал·моль $^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 14.1$ ккал·моль $^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -8$ ккал·моль $^{-1}$ ·K $^{-1}$. ^c $\Delta H^\ddagger = 23.8$ ккал·моль $^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 4.5$ ккал·моль $^{-1}$ ·K $^{-1}$.

Согласно расчетам методом B3LYP/6-31G(d), для пентакоординационного аниона **87** устойчивы три диастереомера (**87**, **87'** и **87''**) с различной ориентацией двух одинаковых бидентатных лигандов.²⁰⁶

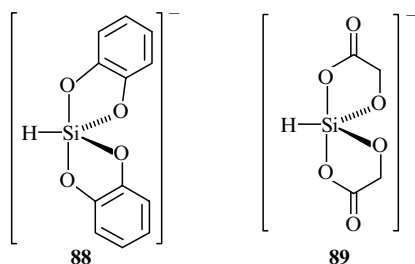


В спектрах ЯМР этого аниона авторы обнаружили только два набора сигналов: доминирующий по интенсивности был отнесен к диастереомеру **87**, тогда как для минорного набора сделать выбор между диастереомерами **87'** и **87''** не удалось.²⁰⁶ Взаимные превращения с участием этих диастереомеров могут осуществляться через псевдовращение Берри или «турникетное» вращение. Полученные методом ДЯМР 1H данные свидетельствуют о том, что диастереомер **87** термодинамически более стабилен (на ~ 1.7 ккал·моль $^{-1}$) по сравнению с диастереомерами **87'** и **87''**, а величина барьера перехода $87 \rightleftharpoons 87' (87'')$ составляет 15.5 ккал·моль $^{-1}$. Это согласуется с данными квантово-химического расчета (1.8 и 15.0 ккал·моль $^{-1}$ для указанных величин соответственно).²⁰⁶

Анионные комплексы пентакоординированных кремния, германия и олова с двумя одинаковыми несимметричными O,O-бидентатными лигандами могут *a priori* существовать в виде пяти различных геометрических изомеров с разными конфигурациями ТБП и КП.^{207–210}

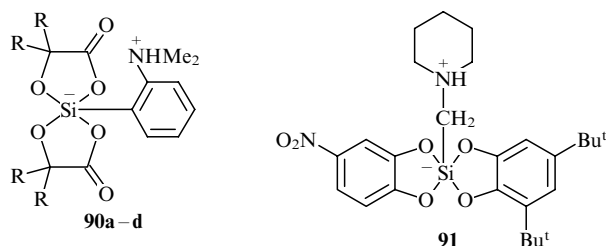


Квантово-химические (*ab initio* SCF-MO) расчеты аниона **88** показали, что его основное состояние имеет геометрию, близкую к ТБП.²⁰⁸ Аналогичные результаты были получены²⁰⁸ в ходе квантово-химического анализа аниона **89**.²⁰⁹



Для этих анионов псевдообращение Берри с атомом водорода в качестве опорного лиганда, приводящее к ТБП-диастереомеру, имеет крайне низкий активационный барьер ($1.39 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$). Напротив, два последовательных псевдообращения Берри с атомом кислорода в качестве опорного атома протекают со значительно более высокой энергией активации ($15.9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$). В пользу последнего механизма свидетельствует близость величин $\Delta G^\ddagger$, определенных методом ДЯМР ($16.6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) и рассчитанных теоретически.^{210, 211}

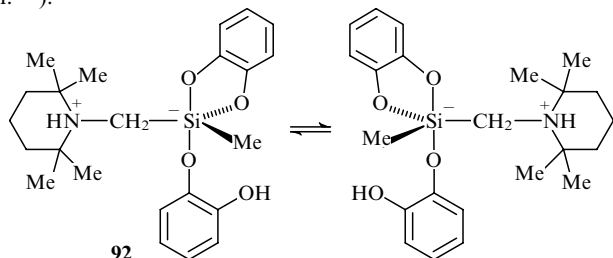
Значительная величина барьера пермутации лигандов ($20.7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) характерна также и для комплексов с объемным *трет*-бутильным заместителем (**90a**).²¹² С учетом близости геометрии этого комплекса к квадратной пирамиде в качестве механизма процесса авторами исследования предложено псевдообращение Берри. Замена *трет*-бутильной группы на атом F (**90b**) приводит к уменьшению величины $\Delta G^\ddagger$ до $11.7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.²¹²).



R = Bu^t (a), F (b), H (c), Me (d).

В спектрах ЯМР комплекса **91** регистрируются сигналы двух ТБП-диастереомеров, отнесенных к *транс*-О- и *цис*-О-структурам.²¹³ Рассчитанные барьеры активации составили 16.7 и $17.2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.

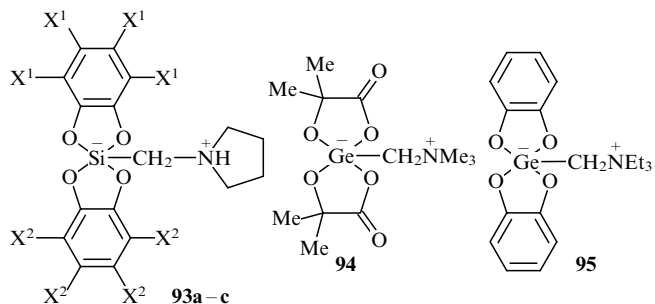
Для конфигурационно стабильного в шкале времени ЯМР при комнатной температуре соединения **92** обнаружена энантиомеризация у атома кремния.²⁰⁸ Рассчитанная при температуре коалесценции ($T_c = 65^\circ\text{C}$) сигналов ЯМР ^1H группы SiCH_2N величина $\Delta G^\ddagger$ составила $16.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.²⁰⁸).



В эквимольной смеси соединений **90c,d** в DMCO-d_6 протекает межмолекулярный обмен лигандов, аналогичный

представленному процессом (7).²¹² В результате образуется цвиттер-ион с различными бидентатными лигандами, химический сдвиг $\delta(^{29}\text{Si})$ для него равен среднему арифметическому между значениями $\delta(^{29}\text{Si})$ для соединений **90c** и **90d**.

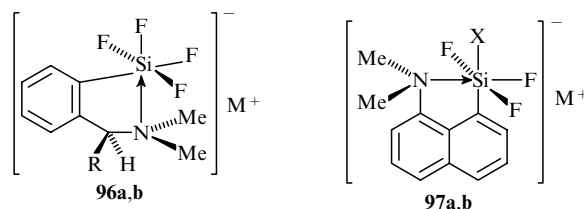
Обменный процесс с участием комплексов **93a,b** приводит к цвиттер-иону **93c**.²¹¹ Германиевые аналоги соответствующих анионов кремния, например цвиттер-ионы **94**, **95**, характеризуются значительно более высокой стереохимической стабильностью, и стереодинамические процессы в растворе для них не обнаружены.^{200, 211}



$X^1 = X^2 = \text{Cl}$ (a), Br (b);
 $X^1 = \text{Cl}$, $X^2 = \text{Br}$ (c).

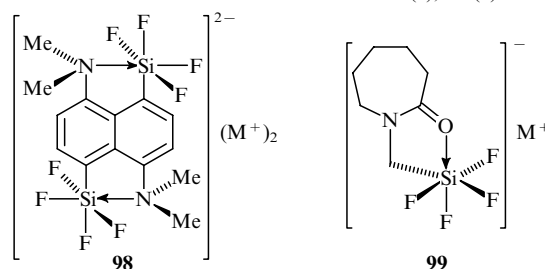
2. Хелатные гексакоординационные анионы с ВКС N → Si и O → Si

Известные к настоящему времени из доступных литературных источников данные о стереодинамическом поведении в растворе анионов с гексакоординированным атомом кремния ограничиваются комплексами **96–99** ($M^+ = [\text{K}(18\text{-crown-6})]^+$), в которых при комнатной температуре протекает быстрый в шкале времени ЯМР позиционный обмен атомов фтора.^{128, 214}



R = H (a), Me (b).

X = F (a), Ph (b).

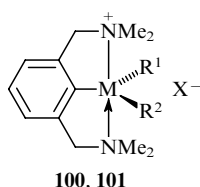


Для такого процесса авторы исследований рассматривали механизмы Бейлара или Рэя–Датта.^{128, 214} Рассчитанные величины $\Delta G^\ddagger$ для комплексов **96** и **97** изменяются в диапазоне от 11 до $15 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. На примере анионов **97** установлено отсутствие влияния природы заместителя X на барьер активации пермутационной изомеризации.²¹⁴

V. Катионные комплексы четырехвалентных элементов

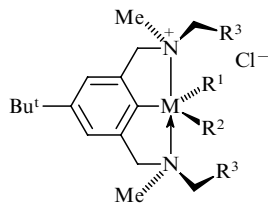
1. Комплексы с координационной связью $N \rightarrow M$ ($M = Si, Ge, Sn$)

Тригонально-бипирамидальное строение как в растворе, так и твердой фазе характерно для катионных комплексов **100**,^{147, 215–217}, **101**,²¹⁸ **102**, **103** (см.²¹⁹) с так называемыми пинцетными тридентатными N,C,N-хелатирующими лигандами.



100, 101

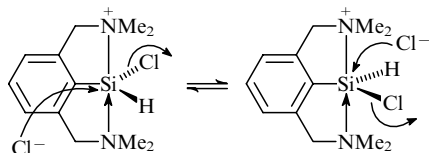
100: $M = Si$; $X = Cl, Br, I, OTf, [3,5-(CF_3)_2C_6H_3]_4B, Ph_4B, BF_4$; $R^1, R^2 = H, Me, Ph, PhCH_2, CH_2=CH, Cl$;
101: $M = Sn$; $X = Br$;
 $R^1, R^2 = Me, Et, Ph$.



102a,b; 103a–c

102: $M = Si$, $R^3 = H$;
 $R^1 = R^2 = Me$ (**a**); $R^1 = Me$,
 $R^2 = CH_2=CH$ (**b**);
103: $M = Ge$; $R^3 = H$;
 $R^1 = R^2 = Me$ (**a**),
 $4-Bu^t-3-MeC_6H_3$ (**b**);
 $R^1 = R^2 = R^3 = Me$ (**c**).

Строение комплексов **100** определяется природой аниона: так, достаточно нуклеофильные анионы (Cl^- , I^-) стабилизируют тетракоординированное состояние атома кремния, менее нуклеофильный тетраарилборатный анион — пентакоординированное состояние, а тетрафенилборатный анион — одновременно оба состояния.^{147, 217} В таких комплексах в растворе протекает пермутация лигандов с обращением конфигурации центрального атома в результате атаки галогенид-ионом атома кремния.^{147, 217}



В комплексах **100–102** наблюдается быстрое в шкале времени ЯМР динамическое равновесие, сходное обнаруженному для нейтральных комплексов пентакоординированного кремния (соединение **19b**), например:^{218, 219}

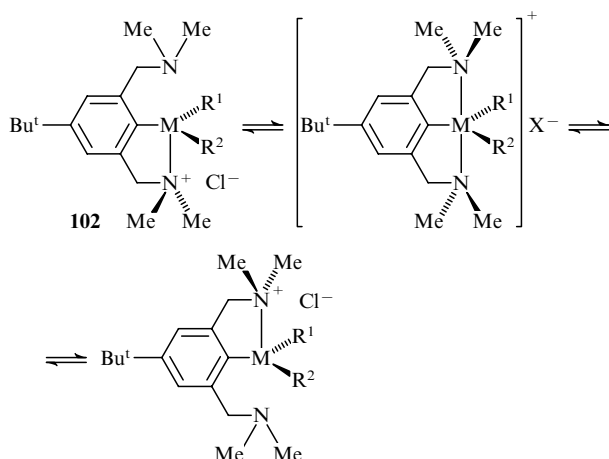
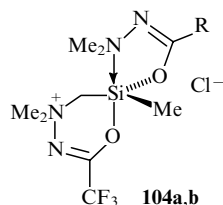


Таблица 14. Активационные параметры диссоциации ВКС $N \rightarrow Ge$ в комплексах **103**.²¹⁹

Соединение	Растворитель	$\Delta G^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹	T_c , °C
103a	CD_3OD	9.5	–70
	C_2D_5OD	9.8	–63
103b	CD_3OD	14.1	15

Аналогичная схема предложена и для комплексов $R_2[NCN]SnOAc$ ($R = Ph, Bu, Me$).²²⁰ Переход от производных кремния к их Ge-аналогам (комплексы **103a,b**) сопровождается увеличением величины $\Delta G^\ddagger$ (табл. 14). Аналогичное изменение величин барьера активации установлено для нейтральных комплексов пентакоординированного кремния с ВКС $O \rightarrow M$ (см. раздел II.3).

