

УДК 547.256.235.559+541.49

ЭФИРАТЫ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. П. Мардыкин, П. Н. Гапоник, А. Ф. Попов

Систематизирован и критически рассмотрен литературный материал по синтезу, химическим и физико-химическим свойствам, а также применению эфиратов алюминийорганических соединений. Показано сходство и отличие между свойствами эфиратов и безэфирных алюминийалкилов, обсуждается применение эфиратов алюминийалкилов.

Библиография — 321 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	905
II. Эфираты алюминийтриалкилов	906
III. Эфираты алкилалюминийгалогенидов	913
IV. Эфираты алюминийорганических соединений типа R_2AlY ($Y=H, OR, NR_2$ и т. п.)	915
V. Эфираты непредельных алюминийорганических соединений	917
VI. Эфираты других органических соединений алюминия	919
VII. О реакционной способности эфиратов	919
VIII. Применение эфиратов	922

I. ВВЕДЕНИЕ

За последнее время область применения алюминийорганических соединений (АОС) чрезвычайно расширилась¹⁻⁶. Однако при работе с АОС возникает ряд трудностей, обусловленных их высокой агрессивностью. Рядом авторов найдено, что многие химические реакции АОС присущи их эфиратам, которые более доступны и удобны в обращении и потому с успехом могут применяться вместо безэфирных АОС. Кроме того, известны примеры, где использование эфиратов связано с тем, что они проявляют совершенно специфические свойства.

Попытки обобщения литературных данных по эфиратам АОС не известны, вероятно потому, что основные результаты, касающиеся специфики этих соединений, получены за последние 10 лет, и их значение еще не достаточно осознано^{5, 6}. Имеющиеся обзорные работы по координационным комплексам АОС, включающие отдельные сведения об эфиратах, основаны на материале, опубликованном до начала 60-х годов^{1, 7-10}, или посвящены специальным вопросам (полимеризации^{11, 12}, обмену лигандами^{13, 14}). В монографии¹⁵ рассмотрена литература до 1966 г., главным образом по различным аспектам физико-химических исследований комплексных соединений алюминия; работа¹⁶ носит описательный характер.

Цель настоящего обзора — обратить внимание исследователей на некоторые аспекты химии эфиратов АОС и на возможности их использования. В обзоре систематизирован и критически рассмотрен литературный материал по синтезу, физико-химическим, химическим свойствам и применению эфирных комплексов АОС опубликованный в основном в последнее десятилетие. Свойства эфиратов сравниваются со свойствами безэфирных алюминийалкилов. Обсуждается влияние комплексообразования на реакции АОС. В таблицах приведены константы наиболее ти-

личных эфиратов из числа отсутствующих в упомянутых выше обзорах.

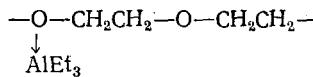
Полученные в работе выводы могут быть использованы при обсуждении ряда общих вопросов химии металлоорганических соединений, в том числе и химии комплексов алюминийалкилов с S-, N- и P-органическими донорами.

II. ЭФИРАТЫ АЛЮМИНИЙТРИАЛКИЛОВ

1. Состав и структура

К настоящему времени с помощью различных методов установлено, что состав эфиратов обычно соответствует мономерным комплексам 1 : 1 общей формулы $R_3Al \cdot OR_2$. Такой состав является наиболее вероятным для не слишком обрамленных монофункциональных эфиров и алюминийалкилов^{7, 8, 17-23}; в случае трет-бутильных соединений наблюдается нарушение стехиометрии²³⁻²⁵.

Би- и полифункциональные эфиры могут присоединять несколько молекул алюминийалкила. Диоксан^{20-23, 26}, моноглим^{27, 28}, диглим^{28, 29} и *n*-диметоксибензол³⁰ образуют устойчивые 1 : 2-аддукты; соединения 1 : 1 лабильны и существуют в избытке донора. Ацетали дают как 1 : 1, так и 2 : 1-комплексы^{23, 31}. В случае диметилового²⁹ и диэтилового³¹ эфиров диэтиленгликоля, диметилового эфира тетраэтиленгликоля³¹, а также более высокомолекулярных полизифиров^{6, 32, 33} при комплексообразовании с триэтилалюминием достигается соотношение $Al : O$, равное 1 : 1. Однако образующиеся продукты нестабильны и при нагревании в вакууме отщепляют часть алюминийалкила, превращаясь в соединения типа:



Комплексообразование с одним атомом кислорода в таких системах ($\Delta H = 10-10,5$ ккал/моль) настолько понижает донорные свойства соседнего атома кислорода, что следующая молекула AlR_3 координируется по крайней мере через один гетероатом, еще сильнее понижая основность не вступившего в реакцию кислорода^{31, 34}; этот атом координируется в последнюю очередь ($\Delta H = -1,5 \div 4$ ккал/моль³¹).

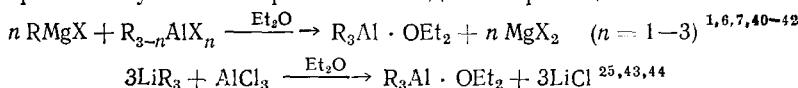
Из-за стерических препятствий замещенные поливиниловые эфиры реагируют с изо- Bi_3Al только частью эфирных групп²³. Даже при тройном избытке акцептора комплексообразование никогда не достигает 50 %. Кроме того, стерические препятствия зависят от степени регулярности структуры полимера. Следует отметить, что в зависимости от условий (агрегатное состояние, концентрация раствора, температура и т. д.) полимерные лиганды принимают различные конформации и создается возможность для реализации разнообразных способов координации^{23, 32}. Систематическое изучение комплексообразования AlR_3 с полидентатными лигандами поможет ответить на ряд вопросов, касающихся специфики поведения таких комплексов в некоторых реакциях (см., например³⁵).

Для простейшего эфирата ($Me_3Al \cdot OMe_2$) на основании спектроскопических данных^{17, 18, 36} постулирована структура с симметрией C_s (подобно $BF_3 \cdot OMe_2$). Ряд данных ИК-, Раман-спектроскопии^{6, 15} и рентгеноструктурного анализа³⁷ указывают на значительное искажение тетраэдра в подобных соединениях. Молекула диоксаната триэтилалюминия имеет симметрию C_{2h} , а молекула диоксана существует в форме кресла³⁸. Координация атома алюминия ближе к тригональной, чем к тетраэдрической, что объясняется электростатическим отталкиванием электронных пар, образующих связи $Al-C$.

Координационные соединения алюминийалкилов с донорными молекулами, в том числе и с эфирами, хорошо проводят электрический ток ^{3, 8, 15, 39} ($\chi = 10^{-9} - 10^{-7} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) в углеводородах и 10^{-6} в чистом виде, что указывает на наличие, кроме нейтрального, ионных комплексов $[\text{R}_2\text{Al} \cdot 2\text{OR}_2]^+\text{AlR}_4^-$.

2. Методы получения

Эфираты получают с хорошим выходом по реакциям:

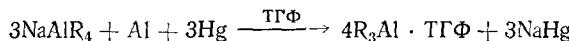


В принципе в качестве растворителя можно использовать различные эфиры и таким образом получать соответствующие эфираты, однако в литературе описано применение лишь диэтилового эфира. Этим способом получены эфираты R_3Al ($\text{R} = \text{Me}$, Et , n-Pr , n-Bu) ^{1, 7, 43, 44}, изо- Pr_3Al ⁴¹, трет- Bu_3Al ^{24, 25, 41}, $\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ ⁴² и оптически активный три-2-метилбутилалюминийэфират ⁵.

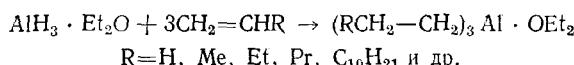
Чаще эфираты получают смешением триалкилалюминия с эфиром (реакция экзотермична), так синтезированы аддукты Me_3Al ^{17, 18, 29, 36, 45}, Et_3Al ^{18, 20, 21, 46-48}, изо- Bu_3Al ^{22, 46, 48} с рядом диалкиловых, алкилариловых и циклических эфиров, а также $\text{Et}_2\text{AlCH}_2\text{X} \cdot \text{OEt}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) ⁴⁹ и ($\text{n-C}_{10}\text{H}_{21}$)₃ Al -изо- OPr_2 ⁷.

Если действовать на эфират другим эфиром — более сильным донором электронов, то образуется новый комплекс. Таким образом получены 2 : 1-аддукты триметилалюминия с диоксаном ²⁶ и моноглином ²⁷, а также соединения триэтил- ^{20, 21}, трипропил- и трибутилалюминия ⁵⁰ с различными эфирами.

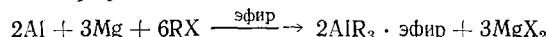
Согласно патентным данным ⁵, эфираты триметил- и триэтилалюминия можно синтезировать по схеме:



Ряд эфиратов получен присоединением эфирата гидрида алюминия к олефинам при нагревании под давлением ^{1, 6, 7}:



Указанные выше способы в принципе просты, но для их осуществления требуются готовые металлоорганические соединения. Более удобным является синтез под действием металлических алюминия и магния на алкилгалогениды в эфире:



Согласно последним данным ⁵¹⁻⁵⁶, использование ранее описанных методик ^{1, 7} приводит к расщеплению эфира, и выход чистого эфирата значительно снижается ^{51, 52}. Найдены условия, препятствующие расщеплению эфира, в этих условиях фенетолят триэтилалюминия получен с выходом 80% ^{53, 54}. Однако для получения жидкой реакционной смеси применяется большой избыток эфира, и конечный раствор наряду с АОС часто содержит магнийорганические соединения. Удобнее проводить эту реакцию в углеводородной среде в присутствии 1,0 моля эфира на g -атом алюминия ^{21, 50, 55-57}. В результате отпадает необходимость перегонки в вакууме. Раствор содержит только АОС и может быть непосредственно использован, например, в реакциях алкилирования или полимеризации, что значительно упрощает технику эксперимента.

3. Физические и химические свойства

а) Стабильность.

За редкими исключениями эфираты представляют собой бесцветные жидкости, перегоняющиеся в вакууме. Соединения типа $R_3Al \cdot OR_2'$, где $R, R' = Me$ или Et , могут быть перегнаны при атмосферном давлении. Аддукты триметилалюминия и эфиров, содержащих более одного атома кислорода — твердые кристаллические вещества, растворимые в углеводородах.

Показателем прочности эфиратов могут служить величины теплот их образования. Из данных табл. 1 видно, что при комплексообразовании

ТАБЛИЦА 1
Теплоты образования эфиратов R_3Al ·эфир в растворе

R	Эфир	$-\Delta H$, ккал/моль *	Ссылки
Et	Bu_2O	20,0	3, 58
Et	$(C_7H_{15})_2O$	18,9	58
Et	$(ClCH_2CH_2)_2O$	16,3	58
Et	$PhOEt$	14,2	58
Et	Ph_2O	10,2	58
Et	$CH_2(OMe)_2$	31,5**	31
Et	1,4-диоксан	35,5**	31, 58
Et	$m\text{-}(MeO)_2C_6H_4$	13,4***	31
Et	$m\text{-}(MeO)_2C_6H_4$	25,0**	31
Et	$EtO(CH_2CH_2O)_2Et$	18,0***	31
Et	$EtO(CH_2CH_2O)_2Et$	48,0****	31
Et	$MeO(CH_2CH_2O)_4Me$	77,3*****	31
Pr	Et_2O	19,5	59
<i>n</i> -Bu	TГФ	22,5	59
<i>изо</i> -Bu	TГФ	22,6	60
C_8H_{17}	Bu_2O	19,0	3

* С учетом энергии диссоциации по схеме $R_3Al_2 \rightarrow 2R_3Al^{59}-61$.

** Аддукт 2:1.

*** Аддукт 1:1.

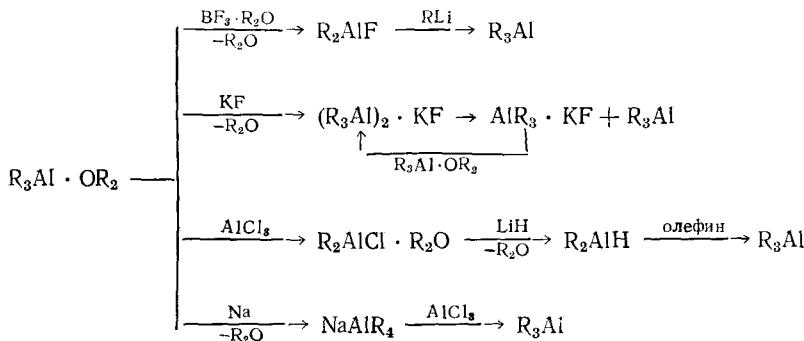
**** Аддукт 3:1.

