

УДК 547.1'13

## КОВАЛЕНТНЫЕ БИЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Н. С. Вязанкин и О. А. Круглая

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1388
II. Методы получения . . . . .	1388
III. Свойства соединений типа $(R_3M)_nM'$ ( $M = Si$ и его аналоги; $M' = Hg, Cd, Sb$ и т. п.) . . . . .	1394
IV. Свойства соединений типа $R_3MM'R_3$ ( $M$ и $M'$ — элементы IV группы) . . . . .	1400

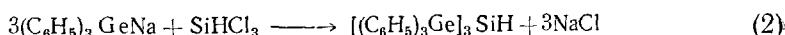
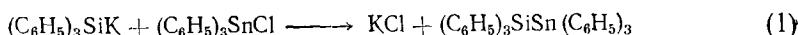
## I. ВВЕДЕНИЕ

К биэлементоорганическим соединениям мы относим соединения, в состав которых, кроме обычных элементов-органогенов (C, H, O, N, Cl и т. п.), входят два элемента-неорганогена. В том случае, когда таковыми являются металлы, соединения будут называться биметаллоорганическими.

В биэлементоорганических соединениях атомы элементов-неорганогенов могут быть разделены углеводородными группировками или находиться рядом друг с другом. В последнем случае связь между ними может быть ионной или ковалентной. В разработке методов синтеза биэлементоорганических соединений с ковалентной связью между атомами элементов-неорганогенов, а также в исследовании их реакционной способности активно участвуют Г. А. Разуваев и его сотрудники. В настоящей статье дан обзор работ в этой области. При составлении обзора использована литература до мая 1965 г. Что касается биэлементоорганических соединений с ионной связью между атомами элементов-неорганогенов, то исследование в этой области неоднократно освещалось в обзорных статьях и монографиях<sup>1-5</sup>.

## II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Для получения биэлементоорганических соединений с ковалентной связью  $M—M'$  (здесь и ниже  $M$  и  $M'$  — атомы элементов-неорганогенов) обычно используются реакции  $R_3SiLi$  и изологичных соединений с неорганическими или элементоорганическими галогенидами (метод А). Например:

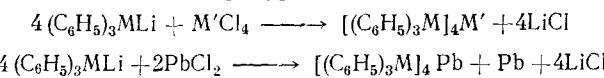


Выход трифенилстанилтрифенилсилана по реакции (1) составляет 76 %<sup>6</sup>, *tris*-(трифенилгермил)-силан образуется по уравнению (2) с количественным выходом<sup>7</sup>.

Метод А был применен для синтеза ряда соединений, содержащих группировки  $Si—Ge$ <sup>6,8-12</sup>,  $Si—Sn$ <sup>7,13-16</sup>,  $Ge—Sn$ <sup>17,18</sup>,  $Ge—Pb$ <sup>18</sup>,  $Sn—Pb$ <sup>18</sup>; аналогично были получены и ковалентные триэлементоорганические соединения<sup>1</sup>:

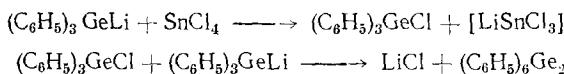


В 1964 г. этим методом синтезирована серия биметаллоорганических соединений с неопентановой конфигурацией из атомов металлов<sup>18-21</sup>:

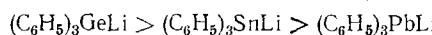


где  $M = Pb, Sn; M' = Sn, Ge$ .

Следует отметить, что попытка получить *тетракис*-(трифенилгермил)-олово из трифенилгермиллития и  $SnCl_4$  оказалась безуспешной<sup>18</sup>, так как в этом случае преобладает реакция обмена металла — галоген, приводящая к образованию гексафенилдигермана:

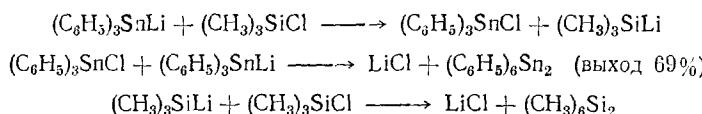


По данным тех же авторов, при синтезе соединений типа  $[(C_6H_5)_3M]_4M'$  тенденция к реакциям обмена металла — галоген уменьшается в ряду:

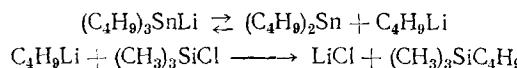


Наличие этого побочного процесса, часто приводящего к образованию трудноразделимых смесей продуктов<sup>8,17</sup>, является существенным недостатком метода А.

Так например, при взаимодействии  $(C_6H_5)_3GeK$  с  $(C_6H_5)_3SiCl$  образуется трудноразделимая смесь, содержащая  $(C_6H_5)_6Ge_2$ ,  $(C_6H_5)_6Si_2$  и  $(C_6H_5)_3GeSi(C_6H_5)_3$ <sup>8,17</sup>. Попытка получения  $(C_6H_5)_3SnSi(CH_3)_3$  из  $(CH_3)_3SiCl$  и  $(C_6H_5)_3SnLi$  вообще окончилась неудачей, поскольку в этой системе реакция обмена металла — галоген и сопутствующие ей процессы протекают преимущественно<sup>14</sup>:



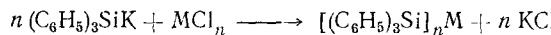
Интересное наблюдение сделали Блейк и сотрудники, установившие, что взаимодействию  $(CH_3)_3SiCl$  с  $(C_4H_9)_3SnLi$  предшествует диссоциация последнего<sup>22</sup>:



Выход триметилбутилсилана равен 54 %. Для реакции трифенилстаниллития с трифенилхлорсиланом<sup>14</sup> такой процесс не характерен.

Метод А применяли также для синтеза биэлементоорганических соединений с Si—Hg-связями. Попытка использовать для этого реакцию трифенилсилиллития с галогенидами ртути, фенилмеркурхлоридом или дифенилртутью была неудачной<sup>23</sup>.

Это позволило авторам говорить о нестабильности Si—Hg-связи в кремнийорганических соединениях ртути. Данный вывод был впоследствии опровергнут работами Виберга<sup>15</sup>, Разуваева<sup>24, 25</sup> и их сотрудников. Виберг, в частности, синтезировал методом А трифенилсилильные производные ртути, цинка и алюминия:



где  $M = Hg, Zn, Al; n = 2, 3$ .

Он показал также, что при взаимодействии  $R_3SnLi$  с триметилхлорсиланом или диалкилдихлорсиланом в эфире при  $-20^\circ$  с выходом до 60—70 %

образуются соединения типа  $R_3SnSi(CH_3)_3$  и  $(R_3Sn)_2SiR'$ , где  $R=C_2H_5, C_4H_9, C_6H_5$ ;  $R'=CH_3$  и  $C_6H_5$ .

Дальнейшее развитие метод получил в работе Шумана и Шмидта<sup>26</sup>, осуществивших реакцию:



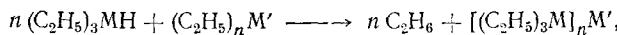
где  $M=As, Sb, Bi$ .

Выход целевых продуктов составляет  $\sim 80\%$ . Вместо  $MCl_3$  можно применять смешанные металлоорганические соединения  $R_2MCl$ . Именно этим путем авторы получили соединения с одной ковалентной связью  $Sn-As$ . Первый представитель этого класса соединений — trimетилстанилдифениларсина — получен ранее другим методом<sup>27</sup>. О синтезе соединений ряда  $R_3SnM(C_6H_5)_2$ , где  $R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$ ;  $M=As$  и  $Sb$ , см. также<sup>28</sup>. ИК спектры соединений с ковалентными связями  $Sn-As$  и  $Sn-Sb$  обсуждены в статье<sup>29</sup>.