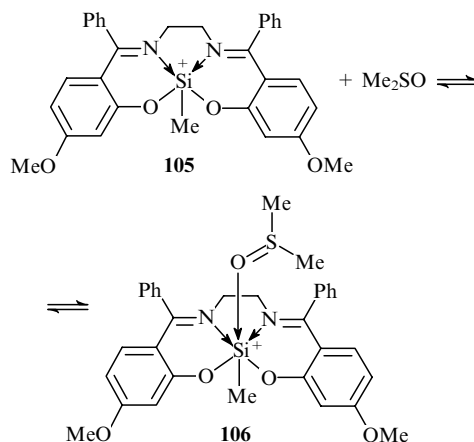
Определенные методом ДЯМР 1H величины барьера активации быстрой в шкале времени ЯМР инверсии конфигурации хирального атома кремния в пентакоординированных комплексах **104a,b** с различающимися бидентатными лигандами составили 17.2 и 16.9 ккал·моль⁻¹ соответственно.²²¹



$R = Bu^t$ (**a**), Ph (**b**).

Полученные данные, однако, не позволяют сделать выбор между двумя возможными механизмами инверсии кремния: внутримолекулярным недиссоциативным обменом и обратимой диссоциацией ВКС $N \rightarrow Si$.²²¹

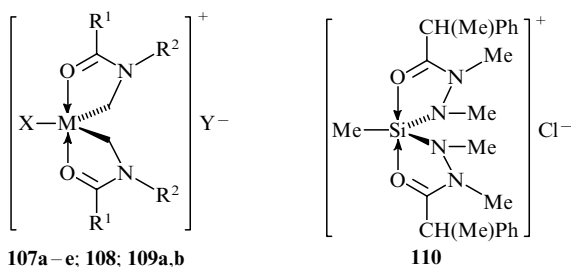
Сольватация катиона **105** в ДМСО является экзотермическим процессом ($\Delta H = -5.2$ ккал·моль⁻¹).²²² На гексакоординированное состояние атома Si в комплексе **106** указывает сильнополюсное смещение сигнала в спектре ЯМР ^{29}Si (–159.3 м.д.). Повышение температуры приводит к диссоциации комплекса **106** ($\Delta S = -20.4$ кал·моль⁻¹·K⁻¹).²²³



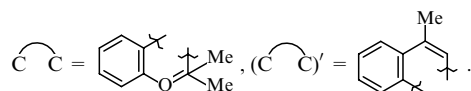
2. Комплексы с координационной связью O → M (M = Si, Ge)

а. Моноядерные комплексы

Комплексы **107**–**109** (см.^{223–230}) и **110** (см.²³¹) с двумя сильно различающимися по нуклеофугной способности монодентатными заместителями обладают строением, близким к ионному. В координационном ТБП-узле этих комплексов протекает медленный в шкале времени ЯМР стереодинамический процесс, приводящий к усреднению диастереотопных протонов группы NCH₂. Величины $\Delta G^\#$ имеют высокие значения: более 22–25 ккал·моль^{–1} (для соединений **107**–**109**)¹¹⁷ и 20.5 ккал·моль^{–1} (**110**).²³¹



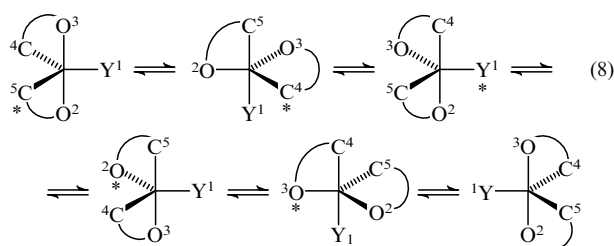
107: M = Si: X = F, Y = BF₄; R¹ = R² = Me (**a**), R¹–R² = (CH₂)₃ (**b**), C=C (**c**), (C=C') (**d**); X = F, Y = OTf, R¹–R² = C=C (**e**);



108: M = Ge, X = Cl; Y = OTf, OClO₃, I, I₃; R¹–R² = (CH₂)_n (n = 3–5).

109: M = Ge, X = Br, R¹–R² = (CH₂)₃; Y = I (**a**), OTf (**b**).

Схема диссоциации с образованием контактных (тесных) ионных пар [L₂GeX]⁺Y[–] предложена для комплексов **108** на основании зависимости электропроводности их растворов от концентрации (в интервале 0.5–11 ммоль·л^{–1}).^{11, 117, 232–234} Представленный механизм (8) пермутационной изомеризации включает на первой стадии (не показана) диссоциацию связи M–Y с последующим пятистадийным псевдовращением в пентакоординационном катионе (звездочкой указан опорный атом).¹¹⁷



Квантово-химические (DFT, PBE) расчеты, выполненные в соответствии с данной схемой, демонстрируют близость экспериментальных и теоретических (25 ккал·моль^{–1}) значений $\Delta G^\#$ (см.¹¹⁷).

В катионных бромocomплексах германия **109** пермутация протекает со значительно более низким барьером (7–9 ккал·моль^{–1}, табл. 15) по сравнению с соответствующими фторидами и хлоридами.

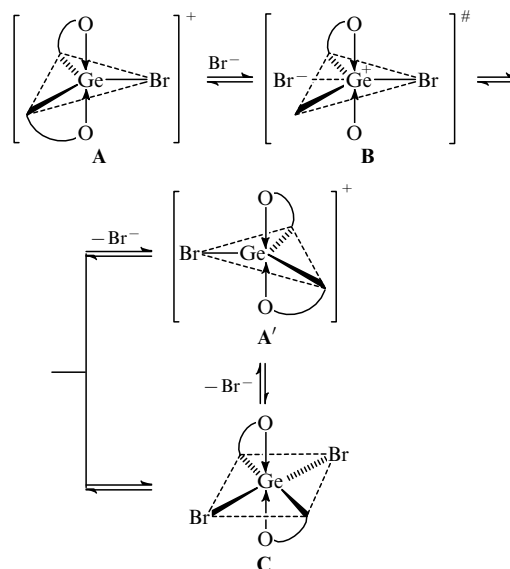
Таблица 15. Активационные параметры обмена лигандов для комплексов **109a,b**.¹¹⁷

Соединение	Растворитель	$\Delta G^\#$ (см. ^a)	$\Delta H^\#$ (см. ^a)	$\Delta S^\#$ (см. ^b)	T _c , °C
109a	CDCl ₃ + CD ₂ Cl ₂ (см. ^c)	7.7	0.5	–24	–103
	C ₆ D ₅ CD ₃ (см. ^d)	15.4	12.0	–8	40
109b	CDCl ₃ + CD ₂ Cl ₂ (см. ^c)	8.9	3.4	–18	–73

^a В ккал·моль^{–1}. ^b В кал·моль^{–1}·К^{–1}. ^c Концентрация растворов ~0.1 моль·л^{–1}. ^d Концентрация раствора ~0.01 моль·л^{–1}.

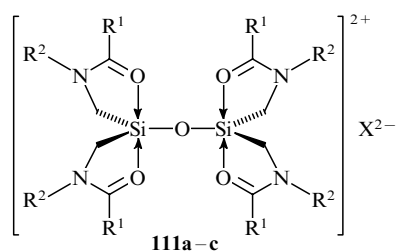
Высокая нуклеофугность монодентатных лигандов Br, I, OTf благоприятствует ионизации связи M–Y и ее последующей диссоциации в достаточно полярном растворителе (CDCl₃, CD₂Cl₂) с образованием бисхелатного пентакоординационного катиона **A** (схема 6). Затем анион Br[–] атакует катион **A** с тыла по отношению к атому Br, что приводит к обращению конфигурации центрального атома через переходное состояние (**B**) либо в синхронном процессе **A** ⇌ **B** ⇌ **A'**, либо в результате образования *транс*-дибромидов **C** (**A** ⇌ **B** ⇌ **C** ⇌ **A'**) в качестве интермедиата с последующим отщеплением аниона Br[–] (см.¹¹⁷). В пользу обсуждаемого механизма свидетельствует отрицательная величина $\Delta S^\#$ в эквимольной смеси CDCl₃ и CD₂Cl₂ (см. табл. 15), а также высокая стабильность *транс*-диастереомеров дибромидов гексакоординированного германия (см. раздел III.3.a).^{117, 169} Увеличение барьера политопной перегруппировки на 7.7 ккал·моль^{–1} в неполярном C₆D₅CD₃ может быть вызвано отсутствием диссоциации связи с монодентатным лигандом и изменением механизма обмена лигандов (раздел III.3.a).

Схема 6



б. Биядерные комплексы

В спектрах ЯМР ¹H, ¹³C и ²⁹Si биядерных комплексов **111** при комнатной температуре обнаружены два набора сигналов с различной интегральной интенсивностью, отнесенные к двум диастереомерам (**A** и **B**).²³⁵



$R^1 - R^2 = (CH_2)_n$; $n = 3$, $X = Hg_2Cl_6$ (a);
 $n = 4$, $X = HgCl_4$ (b); $n = 5$, $X = Hg_2Cl_6$ (c).

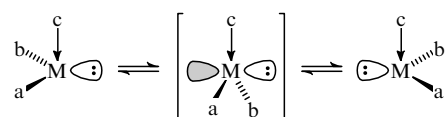
Хорошо разрешены лишь сигналы анизотропных протонов прохиральной группы NCH_2Si , проявляющиеся в каждом наборе сигналов в виде квартета АВ-системы. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов двух диастереомеров зависит как от строения бидентатного лиганда, так и от природы растворителя. Например, для комплекса **111b** при переходе от CD_2Cl_2 к ДМСО соотношение изменяется от $\sim 70:30$ до $\sim 60:40$.

Повышение температуры сопровождается последовательным уширением и коалесценцией компонентов двух дублетов протонов АВ-системы группы NCH_2Si комплексов **111**. Определенные в ДМСО при температуре коалесценции величины $\Delta G^\ddagger(T_c)$ для соединений **111a-c** составили 17.9 (78°C), 18.5 (82°C) и 16.4 (74°C) ккал·моль⁻¹ (см.²³⁵). Для комплекса **111b** в менее основном растворителе (CD_2Cl_2) величина $\Delta G^\ddagger$ превышает 19 ккал·моль⁻¹.

VI. Комплексы двухвалентных элементов

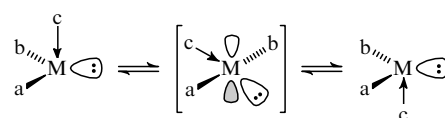
Пирамидальное строение трехкоординационных комплексов двухвалентных элементов 14-й группы обусловлено наличием стереохимически активной НЭП. В таких структурах внутримолекулярный обмен лигандов без разрыва связей протекает через инверсию, для которой предложены два механизма.