***** Аддукт 5:1.

алюминийtrialкилов с эфирами алифатического ряда длина радикалов, связанных с алюминием или с кислородом, оказывает небольшое влияние на тепловой эффект. Устойчивость комплексов значительно понижается при переходе от алифатических эфиров к ароматическим. В бензоле⁶² и толуоле⁶³ Me_3Al не образует соединений с дифениловым эфиром. Опыты по вытеснению эфиров из эфиратов²⁰ показали, что относительная устойчивость комплексов с алюминийtrialкилами увеличивается в ряду: $Ph_2O < PhOR < R_2O < \text{диоксан} < \text{TГФ} < (PhCH_2)_2O$; если не считать положения дibenзилового эфира, этот ряд находится в согласии с существующими представлениями о донорных свойствах эфиров^{64, 65}. Вытеснение тетрагидрофурана и диоксана дibenзиловым эфиром связано с высокой температурой кипения последнего. По данным ПМР эфиратов Et_3Al при 20°, электронодонорная способность дibenзилового эфира небольшая (как у алкилароматических эфиров)²¹: $Ph_2O < (PhCH_2)_2O \leqslant PhOR < Bu_2O$. Эфиры легко вытесняются азот- и фосфорсодержащими донорными молекулами^{26, 43, 66-69}. Известны исключения, касающиеся в основном фенилсодержащих доноров^{6, 44, 70} и стерически затрудненных алюминийалкилов²⁴.

Образование эфирата стабилизирует связь Al—C в нормальных и разветвленных алюминийtrialкилах, что выражается в уменьшении их склонности к изомеризации²⁴ и рацемизации⁶, а также в увеличении термической устойчивости (в зависимости от природы эфира и прочности связи Al—O, температура разложения возрастает на 35—100°C)^{22, 48}.

Кроме некоторых аддуктов с ароматическими эфирами^{20, 21, 48, 57, 62} и полиэфирами^{6, 15, 29, 33}, эфираты обычно не диссоциируют на компоненты. Диссоциация наблюдается лишь при разбавлении комплексов углеводородами⁷¹. При нагревании или облучении эфират расщепляется, но при этом АОС претерпевает дальнейшие превращения. Описано фотохимическое расщепление эфиратов из ароматических, алкилароматических эфиров и диоктилового эфира⁷² и термическое — эфиратов из диметилового⁵³, диэтилового^{6, 24}, аллилпропилового¹⁷, аллилфенилового⁵⁸ эфиров, анизола^{21, 53–56, 73} и его замещенных⁵³, фенетола^{21, 53, 54}, диглима²⁹, хлорекса^{58, 74}, тетрагидрофурана²⁴ и других циклических эфиров^{4, 75–77}. Поэтому для превращения эфиратов в свободные алюминийтириалкилы используют следующие реакции^{5, 6, 41}:



Свободный R₃Al можно выделить из эфирата также с помощью пересольватации эфирами полиэтиленгликолей и последующей термической диссоциации образующихся комплексов ^{6, 15}.

б) Физико-химические константы.

Более или менее полная характеристика физических свойств (температуры кипения и плавления, теплоты испарения и образования и др.) имеется лишь для отдельных представителей эфиратов алюминийtrial-килов^{15, 45, 78}. Такие простейшие константы, как удельный вес и коэффициент преломления, являются редкостью в литературе²². В цитируемых работах (табл. 2, 3) описано большое количество эфиратов; здесь при-

ТАБЛИЦА 2

Свойства эфиратов триизобутилалюминия

Эфир	Т. кип., °C (<i>мм</i> рт. ст.)	<i>n</i> _D ²⁰	<i>d</i> ₂₀ ⁴	Т-ра начала разложения, °C	Ссылки
Et ₂ O	88 (2)	—	0,837	155	46, 48
изо-Pr ₂ O	59—60 (1,5)	1,4519	0,829	—	22
Bu ₂ O	103—105 (2)	1,4469	0,822	135	22, 46, 48
Диоксан	118—119 (1)	1,4620	0,868	—	22
PhOMe	73 (1)	1,4808	0,874	110	22, 48
PhOEt	80—81 (1,5)	1,4790	0,877	90	22, 48

ТАБЛИЦА 3

Свойства эфиратов алюминийtrialкилов

Алкил	Эфир	Т. кип., °C (<i>мм</i> рт. ст.)	<i>d</i> ₄ ²⁰	Ссылки
Me	TГФ	54—55 (2)	—	18
Me	PhOMe	87 (2) *	—	51
Me	(CD ₃) ₂ O	72—73 (42)	—	36
Et	Am ₂ O	109—110 (2)	0,825	58
Et	(C ₇ H ₁₅) ₂ O	141—143 (2)	0,828	58
Et	PhOEt	88—89 (1)	0,880	58
Et	диоксан	111—113 (1)	—	20, 21, 48
Et	циклогексилэтиловый	90—91 (1)	—	20, 21, 56
Et	(MeOCH ₂) ₂	116—117 (2,5)	—	47
Pr	Bu ₂ O	103—107 (1,5)	—	21, 50
Pr	PhOEt	115—118 (5)	—	21, 50
Bu	Bu ₂ O	129—132 (2)	—	21, 50
Bu	PhOEt	123—126 (2)	—	21, 50
Me ₃ SiCH ₂	Et ₂ O	64 (0,02)	—	42

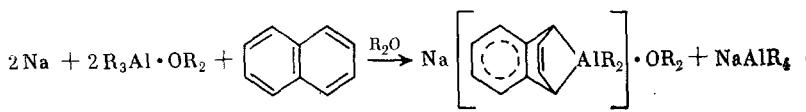
* Бесцветные иглы при -78° .

ведены лишь наиболее типичные.

Кроме этого, имеются некоторые сведения о ИК-^{6, 15, 18, 26, 27, 36, 79, 80}, ЯМР-^{13, 19, 39, 63, 71, 81—87} и ЯКР-⁸⁸ спектрах, спектрах люминесценции³², об электропроводности^{22, 28, 39, 59, 82}, магнитооптических свойствах^{46, 89, 90}, оптическом вращении^{23, 91, 92}, инверсии^{93, 94}, дипольных моментах^{3, 65} и термодинамических характеристиках^{51, 78, 95—99}.

в) Реакции с неорганическими соединениями.

Обычно Me₃Al не реагирует с щелочными металлами, однако в присутствии эфира или ТГФ реакция протекает гладко с образованием MAI₄⁵. Другие R₃Al легко реагируют как в эфире, так и в углеводороде. Весьма своеобразно взаимодействуют эфираты с щелочными металлами или магнием в присутствии ненасыщенных углеводородов. В этом случае наряду с MAIR₄ образуются интересные циклические АОС^{100—104}, например:



Свободные алюминийtrialкилы с водой реагируют очень бурно (со взрывом); в то же время соответствующие эфираты, особенно в присутствии растворителя, взаимодействуют спокойно¹⁰⁵, причем выделяется алкан и гидроокись алюминия. При мольном соотношении R₃Al/вода, равном 2 : 1, гидролиз при комнатной температуре приводит к эфиратам алкилалюмоксанов¹⁰⁶:



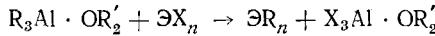
Выход тетраалкилалюмоксанов в случае эфиратов значительно выше (90%), чем при гидролизе свободных R₃Al (25—30%).

Диэтилэфираты алюминийtrialкилов начинают реагировать с углеводородами при 100—120°. При этом в качестве конечного продукта получается диалкилалюминиевая соль, легко гидролизующаяся в карбоновую кислоту^{24, 107—109}. Если эфираты обрабатывать CO₂ под давлением,

то в реакцию вступает и вторая связь $\text{Al}-\text{C}^{\delta, \gamma}$. С сернистым ангидридом диэтилэфираты R_3Al образуют соответствующие сульфиновые кислоты. Реакция легко протекает при -50°C по трем связям $\text{Al}-\text{C}$; выход высокочистого трисульфината алюминия количественный^{109, 110}. Выход карбоновых и сульфиновых кислот с применением эфиратов значительно выше, чем для безэфирных алюминийtrialкилов, так как эфираты не дают побочных реакций.

Гидриды и фториды щелочных металлов (кроме LiF) образуют с R_3Al и их эфиратами комплексные соединения типа $\text{M}[\text{AlR}_3\text{X}]$, где $\text{X}=\text{H}$, $\text{F}^{\delta, \gamma}$; с хлоридами и бромидами эфираты не взаимодействуют. Эфиры ускоряют реакцию гидроокиси лития с Me_3Al , приводящую, в зависимости от соотношения реагентов, к $[\text{Me}_2\text{AlOLi}] \cdot \text{AlMe}_3$ или $\text{Me}_2\text{AlOLi} \cdot \text{R}_2\text{O}$. Способность к ускорению этой реакции уменьшается с ростом донорной силы: $\text{PhOMe} > \text{Et}_2\text{O} > \text{TGF}$ ¹¹¹. Триэтилалюминий и его тетрагидрофурат не реагирует с CaH_2 ; действие BaH_2 приводит к $\text{Ba}[\text{AlEt}_3\text{H}]_2$ ¹¹².

При взаимодействии с кислотными производными многих металлов и металлоидов АОС обменивает радикал на кислотный остаток с образованием элементоорганических соединений:



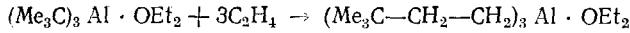
В этих реакциях эфираты, как правило, эффективнее безэфирных алюминийалкилов. Описан синтез trialкилборанов (выход 87—98%)^{1, 7}, алкилрутных соединений (80%)^{7, 113}, диалкилталлийхлоридов (57—63%)⁷, смесей этилсиланов (85%)^{5, 6, 14}, trialкильных производных галлия¹¹⁴, сурьмы и висмута⁴. Особенно эффективны эфираты в синтезе алкильных производных фосфора^{6, 7}, свинца⁶ и олова^{115, 116}.

Соли переходных металлов, не образующих стойких алкильных соединений, восстанавливаются эфиратами до соединений низшей валентности или до свободного металла^{51, 117—119}. Реакция протекает в общем с большей скоростью и на большую глубину, чем в случае безэфирного trialкилалюминия^{21, 120—122}. В присутствии стабилизирующих лигандов (фосфины, 2,2-дипиридинил, олефины и т. д.) удается выделить промежуточные продукты^{5, 123}. Этим путем синтезировано множество соединений переходных металлов, например: $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Co}(\text{N}_2)\text{H}^+$; $\text{MeCu}(\text{PPh}_3)_3 \cdot 0.5 \text{Et}_2\text{O}$ ^{124, 125}; $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CPh})\text{H}$ ¹²⁶; $\text{R}_2\text{M}(\text{dipy})_2$ ¹²⁵ ($\text{M}=\text{Fe, Co, Ni}$); $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{RuH}_2$ ⁵; $\text{MnAl}_2\text{Et}_4\text{I}_4 \cdot 4 \text{TGF}$ ¹²⁷; $\text{RCrCl}_2 \cdot 3 \text{TGF}$ ^{128, 129}.

Восстановление солей хрома, молибдена, вольфрама и марганца алюминийалкилами в эфирной среде в присутствии окиси углерода предложено для синтеза труднодоступных карбонилов этих металлов (выход 85—86%)³.

г) Реакции с органическими соединениями.

В отличие от свободных три- η -алкильных производных алюминия, их диэтилэфираты не присоединяются к олефинам. Однако эфираты алюминийtrialкилов, содержащих разветвленные радикалы, реагируют с этиленом (в определенных условиях выход продукта количественный)²⁴

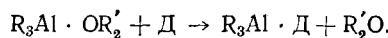


Как и алюминийtrialкилы, эфираты катализируют перемещение двойной связи в олефинах, содержащих ее в середине цепи¹³⁰. Додецен-6 под действием $\text{Et}_3\text{Al} \cdot \text{OEt}_2$ дает додецен-5 и додецен-4. Гексен-2 изомеризуется до гексена-1 с выходом значительно большим, чем в случае безэфирного Al-алкила¹³¹. Эфираты ингибируют *cis*—*trans*-изомеризацию η -октенов, протекающую под влиянием γ -лучей в присутствии алюминийалкилов¹³². При совместном нагревании этилена и триэтил-

алюминия образуется смесь олефинов; эфират в этой реакции дает предпочтительно α -олефины⁶.

С молекулами, содержащими активный атом водорода, эфираты реагируют аналогично свободным R_3Al (с выделением RH), но более спокойно^{5, 133-135}. Поэтому реакцию эфиратов с иминами⁵, карбоновыми¹⁰⁹, тиокарбоновыми¹³⁶, дитиокарбоновыми¹³⁷, диметиларсиновой и диметилфосфиновой^{109, 138} кислотами используют для синтеза соответствующих диалкилалюминиевых производных. Триметилалюминий с избытком $MeSH$ в пентане образует $(MeS)_2AlMe$, а в эфире $(MeS)_3Al$ с выходом ~100%¹³⁹.