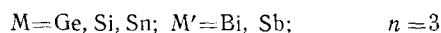
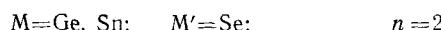
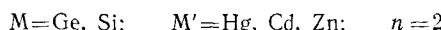
Метод А неоднократно пытались использовать<sup>23, 30</sup> для синтеза соединений со связями  $Si-Bi$ ,  $Si-Hg$ ,  $Si-Cd$ ,  $Si-Zn$ . С этой целью были изучены реакции трифенилсилиллития с галогенидами металлов. В системе  $(C_6H_5)_3SiLi-BiCl_3$  преимущественно идет реакция обмена металл — галоген, приводящая к образованию гексафенилдисиляна<sup>30</sup>. В некоторых случаях все же допускают<sup>23</sup> промежуточное образование биэлементоорганических соединений (например в реакциях с галогенидами ртути, свинца и олова). О возникновении нестойких соединений со связями  $Si-P$ ,  $Si-As$ ,  $Si-Sb$  в реакциях трифенилсилиллития с галогенидами элементов V группы см.<sup>31</sup>

Метод А применяли также для синтеза биэлементоорганических соединений со связями  $Sn-P$ <sup>32-34</sup>,  $Sn-Ti$ <sup>35</sup>,  $Sn-B$ <sup>36</sup>,  $Pb-Ti$ <sup>35</sup>. Его синтетические возможности, безусловно, еще полностью не исчерпаны.

С 1963 г. Разуваев и сотрудники начали применять для синтеза соединений с ковалентными связями  $M-M'-M$  реакцию элементоорганических гидридов IV группы с металлоорганическими соединениями<sup>24, 25, 37-44</sup> (метод Б). Выход биэлементоорганических соединений, как правило, высокий:

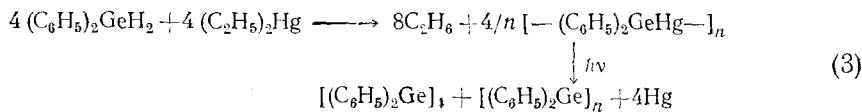


где



*bis*-(Триэтилгермил)-ртуть одновременно и независимо была получена по той же реакции Нейманом и Кюляйном<sup>45</sup>.

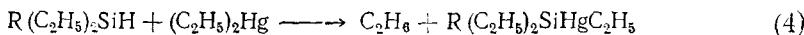
Ими же установлено<sup>46, 47</sup>, что методом Б можно синтезировать сложные биэлементоорганические соединения с цепями из атомов элементов-неорганических. Например:



В 1964 г. метод Б был применен для синтеза *bis*-(трифенилстанил)-сульфида<sup>48</sup>:

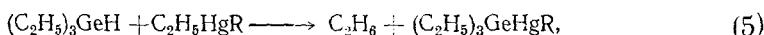


Исследуя реакции триэтилсилана<sup>24</sup> и пентаэтилдисилана<sup>25</sup> с диэтилртутью, Вязанкин, Разуваев и Гладышев нашли, что они идут в основном в сторону образования продуктов с Si—Hg—C-группировками:



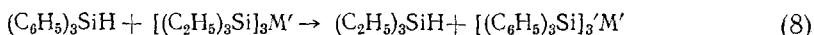
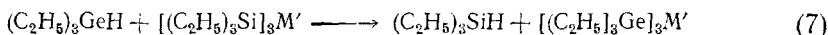
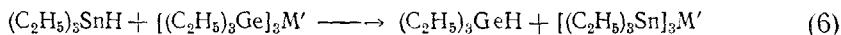
где  $R = C_2H_5, (C_2H_5)_3Si$ .

Выход симметричных продуктов—*bis*-(триэтилсилил)-ртути и *bis*-(пентаэтилдисилил)-ртути—составлял только 3,3 и 8,1%, соответственно. Это позволило осуществить синтез триэтилсилил-(триэтилгермил)-ртути (26,2%) и пентаэтилдисилил-(триэтилгермил)-ртути (50,4%), являющихся первыми триэлементоорганическими соединениями, содержащими группировку Si—Hg—Ge



где  $R = (C_2H_5)_3Si, (C_2H_5)_3SiSi(C_2H_5)_2$ .

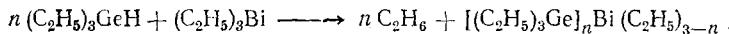
Из уравнений (4) и (5) следует, что триэтилгерман реагционноспособнее триэтилсилана. Это подтверждено реакциями (6)–(8), являющимися дальнейшим развитием метода Б, на основании которых можно сделать вывод, что реакционная способность гидридов в обсуждаемых процессах уменьшается по ряду  $(C_2H_5)_3SnH > (C_2H_5)_3GeH > (C_2H_5)_3SiH > (C_2H_5)_3SiH \simeq (C_2H_5)_3SiH$ <sup>44</sup>:



где  $M' = Bi, Sb$ .

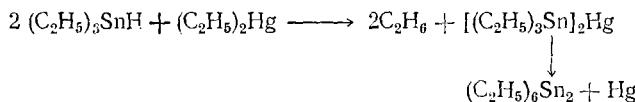
Реакция (8) даже в очень жестких условиях (230°, 20 час.) не идет до конца. Выход гидридов и соответствующих биметаллоорганических соединений по уравнениям (6), (7) количественный.

Исследуя взаимодействие триэтилгермана с триэтилвисмутом, Круглая и сотрудники<sup>42</sup> установили, что в зависимости от соотношения исходных реагентов, методом Б можно получить не только  $[(C_2H_5)_3Ge]_3Bi$ , но и продукты неполного замещения этильных групп триэтилгермильными остатками:



где  $n = 1, 2, 3$ .

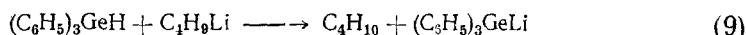
Дальнейшего развития в этом направлении метод Б пока не получил. Тем не менее, этот метод имеет некоторые ограничения. Так, он не позволяет получать соединения со связями Sn—Cd, Sn—Tl, Sn—Zn<sup>41</sup>, Sn—Hg<sup>24,25</sup>. Можно лишь предполагать, что такого рода соединения являются промежуточными продуктами взаимодействия  $(C_2H_5)_3SnH$  с этильными производными кадмия, таллия, цинка и ртути, поскольку во всех этих случаях с высоким выходом образуются этиан и гексаэтилдистаннан, например<sup>24,25</sup>:



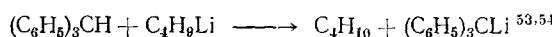
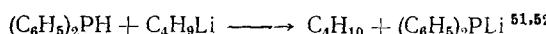
Метод Б не удалось пока широко использовать для синтеза веществ с M—M' группировками, где M и M'—элементы подгруппы кремния. Однако есть основания предполагать<sup>49</sup>, что это ограничение может быть преодолено:



Несмотря на указанные недостатки, метод Б, безусловно, является общим. Этим методом можно, в частности, получать биэлементоорганические соединения не только с ковалентной, но и с ионной связью между атомами элементов-неорганических. Широко известен факт металлизации германийорганических гидридов литийорганическими соединениями в среде тетрагидрофурана<sup>2,12,50</sup>. В некоторых случаях, например при взаимодействии трифенилгермана с бутиллитием, эта реакция идет с количественным выходом:

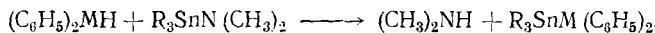


Обсуждая эту реакцию, Гилман<sup>50</sup> не без оснований указывает на ее общность с аналогичными реакциями дифенилфосфина и терифенилметана<sup>51,52</sup>:



Аналогичным путем были получены соединения с ионными связями Sn—Li<sup>55</sup>, As—Li<sup>56</sup>, P—Mg<sup>57</sup>, Sb—Li<sup>58</sup>.