1. Вертикальная (vertex) инверсия аналогична классическому процессу в аминах и осуществляется через плоское тригональное переходное состояние, в котором НЭП перпендикулярна плоскости молекулы (симметрия D_{3h}).

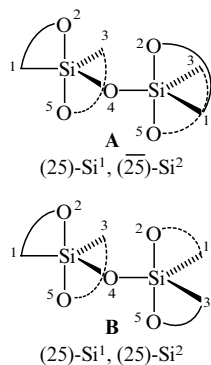


Вертикальная инверсия

2. Боковая (edge) инверсия характерна для трехкоординационных соединений элементов 15-й группы MX_3 ($M = P, As, Sb$),²³⁶⁻²⁴⁰ а также изоэлектронных анионов двухвалентных элементов 14-й группы $[M^{II}X_3]^-$ ($M = Si, Ge, Sn, Pb$). Для этого случая переходное состояние имеет вид плоской Т-образной структуры с планарным расположением трех лигандов и НЭП (симметрия C_{2v}).



Боковая инверсия



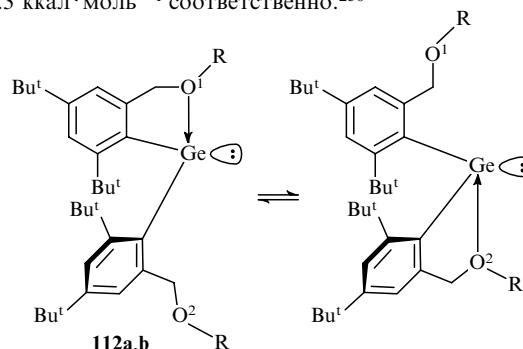
Теоретические расчеты (*ab initio*) анионов $[SiF_3]^-$, $[GeF_3]^-$, $[SnF_3]^-$, $[SnCl_3]^-$ и $[SnCl_2NH_2]^-$ показали, что процесс инверсии в них протекает по механизму боковой инверсии. Барьеры процесса составляют 40.3, 34.3, 27.8, 27.8 и 14.2 ккал·моль⁻¹ соответственно.²⁴¹

1. Гермилены и станилены с координационной связью $Z \rightarrow M$ ($Z = N, O$; $M = Ge, Sn$)

Согласно квантово-химическим расчетам (DFT) хелатного комплекса $GeCl[PMc(C_6H_4CH_2NMe_2-2)]$, оптимальным процессом, приводящим к изменению конфигурации атома Ge, является не разрыв координационной связи, а инверсия трехкоординированного центрального атома.²⁴² Меньший барьер активации для Т-образной переходной структуры (38.5 ккал·моль⁻¹) по сравнению с барьером активации для тригонального планарного состояния авторы исследования объяснили влиянием электроноакцепторного заместителя. По данным PCA, гермиленовый комплекс $Ge\{PMc(C_6H_4.CH_2NMe_2-2)\}_2$ с двумя хелатными лигандами трехкоординационный. Рассчитанный барьер инверсии атома германия через четырехкоординационный псевдо-ТБП-интермедиат составляет 3.0 ккал·моль⁻¹, в то время как барьер инверсии атома Ge через тригональное плоское состояние значительно выше (48.5 ккал·моль⁻¹).²⁴² Тот факт, что выявлено тригональное, а не Т-образное переходное состояние, согласуется с заменой в координационном узле последнего комплекса атома Cl на менее электроотрицательный атом Р.

Как и в случае молекулярной инверсии, разрыв координационной связи центрального атома в трех- и четырехкоординационных комплексах приводит к изменению конфигурации молекулы. В спектрах ЯМР таких комплексов уширение сигналов наблюдается во всем доступном интервале температур. В ряде случаев неэквивалентность групп атомов сохраняется и при высоких температурах, например в хелатных трехкоординационных комплексах $GeR[C_6H_2CH_2NMe_2-2-Bu^t_5-4,6]$, где $R = OEt, OP^i, OBu^t, C \equiv CH, C \equiv CPh$.²⁴³ Это указывает на протекание быстрых динамических процессов, для которых достичь температуры коалесценции сигналов не удалось.²⁴⁴⁻²⁴⁹

Свободные энергии активации процесса «перекоординации» в комплексах $Ge(C_6H_2Bu^t_5-2,4-CH_2OR-6)_2$ (**112a,b**), определенные при температуре коалесценции сигналов протонов диастереотопных групп CH_2 , имеют близкие значения: 11.2 и 10.3 ккал·моль⁻¹ соответственно.²⁵⁰



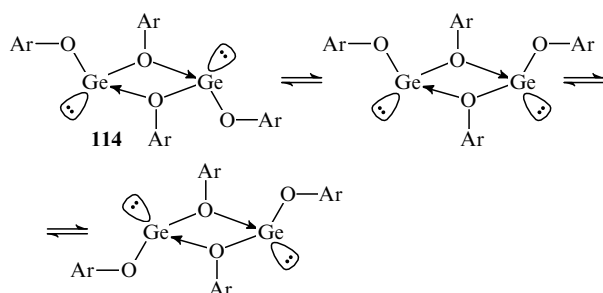
$R = Bu^t$ (a), Pr^i (b).

Величина барьера активации «перекоординации» в гермилене $GeCl[OC_6H_2(CH_2NMe_2)_3-2,4,6]$ (**113**) имеет близкое значение (10.7 ккал·моль⁻¹).²⁵¹

В спектре ЯМР ¹H димерного гермилена $[Ge(OC_6H_3Pr^i-2,6)_2]_2$ (**114**) при комнатной температуре

сигналы протонов групп Me *орто*-изопропильных заместителей проявляются в виде уширенного дублета, который расщепляется на два синглета при уменьшении температуры до -20°C .²⁵² Эти сигналы были отнесены авторами к мостиковым и терминальным группам. Наблюдаемое при дальнейшем охлаждении раствора до -60°C расщепление одного синглета в дублет вызвано диастереотопностью двух мостиковых изопропильных заместителей в результате трансoidного расположения терминальных арилоксигрупп вокруг пирамидальных атомов Ge.²⁵²

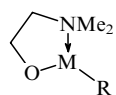
Первому из обнаруженных для димера **114** динамических процессов соответствует инверсия конфигурации атома Ge ($\Delta G^\ddagger < 13.5$ ккал·моль⁻¹), приводящая к обмену диастереотопными группами Me мостиковых арилоксигрупп.²⁵³



Ar = 2,6-Pr₂C₆H₃.

Механизм второго динамического процесса — обмена между мостиковыми и терминальными положениями арилоксигрупп — остался невыясненным. Авторы предположили, что происходит или раскрытие цикла, или диссоциация молекулы на мономеры.²⁵²

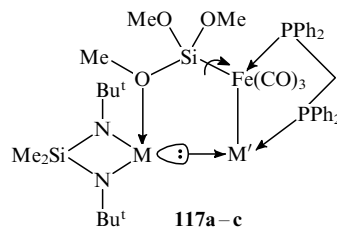
При низких температурах (около -80°C) спектр ЯМР ¹H комплексов **115** и **116** состоит из АВМХ-мультиплетов протонов фрагмента CH₂CH₂N и двух сигналов диастереотопных метильных групп.¹⁵⁷ Наблюдаемая спектральная картина соответствует структуре с ВКС N → Sn. С увеличением температуры происходит уширение и последующая коалесценция сигналов Me-групп. При этом АВМХ-мультиплеты превращаются в A₂X₂-мультиплеты.¹⁵⁷ Температурные изменения в спектрах ЯМР указывают, по мнению авторов, на протекание в указанных комплексах обратимой диссоциации ВКС N → Sn. Рассчитанная методом ДЯМР для комплекса **116c** величина энергии активации составила 10.2 ккал·моль⁻¹, что согласуется с данными квантово-химических расчетов (DFT, 10.9 ккал·моль⁻¹).¹⁵⁶



115a–c, 116a–c

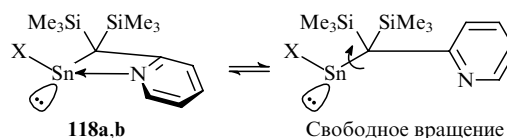
M = Ge (**115**), Sn (**116**): R = N(SiMe₃)₂ (**a**), O(CH₂)₂OEt (**b**), O(CH₂)₂SMc (**c**).

Необычный динамический процесс протекает в комплексах с переходными металлами (**117**), в которых вакантная p_z-орбиталь как акцептор и занятая σ-орбиталь как донор одновременно участвуют в координационных взаимодействиях. Энергия активации динамического процесса, приводящего к коалесценции сигналов ЯМР ¹H OMe-групп, составила 15.5, 12.8 и 12.3 ккал·моль⁻¹ соответственно для комплексов **117a–c**. Авторы работы²⁵³ высказали предположение, что усреднение сигналов OMe-групп происходит в результате разрыва связи O → M и последующего вращения вокруг связи Si–Fe.



M' = Pd: M = Ge (**a**), Sn (**b**); M' = Pt, M = Sn (**c**).

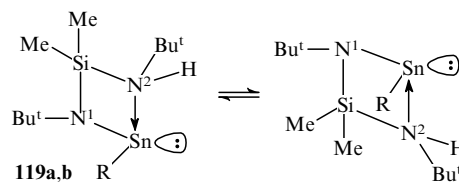
Барьер активации стереодинамического процесса, приводящего к усреднению сигналов ЯМР ¹H двух групп SiMe₃ при атоме С трехкоординационного комплекса **118a**, составил 10.2 ккал·моль⁻¹ (см.²⁵⁴). На основании слабо-польного смещения сигнала ¹¹⁹Sn в C₆D₅CD₃ при увеличении температуры от 5°C ($\delta = 315.7$ м.д.) до 75°C ($\delta = 329.4$ м.д.) авторами исследования высказано предположение, что процесс протекает через диссоциацию ВКС. Для комплекса **118b** наблюдался аналогичный обмен с близкой величиной барьера активации $\Delta G^\ddagger$ (10.4 ккал·моль⁻¹, T_c = -53°C).^{254, 255}



X = N(SiMe₃)₂ (**a**), Cl (**b**).

Отметим, что для комплекса **118a** протекает также заторможенное вращение группы N(SiMe₃)₂ вокруг связи Sn–N ($\Delta G^\ddagger = 18.2$ ккал·моль⁻¹).²⁵⁴

Динамический процесс в комплексах **119a,b** включает последовательный разрыв связи N² → Sn, инверсию пирамидального атома N², вращение вокруг связи N¹ → Sn и замыкание связи N² → Sn.^{256, 257}



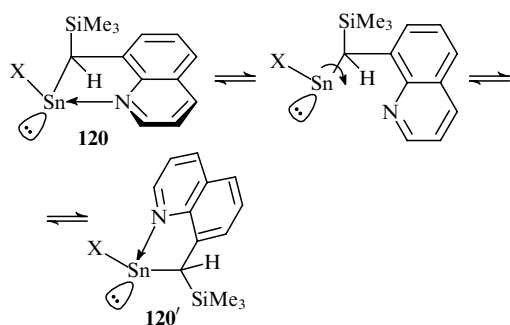
R = cyclo-C₃H₅ (**a**), (**b**).

Величины $\Delta G^\ddagger$ для комплексов **119a,b** (12.4 и 14.2 ккал·моль⁻¹ соответственно) рассчитаны при температуре коалесценции сигналов неэквивалентных SiMe₂-групп. Высокий барьер внутримолекулярной «перекоординации» для инденильного производного **119b** согласуется с более прочной ВКС N² → Sn в кристаллическом состоянии (2.468 Å для **119a** и 2.312 Å для **119b**).²⁵⁶ В комплексе **119b** протекает также 1,3-миграция атома Sn между двумя атомами углерода инденильной группы; барьер активации этого процесса оценен²⁵⁶ в ~ 14 ккал·моль⁻¹.