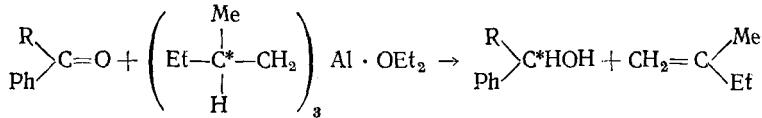
Сильные доноры вытесняют эфир из эфиратов, образуя с алюминий-trialkiliами комплексы:



Осуществлен ряд таких превращений, где в качестве доноров (D) применяются NMe_3 , PM_3 и C_5H_5N ^{1, 7}; N,N,N',N' -тетраалкилениамины^{27, 66}; 2,2'-дипиридин^{26, 66, 140}, 1,10-фенантролин^{26, 66}, N -метилморфолин и N,N' -диметилпиперазин²⁶, N,N -диметиламинометоксиэтан²⁷, иминотрифенилфосфин⁶⁷, $R_n\tilde{O}(E=S, N, P)$ ⁴³ и $R_3\tilde{N}PR_3$ ($E=Si, Sn, Ge$)^{44, 68, 69}. Донорная сила соединений и скорость вытеснения убывает в следующем порядке^{43, 68}: $Me_3NO > Me_3PO > Me_2SO > Et_2O$; $Me_3GeNPEt_3 > Me_3GeNPM_3 > Et_2O \sim Me_3SiNPM_3 > Me_3SiNPPh_3$.

Алюминийtrialkiliы в эфире не реагируют с алкилгалогенидами, а с $ClCH_2OMe$ дают низкий выход простых эфиров¹⁴¹. В присутствии эфира (соотношение эфир: $R_3Al < 1$) указанные реакции протекают легко⁷⁴. С CCl_4 эфираты образуют свободные радикалы, и введенный в эту смесь винилхлорид количественно превращается в полимер¹⁴².

Диэтилэфираты R_3Al во многих случаях являются хорошими восстановителями альдегидов и кетонов. Хлораль восстанавливается в трихлорэтанол с выходом 89%, коричный альдегид превращается в стирил-этилкарбинол (95%)⁷, бензофенон — в бензгидрол (94%)¹⁴³. Различные метилалкидкетоны реагируют с $Et_3Al \cdot OEt_2$, образуя главным образом третичные спирты, тогда как свободный Et_3Al дает смесь вторичных и третичных спиртов¹⁴⁴. Диалкильные эфираты триэтилалюминия взаимодействуют с бензальцетофеноном по типу 1,2-присоединения, причем в случае дизопропиэфирата выход продукта присоединения выше (82%), чем для Et_3Al (69%)¹⁴⁵. Эфираты хиральных алюминийtrialkiliов восстанавливают алкилфенилкетоны с образованием оптически активных вторичных спиртов (выход 91—97%; с безэфирным алюминийалкилом выход 85%)^{146, 147}:



При использовании оптически активных эфиров установлено, что алюминийалкил в этой реакции не теряет координированный лиганд, а образует шестичленный переходный комплекс с пятоординированным атомом алюминия¹⁴⁷. В реакциях этого типа большую роль играет природа растворителя, Al -алкила, эфира, карбонильного соединения и т. д.¹⁴⁸⁻¹⁵⁶. Как правило, при переходе к ТГФ и более сильным донорам (амины) выходы уменьшаются или реакция вовсе не протекает^{147, 153, 157-159}. Иначе ведут себя алюминийtrialkiliы в реакции с ангидридами. Выход кетена из $(CH_3CO)_2O$ увеличивается при использова-

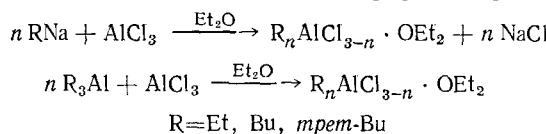
ний диэтилэфирата и особенно трибутиламината вместо свободного R_3Al^{160} .

В смеси с HCN эфирные алюминийалкилы являются стереоселективными агентами для гидроцианирования α , β -ненасыщенных кетонов^{161–163}, например, холестенона. Эта же смесь расщепляет эпоксигруппы стероидов, образуя с высоким выходом диаксиальные продукты. Эфираты легко превращают окиси олефинов в соответствующие спирты^{76, 150, 151}; в определенных условиях триэтилалюминий в эфире конденсирует окиси в производные 1,4-диоксана^{164, 165}. В отличие от алюминий-триалкилов эфираты в незначительной степени реагируют по связи кислород — кислород перекисей^{166, 167}. С гидроперекисями⁴⁰ реакция идет уже при 0–20°С по активному атому водорода, причем образуются алюминийорганические перекиси, устойчивые в растворе в течение нескольких часов. Диэтилэфират триизобутилалюминия восстанавливает бензонитрил исключительно до бензальдегида, тогда как свободный изо- Bu_3Al дает смесь альдегида и кетона¹⁶⁸.

III. ЭФИРАТЫ АЛКИЛАЛЮМИНИЙГАЛОГЕНИДОВ

За исключением фторсодержащих АОС, не дающих комплексов с эфиратами^{5, 10, 44}, алкилалюминийгалогениды образуют эфираты с более прочной донорно-акцепторной связью, чем в случае алюминийтриалкилов. Склонность к комплексообразованию увеличивается с ростом электроотрицательности алюминия: $Et_3Al < Et_2AlCl < Et_2AlBr < EtAlCl_2$. Для дифенилового эфира методом ПМР⁸³, криоскопии⁶², электропроводности и калориметрии⁸⁷ найден несколько иной порядок кислотности АОС: $Et_2AlCl < Et_3Al < EtAlCl_2$; это связано с тем, что Ph_2O является слишком слабым основанием, чтобы расщепить димер диэтилалюминийхлорида. Более склонные к диссоциации бромид и иодид диэтилалюминия присоединяются к дифениловому эфиру^{21, 87}.

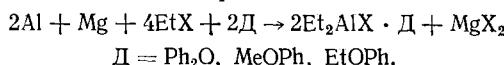
Синтез. Эти комплексы можно получать реакцией перераспределения лигандов между алкильными производными натрия^{3, 169}, магния¹ или алюминия^{1, 24} и галогенидами алюминия в эфире, например:



Если реакцию алюминия с алкилгалогенидами проводят в эфире, то в результате образуется смесь эфиратов^{21, 57}:



Высшие алкилгалогениды расщепляются в процессе синтеза^{6, 8}. Эфиры замедляют реакцию расщепления, поэтому в дифениловом эфире удалось синтезировать пропил- и бутилалюминийсесквихлориды⁵, пропилизоамилсесквиодиды и октилалюминийсесквибромид¹. Углеводородные растворы эфиратов диэтилалюминийбромида и диэтилалюминийиодида получены с выходом 65–90% по реакции^{21, 55–57}:



Ряд эфиратов алкилалюминийгалогенидов синтезирован смешением компонентов и последующей дистилляцией^{15, 16, 18, 48, 170} или кристаллизацией.

цией^{29, 171, 172}. При синтезе их компонентов необходимо учитывать склонность алкиалюминийдигалогенидов к диспропорционированию¹⁷³⁻¹⁷⁵, эта склонность увеличивается в ряду $RAl_2 < RAlBr_2 < RAlCl_2$ ^{172, 174}:



Оптимальное отношение $Al : \text{эфир}$ может быть различным и определяется природой эфира^{6, 172, 176}. В связи с этим не удалось получить дифенилэфират¹⁷⁶ и диоксанат¹⁷² дихлорида этилалюминия в парафиновых углеводородах. Диоксанаты этилалюминийдигалогенидов легко получают из этилалюминийсесквигалогенидов¹⁷²:



Образование Et_2AlX отрицает возможность диспропорционирования. Способ интересен тем, что позволяет получать индивидуальные соединения из легкодоступной смеси алкиалюминийгалогенидов.

Свойства. Большинство полученных соединений представляют собой бесцветные перегоняющиеся в вакууме жидкости, не воспламеняющиеся на воздухе; комплексы 2:1 с диоксаном и моноглином — кристаллические вещества (см. табл. 4). По данным криоскопических измерений¹⁸, эфираты алкиалюминийгалогенидов мономерны. Соединения 1:1 метил- и этилалюминийгалогенидов с ди- и полифункциональными эфирами (диоксан¹⁷², диглим²⁹) более устойчивы, чем в случае R_3Al , но при нагревании в вакууме отщепляют половину эфира, переходя в комплексы 2:1. Диэтилалюминийхлорид присоединяется к полиэтиленгликолю до соотношения $Al : O = 1 : 1$, причем органическая молекула переходит при этом из склонной конформации в транссоидную¹⁷⁷⁻¹⁷⁹. В определенных условиях образуются и комплексы 2:1¹⁷⁸. Полипропиленгликоль из-за наличия боковой CH_3 -группы не способен к полному «насыщению» акцептором. Метиленалюминиевые соединения $Cl_2Al—CH_2—AlCl_2$ и $Cl_2Al—CH_2—Al(Cl)—CH_2—AlCl_2$ образуют ком-

ТАБЛИЦА 4

Свойства эфиратов алкиалюминийгалогенидов *

Эфират	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Другие свойства	Ссылки
$Me_2AlCl \cdot Et_2O$	73—74 (2,5)	—	18
$[Me_2AlCl]_2 \cdot [MeOCH_2CH_2]_2O$	—	т. пл. 75°	29
$Cl_2AlCH_2AlCl_2 \cdot 2Et_2O$	—	т. пл. 34—37°	171
$Et_2AlCl \cdot Et_2O$	92—93 (3,5)	$d_4^{20} 0,9403$	18, 170
$Et_2AlCl \cdot PhOMe$	86 (2)	т. разл. 135°	48
$[Et_2AlCl]_2 \cdot C_4H_8O_2$	143—146 (3)	т. пл. 97—98°	172
$EtAlCl_2 \cdot Et_2O$	100—105 (3)	$d_4^{20} 1,0779$	18, 170
$[EtAlCl_2]_2 \cdot C_4H_8O_2$	135—137 (2)	т. пл. 118—120°	172
$Et_2AlBr \cdot Ph_2O$	102—106 (4)**	—	21, 56, 57
$[Et_2AlBr]_2 \cdot C_4H_8O_2$	—	т. пл. 123°	172
$EtAlBr_2 \cdot C_4H_8O_2$	—	т. пл. 28—30°	172
$Et_2AlI \cdot PhOMe$	99—102 (0,5—1)**	—	21, 56
$Et_2AlI \cdot Ph_2O$	104—105 (1)**	—	21, 56, 57
$[Et_2AlI]_2 \cdot C_4H_8O_2$	—	т. пл. 127—128°	172
$Et_2AlI \cdot C_4H_8O_2$	—	т. пл. ~10°	172
$EtAlI_2 \cdot C_4H_8O_2$	—	т. пл. 46—48°	172
$Bu_2AlCl \cdot Et_2O$	128—130 (0,5)	—	169
<i>транс</i> - $Bu_2AlCl \cdot 0,7Et_2O$	70 (10^{-3})	—	24

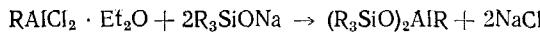
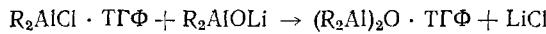
* Температуры кипения, приведенные в работах Галле^{46, 170} (см. также¹⁸), несколько завышены по сравнению с данными других авторов.

** С разложением.

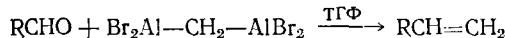
плексы с двумя и тремя молекулами диэтилового эфира, соответственно^{171, 180-182}; эти комплексы при нагревании выше 120° в вакууме отщепляют часть эфира с одновременным диспропорционированием и полимеризацией¹⁷¹. Физические свойства эфиратов алкилалюминийгалогенидов изучены еще менее, чем в случае эфиратов R₃Al. Кроме данных, приведенных в табл. 4, имеются отдельные сведения о теплотах образования^{3, 87, 177, 178}, ИК^{15, 18, 178, 179} и ЯМР-^{13, 83, 171, 181-183} спектрах, а также о магнитооптических свойствах¹⁷⁰.

Эфираты алкилалюминийгалогенидов склонны к расщеплению эфирной связи С—О с выделением алкилгалогенида и образованием алко-ксисоединений алюминия. Особенно легко расщепляются аллил-¹⁸⁴ и алкилфениловые^{53-56, 73, 118} эфиры, труднее диалкиловые эфиры⁵³ и дигли-^{29, 185}. Поэтому «стабилизирующий эффект» диалкиловых эфиров менее значителен, чем в случае R₃Al (температура разложения Et₂AlCl повышается от 160 до 170—180° С при образовании комплекса с Bu₂O и Et₂O; алкилфениловые эфиры, наоборот, понижают эту температуру до 130—135° С⁴⁸). Склонность к расщеплению в ряду алюминийалкилов возрастает с увеличением их кислотности: R₃Al < R₂AlX < RAIX₂^{73, 184}, а для различных X эта склонность возрастает в ряду: Cl < Br < I²¹.

Диэтилэфиры алкилалюминийхлоридов, в отличие от свободных R₂AlCl и RAICl₂, не реагируют с хлористым этилом и хлористым винилом¹⁸⁶, а с NaF и LiH (в случае R₂AlCl·Et₂O) образуют соответственно диалкилалюминийфториды и -гидриды¹. Щелочные металлы дегалогенируют эфираты R₂AlCl, иногда с расщеплением эфира и выделением алюминия. Присутствие ароматических углеводородов исключает побочные процессы, что приводит к образованию эфиратов алкилароматических соединений алюминия^{6, 187, 188}. С двух- и четыреххлористым оловом эфираты алкилалюминийгалогенидов дают с высоким выходом диалкил-¹⁸⁹ и тетраалкилстаннаны¹¹⁵, а также диалкилоловодихлориды⁶. Эти эфираты используют для синтеза различных алюмоксанов^{106, 190, 191}, в том числе и алюмосилоксанов¹⁹².