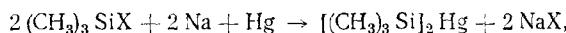
В последнее время после ряда неудачных попыток<sup>50</sup>, реакцией трифенилгермана с аллилмагнийхлоридом в тетрагидрофуране был синтезирован  $(C_6H_5)_3GeMgCl$ <sup>59</sup>. Наконец, недавно появились работы, использующие метод Б для синтеза веществ с Ge—P-<sup>54</sup>, Sn—P-<sup>60</sup>, Sn—As-<sup>63</sup> связями:



где M=P, As; R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Кроме общих методов А и Б, известно несколько менее разработанных путей синтеза биэлементоорганических соединений обсуждаемогоами типа. Так, например, триэтилсилилтриэтилгерман получен в 1963 г. при действии натрия на смесь триэтилбромсилана и триэтилбромгермана в отсутствие растворителей<sup>61</sup>. Наряду с ним образуются симметричные продукты, содержащие Si—Si- и Ge—Ge-связи.

Виберг и сотрудники<sup>15</sup>, пытаясь использовать реакцию Вюрца для получения веществ со связью Si—Si, изучили действие жидкой амальгамы натрия на триметилгалогенсиланы. Это привело их к синтезу бис-(триметилсилил)-ртути:



где X=Cl, Br.

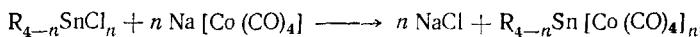
Соединения ряда  $Hg[Si(CH_3)_{3-n}H_n]_2$ , где  $n=1,2$ , получить действием амальгамы натрия на метилбромсиланы не удалось, но их промежуточное образование в этом процессе несомненно.

Несколько оригинальных методик синтеза соединений со связями Pb—S<sup>62</sup>, Sn—Se<sup>63, 64</sup>, Sn—Te<sup>63, 64</sup>, Sn—S—Pb<sup>65</sup>, Sn—S<sup>63, 66</sup>, Ge—S<sup>67</sup>, Si—Sb<sup>68</sup> разработаны в 1963—1964 гг.

В последние годы интенсивно исследуются би- и полиметаллоорганические соединения с ковалентными связями между переходными металлами и металлами IVB группы.

О возможности синтеза такого рода соединений впервые сообщили Хейн и сотрудники<sup>69</sup>. Действием свинцовоорганических гидроокисей на  $Ca(HFe(CO)_4)_2$  они получили два типа соединений с ковалентной связью Pb—Fe:  $[R_2PbFe(CO)_4]_2$ , где R=алкильный радикал, и  $(R_3Pb)_2Fe(CO)_4$ , где R=фенил или циклогексил.

Более универсальным оказался метод, основанный на реакциях солей гидрокарбонилов с металлоорганическими галогенидами IV, V группы, например<sup>70</sup>:

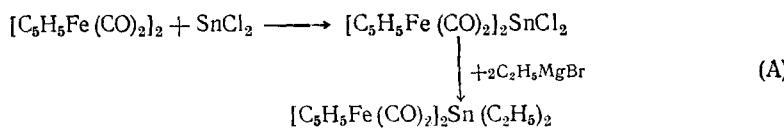


где  $n = 1, 2$ ;  $R = \text{CH}_3, \text{C}_4\text{H}_9$ .

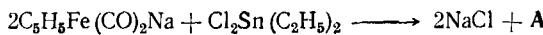
Этим путем были получены  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnFe}(\text{CO})_4$ <sup>70</sup>,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PbFe}(\text{CO})_4]_2$ <sup>71</sup>,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ <sup>72,73</sup>,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeMn}(\text{CO})_5$ <sup>74</sup>,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeFe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ <sup>74</sup>.

Горзих<sup>75</sup> использовал тот же метод для синтеза веществ с ковалентными связями  $\text{Sn}—\text{Mn}$ ,  $\text{Pb}—\text{Mn}$ ,  $\text{Sn}—\text{Fe}$ .

В последние годы были разработаны еще два новых метода синтеза веществ со связью  $\text{Sn}—\text{Fe}$ . Соединения типа  $[\text{R}_2\text{SnFe}(\text{CO})_4]_2$ , где  $R = \text{CH}_3$  или  $\text{C}_4\text{H}_9$ , получены с невысокими выходами взаимодействием пентакарбонилжелеза с  $\text{R}_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  в кипящем этилциклогексане<sup>76</sup>. В основе второй методики лежит реакция<sup>77</sup>:

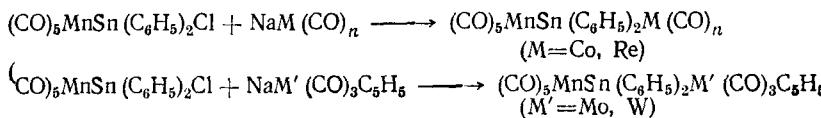


Встречный синтез вещества (A) проведен по схеме:



В 1964 г. Несмейнов и сотрудники взаимодействием металлоорганических хлоридов с  $\text{NaRe}(\text{CO})_5$ <sup>78</sup>,  $\text{NaMo}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{NaW}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{NaCr}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5$ <sup>79</sup>, получили биметаллоорганические соединения со связями  $\text{Re}—\text{M}$ ,  $\text{Mo}—\text{M}$ ,  $\text{W}—\text{M}$ , где  $\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$ .

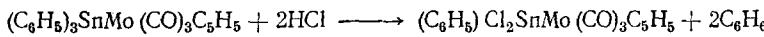
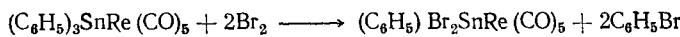
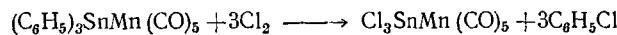
Совсем недавно те же авторы<sup>80</sup> получили новые полиметаллические соединения олова с карбонилами металлов VI, VII и VIII групп по реакциям:



Параллельно с разработкой методов синтеза обсуждаемых соединений идет исследование их структуры и реакционной способности. Еще в 1957 г. высказывалось предположение<sup>70</sup>, что в соединении  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn} \cdot [\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  атомы Sn и Co связаны не непосредственно, а через карбонильные группы. Имелась и другая точка зрения (см. например<sup>72, 75</sup>), согласно которой в обсуждаемых соединениях атомы металлов связаны ковалентно. В 1964 г. Брайан<sup>81</sup> провел анализ кристаллической структуры  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , из которого следует, что атомы Sn, Mn и P связаны ковалентно и находятся на одной прямой. Рентгеноструктурные исследования<sup>79</sup>  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}—\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  также подтверждают наличие  $\sigma$ -связи между атомами Mo и Sn.

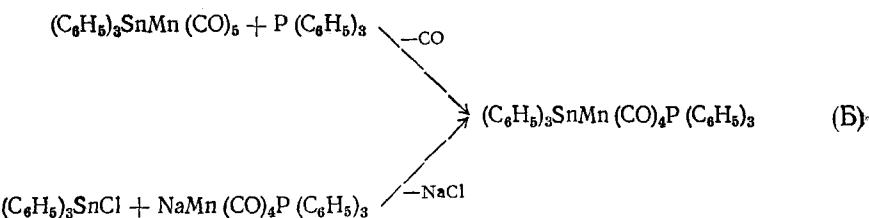
Реакционная способность рассматриваемых соединений определяется природой атомов, образующих связь металл-металл. Некоторые соединения (например со связями  $\text{Sn}—\text{Co}$ <sup>70</sup>,  $\text{Fe}—\text{Si}$ <sup>72</sup>,  $\text{Fe}—\text{Sn}$ <sup>76</sup>,  $\text{Pb}—\text{Mn}$ <sup>75</sup>,  $\text{Sn}—\text{Mn}$ <sup>75</sup>) склонны к окислению, и их синтез проводится в атмосфере азота. Вещества со связями  $\text{Cr}—\text{M}$ ,  $\text{Mo}—\text{M}$ ,  $\text{W}—\text{M}$ , где  $\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$ <sup>79</sup>, а также  $\text{Sn}—\text{Re}$ ,  $\text{Pb}—\text{Re}$ <sup>78</sup>, напротив, достаточно устойчивы.