Рассмотренные выше станилены содержат хелатные лиганды, которые при наличии ВКС образуют четырехчленные циклы. Лиганды, обсуждаемые ниже, образуют более стабильные пяти- или шестичленные хелатные циклы.

Для наблюдаемого в комплексе **120** стереодинамического процесса, приводящего к коалесценции сигналов ЯМР ¹H

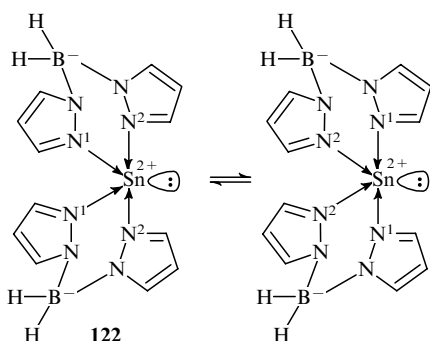
группы SiMe_3 ($\Delta G^\ddagger = 16.9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$), предложен механизм с участием двух диастереомеров (**120** и **120'**).²⁵⁸



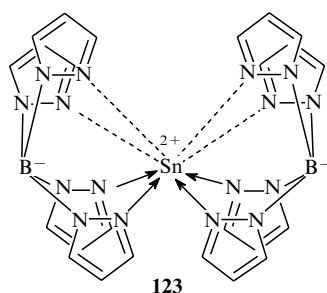
Методом ДЯМР в смеси $\text{PhMe} + \text{C}_6\text{D}_6$ при температуре коалесценции определены барьеры активации процесса, приводящего к коалесценции двух сигналов группы SiMe_3 в комплексах $\text{SnX}[\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{CPhCHCPhN}(\text{SiMe}_3)]$ с $\text{X} = \text{Cl}$ и Br , равные 16.6 и $17.4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.²⁵⁹

Энергия активации «перекоординации» для комплекса $\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2[\text{OC}_6\text{H}_2(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3-2,4,6]$ (**121**) составляет $16.4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, что превышает более чем на $5-6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ барьер, рассчитанный для трехкоординационного германиевого аналога **113**.²⁵¹ Отметим, что в спектре ЯМР ^1H комплекса **121** при комнатной температуре регистрируются только два синглета двух *орто*- NMe_2 -групп.²⁵¹ Наблюдаемая спектральная картина соответствует тетракоординированному атому олова.

Барьер обмена пиразольных циклов в комплексе **122**, по данным ЯМР ^1H , составил $10.2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.²⁶⁰).

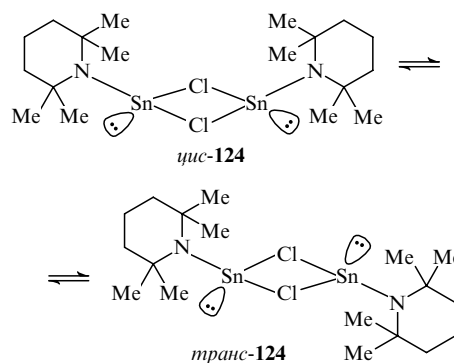


При изучении спектров ЯМР ^1H комплекса $[\text{B}(\text{Pz})_4]_2\text{Sn}$ (**123**, Pz — пиразол-1-ил) при различных температурах (от $+24$ до -87°C) установлено,²⁶⁰ что в каждом из анионов $[\text{B}(\text{Pz})_4]^-$ обмениваются положениями только три пиразольных цикла. Барьер процесса, протекающего через пентакоординационное переходное состояние, равен $10.5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.



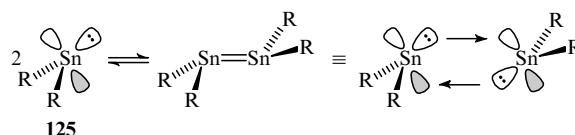
Для дистаннилена **124**, который в кристалле имеет димерное строение с мостиковыми атомами хлора и *цис*-располо-

жением терминальных заместителей, в растворе в $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ обнаружена *цис*–*транс*-изомеризация.²⁶¹



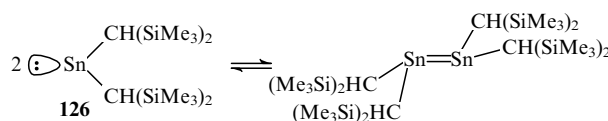
Рассчитанные методом АПФЛ активационные параметры этого процесса таковы: $\Delta G^\ddagger = 8.2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 70 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\Delta S^\ddagger = 187 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Положительное значение энтропии активации является свидетельством о том, что движущей силой изомеризации является диссоциация. В качестве альтернативного механизма авторы работы²⁶¹ предложили образование переходного состояния с ионной структурой $[\text{R}_2\text{NSn}]^+[\text{Cl}_2\text{SnNR}_2]^-$. Отметим, что для близкого по строению комплекса $[\text{Sn}(\mu\text{-Cl})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, имеющего в кристалле *транс*-расположение терминальных групп $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, процесс *цис*–*транс*-изомеризации не наблюдался.

Изотропный химический сдвиг ЯМР ^{119}Sn (метод CP-MAS) для станилена $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu}^t-2-\text{Me}_3-4,5,6)_2$ (**125**) ($\delta_{\text{iso}} = 819$ м.д.) указывает на его димерное строение в кристаллическом состоянии.²⁶² При низких температурах в $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ устанавливается быстрое равновесие между мономером и димером, которое при 100°C полностью смещено в сторону мономера. Барьер активации, рассчитанный²⁶³ при температуре коалесценции сигналов в спектрах ЯМР ^{119}Sn , составил $8.1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.



$\text{R} = 2\text{-Bu}^t-4,5,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}$.

При низких температурах (-108°C) в толуоле в спектре ЯМР ^{119}Sn соединения **126**, ассоциированного в этих условиях в димер с двойной связью $\text{Sn}=\text{Sn}$,²⁶⁴ регистрировались два сигнала (740 и 725 м.д.), близкие по величине химическому сдвигу сигнала в спектре ЯМР CP-MAS ^{119}Sn (692 м.д.).²⁶⁵ При нагревании наблюдались слабый сдвиг и уширение сигналов, приводящее к их исчезновению при $\sim -48^\circ\text{C}$. При повышенных температурах в спектрах ЯМР ^{119}Sn зарегистрирован широкий синглет в области $2270-2315$ м.д.; по мере увеличения температуры от 72 до 102°C сигнал, отнесенный авторами исследования к мономерному станилену **126**, претерпевал слабый сдвиг и сужался.

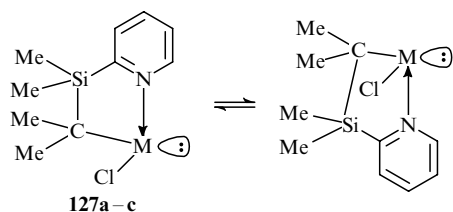


На основании температурных изменений сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C метинового атома углерода оценены²⁶⁵

термодинамические параметры процесса: $\Delta H = 12.8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\Delta S = 7.9 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Заметим, что значения КССВ $^1J(^{13}\text{C} - ^{119}\text{Sn})$ одинаковы как в мономере, так и в димере, что указывает на сохранение порядка связи C—Sn при образовании кратной связи Sn—Sn.

2. Плюмбилены с координационной связью N → Pb

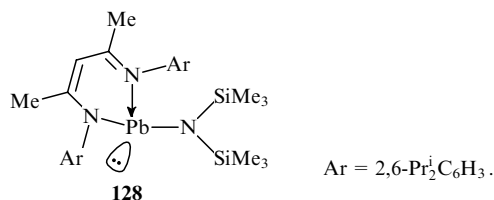
Наблюдаемое при уменьшении температуры расщепление сигналов в спектрах ЯМР ^1H (в ТГФ- d_8) плюмбиленов **127a** было отнесено к внутримолекулярному процессу, протекающему по диссоциативному механизму ($\Delta G^\ddagger = 10 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, $T_c = -63^\circ\text{C}$).¹⁰¹



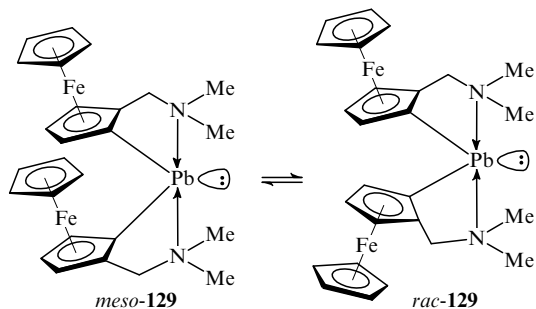
M = Pb (a), Sn (b), Ge (c).

Для изоструктурных соединений Sn (**127b**) и Ge (**127c**) наблюдать коалесценцию сигналов не удалось. На основании уширения сигналов в спектрах ЯМР сделан вывод о том, что прочность ВКС в растворе увеличивается в ряду Pb < Sn < Ge. Это согласуется с уменьшением ее длины в кристаллическом состоянии: 2.466 (M = Pb), 2.271 (M = Sn) и 2.0814 Å (M = Ge).¹⁰¹

Рассчитанная²⁶⁶ при температуре коалесценции сигналов групп SiMe₃ β-дикетимината плюмбиленов **128** величина $\Delta G^\ddagger$ заторможенного (в результате стерических взаимодействий объемных силильных и изопропильных групп) вращения вокруг связи Pb—N(SiMe₃)₂ составила 14 ккал·моль^{−1}.

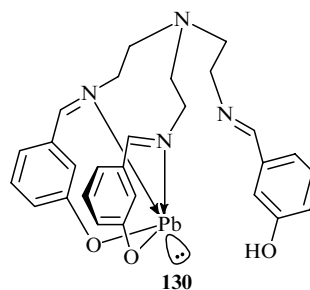


По данным РСА и спектроскопии ЯМР ^{13}C (CP-MAS), в кристалле плюмбилену Pb{C,N-[Fe(η⁵-C₅H₅)(η⁵-C₅H₃.CH₂NMe₂-2)]}₂ соответствует хелатная тетракоординационная *мезо*-форма.²⁶⁷ Между тем в растворе, по данным ЯМР ^1H и ^{13}C , обнаружены оба диастереомера: *meso*-**129** и *rac*-**129**, соотношение между которыми изменяется в интервале от 6:1 до 8:1 в зависимости от природы растворителя.

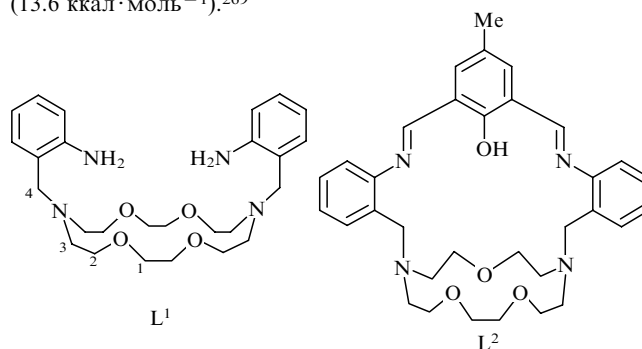


Усреднение сигналов неэквивалентных ферроцилильных лигандов в *мезо*-форме обусловлено быстрой в шкале времени ЯМР обратимой диссоциацией ВКС N → Pb.²⁶⁷ При дальнейшем понижении температуры обнаружено чрезвычайно редкое явление для плюмбиленов — межмолекулярный обмен между *мезо*- и *рацемическим* диастереомерами. Его термодинамические параметры таковы: $\Delta H = 1.2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S = 0.24 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. В качестве возможных механизмов обмена рассматривались два: синхронная внутримолекулярная миграция двух σ-связанных ферроцилильных групп и образование цвиттер-ионной структуры с одной ферроцилильной группой с последующим сдвигом к атому свинца второй ферроцилильной группы.²⁶⁷

При низкой температуре в спектрах ЯМР комплекса **130**, содержащего основания Шиффа, наблюдались²⁶⁸ два набора сигналов трех лигандов с соотношением интегральных интенсивностей 2:1. Повышение температуры сопровождалось уширением сигналов. При температуре коалесценции сигналов азометинового протона определена свободная энергия активации процесса (11.2 ккал·моль^{−1}).