Взаимодействие метилендиалюминиевых соединений в тетрагидрофуране с альдегидами предложено как способ синтеза олефинов¹⁹³:



Стирол, нитrostирол и винилнафталин получены с выходом 65, 60 и 80%, соответственно.

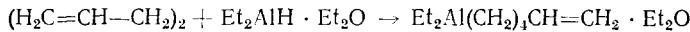
В отличие от углеводородных растворов АОС и чистых R₃Al, дающих максимум электропроводности при смешении с донорными молекулами в отношении 1:1, чистые Et₂AlCl и Et₂AlCl₂ с диэтиловым эфиром и тетрагидрофураном обнаруживают максимум при отношении Al-алкил : эфир, равном 2:1³⁹. При последовательном разбавлении углеводородом положение максимума сдвигается, стремясь к соотношению 1:1. Для полученных результатов не найдено удовлетворительного объяснения.

IV. ЭФИРАТЫ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА R₂AlY (Y-H, OR, NR₂ И Т. П.)

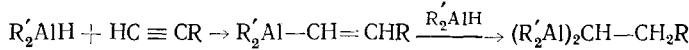
Эфираты этих соединений менее устойчивы, чем описанные выше; это обусловлено конкурирующим взаимодействием молекул R₂AlY между собой с образованием весьма прочных ассоциатов. Диалкилалюми-

нийгидриды не образуют по этой причине стабильных аддуктов с эфирами⁶², однако существование таких соединений было доказано с помощью ИК-спектроскопии^{6, 15} и калориметрических измерений⁵⁹.

Аналогично свободным R_2AlH , их эфиры легко присоединяются по кратным связям, но при этом в ряде случаев образуются другие продукты^{194–199}. Так, эфирный аддукт Et_2AlH реагирует с 1,5-гексадиеном, образуя эфират диэтил-5-гексениалюминия¹⁹⁶:



В отсутствие эфира образуется циклическое АОС, дающее после гидролиза метилцикlopентан^{197, 198}. 1,1-Диметиленден взаимодействует с дизобутилалюминийгидридом в присутствии эфира стереоспецифично, образуя продукт *цис*-конфигурации, а без эфира получается эквимолярная смесь *цис*- и *транс*-изомеров²⁰⁰. Реакция эфиратов диалкилалюминийгидридов с алкенилацетиленами протекает в двух направлениях: присоединение (как и в случае свободных R_2AlH) и металлизование (как и для аминатов R_2AlH)²⁰¹. К алкинам типа $HC\equiv CR$ в эфирах присоединяется 2 моля АОС^{202, 203}:



С ростом основности эфиров выход продукта увеличивается²⁰³. В октане и толуоле протекает только первая стадия этой реакции, в триэтиламине — металлизование.

Введение донора изменяет реакционную способность диалкилалюминийгидридов, вероятно в результате разрыхления $Al-H$ -связи, которое увеличивается с возрастанием силы донора^{6, 204}. Без эфира дизаметан лучше реагирует с менее ассоциированным R_3Al , чем с R_2AlH . В присутствии эфира в реакцию вступает предпочтительно связь $Al-H$ ²⁰⁵. По-видимому, по этой причине в качестве восстановителей часто применяют R_2AlH в виде эфирных растворов. Алкильные и алкилгалогенидные производные некоторых элементов (Be, Si, Sn и др.) восстанавливаются диалкилалюминийгидридами в эфире до гидридов этих элементов^{6, 206, 207}. Восстановление оптически активных R_3SiX эфиратом *изо*- Bi_2AlH происходит без изменения конфигурации ($X=OMe, OPh$) или с инверсией ($X=F, Cl, SMe$), в зависимости от природы X ^{208, 209}.

Диэтилэфират дизобутилалюминийгидрида количественно восстанавливает α -окиси в первичные и вторичные спирты²¹⁰. Присутствие более сильных донорных молекул приводит к увеличению выхода вторичного спирта, тогда как чистый *изо*- Bi_2AlH дает преимущественно первичный спирт. Диизобутилалюминийгидрид в эфире восстанавливает нитрилы, карбоновые кислоты, их эфиры и *N,N*-дизамещенные амиды^{6, 211} в соответствующие альдегиды. При избытке *изо*- Bi_2AlH амиды легко восстанавливаются в амины. Эфирные растворы R_2AlH могут быть использованы для гидрирования N-содержащих гетероциклов, например хинолина²¹¹. Восстановление протекает значительно легче и с большим выходом, чем в случае $LiAlH_4$.

Диалкилалюминийгидриды при нагревании расщепляют диалкильные эфиры⁵³, тетрагидрофуран^{75, 212} и другие циклические эфиры⁷⁵, диглим²⁹, анизол⁵³, фенетол, бензилэтиловый и аллифениловый эфиры^{5, 7} с образованием соединений типа R_2AlOR' . Дифениловый эфир⁵³ расщепляется при температуре выше 200°, а α , β -ненасыщенные эфиры²¹³ — уже при 25—35°. С аллилалкиловыми эфирами *изо*- Bi_2AlH реагирует, как правило, по двойной связи, давая внутрикомплексные соединения⁵.

ТАБЛИЦА 5
Эфираты алкилалюмоксанов

Эфират	Выход, %	d_4^{20}	Молекулярный вес		Ссылки
			найдено	вычислено	
(MeAlCl) ₂ O·Et ₂ O	—	—	444	245	190
(Me ₂ Al) ₂ O·TGФ	90	—	—	—	191
Me ₃ ClAl ₂ O·Et ₂ O	—	—	237—324	224,5	216
(Me ₂ Al) ₂ O·PhOMe *	—	—	—	—	191
(Et ₂ Al) ₂ O·Et ₂ O	90	0,8576	248	260	106
(EtAlCl) ₂ O·Et ₂ O	90	1,0880	268	273	106
(изо-Bu ₂ Al) ₂ O·Et ₂ O	85	0,8766	390	372	106
[C ₈ H ₁₇ Al] ₂ O·Et ₂ O	100	1,1332	—	—	106

* Т. пл. —50° С.

Наличие связи алюминия с атомами O, N, P и S значительно ослабляет акцепторные свойства алюминийалкилов, но не исключает в ряде случаев возможности комплексообразования этих соединений с эфиратами. Описаны соединения состава Et₂AlPPH₂·Et₂O^{5, 6}, Et₂AlN₃·TGФ²¹⁴ и несколько аддуктов типа R₂AlNR₂·эфир^{59, 215}. Синтезирован и охарактеризован ряд эфиратов алкилалюмоксанов (табл. 5), которые при нагревании подвергаются поликонденсации с образованием полиалкилалюмоксанов.

К этому типу соединений следует отнести также (Me₂AlCN)₂·TGФ²¹⁴; Et₂AlBH₄·Et₂O²¹⁷; EtAlC₂B₉H₁₁·2TGФ^{218, 219}; (Ph₃Si)₃Al₂Et₆·8TGФ²²⁰; изо-Bu₂AlMC₅H₅(CO)₃·C₄H₈O₂²²¹ (M=W, Mo); Me₂AlOLi·Э¹¹¹ (Э=Et₂O, TGФ, PhOMe); R₂AlOM(TGФ)AlR₃^{157, 222} (M=Li, Na, K; R=Me, Et, изо-Bu); Et₂AlHNi (ЦДТ)·Et₂O²²³ (ЦДТ — циклододекатриен).

V. ЭФИРАТЫ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ненасыщенные АОС стали известны сравнительно недавно. Синтез в виде эфиратов или аминатов часто является единственной возможностью выделить их в чистом виде; опубликовано множество работ, посвященных соединениям винильного, ацетиленового, аллильного и других рядов.

Непосредственное соседство одной связи C=C или C≡C с алюминием сильно снижает акцепторные свойства алюминийалкилов за счет взаимодействия π-электронов кратной связи с вакантными p-орбиталями атома алюминия второй молекулы, приводящего к образованию комплекса с относительно высокой энергией диссоциации^{224, 225}. Алюминийтриалкинилы, напротив, образуют очень стабильные эфираты, даже иногда с двумя молекулами эфира^{224, 226}. Это обусловлено равномерным распределением электронной плотности в молекуле, из-за чего каждая отдельная связь мало полярна; поэтому образующиеся ассоциаты неустойчивы и легко расщепляются эфиром. Сказанное выше подтверждается ИК-^{227, 228} и ПМР-²²⁷⁻²³¹ спектроскопией.

Основными методами синтеза эфиратов непредельных АОС является взаимодействие алкилгалогенидов и тригалогенидов алюминия с алкенилмагнийгалогенидами^{224, 229, 230, 232}, алкениллитием^{229, 230} или ацетиленидами натрия^{224, 227, 228, 233, 234} в эфире. Кроме того, применяют реакцию алюминия с винильными²²⁴ и ацетиленовыми³ ртутьорганическими соединениями, а также комплексные ацетилениды типа MAI(C≡CR)₄ (M=Li, Na) и NaAlR_n(C≡CR)_{4-n}^{224, 226}. Эфираты аце-

ТАБЛИЦА 6

Эфиры непредельных АОС

Эфират	Выход, %	Свойства	Ссылки
$(CH_2=CH-CH_2-CH_2)_3Al \cdot Bu_2O$	69	т. кип. 113 (1)	232
$(CH_2=CH-CH_2-CH_2)_3Al \cdot MeOPh$	—	т. кип. 110—115 (1) *	232
$[CH_2=CH-(CH_2)_3]_3Al \cdot Et_2O$	80	т. кип. 96—98 (1)	232
$(PhC \equiv C)_3Al \cdot TG\Phi$	90	не плавится	224, 226
$(PhC \equiv C)_3Al \cdot 2TG\Phi$	85	разл. $> 100^\circ$	224, 226
$(C_6H_9C \equiv C)_3Al \cdot Et_2O$ **	47	т. пл. 78—81*	227
$EtAl(C \equiv CBu)_2 \cdot TG\Phi$	85	жидкость, разл. $> 140^\circ$	224, 226
$Et_2Al-C \equiv CPh \cdot TG\Phi$	96	жидкость разл. $> 120^\circ$	224, 226
$HC \equiv C-AlCl_2$, диоксан	87	—	233
$Ph_2Al-C \equiv CMe \cdot Et_2O$	81	т. пл. 69—73*	228

* С разложением.

** C_6H_9 — циклогексенил.

тиленидов алюминия иногда синтезируют путем вытеснения одного эфира другим в ряду: $Et_2O \rightarrow TG\Phi \rightarrow$ диоксан ²²⁷, а также обменной реакцией $Al(C \equiv CR)_3$ с триэтил- или трихлоралюминием в эфире ²³³. Описано получение эфиров аллил-, кротил- и пропаргилалюминийесквибромидов из алюминия и соответствующих органических бромидов ^{5, 232}. Синтезированы дибутилэфират и анизолят при (бутен-3-ил) алюминия из сплава Al/Mg и 1-бромбутена-3 в бутиловом эфире или в анизоле ²³². Запатентован метод синтеза диоксанатов, тетрагидрофуранатов и диэтилэфиратов разнообразных циклоалкенилалюминиевых соединений взаимодействием алюминия, диалкилалюминийгидрида (или $NaAlR_4$) и сопряженного диена в эфирной среде ^{235—241}.

За исключением аллильных производных ^{6, 229, 230, 232}, эфиры непредельных АОС — относительно устойчивые вещества (табл. 6). Как правило, соединения с двойной связью представляют собой подвижные жидкости, ацетилениды — твердые кристаллические вещества. В диоксане триацетилениды мономерны, в бензоле молекулярный вес $Al(C \equiv CBu)_3 \cdot C_6H_6O_2$ меняется с концентрацией (фактор ассоциации 0,7—1 %-ных растворов равен 1,3—1,5) ²²⁴. Молекулярный вес диэтилэфирата тривинилалюминия соответствует мономерной форме.

Химические свойства эфиров непредельных АОС несколько своеобразны, но в общем напоминают свойства эфиров алюминийалкилов. Они неустойчивы на воздухе, водой разлагаются со взрывом ^{228, 242}. Диоксанат триацетиленида ²²⁴ инертен к CO_2 до 100° , конденсирует ацетон в окись мезитила, не реагирует с диметилсульфатом и этиленом, но в сочетании с $TiCl_4$ инициирует полимеризацию олефинов ²³³. С различными альдегидами и кетонами эфиры непредельных АОС дают соответствующие спирты ^{6, 227, 228, 243—245}. В отличие от эфиров алюминий-триалкилов, эфиры аллилалюминиевых соединений легко (при 25—100°) присоединяются к олефинам с образованием аддуктов 1:1 ^{229, 230}.