Хлор, бром и хлористый водород не расщепляют связи  $\text{Sn}-\text{Mn}^{75}$ ,  $\text{Sn}-\text{Re}^{78}$ . При действии указанных реагентов расщепляется  $\text{Sn}-\text{C}$ -связь<sup>75, 78, 79</sup>:



Аналогично действует хлористый водород на  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnW}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_5)$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_5]_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}[\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_5]_2$  и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnFe}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>77, 79</sup>.

По данным Горзиха<sup>78</sup>, трифенилстанилпентакарбонилмарганец, подобно простым металлокарбонилам<sup>3</sup>, реагирует с  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  и  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , вытесняя молекулу окси углерода. Образующийся при этом продукт (Б) был получен также встречным синтезом:



Соединение (Б) при обработке хлором в среде хлористого метиlena превращается в  $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  с выходом 64%.

### III. СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $(\text{R}_3\text{M})_n\text{M}'$ ( $\text{M}=\text{Si}$ И ЕГО АНАЛОГИ; $\text{M}'=\text{Hg}$ , $\text{Cd}$ , $\text{Sb}$ И Т. П.)

Биэлементоорганические соединения ряда  $(\text{R}_3\text{M})_n\text{M}'$  очень реакционноспособны, а их химические свойства весьма своеобразны. К сожалению, их структурные аналоги  $(\text{R}_3\text{C})_n\text{M}'$ , как правило, мало исследованы, поэтому точного сопоставления свойств и реакционной способности этих двух классов соединений произвести нельзя.

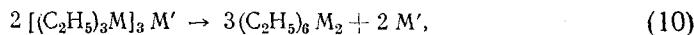
Подавляющее большинство химических реакций обсуждаемого класса веществ идет с расщеплением ковалентных связей  $\text{M}-\text{M}'$  и с сохранением  $\text{R}_3\text{M}$ -фрагментов.

#### 1. Термический и фотохимический распад

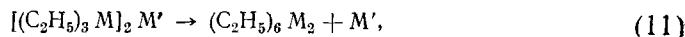
У большинства соединений типа  $(\text{R}_3\text{M})_n\text{M}'$  исключительная реакционная способность сочетается с высокой термической стабильностью. В отсутствие кислорода воздуха *тристриэтилсилил*сурьма и все ее изологи, кроме *тристриэтилстанил*висмута, перегоняются в вакууме без заметного разложения<sup>44</sup>. Таким же свойством обладают *бис-триэтилсилил*ртуть<sup>15</sup>, *бис-триэтилсилил*ртуть<sup>24</sup> и *бис-триэтилгермил*ртуть<sup>39</sup>. На примере  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiHgC}_2\text{H}_5$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HgC}_2\text{H}_5$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiHgGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HgGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  показано, что вещества, содержащие группировки  $\text{Si}-\text{Hg}-\text{C}$ ,  $\text{Si}-\text{Si}-\text{Hg}-\text{C}$ ,  $\text{Si}-\text{Hg}-\text{Ge}$  и  $\text{Si}-\text{Si}-\text{Hg}-\text{Ge}$  более устойчивы по сравнению с обычными несимметричными ртутьорганическими соединениями<sup>24, 25</sup>. Несмотря на сложность их строения, они перегоняются в вакууме без разложения или симметризации.

Термическая стабильность соединений ряда  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{M}]_2\text{M}'$  определяется прочностью  $\text{M}-\text{M}'$  связей; ее уменьшение происходит в ряду:  $\text{Si}-\text{Sb} \approx \text{Ge}-\text{Sb} > \text{Si}-\text{Bi} \approx \text{Ge}-\text{Bi} > \text{Sn}-\text{Sb} > \text{Sn}-\text{Bi} > \text{Ge}-\text{Tl}$ <sup>44</sup>. Наименее прочные соединения этого ряда, а также ряда  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{M}]_2\text{M}'$  распадают-

ся по уравнениям



где  $\text{M} = \text{Ge}$ ,  $\text{M}' = \text{Ti}$ ;  $\text{M} = \text{Sn}$ ,  $\text{M}' = \text{Bi}$

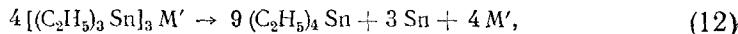


где  $\text{M} = \text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{M}' = \text{Cd}$ . По той же схеме разлагается *бис*-(триметилсилил)-ртуть<sup>15</sup>.

Распад *трис*-(триэтилсилил)-сурьмы идет при  $\sim 300^\circ$  с количественным выделением сурьмы и образованием  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}^\cdot$ -радикалов. Последние отрывают водород от окружающих молекул, давая триэтилсилан и сложную смесь высококипящих кремнийорганических соединений.

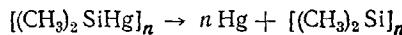
По данным Иборна и сотрудников<sup>82</sup>, разложение *бис*-(триметилсилил)-ртути в растворителях также идет по свободнорадикальной схеме.  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^\cdot$ -радикалы могут димеризоваться, отрывать водород от толуола и иных растворителей, замещать метильную группу в анизоле, вступать в другие элементарные реакции.

Термический распад  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{M}]_n \text{M}'$  соединений, независимо от его механизма, обычно протекает с количественным выделением металла  $\text{M}'$  в свободном состоянии<sup>40, 44</sup>. Наоборот, элемент  $\text{M}$  остается связанным даже в том случае, когда  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{M}$  фрагменты подвергаются свободнорадикальным атакам. Исключением является *трис*-(триэтилстанил)-сурьма, распадающаяся с частичным выделением олова<sup>44</sup>. Совершенно иначе *трис*-(триэтилстанил)-сурьма и ее  $\text{Bi}$ -аналог распадаются в присутствии 2–3 вес. %  $\text{AlBr}_3$ <sup>44</sup>. Реакции точно описываются уравнением



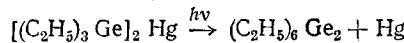
где  $\text{M}' = \text{Sb}$ ,  $\text{Bi}$ . Аналогично соединения типа  $\text{AlCl}_3$  влияют на механизм термического разложения гексаэтилдистанана<sup>83</sup>.

Термический распад полимерной диметилсилиленртути, полученной действием амальгамы натрия на диметилдигромисиан<sup>15</sup>, по данным Виберга, идет с выделением свободного металла и образованием  $\text{Si}—\text{Si}$ -связей:

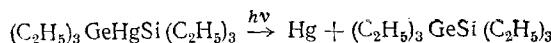


Кремний- и германийорганические соединения ртути оказались очень чувствительными к действию света. Это позволило Нейману<sup>46, 47</sup> использовать УФ свет для разложения полимера, содержащего  $(—\text{Ge}—\text{Hg}—)_n$  цепочку (см. уравнение 3).