В спектре ЯМР ^1H (в CD₃CN) комплекса [PbL¹](ClO₄)₂ с молекулярной симметрией C_{2h} наблюдались четыре сигнала алифатических протонов. При −5°C геминальные протоны C¹H₂ неэквивалентны, однако с повышением температуры до 35°C их сигналы коалесцируют.²⁶⁹ Высказывалось мнение, что это обусловлено конформационным обменом между лигандами в экваториальных и аксиальных положениях пятичленного хелатного цикла. Барьер процесса составил 15.8 ккал·моль^{−1}. Величина $\Delta G^\ddagger$ похожего процесса в комплексе [PbL¹](SCN)₂ имеет более низкое значение (13.6 ккал·моль^{−1}).²⁶⁹



В спектре ЯМР ^1H (в CD₃CN) комплекса [PbL²](ClO₄)₂ при низких температурах (−25°C) зарегистрированы два синглета иминных протонов, которые уширяются и коалесцируют при нагревании до 47°C.²⁶⁹ Усреднение сигналов при более высокой температуре — это результат динамического обмена между энантиомерными формами, при котором ион Pb^{II} переходит внутрь макробициклического каркаса. Рассчи-

танная²⁶⁹ при температуре коалесценции ($T_c = 36^\circ\text{C}$) сигналов ароматических протонов фенольного фрагмента энергия активации процесса равна $16.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

* * *

Представленные литературные данные по стереохимической нежесткости широкого ряда нейтральных, анионных, а также катионных комплексов двух- и четырехвалентных элементов 14-й группы убедительно свидетельствуют о том, что применение мультядерной спектроскопии ЯМР, а также метода ДЯМР на различных ядрах в сочетании с другими методами физико-химического анализа позволило существенно расширить представления о природе и механизмах стереодинамических процессов. Немаловажную роль в этом играет и комплексный анализ всей совокупности факторов, оказывающих влияние на направление и механизм стереодинамических процессов: природы растворителя, строения моно- и бидентатных лигандов, присутствия внешнего нуклеофила и т.д.

Вместе с тем необходимо отметить, что обсуждаемые в обзоре механизмы в известной степени имеют все же гипотетический характер, а потому во многом могут быть спорными. Нет сомнений, что дальнейшие исследования в этой по-прежнему интригующей области элементоорганической химии позволят дать ответы не только на имеющиеся вопросы, но и поставят перед исследователями новые, не менее важные проблемы.

Авторы признательны академикам М.Г.Воронкову и В.И.Минкину, а также профессорам Д.Косту и И.Д.Калихман (Университет Бен Гуриона, Израиль), А.Бассиндейлу и П.Тейлору (Открытый Университет, Великобритания), Ю.А.Устынюку (МГУ им. М.В.Ломоносова) за поддержку и ценные пожелания, высказанные при работе над обзором.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 04-03-32 557, 05-03-32 964, 07-03-01 067, 08-03-01 071), а также INTAS (грант № 03-51-4164).

Литература

1. *Chemistry of Hypervalent Compounds*. (Ed. K.Akiba). Wiley-VCH, Weinheim, 1999
2. S.N.Tandura, M.G.Voronkov, N.A.Alekseev. *Top. Curr. Chem.*, **131**, 101 (1986)
3. R.J.P.Coriu, J.C.Young. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*. (Eds S.Patai, Z.Rappoport). Wiley, Chichester, 1989. P. 1241
4. W.S.Sheldrick. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*. (Eds S.Patai, Z.Rappoport). Wiley, Chichester, 1989. P. 227
5. C.Chuit, R.J.P.Coriu, C.Reye, J.C.Young. *Chem. Rev.*, **93**, 1371 (1993)
6. R.R.Holmes. *Chem. Rev.*, **96**, 927 (1996)
7. D.Kost, I.Kalikhman. In *The Chemistry of Organosilicon Compounds. Vol. 2*. (Eds Z.Rappoport, Y.Apeloig). Wiley, New York, 1998. P. 1339
8. C.Chuit, R.J.P.Coriu, C.Reye. In *The Chemistry of Hypervalent Compounds*. (Ed. K.Akiba). Wiley-VCH, New York, 1999. P. 81
9. M.A.Brook. *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*. Wiley, New York, 2000
10. М.Г.Воронков, О.М.Трофимова, Ю.И.Болгова, Н.Ф.Чернов. *Успехи химии*, **76**, 885 (2007)
11. Yu.I.Baukov, S.N.Tandura. In *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds. Vol. 2*. (Ed. Z.Rappoport). Wiley, Chichester, 2002. P. 963
12. J.T.B.H.Jastrzebski, G.van Koten. In *Advances in Organometallic Chemistry. Vol. 35*. (Eds F.G.A.Stone, R.West). Academic Press, San Diego; New York, 1993. P. 241
13. L.Pauling. *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*. Cornel University Press, Ithaca; New York, 1960
14. E.A.V.Ebsworth. *Organometallic Compounds of the Group IV Elements. Vol. 1. Pt. 1. Ch. 1*. (Ed. A.G.MacDiarmid). Dekker, New York, 1968
15. H.Kwart, K.King. *d-Orbitals in the Chemistry of Silicon, Phosphorus and Sulfur. Ch. 5E*. Springer-Verlag, Berlin, 1977
16. K.Akiba. In *Chemistry of Hypervalent Compounds. Chs 1, 2*. (Ed. K.Akiba). Wiley-VCH, Weinheim, 1999. P. 9
17. J.I.Musher. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **8**, 54 (1969)
18. R.J.Hach, R.E.Rundle. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4321 (1951)
19. S.Tobias. *Inorg. Chem.*, **9**, 1296 (1970)
20. E.M.Shustorovich, Yu.A.Buslaev. *Inorg. Chem.*, **15**, 1142 (1976)
21. В.Ф.Сидоркин, В.А.Пестунович, М.Г.Воронков. *Успехи химии*, **49**, 789 (1980)
22. V.A.Pestunovich, V.F.Sidorkin, M.G.Voronkov. In *Progress in Organosilicon Chemistry*. (Eds B.Marciniec, J.Chojnowski). Gordon and Breach, New York, 1995. P. 69
23. R.J.Gillespie, B.Silvi. *Coord. Chem. Rev.*, **233–234**, 53 (2002)
24. M.L.Munzarová, R.Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4787 (2002)
25. Y.-S.Cheung, C.-X.Ng, S.-W.Chui, W.-K.Li. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **623**, 1 (2003)
26. S.S.Karlov, D.A.Tyurin, M.V.Zabalov, A.V.Churakov, G.S.Zaitseva. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **724**, 31 (2005)
27. T.A.Halgren, L.D.Brown, D.A.Kleier, W.N.Lipscomb. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6793 (1977)
28. J.M.Molina, J.A.Dobado. *Theor. Chem. Acc.*, **105**, 328 (2001)
29. A.R.Bassindale, P.G.Taylor. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds. Pt. 1, Ch. 13*. (Eds S.Patai, Z.Rappoport). Wiley, Chichester, 1989. P. 839
30. R.R.Holmes. *Chem. Rev.*, **90**, 17 (1990)
31. A.R.Bassindale, S.J.Glynn, P.G.Taylor. In *The Chemistry of Organosilicon Compounds. Vol. 2*. (Eds Z.Rappoport, Y.Apeloig). Wiley, Chichester, 1998. P. 495
32. I.Saur, S.G.Alonso, J.Barrau. *Appl. Organomet. Chem.*, **19**, 414 (2005)
33. R.S.Berry. *J. Chem. Phys.*, **32**, 933 (1960)
34. В.И.Соколов. *Введение в теоретическую стереохимию*. Наука, Москва, 1982
35. T.D.Westmoreland. *Inorg. Chim. Acta*, **361**, 1187 (2008)
36. I.Ugi, D.Marquarding, H.Klusacek, G.Gokel, P.Gillespie. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **9**, 703 (1970)
37. I.Ugi, D.Marquarding, H.Klusacek, P.Gillespie, F.Ramirez. *Acc. Chem. Res.*, **4**, 288 (1971)
38. D.G.Bickley, N.Serpone. *Inorg. Chem.*, **15**, 948 (1976)
39. D.Kost, S.Krivonos, I.Kalikhman. In *Organosilicon Chemistry III. From Molecules to Materials*. (Eds N.Auner, J.Weis). VCH, Weinheim, 1997. P. 435
40. I.Kalikhman, V.Kingston, O.Girshberg, D.Kost. *Organometallics*, **20**, 4713 (2001)
41. K.Mislow. *Acc. Chem. Res.*, **3**, 321 (1970)
42. W.G.Klemperer. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6940 (1972)
43. W.B.Farnham, J.F.Whitney. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3992 (1984)
44. Yu.L.Frolov, S.G.Shevchenko, M.G.Voronkov. *J. Organomet. Chem.*, **292**, 159 (1985)
45. Ю.Л.Фролов, А.В.Абрамов, Н.Н.Чипанина, Т.Н.Аксаментова, М.Г.Воронков. *Журн. структ. химии*, **40**, 1051 (1999)
46. И.М.Лазарев, Г.В.Ратовский, Э.И.Бродская, Н.Ф.Лазарева. *Журн. общ. химии*, **73**, 1127 (2003)
47. И.М.Лазарев, Г.В.Ратовский, Э.И.Бродская, Н.Ф.Лазарева. *Журн. общ. химии*, **74**, 74 (2004)