Благодаря электроноакцепторному эффекту винильной и ацетиленовой групп полярность связи $Al-R$ в соединениях типа $R_2AlC \equiv CR'$ и $R_2AlCR' \equiv CHR''$ уменьшается, вследствие чего уменьшается ее нуклеофильный характер. Поэтому в смешанных винил- и ацетиленилалкильных соединениях при реакциях с карбонильными соединениями ^{169, 226, 228, 244, 246}, CO_2 , спиртами ^{226, 246} и галогенами ^{246, 247} винильная и ацетиленовая группы более реакционноспособны, что позволяет избирательно проводить реакции по непредельной группе, не затрагивая алкильную.

Кроме того, винильная группа в соединениях $R_2AlCR' = CHR''$ более реакционноспособна, чем алкильная в R_3Al ²⁴⁶. Реакционная способность ацетиленовой группы зависит от характера реагентов: с бромом и изопропиловым спиртом скорее реагирует ацетиленовая группа, а с иодом и CO_2 — алкильная. Обычно реакционная способность групп увеличивается в ряду: алкил < алкинил < алкенил. Соединения типа $R_2AlC \equiv CR'$ даже в присутствии эфира частично ассоциированы, и ацетиленовая группа находится в мостиковом положении, что и понижает ее реакционную способность по сравнению с винильной.

VI. ЭФИРАТЫ ДРУГИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ

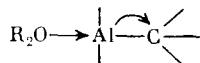
Прежде всего здесь следует отметить эфираты ароматических алюминийорганических соединений, по которым имеется около 20 публикаций. Однако в связи с тем, что во многих химических реакциях (I_2 , алкилгалогениды, карбоновые кислоты, соли металлов, кетоны, альдегиды, нитрилы, сложные эфиры), за редким исключением (α , β -ненасыщенные кетоны⁴, дифенилацетилен²⁴⁸), эти соединения похожи на алкильные аналоги, и материал может служить лишь дополнением к сказанному выше; приводить его здесь нецелесообразно.

Известен также обширный класс соединений типа $M[AlR_4] \cdot \text{эфир}$, где M — щелочной или щелочноземельный металл, R — алкил, алкенил, алкинил, H , OR и др. Эфир в этих соединениях координирован не с алюминием, а с катионом металла^{112, 249}, но на координацию существенное влияние оказывает и радикал, связанный с алюминием^{224, 250}. Получен и исследован^{5-7, 15, 16, 35, 224, 233, 250-253} ряд таких соединений, многие из которых являются ценными алкилирующими и восстановительными агентами.

VII. О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЭФИРАТОВ

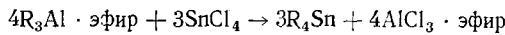
При использовании эфиратов АОС вместо безэфирных алюминий — алкилов в различных реакциях выявляются особенности эфиратов: а) в ряде случаев увеличивается выход целевого продукта; б) часто реакция протекает по другому пути, причем ряд превращений характерен только для эфиратов; в) реакционная способность эфиратов зависит от силы донорно-акцепторной связи.

Неоднократно показано, что координация по типу *at*-комплексов приводит к ослаблению связей металл — углерод²⁵⁴, которое обычно связывают с увеличением их ионности (карбанионной подвижности алкильных групп^{15, 255-266}), ведущим в свою очередь к возрастанию реакционной способности металла-алкила. Широкое обобщение этого положения, по-видимому, неприемлемо, так как наряду с увеличением полярности связей $Li-C$ ²⁵⁶⁻²⁵⁸, $Mg-C$ ^{259, 260}, $Hg-C$ ²⁶¹⁻²⁶³ и некоторых других^{263, 264}, при координации наблюдалось ускорение гомолитического разрыва связей $Ti-C$ ²⁶⁷⁻²⁷⁰ и $V-C$ ²⁷¹. Кроме того, известно, что присутствие донорных молекул способствует стабилизации связей переходный металл — углерод^{272, 273}, но в ряде случаев найдено обратное действие^{268, 274}. Для АОС результаты спектроскопии ПМР (увеличение электроположительного характера атома алюминия)^{63, 82, 83, 275} и изучения электропроводности (резкое увеличение проводимости)^{21, 22, 39} говорят в пользу «ионного разрыхления» связи $Al-C$.



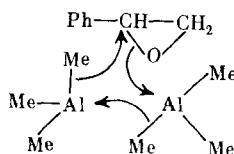
В то же время ИК-спектры^{30, 38, 228} и рентгенография³⁸ свидетельствуют о незначительном изменении характера этой связи.

Для объяснения процессов с участием металлоорганических соединений недостаточно учитывать только полярность связи металл — лиганд^{256, 276}. В большинстве случаев металлалкилы находятся в ассоциированном состоянии (от димеров до гексамеров). Координация с молекулами других соединений, сопровождаемая изменением геометрии металлоорганического соединения, приводит к диссоциации ассоциированных металлалкилов, характер которой зависит от их природы^{258, 259, 277}. Кроме того, многие металлалкилы имеют несколько сравнительно легко доступных вакантных орбит, поэтому комплексы таких соединений способны к координации с реагирующей молекулой, в результате чего уменьшается энергия активации в переходном состоянии. Следовательно, решающим фактором в той или иной реакции может явиться не степень ионности, а состояние координационной сферы металла. АОС, присоединив донорную молекулу, теряют или резко уменьшают способность к дальнейшей координации (*d*-орбиталь алюминия труднодоступна), поэтому некоторые реакции эфиратов алюминийалкилов протекают более медленно или вовсе исключаются. Сюда относятся прежде всего реакции с CO₂, галогенами, алкилгалогенидами, H₂S, O₂, олефинами, с некоторыми карбонильными соединениями, нитрилами и всевозможные процессы обмена лигандами. Однако уменьшение реакционной способности часто приводит к увеличению выхода целевого продукта^{6, 106, 107, 110, 131, 144, 278}. Так, например, присутствие эфира или другого донора положительно влияет на реакции алкилирования солей различных элементов металлоорганическими соединениями, что обычно связывается с увеличением нуклеофильной способности последних²⁵⁵. На наш взгляд, более существенным в случае АОС является то, что эфир нейтрализует возникающую в процессе синтеза сильную кислоту Льюиса (обычно AlCl₃), уменьшая ее дезалкилирующую и акцепторную способность, например¹¹⁵:

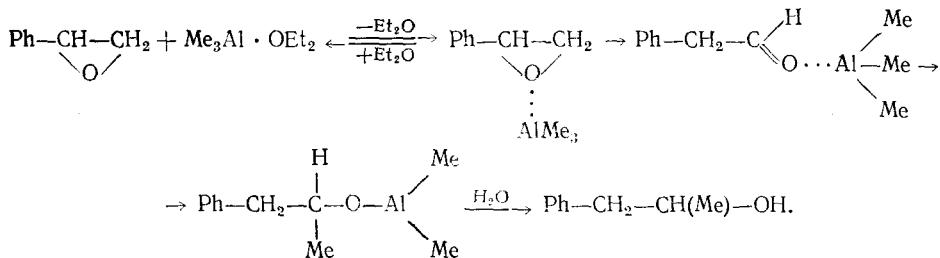


Без участия эфира в этой реакции образуется смесь оловоорганических соединений различной степени алкилирования, так как AlCl₃ дает прочные комплексы типа AlCl₃·R_nSnCl_{4-n}, препятствующие дальнейшему алкилированию олова. Подтверждением этому является тот факт, что дифениловый эфир, который оказывает слабое влияние на связь Al—C, но дает прочные комплексы с AlCl₃, эффективен в этой реакции так же, как и тетрагидрофуран.

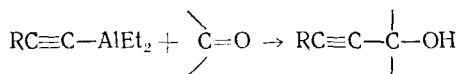
Часто различное поведение эфиратов и безэфирных АОС обусловлено различной структурой этих соединений^{161, 167, 194, 197, 198, 202, 246}. Алюминийалкилы в чистом состоянии и в углеводородах, как правило, существуют в димерной форме³. В таком виде они атакуют различные молекулы (альдегиды, кетоны, α -олефины и др.), образуя многоцентровые промежуточные комплексы^{143, 148, 167, 279}, например, в случае окиси стирола и триметилалюминия^{150, 151}. Дальнейшее превращение



этого комплекса приводит к первичному спирту $\text{PhCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{OH}$. Эфираты, представляющие собой насыщенные мономерные молекулы, эффективны в подобных реакциях при условии вытеснения эфира реагирующей молекулой. Образовавшийся координационный комплекс реагирует дальше в зависимости от структуры компонентов. Так, окись стирола изомеризуется в фенилацетальдегид и, реагируя по карбонильной группе, дает вторичный спирт:

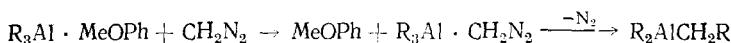


В смешанных алкенил- и алкинилалкильных соединениях алюминия наиболее реакционноспособная группа — непредельная в отсутствие эфира находится в мостиковом положении^{225, 246}, что снижает ее активность. При комплексообразовании реакционная способность непредельной группы повышается, поэтому, например, реакции с карбонильными соединениями лучше идут в эфире, чем в гексане и бензole¹⁶⁹:

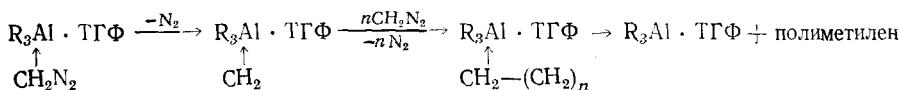


Так, ацетон дает соответствующий спирт в эфире с выходом вдвое большим, чем в углеводороде, а 2-метилциклогексанон дает 96% 1-пропинил-2-метилциклогексанола в ТГФ и 87% — в бензоле.

По отдельным представителям (например, $\text{Et}_3\text{Al} \cdot \text{OEt}_2$) нельзя судить о свойствах целого класса разнообразных эфиратов АОС. Кроме всего прочего, свойства эфиратов зависят от силы связи $\text{Al} \leftarrow \text{O}$ ^{12, 21, 151}. Например, диазометан, реагируя с аниолятом R_3Al^- , вытесняет анион и полученный аддукт перегруппированывается, как и в случае безэфирного алюминийалкила²⁰⁵:

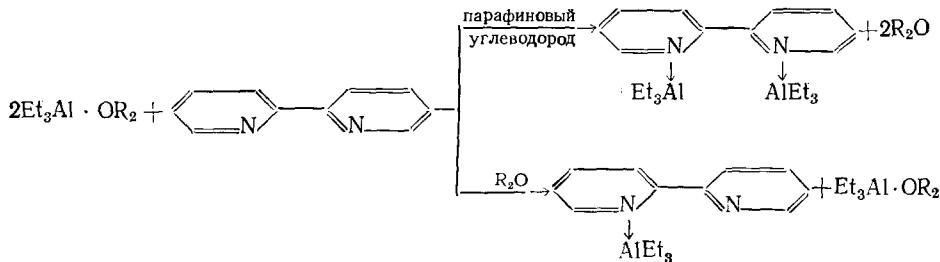


С $\text{R}_3\text{Al} \cdot \text{TGF}$ реакция идет иначе, потому что тетрагидрофуран как донор сильнее диазометана. В результате за счет свободной d -орбитали (пятое координационное место алюминия) происходит координация диазометана с последующей его полимеризацией по схеме:

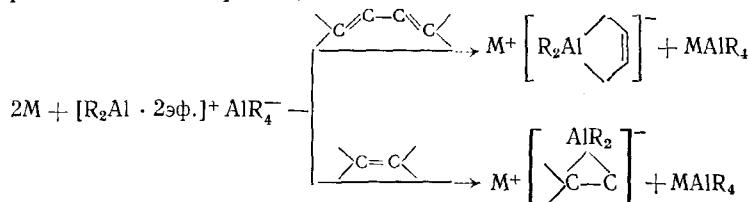


Кроме прочности донорно-акцепторной связи, на реакционную способность эфиратов влияет наличие избытка эфира^{7, 140}. Поэтому следует с большой осторожностью относиться к выводам о величине реакционной способности эфиратов, если исследование выполнено в эфирном растворе. Так, утверждение о том, что эфираты не могут быть использованы для синтеза комплекса 2:1 триэтилалюминия с 2,2-дипириди-

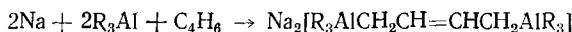
лом, было опровергнуто¹⁴⁰:



И наконец, в связи со склонностью эфиратов R_3Al диссоциировать на ионы $[R_2Al \cdot 2\text{ЭФ.}]^+$ и AlR_4^- обнаружена большая группа характерных для них реакций с участием щелочных металлов или магния и ненасыщенных соединений (ароматических углеводородов, олефинов, конъюгированных диолефинов)¹⁰⁰⁻¹⁰³:



Безэфирные R_3Al реагируют совсем иначе, например, в случае бутадиена:



В присутствии более сильных сольватирующих агентов (диглим, гексаметилфосфортриамид) наблюдалось образование продуктов полимеризации бутадиена.