Разуваев и сотрудники показали<sup>39</sup>, что *бис*-(триэтилгермил)ртуть, обладая достаточно высокой термической стабильностью, легко подвергается фотолизу даже в том случае, если УФ свет фильтруется через молибденовое стекло:



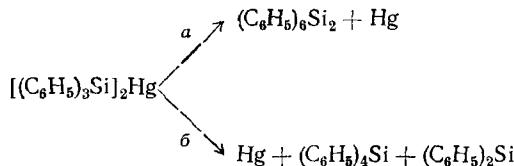
Этот процесс, по-видимому, идет без образования кинетически независимых  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}^\cdot$ -радикалов, поскольку при его проведении в среде кумола, тетраэтилолова или перекиси *трет*-бутила, последние играют роль инертных растворителей. В согласии с таким предположением находится также тот факт, что при фотолизе триэтилгермилтриэтилсилилртути не возникают соединения со связями  $\text{Si}—\text{Si}$  и  $\text{Ge}—\text{Ge}$ , как это можно было бы ожидать, если бы  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}^\cdot$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}^\cdot$ -радикалы выходили «из клетки» в объем растворителя<sup>25</sup>:



Все приведенные выше сведения о реакциях распада биэлементоорганических соединений получены при работе с чистыми веществами в отсутствие кислорода воздуха. В литературе имеются, кроме того, данные о характере распада ряда нестабильных биэлементоорганических соединений в ходе их синтеза. При рассмотрении этих данных следует учитывать (ср. уравнения 10 и 12), что в присутствии посторонних веществ механизм распада может резко изменяться.

Виберг и сотрудники<sup>15</sup>, исследуя возможность синтеза соединений типа  $Hg[Si(CH_3)_nH_{3-n}]_2$  ( $n = 1$  и  $2$ ) действием амальгамы натрия на метилбромсиланы, нашли, что они распадаются в процессе получения по двум направлениям: а) с образованием дисиланов  $[Si(CH_3)_nH_{3-n}]_2$  по реакции, аналогичной (11); б) с образованием соединений  $Si(CH_3)_nH_{4-n}$  и  $Si(CH_3)_nH_{2-n}$  за счет диспропорционирования кремнийсодержащих остатков, отщепляющихся от ртути.

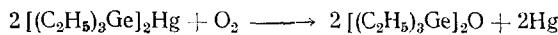
При  $n = 3$  реакция идет исключительно по первому пути, при  $n = 1$  — только по второму. При  $n = 2$  распад идет одновременно по обоим направлениям, но с преобладанием процессов диспропорционирования. Те же авторы изучили взаимодействие двуххлористой ртути с трифенилсилилкалием в жидким аммиаке и показали, что образующаяся при этом *бис*-(трифенилсилил)ртуть в значительной степени распадается в ходе синтеза:



Направление (б), являющееся побочным при разложении *бис*-(трифенилсилил)ртути, оказывается основным при термолизе *бис*-(трифенилсилил) цинка и *бис*-(трифенилсилил) бария<sup>16</sup>. Образующийся при этом дифенилсилен  $(C_6H_5)_2Si$  превращается в фенилированные полисиланы  $(C_6H_5)_3Si[Si(C_6H_5)_2]_nSi(C_6H_5)_3$ .

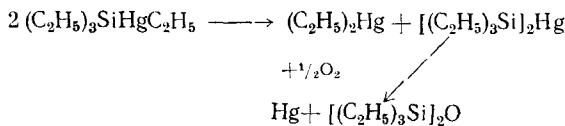
## 2. Реакции с кислородом воздуха и перекисями

Соединения ряда  $(R_3M)_nM'$  легко окисляются и энергично реагируют с органическими перекисями. Реакции протекают при комнатной температуре с выделением тепла. Окисление *бис*-(триэтилгермил)ртути<sup>39, 45</sup> точно описывается уравнением:

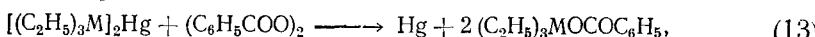


Реакция может быть использована для анализа вещества на содержание ртути. По аналогичной схеме окисляется *бис*-(трифенилгермил)ртуть<sup>45</sup>, *бис*-(триэтилгермил)кадмий<sup>40</sup> и *бис*-(триэтилсилил)ртуть<sup>24</sup>.

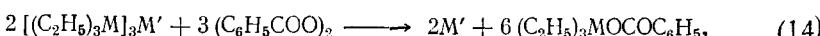
По данным Вязанкина, Разуваева и Гладышева<sup>24</sup> окислению этил-(триэтилсилил)ртути предшествует ее симметризация. В результате в продуктах окисления обнаруживается диэтилртуть, металлическая ртуть и гексаэтилдисилоксан:



Столь же простыми стехиометрическими уравнениями описываются реакции с ацильными перекисями<sup>24, 39, 44</sup>:

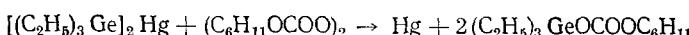


где  $M=Ge, Si$ .



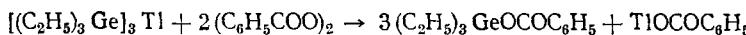
где  $M=Si; Ge, Sn; M'=Sb, Bi$ .

Взаимодействие *бис*-(триэтилгермил)ртути с дициклогексилперкарбонатом идет по аналогичной схеме с количественным выходом ртути<sup>25</sup>:



Второй продукт неустойчив и легко декарбоксилируется с образованием триэтилциклогексилоксигермана.

При взаимодействии перекиси бензоила с *бис*-(триэтилгермил)кадмием<sup>40</sup>, его Si-аналогом<sup>43</sup> или соединениями, имеющими Ge—Zn-связи<sup>41</sup>, наряду с  $(C_2H_5)_3MOCOC_6H_5$  ( $M=Ge, Si$ ) образуется бензоат кадмия (цинка). Восстановление центрального атома до элементарного состояния (ср. уравнения 13 и 14) не происходит. Реакция *трист*-(триэтилгермил)таллия с перекисью бензоила описывается уравнением:



По мнению авторов, реакции с ацильными перекисями протекают по скрыторадикальному механизму с промежуточным образованием активных циклических комплексов. С этим согласуются следующие факты:

1. Реакции ацильных перекисей с биэлементоорганическими соединениями экзотермичны. При 5—10° они заканчиваются за несколько минут. В таких условиях исходные реагенты порознь устойчивы и не инициируют свободнорадикальных процессов.

2. Свободнорадикальные реакции, как правило, сложны. Они идут с образованием многокомпонентных смесей, чего нет в разбираемых случаях.

3. Подобно ацильным перекисям с биэлементоорганическими соединениями реагирует дигромэтан (см. ниже). Реакции с монобромоприводными, в которых возникновение активных циклических комплексов маловероятно, протекают только под действием тепла или света.

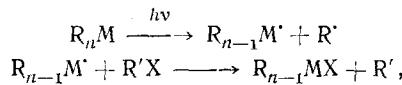
Способность биэлементоорганических соединений реагировать с ацильными перекисями в мягких условиях не является специфическим свойством веществ с  $M—M—M$ -группировками. Так же энергично перекись бензоила взаимодействует с этил-(триэтилсилил)ртутью, имеющей одиночную Si—Hg-связь<sup>24</sup>. Наконец, в более ранних работах Разуваева, Вязанкина и сотрудников показано, что ацильные перекиси реагируют при ~20° с гексаэтилдистаннаном<sup>83, 85</sup>, диэтилоловом<sup>37</sup>, полимерная природа которого в настоящее время строго доказана<sup>86</sup>, а также с веществами, имеющими разветвленные цепи из атомов олова<sup>85, 87</sup>, гладко расщепляя Sn—Sn-связи. Полимерное дифенилолово реагирует с перекисью бензоила с частичным расщеплением Sn—Sn-связей<sup>88</sup>.

Напротив связь Si—Si в гексаэтилдисилене не расщепляется ацильными перекисями даже в условиях распада последних, когда реакция приобретает свободнорадикальный характер<sup>83</sup> и отличается большой сложностью.

В отличие от ацильных перекисей, перекись *трит*-бутила не реагирует при комнатной температуре с биэлементоорганическими соединениями. Более того, выше уже говорилось, что в мягких условиях удается провести фотораспад *бис*-(триэтилгермил)ртути, не затрагивая перекиси *трит*-бутила<sup>24</sup>. Это, по-видимому, первый случай гомолитического процесса, в котором перекисное соединение является инертным растворителем.