48. H.Fujimoto, N.Arita, K.Tamao. *Organometallics*, **11**, 3035 (1992)
49. Е.Ф.Белоголова, В.Ф.Сидоркин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1392 (2003)
50. V.F.Sidorkin, E.F.Belogolova, V.A.Pestunovich. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **538**, 59 (2001)
51. E.F.Belogolova, V.F.Sidorkin. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **668**, 139 (2004)
52. В.Ф.Сидоркин, Е.Ф.Белоголова, В.А.Пестунович. *Изв. АН. Сер. хим.*, 230 (1998)
53. А.А.Милов, Р.М.Миняев, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **39**, 372 (2003)
54. А.А.Милов, Р.М.Миняев, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **40**, 289 (2004)
55. H.S.Gutowsky, D.W.McCall, C.P.Slichter. *J. Chem. Phys.*, **21**, 279 (1953)
56. H.S.Gutowsky, A.Saika. *J. Chem. Phys.*, **25**, 1688 (1953)
57. G.Binsch, H.Kessler. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **19**, 411 (1980)
58. R.A.Sack. *Mol. Phys.*, **1**, 163 (1958)
59. W.E.Stewart, T.H.Siddall. *Chem. Rev.*, **70**, 517 (1970)
60. L.M.Jackman. *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Academic Press, New York, 1975
61. H.Kessler. *Angew. Chem.*, **82**, 237 (1970)
62. J.I.Kaplan, G.Fraenkel. *NMR of Chemically Exchanging Systems*. Academic Press, New York, 1980
63. J.Sandstrom. *Dynamic NMR Spectroscopy*. Academic Press, London, 1982
64. A.D.Bain. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **43**, 63 (2003)
65. А.В.Аганов, В.В.Клочков, Ю.Ю.Самитов. *Успехи химии*, **54**, 1585 (1985)
66. Э.Дероум. *Современные методы ЯМР для химических исследований*. Мир, Москва, 1992
67. J.Higinbotham, J.Marshall. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, **43**, 59 (2000)
68. E.Kolehmainen. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, **49**, 1 (2003)
69. J.Wagler, E.Brendler. *Z. Naturforsch. B*, **62**, 225 (2007)
70. J.Wagler, U.Böhme, E.Brendler, G.Roewer. *Organometallics*, **24**, 1348 (2005)
71. J.M.Anglada, C.Bo, J.M.Bofill, R.Crehuet, J.M.Poblet. *Organometallics*, **18**, 5584 (1999)
72. F.Carre, R.J.P.Corriu, A.Kpoton, M.Poirier, G.Royo, J.C.Young, C.Belin. *J. Organomet. Chem.*, **470**, 43 (1994)
73. R.J.P.Corriu, G.Royo, A.de Saxce. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 892 (1980)
74. R.J.P.Corriu, M.Mazhar, M.Poirier, G.Royo. *J. Organomet. Chem.*, **306**, C5 (1986)
75. J.Boyer, R.J.P.Corriu, A.Kpoton, M.Mazhar, M.Poirier, G.Royo. *J. Organomet. Chem.*, **301**, 131 (1986)
76. R.J.P.Corriu, A.Kpoton, M.Poirier, G.Royo, A.de Saxce, J.C.Young. *J. Organomet. Chem.*, **395**, 1 (1990)
77. I.Kalikhman, S.Krivoson, A.Ellern, D.Kost. *Organometallics*, **15**, 5073 (1996)
78. I.Kalikhman, D.Kost. In *Organosilicon Chemistry III. From Molecules to Materials*. (Eds N.Auner, J.Weis). VCH, Weinheim, 1998. P. 446
79. И.Д.Калихман, Б.А.Гостевский, О.Б.Банникова, В.А.Пестунович, М.Г.Воронков. В кн. *3-я Всесоюзная конференция по спектроскопии ЯМР тяжелых ядер элементоорганических соединений. (Тез. докл.)*. Иркутск, 1989. С. 23
80. I.Kalikhman, D.Kost. In *The XIth International Symposium on Organosilicon Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Universite Montpellier II, France, 1996. P. 115
81. И.Д.Калихман. Дис. д-ра хим. наук. ИРиОХ СО АН СССР, Иркутск, 1989
82. I.Kalikhman, B.Gostevskii, V.Kingston, S.Krivoson, D.Stalke, V.Walfort, T.Kottke, N.Kocher, D.Kost. *Organometallics*, **23**, 4828 (2004)
83. I.Kalikhman, S.Krivoson, T.Kottke, D.Stalke, D.Kost. In *Organosilicon Chemistry IV. From Molecules to Materials*. (Eds N.Auner, J.Weis). VCH, Weinheim, 2000. P. 494
84. G.Klebe, K.Hensen. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 5 (1985)
85. G.Klebe. *J. Organomet. Chem.*, **332**, 35 (1987)
86. A.Chandrasekaran, R.O.Day, R.R.Holmes. *Organometallics*, **17**, 5114 (1998)
87. E.Gómez, Z.Hernández, C.Alvarez-Toledano, R.A.Toscano, V.Santes, P.Sharma. *J. Organomet. Chem.*, **648**, 280 (2002)
88. E.Gómez, V.Santes, V.de la Luz, N.Farfan. *J. Organomet. Chem.*, **590**, 237 (1999)
89. J.J.H.Edema, R.Libbers, A.Ridder, R.M.Kellog, A.L.Spek. *J. Organomet. Chem.*, **464**, 127 (1994)
90. M.G.Voronkov, N.F.Chernov, A.I.Albanov, O.M.Trofimova, Y.I.Bolgova, E.A.Grebneva. *Appl. Organomet. Chem.*, **21**, 601 (2007)
91. A.I.Albanov, L.I.Gubanova, M.F.Larin, V.A.Pestunovich, M.G.Voronkov. *J. Organomet. Chem.*, **244**, 5 (1983)
92. H.Handwerker, C.Leis, R.Probst, P.Bissinger, A.Grohmann, P.Kiprof, E.Herdtschke, J.Blumel, N.Auner, C.Zybill. *Organometallics*, **12**, 2162 (1993)
93. J.Belzner, D.Schar. In *Organosilicon Chemistry II. From Molecules to Materials*. (Eds N.Auner, J.Weis). VCH, Weinheim, 1996. P. 459
94. R.-M.L.Mercado, A.Chandrasekaran, R.O.Day, R.R.Holmes. *Organometallics*, **18**, 1686 (1999)
95. A.A.Ahdab, G.Rima, H.Gornitzka, J.Barrau. *J. Organomet. Chem.*, **636**, 96 (2001)
96. G.van Koten, J.G.Noltes. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5393 (1976)
97. G.van Koten, J.T.B.H.Jastrzebski, J.G.Noltes, W.M.G.F.Pontenagel, J.Kroon, A.L.Spek. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5021 (1978)
98. J.T.B.H.Jastrzebski, J.Boersma, G.van Koten. *J. Organomet. Chem.*, **413**, 43 (1991)
99. R.A.Varga, C.Silvestru, C.Deleanu. *Appl. Organomet. Chem.*, **19**, 153 (2005)
100. K.Jurkschat, G.Mügge, A.Tzschach, A.Zschunke, M.F.Larin, V.A.Pestunovich, M.G.Voronkov. *J. Organomet. Chem.*, **139**, 279 (1977)
101. S.S.Al-Juaid, A.G.Avent, C.Eaborn, M.S.Hill, P.B.Hitchcock, D.J.Patel, J.D.Smith. *Organometallics*, **20**, 1223 (2001)
102. V.N.Khrustalev, I.A.Portnyagin, M.S.Nechaev, S.S.Bukalov, L.Leites. *Dalton Trans.*, 3489 (2007)
103. Ю.Э.Овчинников, А.А.Мачарашвили, Ю.Т.Стручков, А.Г.Шипов, Ю.И.Бауков. *Журн. структ. химии*, **35**, 100 (1994)
104. В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, М.Г.Воронков. *Успехи химии*, **58**, 353 (1989)
105. M.Kaftory, M.Kapon, M.Botoshansky. In *The Chemistry of Organosilicon Compounds. Vol. 2, Ch 5*. (Eds Z.Rappoport, Y.Apeloig). Wiley, New York, 1998. P. 182
106. И.Д.Калихман, О.Б.Банникова, Л.И.Белоусова, Б.А.Гостевский, Э.Лициныш, О.А.Вязанкина, Н.С.Вязанкин, В.А.Пестунович. *Металлоорг. химия*, **1**, 683 (1988)
107. Л.И.Белоусова, Б.А.Гостевский, И.Д.Калихман, О.А.Вязанкина, О.Б.Банникова, Н.С.Вязанкин, В.А.Пестунович. *Журн. общ. химии*, **58**, 407 (1988)
108. Е.А.Ное, М.Рабан. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5811 (1975)
109. С.А.Погожих, Ю.Э.Овчинников, Е.П.Крамарова, В.В.Негребецкий, А.Г.Шипов, А.И.Албанов, М.Г.Воронков, В.А.Пестунович, Ю.И.Бауков. *Журн. общ. химии*, **74**, 1617 (2004)
110. А.Г.Шипов, Е.П.Крамарова, Т.П.Мурашева, О.Б.Артамкина, В.В.Негребецкий, Ю.И.Бауков, С.А.Погожих, Ю.Э.Овчинников, М.Г.Воронков, А.Р.Бассиндэйл, П.Г.Тэйлор. *Изв. АН. Сер. хим.*, 558 (2006)
111. В.А.Пестунович. Дис. д-ра хим. наук. ИРиОХ СО АН СССР, Иркутск, 1985