Итак, отличие реакционной способности эфиратов по сравнению с безэфирными АОС обусловлено следующими факторами: а) понижением степени ассоциации алюминийалкила; б) изменением его геометрии; в) увеличением электролитической диссоциации; г) изменением полярности связи $Al-C$; д) способностью эфира связывать побочные продукты. Результаты реакции могут зависеть от энергии связи $Al \leftarrow O$ в эфирате. Хотя некоторые из этих факторов взаимосвязаны и влияние их перекрывается, однако во многих случаях отдельные факторы оказываются решающими. Вопрос о преимущественном преобладании влияния одного или нескольких из указанных факторов необходимо решать в каждом конкретном случае, с учетом специфики механизма исследуемой реакции и строения промежуточного комплекса.

VIII. ПРИМЕНЕНИЕ ЭФИРАТОВ

О применении эфиратов АОС в качестве компонентов катализаторов полимеризации сообщалось в обзорных работах^{11, 12}. К настоящему времени появились публикации^{148, 280-285}, в которых рекомендуется для достижения той или иной цели в процессе полимеризации использовать эфираты. Описано применение эфиратов Et_2AlCl ^{286, 287} или эфирного раствора Et_3Al ²⁸⁸ для полимеризации ϵ -капролактама. Перспективны эфирные аддукты алюминийтристриалкилов в полимеризации эпоксидных соединений²⁸⁹⁻²⁹¹, в качестве катализаторов^{292, 293} и реагентов¹⁰² селективного гидрирования и гидроалюминирования^{290, 294}.

Эфираты обладают довольно мягким алкилирующим действием, и эту особенность их можно использовать для получения неполностью алкилированных соединений различных элементов: R_2Sn^{189} , $R\bar{E}Cl_2^{295}$ ($\bar{E}=As, B, P$), причем выход значительно выше, чем в случае безэфирных алюминийалкилов. Кроме приведенных в предыдущих разделах примеров представляет интерес применение эфирных аддуктов АОС для синтеза органических производных берилля¹⁴, кадмия²⁹⁵, бора^{14, 296}, алюминия²⁹⁷⁻²⁹⁹, ниобия и тантала⁴², титана³⁰⁰, а также для получения алкилциклоопропанов³⁰¹, циклопентанов²⁹⁹, разнообразных олефинов^{235-239, 295}, спиртов^{4-7, 224, 239-241, 302, 303}, кетонов^{4, 158, 304}, карбоновых, сульфитных, сульфоновых кислот и их алюминиевых солей^{5, 305, 306}.

Эфираты часто служат исходными продуктами для синтеза других комплексных соединений. Известно множество таких примеров в ряду алкильных^{24, 26, 27, 43, 44, 66-69, 140, 190, 307}, алкенильных²³², алкинильных^{224, 227} и фенильных^{308, 309} АОС. Из эфирата можно получить также свободный алюминийалкил. Показано, что изо- Pr_3Al и *трет*- Bu_3Al проще всего синтезировать из их эфиратов⁴¹.

Термическую обработку различных эфиратов применяют для получения алюминия высокой чистоты ($>99,99\%$)³¹⁰, аралоксидов диэтилалюминия³¹¹ алюминийорганических полимеров, используемых в качестве компонентов ракетных топлив^{312, 313}. Применение эфиратов позволяет увеличить выход и чистоту полиалкилалюмоксанов³¹⁴. Наконец, образование алюминийалкилами прочных комплексов с эфирами используют для их разделения^{172, 315}, анализа^{3, 105, 316} и выделения из различных углеводородных смесей³¹⁷⁻³²¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Жигач, Д. С. Стасиневич, в сб. Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 10, ГХИ, М., 1961, стр. 209.
2. Дж. Харвуд, Промышленное применение металлоорганич. соединений, «Химия», М., 1970, стр. 71.
3. Н. Н. Корнеев, А. Ф. Попов, Б. А. Кренцель, Комплексные металлоорганические катализаторы, «Химия», М., 1969.
4. H. Reinheckel, K. Haage, D. Jahnke, Organometal. Chem. Rev., 4, 47 (1969).
5. T. Mole, E. A. Jeffery, Organoaluminium Compounds. Elsevier Publ., Amsterdam, 1972.
6. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, v. 13/4, Thieme Verlag, Stuttgart, 1970.
7. А. Н. Несмеянов, Р. А. Соколик, Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий, «Наука», М., 1964, стр. 283.
8. К. Циглер, в кн. Химия металлоорганич. соединений, ред. Г. Цейсса, «Мир», М., 1964, стр. 231.
9. R. Köster, P. Binger, in Adv. Inorgan. Chem. and Radiochem., vol. 7, Ed. H. J. Emeleus, A. G. Sharpley, Acad. Press, N. Y.—London, 1965, p. 263.
10. V. Fic, Chem. listy, 59, 685 (1965).
11. А. Д. Помогайло, П. Е. Матковский, Тр. ин-та химии нефти и природных солей АН КазССР, вып. 1, 1970, стр. 214.
12. В. П. Мардыкин, А. М. Антикова, П. Н. Гапоник, Успехи химии, 40, 24 (1971).
13. N. S. Ham, T. Mole, in Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, vol. 4, ed. J. W. Emsley, Pergamon Press, Oxford, 1969, p. 91.
14. T. Mole, in Organometallic Reactions, v. 1, ed. E. I. Becker, M. Tsutsui, Wiley-Intersc., N. Y., 1970, p. 1.
15. Н. М. Аллатова, В. В. Гавриленко, Ю. М. Кесслер, О. Р. Осипов, Д. Н. Маслин, Комплексы металлоорганических, гидридных и галоидных соединений алюминия, «Наука», М., 1970.
16. G. E. Coates, M. L. H. Green, K. Wade, Organometallic Compounds, v. 1, Meffieu, London, 1967, p. 295.
17. R. Tara, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 725 (1966).
18. S. Takeda, R. Tara, Там же, 38, 1568 (1965).
19. J. P. Marchal, D. Canet, P. Bonnet, J. Barriol, Org. Magn. Reson., 6, 322 (1974).
20. В. П. Мардыкин, П. Н. Гапоник, Ж. общ. химии, 38, 2479 (1968).

21. П. Н. Гапоник, Канд. диссерт., БГУ, Минск, 1970.
22. В. П. Мардыкин, П. Н. Гапоник, Д. Д. Скоробогатов, Ж. общ. химии, 42, 2213 (1972).
23. P. Pino, P. Salvadori, G. P. Lorenti, E. Chiellini, L. Lardicci, G. Consiglio, O. Bon-signori, L. Lepri, Chim. e Ind., 55, 182 (1973).
24. H. Lehmkuhl, Lieb. Ann., 719, 40 (1968).
25. J. Paul, T. D. Smith, J. Chem. Soc., 1964, 2770.
26. K. H. Thiele, H. K. Müller, W. Brüser, Z. anorg. allgem. Chem., 348, 179 (1966).
27. K. H. Thiele, H. K. Müller, W. Brüser, Там же, 345, 194 (1966).
28. R. D. Bushik, R. S. Stearns, J. Polym. Sci., A4, 215 (1966).
29. H. Lehmkuhl, H. Schäfer, Lieb. Ann., 705, 23 (1967).
30. K. Starowieski, S. Pasynkiewicz, E. Jankowska, J. Organometal. Chem., 22, 283 (1970).
31. П. Н. Гапоник, О. М. Баранов, В. П. Мардыкин, XII Всесоюзн. Чугаевское совещ. по химии комплексных соединений. Тезисы докладов, Новосибирск, 1975 г., стр. 118.
32. М. Г. Коломеер, Е. В. Стобун, В. Ф. Гачковский, Э. Ф. Вайнштейн, ДАН СССР, 212, 403 (1973).
33. Пат. США 3499057 (1970); РЖХим., 1971, 5Н7.
34. Е. В. Стобун, Э. Ф. Вайнштейн, И. Г. Таганов, С. Г. Энтелис, Высокомол. соед., А16, 2087 (1974).
35. Л. Л. Иванов, С. Я. Завизион, Л. И. Захаркин, Ж. общ. химии, 43, 2265 (1973).
36. R. Tarao, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2126 (1966).
37. Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, M. Kakudo, H. Yasuda, H. Tani, Chem. Commun., 1970, 1243.
38. J. L. Atwood, G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc., 89, 5362 (1967).
39. H. Lehmkuhl, H. D. Kobs, Lieb. Ann., 719, 11 (1968).
40. Г. А. Разуваев, Л. П. Степовик, В. А. Додонов, Ж. общ. химии, 40, 1800 (1970).
41. H. Lehmkuhl, O. Olbrysich, H. Nehl, Lieb. Ann., 1973, 708.
42. S. Moorhouse, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, 2187.
43. H. Schmidbaur, F. Schindler, Chem. Ber., 100, 3655 (1967).
44. H. Schmidbaur, W. Wolfsberger, Там же, 100, 1000 (1967).
45. C. H. Heinrickson, D. Duffy, D. P. Eyman, Inorg. Chem., 7, 1047 (1968).
46. F. Gallais, P. Loth, Compt. rend., C255, 2755 (1962).
47. Японск. пат. 22051 (1967); РЖХим., 1968, 22C269.
48. А. Ф. Попов, М. П. Форост, Р. Н. Курбатова, Н. Н. Корнеев, В. К. Бадаев, Ж. прикл. химии, 46, 142 (1973).
49. H. Hoberg, Lieb. Ann., 703, 1 (1967).
50. В. П. Мардыкин, П. Н. Гапоник, Н. В. Воронина, Л. В. Гапоник, Ж. общ. химии, 39, 2475 (1969).
51. A. Tröber, H. Täubert, Wiss. Z. Techn. Hochschule Chem. Leuna — Merseburg, 8, 34 (1966).
52. A. Tröber, C. Stricker, Там же, 8, 283 (1966).
53. A. Tröber, G. Gladiau, B. Richter, W. Drechsel, D. Topf, J. Prakt. Chem., 311, 942 (1969).
54. Пат. ГДР 67427 (1969); РЖХим., 1970, 11Н164.
55. В. П. Мардыкин, П. Н. Гапоник, В. К. Саевич, Ж. общ. химии, 36, 2162 (1966).
56. В. П. Мардыкин, П. Н. Гапоник, Изв. ВУЗов, химия и хим. технол., 12, 963 (1969).
57. В. П. Мардыкин, П. Н. Гапоник, Е. И. Квасюк, Ж. общ. химии, 38, 109 (1968).
58. П. Н. Гапоник, О. М. Баранов, В. П. Мардыкин, Вестн. Белорусск. ун-та, сер. 2, 1974, № 3, 7.
59. W. P. Neumann, Habilitationschrift, Universität Gissen, 1959.
60. M. B. Smith, J. Organometal. Chem., 22, 273 (1970).
61. M. B. Smith, Там же, 70, 13 (1974).
62. G. H. Smith, F. J. Gamilton, J. Phys. Chem., 72, 3567 (1968).
63. K. Hatada, H. Yuki, Tetrahedron Letters, 1968, 213.
64. Современные проблемы физической органической химии, ред. М. Е. Вольгин, «Мир», М., 1967, стр. 246.
65. Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, Донорно-акцепторная связь, «Химия», М., 1973.
66. K. H. Thiele, W. Brüser, Z. anorg. allgem. Chem., 349, 33 (1967).
67. H. Schmidbaur, G. Jonas, Chem. Ber., 101, 1271 (1968).
68. W. Wolfsberger, Dissertation, Universität Würzburg, 1968.
69. W. Wolfsberger, H. Schmidbaur, J. Organometal. Chem., 17, 41 (1969).
70. J. Chatt, R. H. Crabtree, E. A. Jeffery, R. L. Richards, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 1167.
71. В. М. Денисов, Е. Б. Топоркова, Л. В. Алферова, А. И. Кольцов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 157.
72. J. Furukawa, K. Omura, O. Yamamoto, K. Ishikawa, Chem. Commun., 1974, 77.