### 3. Реакции с галоидпроизводными

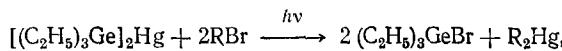
Фотохимические реакции обычных монометаллоорганических соединений с галоидпроизводными детально исследованы Разуваевым и соотрудниками и обсуждены в ряде работ<sup>89-91</sup>. Как правило, они протекают по свободнорадикальной схеме:



где  $R$  и  $R'$  — алифатическая или ароматическая группировка;  $M$  —  $n$ -валентный металл,  $X$  — хлор, бром, реже иод.

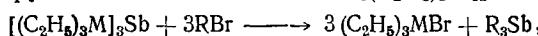
Судьба возникающих радикалов  $R$  и  $R'$  определяется их строением, а также природой галоидпроизводного  $R'X$  и свойствами исходного металлоорганического соединения  $R_nM$ .

Совершенно по иной схеме идут фотохимические реакции галоидных алкилов с биэлементоорганическими соединениями, например<sup>24, 39</sup>:



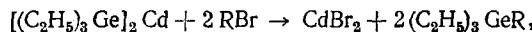
где  $R = C_2H_5$ ,  $C_6H_5$ ,  $C_6H_5CH_2$ ,  $\alpha$ - $C_10H_7$ .

Авторы предполагают, что эти реакции протекают «в клетке» с гомолитическим расщеплением  $C$ — $Br$  и  $Ge$ — $Hg$ -связей. По той же схеме бромистые алкилы реагируют с соединениями типа  $[(C_2H_5)_3M]_3Sb$  при нагревании<sup>44</sup>:



где  $M = Sn, Ge$ ;  $R = C_6H_5CH_2$ , цикло- $C_5H_9$ .

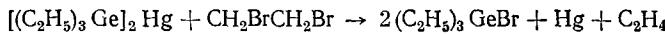
Выходы  $R_3Sb$  соединений колеблются от 57 до 75 %. Наконец, и бис-(триэтилсилил)кадмий в реакции с бромистым этилом (2 часа,  $\sim 80^\circ$ ) дает триэтилбромсилан (36 %) и диэтилкадмий (76 %)<sup>43</sup>. В сопоставимых условиях бис-(триэтилгермил)кадмий<sup>40</sup> реагирует с бромистыми алкилами по иному, более обычному, пути:



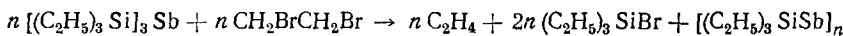
где  $R = C_2H_5$ ,  $C_6H_5CH_2$ .

Реакция бис-(дибутилстибила)магния с бромистым аллилом протекает аналогично. Ее продуктами являются дибутилаллилсульфурма (31 %) и  $MgBr_2$ <sup>68</sup>. Взаимодействие бромистого этила с соединениями, имеющими  $Ge$ — $Zn$ -связи также протекает «нормально», с образованием  $ZnBr_2$  и  $R_3GeC_2H_5$ <sup>41</sup>.

Для биэлементоорганических соединений с  $M$ — $M'$ — $M$ -группировками очень характерна экзотермическая реакция с 1,2-дигалогенэтаном, заканчивающаяся при комнатной температуре за несколько минут. Например<sup>42</sup>:

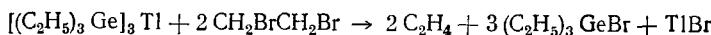


Выходы ртути, этилена и триэтилбромгермана соответственно равны 97, 75 и 58 %. Аналогично реагирует трис-(триэтилсилил)сульфурма с избытком дигалогенэтана<sup>44</sup>. В том случае, когда реагенты берутся в эквимолярном соотношении, образуются этилен, триэтилбромсилан и вязкое, окрашенное, легко окисляющееся вещество, которому авторы приписывают строение полимерной триэтилсилилсульфурмы:



С таким предположением согласуются реакции (цикло- $C_6H_{11}$ )<sub>2</sub>SbLi<sup>58</sup> и  $C_6H_5AsLi_2$ <sup>92</sup> с дигалогенэтаном, в ходе которых имеет место образование  $Sb$ — $Sb$ - и  $As$ — $As$ -связей. Их продуктами являются тетра-циклогексилистибин и арсенобензол, наряду с этиленом и галогеном лигнием.

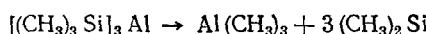
Реакция дибромэтана с *бис*-(триэтилгермил)кадмием<sup>40</sup> несколько отличается от рассмотренных выше. В этом случае центральный атом (кадмий) не восстанавливается до свободного металла. Продуктами реакции являются бромистый кадмий (74%), этилен (73%) и триэтилбромгерман (86%). При взаимодействии дибромэтана с *трист*-(триэтилгермил)таллием таллий переходит из трех- в одновалентное состояние:



#### 4. Реакции с металлами и их солями

Реакции обычных монометаллоорганических соединений с металлами, сопровождающиеся переходом радикалов с металла на металл, исследованы подробно и широко применяются в синтетических целях. Попытку осуществить переход триметилсилильного радикала с металла на металл (с ртутью на цинк и алюминий) впервые предприняли Виберг и сотрудники<sup>15</sup>. Они показали, что при взаимодействии *бис*-(триметилсилил)ртути с цинком, имеющим место лишь при высокой температуре, наблюдается не обмен ртути на цинк, а образование диметилртути. Механизм процесса не обсуждается. Реакция *бис*-(триметилсилил)ртути с активированным алюминием идет при более умеренной температуре (80°) с количественным выделением ртути и смеси продуктов, не содержащих связи Si—Al.

Это объясняется, по мнению авторов, нестабильностью  $\begin{matrix} > \\ Al-Si(CH_3)_3 \end{matrix}$  группировок в промежуточно образующемся *трист*-(триметилсилил)алюминии:



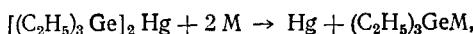
Затем следует «насыщение» диметилсилены  $(CH_3)_3Si$ -группами *бис*-(триметилсилил)ртути, в ходе которого возникают полисиланы ряда  $(CH_3)_3Si[Si(CH_3)_2]_nSi(CH_3)_3$ .

Исследуя тот же вопрос, Вязанкин, Разуваев и Бычков<sup>93</sup> показали, что металлическая ртуть при 50° вытесняет кадмий из диэтилкадмия, *бис*-(триэтилсилил)кадмия и его Ge-аналога:



где  $R = C_2H_5$ ,  $(C_2H_5)_3Si$ ,  $(C_2H_5)_3Ge$ .

Более энергично (за 1,5 часа при 20°) ртуть реагирует с *трист*-(триэтилгермил)таллием, выход *бис*-(триэтилгермил)ртути достигает 78%. Полученное ртутное соединение, в свою очередь, может быть исходным продуктом при синтезе триэтилгермиллития и его Na-аналога с высоким выходом:



где  $M = Li, Na$ .

Реакция легко протекает в среде тетрагидрофурана.

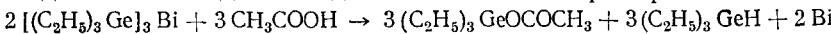
Биэлементоорганические соединения в реакциях с солями металлов являются восстановителями. Виберг и сотрудники нашли<sup>15</sup>, что *бис*-(трифенилсилил)барий и *бис*-(трифенилсилил)цинк восстанавливают  $AgNO_3$  до металлического серебра. Аналогично реагирует соединение с  $Al-Si$ -связями, полученное действием трифенилсилилкалия на  $AlCl_3$  в тетрагидрофуране.