112. J.C.Otter, C.L.Adamson, C.H.Yoder, A.L.Rheingold. *Organometallics*, **9**, 1557 (1990)
113. М.Г.Воронков, А.И.Албанов, Н.Ф.Чернов, О.М.Трофимова, Ю.И.Болгова, Л.В.Шерстянникова. *Журн. общ. химии*, **74**, 1948 (2006)
114. Т.Н.Аксаментова, М.Г.Воронков, О.М.Трофимова, Н.Н.Чипанина, Ю.И.Болгова, Н.Ф.Чернов, Э.А.Зельбст, В.К.Турчанинов. *Журн. структ. химии*, **46**, 257 (2005)
115. M.G.Voronkov, O.M.Trofimova, N.F.Chernov, Yu.I.Bolgova, A.I.Albanov, N.N.Chipanina, E.A.Zelbst. *Heteroat. Chem.*, **17**, 567 (2006)
116. М.Г.Воронков, Э.А.Зельбст, Ю.В.Каткевич, А.А.Кашаев, В.С.Фундаментский, Ю.И.Болгова, О.М.Трофимова, Н.Ф.Чернов, А.И.Албанов, Ю.И.Бауков, В.А.Пестунович. *Докл. АН*, **402**, 344 (2005)
117. В.В.Негребецкий. Дис. д-ра хим. наук. ИОХ РАН, Москва, 2006
118. S.J.Glynn. Ph.D. Thesis. Open University, Milton Keynes, 1997
119. V.V.Negrebetsky, A.G.Shipov, E.P.Kramarova, Vit.V.Negrebetsky, Yu.I.Baukov. *J. Organomet. Chem.*, **530**, 1 (1997)
120. В.В.Негребецкий, Е.П.Крамарова, А.Г.Шипов, Ю.И.Бауков. *Журн. общ. химии*, **70**, 523 (2000)
121. V.V.Negrebetsky, P.G.Taylor, E.P.Kramarova, S.Yu.Bylikin, I.Yu.Belavin, A.G.Shipov, A.R.Bassindale, Yu.I.Baukov. *J. Organomet. Chem.*, **691**, 3976 (2006)
122. А.И.Албанов. Дис. канд. хим. наук. ИРиОХ СО АН СССР, Иркутск, 1985
123. В.А.Пестунович, М.Ф.Ларин, А.И.Албанов, Л.И.Губанова, В.М.Копылов, М.Г.Воронков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1931 (1983)
124. A.R.Bassindale, Yu.I.Baukov, P.G.Taylor, V.V.Negrebetsky. *J. Organomet. Chem.*, **655**, 1 (2002)
125. В.В.Негребецкий, Ю.И.Бауков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1912 (1997)
126. V.V.Negrebetsky, E.P.Kramarova, S.Yu.Bylikin, A.G.Shipov, I.Yu.Belavin, A.R.Bassindale, P.G.Taylor, Yu.I.Baukov. In *Modern Trends in Organoelement and Polymer Chemistry, International Conference. (Abstracts of Reports)*. Moscow, 2004. P. 19
127. V.V.Negrebetsky, E.P.Kramarova, S.A.Pogozhikh, Yu.E.Ovchinnikov, Yu.I.Baukov, A.R.Bassindale, P.G.Taylor. In *The 14th International Symposium on Organosilicon Chemistry (ISOSXIV). (Abstracts of Reports)*. Würzburg, 2005. P. 196
128. V.V.Negrebetsky, P.G.Taylor, E.P.Kramarova, A.G.Shipov, S.A.Pogozhikh, Yu.E.Ovchinnikov, A.A.Korlyukov, A.Bowden, A.R.Bassindale, Yu.I.Baukov. *J. Organomet. Chem.*, **693**, 1309 (2008)
129. N.F.Lazareva, A.I.Albanov, I.M.Lazarev, V.A.Pestunovich. *Appl. Organomet. Chem.*, **21**, 281 (2007)
130. Yu.I.Baukov, Yu.E.Ovchinnikov, A.G.Shipov, E.P.Kramarova, Vad.V.Negrebetsky, Yu.T.Struchkov. *J. Organomet. Chem.*, **536–537**, 399 (1997)
131. F.Cosledan, A.Castel, P.Rivière, J.Satgé, M.Veith, V.Huch. *Organometallics*, **17**, 2222 (1998)
132. Y.Takeuchi, M.Nishikawa, K.Tanaka, G.Yamamoto. *Heteroat. Chem.*, **12**, 451 (2001)
133. С.Ю.Быликин, С.А.Погожих, В.Н.Хрусталева, В.В.Негребецкий, А.Г.Шипов, Ю.Э.Овчинников, Ю.И.Бауков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 137 (2000)
134. G.Klebe, D.Tran Qui. *Acta Crystallogr.*, **40**, 476 (1984)
135. C.Chuit, R.J.P.Corriu, C.Reye. In *The Chemistry of Hypervalent Compounds. Ch. 4*. (Ed. K.Akiba). Wiley-VCH, Weinheim, 1999. P. 81
136. А.О.Мозжухин, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков, Б.А.Гостевский, И.Д.Калихман, В.А.Пестунович, М.Г.Воронков. *Металлоорг. химия*, **5**, 658 (1992)
137. K.M.Baines, W.G.Stibbs. *Coord. Chem. Rev.*, **145**, 157 (1995)
138. I.Kalikhman, B.Gostevskii, O.Girshberg, S.Krivosnos, D.Kost. *Organometallics*, **21**, 2551 (2002)
139. D.Kost, B.Gostevskii, I.Kalikhman. *Pure Appl. Chem.*, **79**, 1125 (2007)
140. Е.П.Крамарова, А.А.Корлюков, С.Ю.Быликин, А.Г.Шипов, Ю.И.Бауков, Д.Кост. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1089 (2004)
141. И.Д.Калихман, Б.А.Гостевский, О.Б.Банникова, М.Г.Воронков, В.А.Пестунович. *Металлоорг. химия*, **2**, 937 (1989)
142. I.Kalikhman, D.Kost, M.Raban. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1253 (1995)
143. D.Kost, I.Kalikhman, M.Raban. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11512 (1995)
144. D.Kost, I.Kalikhman, S.Krivosnos, D.Stalke, T.Kottke. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4209 (1998)
145. C.Breliere, F.Carre, R.J.P.Corriu, M.Poirier, G.Royo, J.Zwecker. *Organometallics*, **8**, 1831 (1989)
146. R.J.P.Corriu, A.Mix, G.Lanneau. *J. Organomet. Chem.*, **570**, 183 (1998)
147. M.Chauhan, C.Chuit, R.J.P.Corriu, A.Mehdi, C.Reyé. *Organometallics*, **15**, 4326 (1996)
148. B.Gostevskii, K.Adear, A.Sivaramakrishna, G.Silbert, D.Stalke, N.Kocher, I.Kalikhman, D.Kost. *Chem. Commun.*, 1644 (2004)
149. V.Kingston, B.Gostevskii, I.Kalikhman, D.Kost. *Chem. Commun.*, 1272 (2001)
150. I.Kalikhman, O.Girshberg, L.Lameyer, D.Stalke, D.Kost. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4709 (2001)
151. D.Kost, V.Kingston, B.Gostevskii, A.Ellern, D.Stalke, B.Walfort, I.Kalikhman. *Organometallics*, **21**, 2293 (2002)
152. D.Kost, V.Kingston, I.Kalikhman. In *Organosilicon Chemistry V. From Molecules to Materials*. (Eds N.Auner, J.Weis). VCH, Weinheim, 2003. P. 55
153. B.Gostevskii, G.Silbert, K.Adear, A.Sivaramakrishna, D.Stalke, S.Deuerlein, N.Kocher, M.G.Voronkov, I.Kalikhman, D.Kost. *Organometallics*, **24**, 2913 (2005)
154. I.Kalikhman, B.Gostevskii, A.Sivaramakrishna, D.Kost, N.Kocher, D.Stalke. In *Organosilicon Chemistry VI. From Molecules to Materials*. (Eds N.Auner, J.Weis). VCH, Weinheim, 2005. P. 297
155. D.Kost, I.Kalikhman. In *Advances in Organometallic Chemistry. Vol. 50*. (Eds R.West, A.F.Hill). Elsevier, New York, 2004. P. 1
156. S.Sergani, I.Kalikhman, S.Yakubovich, D.Kost. *Organometallics*, **26**, 5799 (2007)
157. И.А.Портнягин. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 2007
158. V.N.Khrustalev, I.A.Portnyagin, I.V.Borisova, N.N.Zemlyansky, Y.A.Ustynyuk, M.Yu.Antipin, M.S.Nechaev. *Organometallics*, **25**, 2501 (2006)
159. И.А.Портнягин, В.В.Лунин, М.С.Нечаев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 926 (2007)
160. K.Jurkschat, N.Pieper, S.Seemeyer, M.Schürmann, M.Biesemans, I.Verbruggen, R.Willem. *Organometallics*, **20**, 868 (2001)
161. N.Pieper, C.Klaus-Mrestani, M.Schürmann, K.Jurkschat, M.Biesemans, I.Verbruggen, J.C.Martins, R.Willem. *Organometallics*, **16**, 1043 (1997)
162. J.T.B.H.Jastrzebski, P.A.van der Schaaf, J.Boersma, G.van Koten, D.J.A.de Ridder, D.Heijdenrijk. *Organometallics*, **11**, 1521 (1992)
163. L.Annunziata, D.Pappalardo, C.Tedesco, C.Pellecchia. *Organometallics*, **24**, 1947 (2005)
164. L.Annunziata, D.Pappalardo, C.Tedesco, C.Pellecchia. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 5752 (2007)
165. С.Ю.Быликин, А.Г.Шипов, Е.П.Крамарова, В.В.Негребецкий, Л.С.Смирнова, С.А.Погожих, Ю.Э.Овчинников, Ю.И.Бауков. *Журн. общ. химии*, **67**, 1850 (1997)
166. Ю.Э.Овчинников, С.А.Погожих, И.В.Разумовская, С.Ю.Быликин, А.Г.Шипов, Л.С.Смирнова, В.В.Негребецкий, Ю.И.Бауков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1988 (1999)

167. Ю.Э.Овчинников, С.А.Погожих, В.Н.Хрусталеv, С.Ю.Быликин, А.Г.Шипов, В.В.Негребецкий, Ю.И.Бауков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1799 (2000)
168. Е.П.Крамарова, С.А.Погожих, А.Г.Шипов, В.В.Негребецкий, С.Ю.Быликин, Ю.Э.Овчинников, Ю.И.Бауков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 251 (2004)
169. С.Ю.Быликин, А.Г.Шипов, Вад.В.Негребецкий, Л.С.Смирнова, Ю.И.Бауков, Ю.Э.Овчинников, Ю.Т.Стручков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2768 (1996)
170. С.А.Погожих, Ю.Э.Овчинников, С.Ю.Быликин, В.В.Негребецкий, А.Г.Шипов, Ю.И.Бауков. *Журн. общ. химии*, **70**, 571 (2000)
171. V.V.Negrebetsky, S.Yu.Bylikin, A.G.Shipov, Yu.I.Baukov, A.R.Bassindale, P.G.Taylor. *J. Organomet. Chem.*, **678**, 39 (2003)
172. А.Н.Шумский, С.Н.Тандура, Б.И.Уграк, В.В.Негребецкий, Ю.И.Бауков, С.П.Колесников. *Изв. АН. Сер. хим.*, 525 (2004)
173. S.N.Tandura, A.N.Shumsky, B.I.Ugrak, V.V.Negrebetsky, S.Yu.Bylikin, S.P.Kolesnikov. *Organometallics*, **24**, 5227 (2005)
174. А.Н.Шумский. Дис. канд. хим. наук. ИОХ РАН, Москва, 2004
175. А.Г.Шипов. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 1998
176. С.Ю.Быликин. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1998
177. R.Willem, M.Gielen, H.Pepermans, J.Brocas, D.Fastenakel, P.Finocchiaro. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1146 (1985)
178. R.Willem, M.Gielen, H.Pepermans, K.Hallenga, A.Recca, P.Finocchiaro. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1153 (1985)
179. C.Xu, T.H.Baum, A.L.Rheingold. *Inorg. Chem.*, **43**, 1568 (2004)
180. D.G.Bickley, N.Serpone. *Inorg. Chem.*, **13**, 2908 (1974)
181. N.Serpone, R.Ishayek. *Inorg. Chem.*, **13**, 52 (1974)
182. N.Serpone, K.A.Hersh. *Inorg. Chem.*, **13**, 2901 (1974)
183. F.Klanberg, E.L.Muettterties. *Inorg. Chem.*, **7**, 155 (1968)
184. J.Harland, J.S.Payne, R.O.Day, R.R.Holmes. *Inorg. Chem.*, **26**, 760 (1987)
185. S.E.Johnson, R.O.Day, R.R.Holmes. *Inorg. Chem.*, **28**, 3182 (1989)
186. R.Damrauer, S.E.Danahey. *Organometallics*, **5**, 1490 (1986)
187. S.E.Johnson, J.S.Payne, R.O.Day, J.M.Holmes, R.R.Holmes. *Inorg. Chem.*, **28**, 3190 (1989)
188. R.O.Day, C.Sreelatha, J.A.Deiters, S.E.Johnson, J.M.Holmes, L.Howe, R.R.Holmes. *Organometallics*, **10**, 1758 (1991)
189. F.H.Carré, R.J.P.Corriu, C.Guérin, B.J.L.Henner, W.W.C.Wong Chi Man. *J. Organomet. Chem.*, **347**, C1 (1988)
190. K.Tamao, T.Hayashi, Y.Ito, M.Shiro. *Organometallics*, **11**, 182 (1992)
191. A.Kawachi, A.Tani, J.Shimada, Y.Yamamoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 4222 (2008)
192. R.Damrauer, B.O'Connell, S.E.Danahey, R.Simon. *Organometallics*, **8**, 1167 (1989)
193. R.K.Marar, A.F.Jansen. *Can. J. Chem.*, **55**, 1167 (1977)
194. R.K.Marar, A.F.Jansen. *Can. J. Chem.*, **55**, 3845 (1977)
195. R.J.P.Corriu, C.Guerin, B.J.L.Henner, Q.Wang. *Organometallics*, **10**, 3574 (1991)
196. M.S.Gordon, T.L.Windus, L.W.Burggraf, L.P.Davis. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7167 (1990)
197. J.Мос. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **461–462**, 249 (1999)
198. T.L.Windus, M.S.Gordon, L.P.Davis, L.W.Burggraf. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3568 (1994)
199. R.Tacke, J.Sperlich, B.Becker. *Chem. Ber.*, **127**, 643 (1994)
200. K.Tamao, T.Hayashi, Y.Ito, M.Shiro. *Organometallics*, **11**, 2099 (1992)
201. D.Kost, I.Kalikhman, S.Krivoson, R.Bertermann, C.Burschka, R.E.Neugebauer, M.Pulm, R.Willeke, R.Tacke. *Organometallics*, **19**, 1083 (2000)
202. W.H.F.Stevenson III, S.Wilson, J.C.Martin, W.B.Farnham. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6340 (1985)
203. W.B.Farnham, R.L.Harlow. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4608 (1981)
204. D.Gorenstein, F.H.Westheime. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 634 (1970)
205. D.Gorenstein. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 644 (1970)
206. E.P.A.Couzijn, M.Schakel, F.J.J.de Kanter, A.W.Ehlers, M.Lutz, A.L.Spek, K.Lammertsma. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 3440 (2004)
207. R.Tacke. In *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry*. (Ed. H.Sakurai). Wiley, New York, 1985. P. 251
208. R.Tacke, M.Pulm, B.Wagner. In *Advances in Organometallic Chemistry. Vol. 44*. (Eds R.West, A.F.Hill). Elsevier, New York, 1999. P. 221
209. D.F.Evans, A.M.Z.Slawin, D.J.Williams, C.Y.Wong, J.D.Woollins. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2383 (1992)
210. O.Dannapel, R.Tacke. In *Organosilicon Chemistry II. From Molecules to Materials*. (Eds N.Auner, J.Weis). VCH, Weinheim, 1996. P. 452
211. R.Tacke, O.Dannappel, M.Muhleisen. In *Organosilicon Chemistry II. From Molecules to Materials*. (Eds N.Auner, J.Weis). VCH, Weinheim, 1996. P. 427
212. R.Tacke, A.Lopez-Mras, P.G.Jones. *Organometallics*, **13**, 1617 (1994)
213. M.Muhleisen, R.Tacke. In *Organosilicon Chemistry II. From Molecules to Materials*. (Eds N.Auner, J.Weis). VCH, Weinheim, 1996. P. 447
214. C.Breliere, F.Carre, R.J.P.Corriu, W.E.Douglas, M.Poirier, G.Royo, M.W.C.Man. *Organometallics*, **11**, 1586 (1992)
215. C.Chuit, R.J.P.Corriu, A.Mehdi, C.Reye. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 1311 (1993)
216. M.Chauhan, C.Chuit, R.J.P.Corriu, C.Reye. In *The XIth International Symposium on Organosilicon Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Universite Montpellier II, France, 1996. P. 104
217. M.Chauhan, C.Chuit, R.J.P.Corriu, C.Reye. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 845 (1996)
218. G.van Koten, J.T.B.H.Jastrzebski, J.G.Noltes, A.L.Spek, J.C.Schhoone. *J. Organomet. Chem.*, **148**, 233 (1978)
219. V.A.Benin, J.C.Martin, R.Willcott. *Tetrahedron*, **53**, 10133 (1997)
220. B.Kašná, R.Jambor, L.Dostál, L.Kolářová, I.Cisarova, J.Holeček. *Organometallics*, **25**, 148 (2006)
221. I.Kalikhman, B.Gostevskii, V.Pestunovich, N.Kocher, D.Stalke, D.Kost. *ARKIVOC*, (v), 63 (2006)
222. J.Wagler, U.Bohme, E.Brendler, G.Roewer. *Z. Naturforsch. B*, **59**, 1348 (2004)
223. Е.П.Крамарова, С.А.Погожих, А.Г.Шипов, В.В.Негребецкий, С.Н.Тандура, А.Н.Шумский, С.А.Артamкин, С.Ю.Быликин, Ю.Э.Овчинников, Ю.И.Бауков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 315 (2001)
224. Ю.И.Бауков, Е.П.Крамарова, А.Г.Шипов, Ю.Э.Овчинников, С.Н.Тандура, С.Ю.Быликин, В.В.Негребецкий, С.А.Погожих, Л.С.Смирнова, А.Н.Шумский. В кн. *Химия органических соединений кремния и серы. (Тез. докл.)*. Иркутск, 2001. С. 2
225. Ю.И.Бауков, И.Ю.Белавин, С.Ю.Быликин, О.А.Замышляева, Е.П.Крамарова, В.В.Негребецкий, Ю.Э.Овчинников, С.А.Погожих, Л.С.Смирнова, С.Н.Тандура, А.Г.Шипов, А.Н.Шумский. В кн. *4-й Международный симпозиум по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений. (Тез. докл.)*. Санкт-Петербург, 2002. С. 17
226. S.A.Pogozhikh, Yu.E.Ovchinnikov, E.P.Kramarova, S.Yu.Bylikin, A.G.Shipov, Yu.I.Baukov. In *Modern Trends in Organoelement and Polymer Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Moscow, 2004. P. 20
227. Yu.I.Baukov, E.P.Kramarova, S.Yu.Bylikin, V.V.Negrebetsky, A.G.Shipov, A.A.Korlyukov, S.A.Pogozhikh, Yu.E.Ovchinnikov, D.Kost. In *Modern Trends in Organoelement and Polymer Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Moscow, 2004. P. 21