73. K. Starowieyski, S. Pasynkiewicz, *J. Organometal. Chem.*, **19**, 249 (1969).
74. D. B. Miller, *J. Org. Chem.*, **31**, 908 (1966).
75. D. B. Miller, *J. Organometal. Chem.*, **14**, 253 (1968).
76. A. J. Lundeen, A. C. Oehlschlager, Там же, **25**, 337 (1970).
77. W. Kuran, S. Pasynkiewicz, J. Serzyko, Там же, **73**, 187 (1974).
78. A. Tröber, A. Gerstmeyer, *Wiss. Z. Techn. Hochschule Chem. Leuna — Merseburg*, **13**, 327 (1971).
79. Ю. А. Горин, Л. С. Скрипова, К. Н. Чарская, Е. Ж. Менлигазиев, *Ж. прикл. спектроскоп.*, **15**, 67 (1971).
80. E. Benedetti, G. Zerbi, *Spectrochim. Acta*, **25A**, 1449 (1969).
81. H. Koiti, *J. Synth. Org. Chem. Japan*, **25**, 843 (1967); РЖХим., **1967**, 9Б284.
82. Y. Takashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 612 (1967).
83. T. Takeshita, W. E. Franklin, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 5913.
84. H. Haraguti, *Kagaku-no ryoiki*, **24**, 689, 802 (1970); РЖХим., **1971**, 11Б68.
85. T. L. Brown, L. L. Murell, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 378 (1972).
86. С. И. Виноградова, В. М. Денисов, А. И. Кольцов, *Ж. общ. химии*, **42**, 1031 (1972).
87. В. П. Мардыкин, П. Н. Гапоник, О. М. Баранов, *Вестн. Белорусск. ун-та*, сер. 2, **1975**, № 3, 17.
88. M. J. S. Dewar, D. B. Petterson, W. J. Simpson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 2381.
89. P. Loth, *These doct. sci. phys. Univ. Toulouse*, 1967; РЖХим., **1970**, 10Б482.
90. А. Ф. Лабарр, Ф. Галле, *Успехи химии*, **40**, 654 (1971).
91. P. Salvadori, L. Lardicci, G. Consiglio, P. Pino, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 5343.
92. P. Pino, G. P. Lorenzi, E. Chiellini, *J. Polym. Sci., C*, **1968**, 3279.
93. G. Fraenkel, D. T. Dix, M. Carlson, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 579.
94. M. Witaniowski, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 737 (1966).
95. T. Uchijima, N. Nojiri, Y. Yokeda, *Nippon kagaku kaishi*, **1972**, 1210.
96. P. E. M. Allen, A. E. Byers, R. M. Lough, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 479.
97. А. П. Баталов, *Ж. орг. химии*, **7**, 861 (1971).
98. Е. Л. Конн, О. С. Михайловичева, Е. Б. Миловская, *Высокомол. соед.*, **14A**, 2653 (1972).
99. Е. В. Стобун, Э. Ф. Вайнштейн, С. Г. Энтелис, *Ж. общ. химии*, **44**, 1622 (1974).
100. H. Lehmkühl, *Lieb. Ann.*, **719**, 20 (1968).
101. H. Lehmkühl, *Chimia*, **24**, 182 (1970).
102. H. Lehmkühl, J. Culikovic, H. Nehl, *Lieb. Ann.*, **1973**, 666.
103. H. Lehmkühl, H. Nehl, Там же, **1973**, 659.
104. D. J. Brauer, G. D. Stucky, *J. Organometal. Chem.*, **37**, 217 (1972).
105. D. F. Hagen, D. G. Biechler, W. D. Leslie, D. E. Jordan, *Analyst. Chim. Acta*, **41**, 557 (1968).
106. Г. Б. Сахаровская, Н. Н. Корнеев, А. Ф. Попов, Ю. В. Киссин, С. М. Межиковский, Э. В. Кристалльный, *Ж. общ. химии*, **39**, 788 (1969).
107. J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, **16**, Р33 (1969).
108. J. Weidlein, Z. anorg. allgem. Chem., **378**, 245 (1970).
109. J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, **49**, 257 (1973).
110. J. Weidlein, Там же, **24**, 63 (1970).
111. T. Aoyagi, T. Araki, N. Oguni, M. Mikumo, H. Tani, *Inorg. Chem.*, **12**, 2702 (1973).
112. H. Lehmkühl, W. Eisenbach, *Lieb. Ann.*, **705**, 42 (1967).
113. Л. Г. Макарова, А. Н. Несмиянов, *Методы элементоорганической химии*, Ртуть, «Наука», М., 1965, стр. 38.
114. Англ. пат. 98685 (1965); *Organometal. Comp.*, **6**, 111 (1965).
115. В. П. Мардыкин, П. Н. Гапоник, *Ж. общ. химии*, **39**, 2046 (1969).
116. К. А. Кочешков, Н. Н. Землянский, Н. И. Шевердина, Е. М. Панов, *Методы элементоорганической химии*, Германний, олово, свинец, «Наука», М., 1968, стр. 256.
117. M. J. Prince, K. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, **2**, 166 (1966).
118. R. E. Cunningham, R. A. Dow, *J. Polym. Sci., A-1*, **6**, 1751 (1968).
119. J. Peyroche, R. Laputte, A. Guyot, *Makromolek. Chem.*, **136**, 11 (1970).
120. В. П. Мардыкин, В. К. Бадаев, П. Н. Гапоник, *Изв. ВУЗов, химия и хим. технол.*, **10**, 1259 (1967).
121. W. Cooper, R. K. Smith, A. Stokes, *J. Polym. Sci., B4*, 309 (1966).
122. A. Zambelli, J. Pasquon, R. Signorini, G. Natta, *Makromolek. Chem.*, **112**, 160 (1968).
123. E. A. Jeffery, *Austral. J. Chem.*, **26**, 219 (1973).
124. Ж. Ф. Норман, *Успехи химии*, **42**, 645 (1973).
125. A. Yamamoto, T. Yamamoto, Y. Kubo, A. Miyashita, S. Ikeda, *V. Междунар. конгресс по металлоорганической химии*, Тезисы докладов, М., 1971, т. 1, стр. 113.
126. Г. А. Чухаджян, З. К. Эвоян, Г. А. Геворкян, Там же, стр. 185.
127. A. Yamamoto, K. Kato, S. Ikeda, *J. Organometal. Chem.*, **60**, 139 (1973).
128. K. Nishimura, H. Kurabayashi, A. Yamamoto, S. Ikeda, Там же, **37**, 317 (1972).
129. В. В. Мазурек, *Полимеризация под действием соединений переходных металлов*, «Наука», Л., 1974, стр. 28, 51.

130. *K. Циглер, Г. Геллерт, К. Цозель, Э. Хольцкамп, И. Шнейдер, М. Зель, В. Кроль*, в сб. Алюминийорганические соединения, ИЛ, М., 1962, стр. 151.
131. Пат. США 3384677 (1968); РЖХим., 1969, 20Н24.
132. *S. Warmel, H. P. Hemmerich, F. Asinger*, Chem. Ber., 105, 88 (1972).
133. *H. Schmidbaur, K. Kühr, U. Krüger*, Angew. Chem., 77, 169, 866 (1965).
134. *S. Takeo, U. Takashi*, Inorg. Chem., 6, 1679 (1967).
135. *J. Z. Nyati, J. M. Ressner, J. D. Smith*, J. Organometal. Chem., 70, 35 (1974).
136. *J. Weidlein*, Там же, 32, 181 (1971).
137. *J. Weidlein*, Z. anorg. allgem. Chem., 386, 129 (1971).
138. *H. Olapinski, B. Schäuble, J. Weidlein*, J. Organometal. Chem., 43, 107 (1972).
139. *J. M. Lalancette, Y. Beauregard, M. Bherer*, Canad. J. Chem., 48, 1093 (1970).
140. *П. Н. Гапоник, О. М. Баранов, В. П. Мардыкин*, Ж. общ. химии, 45, 1516 (1975).
141. *F. A. Cermeno*, An. Real. Soc. esp. fis. y quim., B60, 753 (1964); РЖХим., 1966, 13Ж101.
142. *D. S. Breslow, D. L. Christman, H. H. Espy, C. A. Lukach*, J. Appl. Polymer Sci., 11, 73 (1967).
143. *E. C. Ashby, H. Simon*, J. Org. Chem., 35, 1034 (1970).
144. *Y. Baba*, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 2173 (1968).
145. *Y. Baba*, Там же, 41, 928 (1968).
146. *R. A. Kretchmer*, J. Org. Chem., 37, 801 (1972).
147. *G. Giacomelli, R. Menicagli, L. Lardicci*, Там же, 38, 2370 (1973).
148. *E. C. Ashby, J. T. Laemmle*, Там же, 33, 3398 (1968).
149. *J. Namy, E. Henry-Basch, P. Freon*, Compt. rend., C268, 287, 1601 (1969).
150. *J. Namy, E. Henry-Basch, P. Freon*, Там же, 269, 1222 (1970).
151. *J. Namy, E. Henry-Basch, P. Freon*, Bull. Soc. Chim. France, 1970, 2249.
152. *J. Namy*, These doct. sci. phys. Univ. Paris-Sud, 1972; РЖХим., 1974, 18Ж69.
153. *E. C. Ashby, S. H. Yu, P. V. Roling*, J. Org. Chem., 37, 1918 (1972).
154. *G. E. Heinsohn, E. C. Ashby*, Там же, 38, 4232 (1973).
155. *H. M. Neumann, J. Laemmle, E. C. Ashby*, J. Am. Chem. Soc., 95, 2597 (1973).
156. *G. Giacomelli, R. Menicagli, L. Lardicci*, J. Org. Chem., 39, 1757 (1974).
157. *T. Araki, K. Hayakawa, T. Aoyagi, Y. Nakano, H. Tani*, Там же, 38, 1130 (1973).
158. *J. Hooz, R. B. Layton*, J. Am. Chem. Soc., 93, 7320 (1971).
159. *D. Guillerm-Dron, M. L. Capma, W. Chodkiewicz*, Tetrahedron Letters, 1972, 479.
160. *S. Warmel, H. Schiffers*, J. Organometal. Chem., 97, 21 (1975).
161. *W. Nagata, M. Yoshioka, S. Hirai*, J. Am. Chem. Soc., 94, 4635 (1972).
162. *W. Nagata, M. Yoshioka, M. Murakami*, Там же, 94, 4644, 4654 (1972).
163. *W. Nagata, M. Yoshioka, T. Terasawa*, Там же, 94, 4672 (1972).
164. *K. Weissert, E. Nolken*, Makromolek. Chem., 68, 140 (1963).
165. *Дж. Чеккаrellи, А. Пеша, Ф. Андруцци*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2188.
166. *Л. П. Степовик, В. А. Додонов, Л. А. Малыгина*, Ж. общ. химии, 39, 2043 (1969).
167. *Е. Б. Миловская*, в сб. Успехи химии органических перекисных соединений и аутокисления, «Химия», М., 1969, стр. 256.
168. *L. Lardicci, G. P. Giacomelli*, J. Organometal. Chem., 33, 293 (1971).
169. *H. Demarne, P. Cadiot*, Bull. Soc. Chim. France, 1968, 205.
170. *F. Gallais, P. Loth*, Compt. rend., C, 259, 785 (1964).
171. *H. Lehmkuhl, R. Schäfer*, Tetrahedron Letters, 1966, 2315.
172. *В. П. Мардыкин, П. Н. Гапоник, О. М. Баранов*, Ж. общ. химии, 42, 1996 (1972).
173. *A. Zambelli, A. L. Serge, A. Marinangelli, G. Gatti*, Chim. e Ind., 48, 1, 333 (1966).
174. *A. Zambelli, G. M. Giongo, A. L. Serge*, Там же, 50, 1185 (1968).
175. *R. Tarao, S. Takeda*, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 650 (1967).
176. *П. Н. Гапоник, О. М. Баранов, В. П. Мардыкин*, Ж. общ. химии, 45, 1514 (1975).
177. *А. А. Попов, Э. Ф. Вайнштейн, С. Г. Энтелис*, Реакц. спос. органич. соед., 7, 825 (1970).
178. *А. А. Попов*, Автореф. канд. дис., ИХФ АН СССР, М., 1971.
179. *А. А. Попов, Э. Ф. Вайнштейн, С. Г. Энтелис*, ДАН СССР, 198, 1124 (1971).
180. Пат. США 3577450 (1971); РЖХим., 1971, 24Н136.
181. *E. H. Mottus, M. R. Ort*, J. Elektrochem. Soc., 117, 885 (1970).
182. *M. R. Ort, E. H. Mottus*, J. Organometal. Chem., 50, 47 (1973).
183. *A. C. M. Wanders, E. Konijnenberg*, Tetrahedron Letters, 1967, 2081.
184. *F. M. Sonnenberg*, J. Org. Chem., 35, 3166 (1970).
185. *F. Glockling, J. R. Light*, J. Chem. Soc., A, 1967, 623.
186. *S. Pasynkiewicz, W. Kuran*, J. Organometal. Chem., 15, 307 (1968).
187. *H. Lehmkuhl, J. Culjko*, Angew. Chem., 81, 928 (1969).
188. Голланд. пат. 6609375 (1967); С. А., 67, 64518 (1967).
189. Пат. США 3454569 (1969); РЖХим., 1970, 17Н123.
190. *M. Boleslawski, S. Pasynkiewicz, A. Minorska, W. Hryniow*, J. Organometal. Chem., 65, 165 (1974).
191. *N. Ueyama, T. Araki, H. Tani*, Inorg. Chem., 12, 2218 (1973).