По данным Разуваева и сотрудников<sup>93</sup>, *бис*-(триэтилгермил)кадмий реагирует с сурьмой с образованием ртути (71%), хлористого кадмия (82%) и триэтилхлоргермана (31%). Реакция экзотермична.

Металлическая ртуть образуется также при взаимодействии сурьмы с веществами, имеющими  $Ge-Zn-Ge$ -группировки<sup>41</sup>.

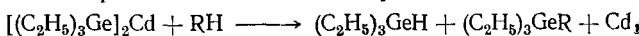
## 5. Другие реакции

Взаимодействие биэлементоорганических соединений с кислотами идет с расщеплением  $M-M'-M$ -группировки. При этом центральный атом выделяется в виде свободного металла. Например<sup>42</sup>:



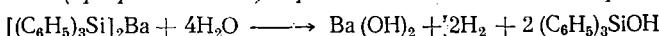
Аналогично  $\text{CH}_3\text{COOH}$  реагирует с *бис*-(триэтилгермил)ртутью<sup>42</sup> и *бис*-(триэтилгермил)кадмием<sup>93</sup>. По той же схеме *бис*-( trimетилсилил)-ртуть реагирует с  $\text{HCl}$ <sup>15</sup>. Реакция идет количественно и может служить методом анализа на ртуть.

*Бис*-(триэтилгермил)ртуть и ее Si-аналог устойчивы в обычных условиях к гидролизу или алкоголизу даже при многомесячном контакте с водой или спиртами. *Бис*-(триэтилгермил)кадмий<sup>40,93</sup>, напротив, взаимодействует с этими реагентами в мягких условиях.



где  $R=OH, n-C_3H_7O$ .

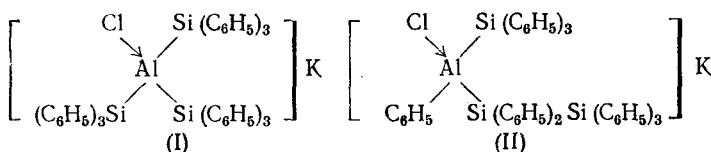
Гидролиз *bis*-(трифенилсилил) бария влажным метанолом протекает иначе<sup>15</sup>:



По мнению авторов, по той же схеме гидролизуется спиртовым KOH комплексное соединение состава  $KCl \cdot Al[Si(C_6H_5)_3]_3$ , являющееся первым биэлементоорганическим соединением с ковалентными связями  $Si-Al$ . Тот факт, что при этом выделяется только два, а не три моля водорода, как это можно было бы ожидать по схеме:



заставил авторов приписать гидролизуемому веществу структуру (II), а не (I)



О реакции этого вещества с  $\text{HCl}$  см. <sup>15</sup>. При гидролизе *бис*-(трифенилсилил)цинка <sup>15</sup> разбавленной соляной кислотой изолированы гидроокись цинка и трифенилсилан. По этому же пути гидролизуются соединения типа  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeZn}[\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_n\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , образующиеся при взаимодействии триэтилгермана с диэтилцинком <sup>41</sup>.

#### IV. СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $R_3M - M'R_3$ (M И M' – ЭЛЕМЕНТЫ IV В ГРУППЫ)

По сравнению с веществами, описанными в предыдущем разделе, соединения ряда  $R_3M - M'R_3$ , где  $M$  и  $M'$  — элементы подгруппы кремния, обладают несоизмеримо меньшей реакционной способностью. Полностью арилированные соединения  $(C_6H_5)_3SiGe(C_6H_5)_3$ <sup>8</sup>,  $(C_6H_5)_3SiSn(C_6H_5)_3$ <sup>94</sup>,  $(C_6H_5)_3GeSn(C_6H_5)_3$ <sup>17</sup> по химическим свойствам близки к гексафенилдисилану и его аналогам и резко отличаются от гексафенилэтана отсутствием тенденции к диссоциации на радикалы. Эти соединения устойчивы к кислороду воздуха, не расщепляются водой, спиртами или кислотами. В сполна фенилированных соединениях связь  $Si - Ge$  не расщепляется иодом в кипящем хлороформе или литийорганическими соединениями, в то время как связь  $Ge - Sn$  неустойчива к этим реагентам. По данным Гильмана и сотрудников, замена фенильных групп на алкильные ведет к упрочению  $M - M'$ -связей в соединениях этого типа.

Весьма эффективными реагентами, расщепляющими  $M—M'$ -связи, являются металлы подгруппы лития или их сплавы. Для успешного осуществления этих реакций очень важен правильный подбор природы растворителя. Трифенилсилилтрифенилгерман расщепляется сплавом натрия с калием в эфире<sup>8</sup>. В случае трифенилстанилтрифенилгермана тот же сплав эффективен только в тетрагидрофуране<sup>17</sup>. Трифенилсилилтреметилолово расщепляется натрием в жидким амиаке<sup>95</sup>. Триэтилсилилтрифенилгерман расщепляется по связи  $Si—Ge$  литием в триэтиламине<sup>10</sup>. В последнее время были синтезированы алифатические производные со связями  $Si—Ge$ <sup>61</sup>,  $Si—Sn$ <sup>15</sup>, однако их химические свойства исследованы очень слабо. Установлено, что станилсиланы типа  $R_3SnSiR_3'$  и  $(R_3Sn)_2SiR_2'$ , где  $R=C_2H_5$ ,  $C_4H_9$ ,  $C_6H_5$ ,  $R'=CH_3$ ,  $C_6H_5$ , устойчивы к действию воздуха. Они вступают в экзотермическую реакцию с  $TiCl_4$ , восстанавливая его до  $TiCl_3$ . Последний может быть выделен из смеси в полимеризационно-активном состоянии<sup>15</sup>.

\* \* \*

Из приведенного обзора видно, что имеются три типа биэлементоорганических соединений с ковалентными связями в  $M—M'$ -группировках. К наименее разнообразному типу относятся соединения, в которых  $M$  и  $M'$  являются элементами подгруппы кремния. Представители этого типа наименее реакционноспособны. Наоборот, вещества с  $M—M—M'$ -группировками ( $M—Si$  и его аналоги,  $M'—Hg$ ,  $Cd$ ,  $Al$ ,  $Bi$  и т. д.) обладают высокой реакционной способностью, а их свойства весьма своеобразны.

К третьему интенсивно исследуемому типу соединений относятся вещества со связями металл — переходный металл. Этот тип соединений уже сейчас поражает своим разнообразием и неожиданной прочностью  $M—M'$ -группировок.

Все описанные соединения представляют большой интерес для изучения природы химической связи вообще и связи металл — металл в частности. Безусловно, по мере развития исследований, они найдут применение и в практике.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. Wittenberg, H. Gilman, Quart. Rev., **13**, 116 (1959).
2. Р. Ингам, С. Розенберг, Г. Гильман, Ф. Рикенс, Оловоорганические и германийорганические соединения, М., ИЛ, 1962.
3. Г. Цейсс, Химия металлоорганических соединений, Изд. «Мир», М., 1964.
4. F. Rijken, G. J. M. van der Kerk, Organogermanium Chemistry, Utrecht, 1964.
5. L. C. Willemens, Organolead Chemistry, N. Y., 1964.
6. H. Gilman, T. C. Wu, J. Org. Chem., **18**, 753 (1953).
7. J. G. Milligan, C. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5297 (1950).
8. H. Gilman, C. W. Gerow, Там же, **78**, 5823 (1956).
9. H. Gilman, C. W. Gerow, Там же, **77**, 4675 (1955).
10. C. A. Kraus, W. K. Nelson, Там же, **56**, 195 (1934).
11. H. Gilman, C. W. Gerow, Там же, **77**, 5509 (1955).
12. R. J. Cross, F. Glockling, J. Chem. Soc., **1964**, 4125.
13. H. Gilman, S. D. Rosenberg, J. Am. Chem. Soc., **74**, 531 (1952).
14. C. Tamborski, F. E. Ford, E. J. Soloski, J. Org. Chem., **28**, 181 (1963).
15. E. Wiberg, O. Stecher, H. J. Andraschek, L. Kreuzbichler, E. Staudie, Angew. Chem., **75**, 516 (1963).
16. H. Gilman, S. D. Rosenberg, J. Org. Chem., **18**, 680 (1958).
17. H. Gilman, C. W. Gerow, Там же, **22**, 334 (1957).
18. L. C. Willemens, G. J. M. van der Kerk, J. Organometallic Chem., **2**, 260 (1964).
19. W. Drenth, M. J. Janssen, G. J. M. van der Kerk, Там же, **2**, 265 (1964).
20. W. Drenth, L. C. Willemens, G. J. M. van der Kerk, Там же, **2**, 279 (1964).
21. W. Drenth, M. J. Janssen, G. J. M. van der Kerk, J. A. Vliegenthart, Там же, **2**, 205 (1964).
22. D. Blake, G. E. Coates, J. M. Tate, J. Chem. Soc., **1961**, 618.