228. Ю.И.Бауков, А.Г.Шипов, Е.П.Крамарова, Т.П.Мурашева, С.А.Артамкин, В.В.Негребецкий, С.А.Погожих, Ю.Е.Овчинников. В кн. *Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение. (Тез. докл.)*. Москва, 2005. С. 3
229. Yu.I.Baukov, A.G.Shipov, E.P.Kramarova, V.V.Negrebetsky, S.Yu.Bylikin, S.A.Pogozhikh, A.A.Korlyukov, Yu.E.Ovchinnikov. In *The Vth Conference on Cluster's Chemistry and Polynuclear Compounds. (Abstracts of Reports)*. Astrakhan, 2006. P. 8
230. А.Г.Шипов, Е.П.Крамарова, С.А.Погожих, В.В.Негребецкий, Л.С.Смирнова, О.Б.Артамкина, С.Ю.Быликин, Ю.Э.Овчинников, Ю.И.Бауков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 446 (2007)
231. I.Kalikhman, S.Krivosos, L.Lameyer, D.Stalke, D.Kost. *Organometallics*, **20**, 1053 (2001)
232. Yu.I.Baukov, A.G.Shipov, L.S.Smirnova, E.P.Kramarova, S.Yu.Bylikin, Yu.E.Ovchinnikov, Yu.T.Struchkov. *J. Organomet. Chem.*, **461**, 39 (1993)
233. Ю.Э.Овчинников, Ю.Т.Стручков, Ю.И.Бауков, А.Г.Шипов, Е.П.Крамарова, С.Ю.Быликин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1421 (1994)
234. Ю.Э.Овчинников, Ю.Т.Стручков, Ю.И.Бауков, А.Г.Шипов, С.Ю.Быликин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1427 (1994)
235. Ю.Э.Овчинников, С.А.Погожих, И.В.Разумовская, А.Г.Шипов, Е.П.Крамарова, С.Ю.Быликин, В.В.Негребецкий, Ю.И.Бауков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 997 (1998)
236. A.J.Arduengo, D.A.Dixon, D.C.Roe. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6821 (1986)
237. D.A.Dixon, A.J.Arduengo, T.Fukunaga. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2461 (1986)
238. D.A.Dixon, A.J.Arduengo. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 498 (1987)
239. D.A.Dixon, A.J.Arduengo. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 338 (1987)
240. S.Creve, M.T.Nguyen. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 6549 (1998)
241. D.A.Dixon, A.J.Arduengo, M.F.Lappert. *Heteroat. Chem.*, **2**, 541 (1991)
242. K.Izod, W.McFarlane, B.Allen, W.Clegg, R.W.Harrington. *Organometallics*, **24**, 2157 (2005)
243. P.Jutzi, S.Keitemeyer, B.Neumann, H.-G.Stammler. *Organometallics*, **18**, 4778 (1999)
244. N.N.Zemlyansky, I.V.Borisova, M.G.Kuznetsova, V.N.Khrustalev, Y.A.Ustynyuk, M.S.Nechaev, V.V.Lunin, J.Barrau, G.Rima. *Organometallics*, **22**, 1675 (2003)
245. N.N.Zemlyansky, I.V.Borisova, V.N.Khrustalev, M.Yu.Antipin, Y.A.Ustynyuk, M.S.Nechaev, V.V.Lunin. *Organometallics*, **22**, 5441 (2003)
246. V.N.Khrustalev, I.A.Portnyagin, M.S.Nechaev, S.S.Bukalov, L.A.Leites. *Dalton Trans.*, 3489 (2007)
247. J.Barrau, G.Rima, T.El Amraoui. *Organometallics*, **17**, 607 (1998)
248. C.Pettinari, F.Marchetti, R.Pettinari, A.Cingolani, E.Rivarola, C.Phillips, J.Tanski, M.Rossi, F.Caruso. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3484 (2004)
249. А.А.Селина, С.С.Карлов, Г.С.Зайцева. *Химия гетероцикл. соединений*, 1777 (2006)
250. P.Jutzi, S.Keitemeyer, B.Neumann, A.Stammler, H.-G.Stammler. *Organometallics*, **20**, 43 (2001)
251. G.Bandoli, A.Dolmella, V.Peruzzo, G.Plazzogna. *J. Organomet. Chem.*, **452**, 47 (1993)
252. C.S.Weinert, A.E.Fenwick, P.E.Fanwick, I.P.Rothwell. *Dalton Trans.*, 532 (2003)
253. M.Knorr, E.Hallauer, V.Huch, M.Veith, P.Braunstein. *Organometallics*, **15**, 3868 (1996)
254. B.S.Jolly, M.F.Lappert, L.M.Engelhardt, A.H.White, C.L.Raston. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2653 (1993)
255. L.M.Engelhardt, B.S.Jolly, M.F.Lappert, C.L.Raston, A.H.White. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 336 (1988)
256. M.Veith, M.Olbrich, W.Shihua, V.Huch. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 161 (1996)
257. M.Veith, F.Tollner. *J. Organomet. Chem.*, **246**, 219 (1983)
258. W.-P.Leung, W.-H.Kwok, Z.-Y.Zhou, T.C.W.Mak. *Organometallics*, **22**, 1751 (2003)
259. H.Braunschweig, B.Gehrhuis, P.B.Hitchcock, M.F.Lappert. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 1922 (1995)
260. D.L.Reger, S.J.Knox, M.F.Huff, A.L.Rheingold, B.S.Haggerty. *Inorg. Chem.*, **30**, 1754 (1991)
261. R.W.Chorley, P.B.Hitchcock, B.S.Jolly, M.F.Lappert, G.A.Lawless. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1302 (1991)
262. M.A.DellaBona, M.C.Cassani, J.A.Keates, G.A.Lawless, M.F.Lappert, M.Stürmann, M.Weidenbruch. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1187 (1998)
263. M.Weidenbruch, H.Kilian, K.Peters, H.G.von Schnering, H.Marsmann. *Chem. Ber.*, **128**, 983 (1995)
264. D.E.Goldberg, P.B.Hitchcock, M.F.Lappert, K.M.Thomas, A.J.Thorne, T.Fjeldberg, A.Haaland, B.E.R.Schilling. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2387 (1986)
265. K.W.Zilm, G.A.Lawless, R.M.Merrill, J.M.Millar, G.G.Webb. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7236 (1987)
266. S.Chandra, B.D.James, R.J.Magee, W.C.Patalinghug, B.W.Skelton, A.H.White. *J. Organomet. Chem.*, **346**, 7 (1988)
267. N.Seidel, K.Jacob, A.A.H.van der Zeijden, H.Menge, K.Merzweiler, C.Wagner. *Organometallics*, **19**, 1438 (2000)
268. J.Parr, A.T.Ross, A.M.Z.Slawin. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1509 (1996)
269. D.Esteban, F.Avecilla, C.Plata-Iglesias, J.Mahia, A.de Blas, T.Rodriguez-Blas. *Inorg. Chem.*, **41**, 4337 (2002)

STEREOCHEMICAL NON-RIGIDITY OF COMPLEXES OF HYPERCOORDINATE GROUP 14 ELEMENTS

V.V.Negrebetsky, S.N.Tandura, Yu.I.Baukov

N.I.Pirogov Russian State Medical University

1, Ul. Ostrovityanova, 117997 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)434–0329

N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences

47, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(499)135–5328

The published data on stereodynamic processes in the coordination units of di- and tetravalent silicon, germanium, tin and lead compounds are summarised and analysed.

Bibliography — 269 references.

Received 1st July 2008