192. *H. Schmidbaur, B. Armer, M. Bergfeld*, *Z. Chem.*, **8**, 254 (1968).
193. *A. Bongini, D. Savoia, A. Umani-Ronchi*, *J. Organometal. Chem.*, **72**, C4 (1974).
194. *G. Fritz, M. Hähnke*, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **377**, 48 (1970).
195. *T. W. Dolzine, J. P. Oliver*, *G. Organometal. Chem.*, **78**, 165 (1974).
196. *J. J. Eisch, G. R. Huck*, *Там же*, **64**, 41 (1974).
197. *R. Rienacker, G. F. Cotel*, *Angew. Chem.*, **79**, 862 (1967).
198. *Пат. США 3325524* (1967); *РЖХим.*, **1968**, 16Н127.
199. *Г. Ф. Бродовская*, Автореф. канд. дис., ИИХС, М., 1974.
200. *J. J. Eisch, K. C. Fichter*, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6815 (1974).
201. *В. В. Маркова, В. А. Кормер, А. А. Петров*, *Ж. общ. химии*, **37**, 226 (1967).
202. *В. В. Гавриленко, Б. А. Палей, Л. И. Захаркин*, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 910.
203. *Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко, Л. Л. Иванов, Б. А. Палей, В. С. Колесов, М. П. Семенова*. IV Всесоюзн. конф. по химии ацетилена, Доклады, т. 2, Алма-Ата, 1972, стр. 90.
204. *Y. Senda, S. Mitsui, R. Ono, S. Hosokawa*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2737 (1971).
205. *H. Hoberg*, *Lieb. Ann.*, **695**, 1 (1966).
206. *Пат. ФРГ 1288089* (1969); *Organometal. Comp.*, **14**, 168 (1969).
207. *Англ. пат. 1175825* (1970); *Там же*, **16**, 58 (1970).
208. *L. H. Sommer, J. McLick, C. M. Golino*, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 669 (1972).
209. *L. H. Sommer, C. M. Golino, D. N. Roark, R. D. Bush*, *J. Organometal. Chem.*, **49**, C3 (1973).
210. *Л. И. Захаркин, И. М. Хорлина*, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1965**, 862.
211. *А. Хайош*, Комплексные гидриды в органической химии, «Химия», Л., 1971, стр. 340.
212. *Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко*, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1965**, 664.
213. *P. Pino, G. P. Lorenzi*, *J. Org. Chem.*, **31**, 329 (1966).
214. *J. S. Thayer, R. West*, in *Adv. Organometal. Chem.*, vol. 5, ed. *F. G. A. Stone, R. West*, Acad. Press, N. Y.—London, 1967, p. 169.
215. *J. E. Rie, J. P. Oliver*, *J. Organometal. Chem.*, **80**, 219 (1974).
216. *M. Boleslawski, S. Pasynkiewicz, K. Jaworski, A. Sadownik*, *Там же*, **97**, 15 (1975).
217. *N. Davies, C. A. Smith, M. G. H. Wallbridge*, *J. Chem. Soc., A*, **1970**, 342.
218. *Б. М. Михайлов, Т. В. Потапова*, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 1153.
219. *D. Young, R. Wiersema, M. Hawthorne*, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5687 (1971).
220. *Г. А. Разуваев, И. В. Ломакова, Л. П. Степовик*, *Ж. общ. химии*, **43**, 2416 (1973).
221. *Пат. США 3644445* (1972); *РЖХим.*, **1972**, 23Н183.
222. *T. Aoyagi, T. Araki, N. Oguri, H. Tani*, *Inorg. Chem.*, **12**, 817 (1973).
223. *K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke*, *Angew. Chem.*, **85**, 1002 (1973).
224. *Л. Л. Иванов*, Канд. дис., ИНЭОС АН СССР, М., 1966.
225. *E. A. Jeffery, T. Mole, J. K. Saunders*, *Austral. J. Chem.*, **21**, 137 (1968).
226. *Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко, Л. Л. Иванов*, *Ж. общ. химии*, **37**, 992 (1967).
227. *H. Demarne, P. Cadot*, *Bull. Soc. Chim. France*, **1968**, 211.
228. *H. Demarne, P. Cadot*, *Там же*, **1968**, 216.
229. *H. Lehmkuhl, D. Reinehr*, *J. Organometal. Chem.*, **23**, C25 (1970).
230. *D. Reiner*, Dissertation, Universität Bochum, 1971.
231. *G. Zweifel, G. M. Clark*, *J. Organometal. Chem.*, **39**, C33 (1972).
232. *Л. И. Захаркин, Л. А. Савина*, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1964**, 1222.
233. *Пат. ФРГ 1154476* (1964); *РЖХим.*, **1965**, 5Н96.
234. *M. E. Davidson, M. C. Henry*, *Chem. Rev.*, **67**, 73 (1967).
235. *Пат. США 3631065* (1971); *РЖХим.*, **1972**, 20Н189.
236. *Пат. США 3634482* (1972); *РЖХим.*, **1972**, 21Н59.
237. *Пат. США 3641084* (1972); *РЖХим.*, **1972**, 23Н99.
238. *Пат. США 3755400* (1973); *РЖХим.*, **1974**, 16Н161.
239. *Пат. США 3761528* (1973); *РЖХим.*, **1974**, 20Н111.
240. *Пат. США 3669990* (1972); *РЖХим.*, **1973**, 7Н243.
241. *Пат. США 3773714* (1973); *РЖХим.*, **1974**, 23Н149.
242. *S. Czernecki, C. Georgoulis, B. Gross, C. Prevost*, *Compt. rend.*, **C**, **266**, 1617 (1968).
243. *D. Plouin, S. Jacquet, R. Glenat*, *Там же*, **C**, **268**, 190 (1969).
244. *H. Newman*, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 4571.
245. *F. Gerard, P. Miginic*, *Compt. rend.*, **C**, **275**, 1129 (1972).
246. *Б. А. Палей, В. В. Гавриленко, Л. И. Захаркин*, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1962**, 2760.
247. *G. Zweifel, C. C. Whitney*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2753 (1967).
248. *J. J. Eisch, J. M. Biedermann*, *J. Organometal. Chem.*, **30**, 167 (1971).
249. *J. L. Atwood, G. D. Stucky*, *Там же*, **13**, 53 (1968).
250. *Л. Л. Иванов, С. Я. Завизион, Л. И. Захаркин*, *Ж. общ. химии*, **45**, 1060 (1975).
251. *Пат. США 3262959* (1966); *РЖХим.*, **1968**, 2Н125.

252. Пат. США 3262958 (1966); РЖХим., 1968, 5Н197.
253. J. F. Ross, J. P. Oliver, J. Organometal. Chem., 22, 505 (1970).
254. J. J. Eisch, The Chemistry of Organometallic Compounds. The Main Group Elements, Macmillan, N. Y., 1967, p. 61.
255. О. Ю. Охлобыстин, Успехи химии, 36, 34 (1967).
256. Е. А. Коврижных, А. И. Шатенштейн, Там же, 37, 1836 (1968).
257. Г. М. Хвостик, И. Я. Поддубный, В. Н. Соколов, О. Н. Бабкина, Ж. физ. химии, 44, 2642 (1970).
258. А. П. Баталов, Г. А. Ростокин, Ж. общ. химии, 44, 2019 (1974).
259. Б. Дж. Вейкфилд, Успехи химии, 37, 36 (1968).
260. H. F. Ebel, B. Wagner, Chem. Ber., 104, 307, 320 (1971).
261. Л. А. Федоров, Э. И. Федин, ДАН СССР, 195, 856 (1970).
262. А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, Л. А. Федоров, Г. Б. Материкова, ДАН СССР, 199, 361 (1971).
263. В. С. Петросян, А. С. Воякин, О. А. Реутов, Ж. орг. химии, 6, 889 (1970).
264. V. S. Petrosyan, N. S. Yashima, V. I. Bakhtutov, A. B. Permin, O. A. Reutov, J. Organometal. Chem., 72, 71 (1974).
265. S. Pasynkiewicz, T. Diem, Makromolek. Chem., 136, 137 (1970).
266. V. S. Petrosyan, O. A. Reutov, J. Organometal. Chem., 52, 307 (1973).
267. Ф. С. Дьячковский, Н. Е. Хруц, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, 9, 1006 (1968).
268. K. H. Thiele, P. Zdunneck, D. Baumgart, Z. anorg. allgem. Chem., 378, 62 (1970).
269. О. С. Расщупкина, Н. Е. Хруц, Ф. С. Дьячковский, Ю. Г. Бородько, Ж. физ. химии, 45, 1329 (1971).
270. Е. Б. Миловская, Л. В. Замойская, Е. Л. Конн, Успехи химии, 38, 928 (1969).
271. Ф. С. Дьячковский, Н. Е. Хруц, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, 8, 1230 (1967).
272. Г. А. Баранова, Л. Л. Стоцкая, Б. А. Кренцель, Там же, 8, 24 (1967).
273. J. Müller, K. H. Thiele, Z. anorg. allgem. Chem., 362, 120 (1968).
274. K. X. Tyle, Успехи химии, 41, 1180 (1972).
275. B. Sen, G. L. White, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 2207 (1973).
276. А. А. Коротков, А. Ф. Подольский, Каталитическая полимеризация виниловых мономеров, «Наука», Л., 1973.
277. H. L. Lewis, T. L. Brown, J. Am. Chem. Soc., 92, 4664 (1970).
278. W. R. Kroll, W. Naegele, J. Organometal. Chem., 19, 439 (1969).
279. J. Namy, Compt. rend., C, 272, 1334 (1971).
280. E. Chiellini, G. Montagnoli, P. Pino, J. Polym. Sci., B7, 121 (1969).
281. В. П. Мардыкин, К. Б. Мартинович, Вестн. Белорусс. ун-та, сер. 2, 1975, № 2, 22.
282. Австрийск. пат. 264124 (1968); РЖХим., 1969, 20С165.
283. Пат. США 3380977 (1968); РЖХим., 1969, 16С198.
284. Японск. пат. 36513 (1970); РЖХим., 1971, 21С292.
285. Голланд. пат. 131225 (1971); РЖХим., 1971, 23С359.
286. И. В. Кулевская, Я. М. Паушкин, В. П. Мардыкин, М. А. Зильберглейт, Г. А. Гимпель, Авт. свид. СССР № 431192 (1974); Бюл. изобр., 1974, № 21, 89.
287. И. В. Кулевская, В. П. Мардыкин, М. А. Зильберглейт, Я. М. Паушкин, ДАН БССР, 19, 532 (1975).
288. T. Konomi, H. Tani, J. Polym. Sci., A-1, 7, 2255, 2269 (1969).
289. Японск. пат. 11509 (1972); РЖХим., 1973, 5С357.
290. Пат. США 3644224 (1972); РЖХим., 1974, 15С337.
291. Y. Masuda, H. Hani, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 11, 3101 (1973).
292. W. R. Kroel, J. Catalysis, 15, 281 (1969).
293. Англ. пат. 1325153 (1973); РЖХим., 1974, 6Н53.
294. G. Zweifel, R. L. Miller, J. Am. Chem. Soc., 92, 6678 (1970).
295. О. Ю. Охлобыстин, Канд. дис., МГУ, М., 1961.
296. Б. М. Михайлов, К. Л. Черкасова, Ж. общ. химии, 41, 2578 (1971).
297. Пат. США 350938 (1971); РЖХим., 1972, 5Н119.
298. Г. В. Зенина, Н. И. Шевердина, К. А. Кочешков, ДАН СССР, 195, 96 (1970).
299. G. Zweifel, G. M. Clark, R. Lynd, Chem. Commun., 1971, 1593.
300. Пат. США 3173902 (1965); РЖХим., 1966, 10С196.
301. G. Zweifel, G. M. Clark, C. C. Whitney, J. Am. Chem. Soc., 93, 1305 (1971).
302. Пат. США 3642825 (1972); Organometal. Comp., 20, 210 (1972).
303. Пат. США 3692847 (1972); Там же, 22, 6 (1973).
304. G. W. Kabalka, R. F. Daley, J. Am. Chem. Soc., 95, 4428 (1973).
305. Пат. США 3872144 (1975); Organometal. Comp., 27, 3 (1975).
306. Пат. США 3311650 (1967); C. A., 67, 53680 (1967).
307. П. Н. Гапоник, О. М. Баранов, В. П. Мардыкин, Ж. общ. химии, 44, 2789 (1974).
308. J. E. Lloud, K. Wade, J. Chem. Soc., 1965, 2662, 5083.
309. R. D. Chambers, J. A. Cunningham, Там же, 1967, 2185.
310. Англ. пат. 956990 (1964); C. A., 61, 2774 (1964).
311. Пат. США 3313836 (1967); РЖХим., 1968, 22Н197.
312. Пат. США 3280088 (1966); РЖХим., 1968, 8С251.

-
- 313. Пат. США 3429754 (1969); РЖХим., 1970, 9П220.
 - 314. Г. Б. Сахаровская, Н. Н. Корнеев, А. Ф. Попов, А. Ф. Жигач, Г. И. Медвецкая, М. В. Соболевский, Авт. свид. СССР № 209746 (1968); Бюл. изобр., 1968, № 5, 104.
 - 315. В. П. Мардыкин, П. Н. Гапоник, Е. И. Квасюк, Авт. свид. СССР № 281470 (1970); Бюл. изобр., 1970, № 29, 39.
 - 316. В. П. Мардыкин, Е. И. Квасюк, П. Н. Гапоник, Ж. прикл. химии, 42, 947 (1969).
 - 317. Пат. США 3326957 (1967); РЖХим., 1969, 1Н124.
 - 318. Пат. США 3352894 (1967); С. А., 68, 136696 (1968).
 - 319. Пат. США 3363021 (1968); РЖХим., 1969, 5Н8.
 - 320. Швейц. пат. 484197 (1970); РЖХим., 1970, 19С198.
 - 321. Пат. США 3499057 (1970); РЖХим., 1971, 5Н7.

Белорусский Государственный университет, Минск