23. M. V. George, G. D. Lichtenwalter, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 978 (1959).
24. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Е. Н. Гладышев, *ДАН*, **155**, 830 (1964).
25. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Е. М. Гладышев, Т. Г. Гурикова, *ДАН*, **155**, 1108 (1964).
26. H. Schumann, M. Schmidt, *Angew. Chem.*, **76**, 344 (1964).
27. K. Jones, M. F. Lappert, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 22.
28. J. G. M. Campbell, G. W. A. Fowles, L. A. Nixon, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3026.
29. Н. С. Clark, R. J. O'Brien, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 2583.
30. M. V. George, B. J. Gaj, H. Gilman, *J. Org. Chem.*, **24**, 624 (1959).
31. M. V. George, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3288 (1959).
32. H. Schumann, H. Köpf, M. Schmidt, *Angew. Chem.*, **76**, 607 (1964).
33. H. Schumann, H. Köpf, M. Schmidt, *Ber.*, **97**, 2395 (1964).
34. J. G. M. Campbell, G. W. A. Fowles, L. A. Nixon, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1389.
35. R. S. Dickson, B. O. West, *Austral. J. Chem.*, **14**, 555 (1961).
36. H. Nöth, K. H. Hermannsdörfer, *Angew. Chem.*, **76**, 377 (1964).
37. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, С. П. Корнева, *ЖОХ*, **33**, 1046 (1963).
38. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, С. П. Корнева, *ЖОХ*, **34**, 2787 (1964).
39. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Е. Н. Гладышев, *ДАН*, **151**, 1326 (1963).
40. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, В. Т. Бычков, *ДАН*, **158**, 382 (1964).
41. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, С. П. Корнева, О. А. Круглая, Р. Ф. Галиулина, *ДАН*, **158**, 884 (1964).
42. О. А. Круглая, Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, *ЖОХ*, **35**, 394 (1965).
43. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, В. Т. Бычков, *ЖОХ*, **35**, 395 (1965).
44. Н. С. Вязанкин, О. А. Круглая, Г. А. Разуваев, Г. С. Семчикова, *ДАН*, **166**, 99 (1966).
45. K. Kühlein, *Diplomarbeit, Universität Gissen*, 1963.
46. W. P. Neumann, *Angew. Chem.*, **75**, 679 (1963).
47. W. P. Neumann, K. Kühlein, *Ann.*, **683**, 1 (1965).
48. M. Pang, E. J. Becker, *J. Org. Chem.*, **29**, 1948 (1964).
49. R. Sommer, W. P. Neumann, B. Schneider, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 3875.
50. H. Gilman, C. W. Gerow, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5435 (1956).
51. K. Issleib, A. Tzschach, *Ber.*, **92**, 1118 (1959).
52. G. W. Parshall, R. V. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6273 (1959).
53. H. Gilman, R. V. Young, *J. Org. Chem.*, **1**, 315 (1936).
54. J. Satge, M. Lesbre, M. Baudet, *C. r.*, **259**, 4733 (1964).
55. G. Wittig, F. Meger, G. Lange, *Ann.*, **571**, 167 (1951).
56. A. Tzschach, G. Pacholke, *Ber.*, **97**, 419 (1964).
57. K. Issleib, H. J. Deyling, *Ber.*, **97**, 946 (1964).
58. K. Issleib, B. Hamann, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **332**, 179 (1965).
59. H. Gilman, E. A. Zuech, *J. Org. Chem.*, **26**, 3035 (1961).
60. K. Jones, M. F. Lappert, *J. Organometallic Chem.*, **3**, 295 (1965).
61. J. M. Shackelford, H. De Schmertzing, C. H. Heuther, H. Podall, *J. Org. Chem.*, **28**, 1700 (1963).
62. A. W. Krebs, M. C. Henly, *Там же*, **28**, 1911 (1963).
63. H. Schumann, K. F. Thom, M. Schmidt, *Angew. Chem.*, **75**, 138 (1963).
64. H. Schumann, K. F. Thom, M. Schmidt, *J. Organometallic Chem.*, **2**, 361 (1964).
65. H. Schumann, K. F. Thom, M. Schmidt, *Там же*, **1**, 167 (1963).
66. H. Schumann, K. F. Thom, M. Schmidt, *Там же*, **2**, 97 (1964).
67. J. Ruidisch, M. Schmidt, *Ber.*, **96**, 1424 (1963).
68. S. Herbstmann, *J. Org. Chem.*, **29**, 986 (1964).
69. F. Hein, H. Pobloth, E. Heuser, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **248**, 84 (1941); **249**, 293 (1942); **254**, 138 (1947); **255**, 125 (1948).
70. W. Hieber, R. Breu, *Ber.*, **90**, 1270 (1957).
71. F. Hein, P. Kleinert, W. Jeph, *Naturwiss.*, **44**, 34 (1957).
72. I. S. Piper, D. Lemal, G. Wilkinson, *Там же*, **43**, 129 (1956).
73. W. Hieber, C. Scharfenberg, *Ber.*, **73**, 1012 (1940).
74. D. Seyerth, H. P. Hofmann, R. Burton, J. F. Helling, *Inorg. Chem.*, **1**, 227 (1962).
75. R. D. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2486 (1962).
76. R. B. King, F. G. A. Stone, *Там же*, **82**, 3833 (1960).
77. F. Bonati, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 179.
78. А. Н. Несмиянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, В. Н. Хондожко, *ДАН*, **156**, 383 (1964).
79. А. Н. Несмиянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, М. Я. Захарова, *ДАН*, **156**, 612 (1964).
80. А. Н. Несмиянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, М. Я. Захарова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1965**, 1122.
81. R. F. Bryan, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 232.

82. A. G. Beaumont, C. Eaborn, R. A. Jackson, R. W. Walsingham, J. Organometal. Chem., 5, 297 (1966).
83. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, О. А. Круглая, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 2008.
84. Г. А. Разуваев, Н. С. Вязанкин, О. А. Щепеткова, ЖОХ, 30, 2498 (1960).
85. G. A. Razueva, N. S. Vyazankin, O. A. Shchepetkova, Tetrahedron, 18, 667 (1962).
86. W. P. Neumann, J. Pedain, Ann., 672, 34 (1964).
87. Г. А. Разуваев, О. А. Щепеткова, Н. С. Вязанкин, ЖОХ, 31, 1401 (1961).
88. H. Kivila, E. Jakusik, J. Org. Chem., 26, 1430 (1961).
89. Г. А. Разуваев, Н. С. Вязанкин, Ю. И. Дергунов, Е. Н. Гладышев, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1964, 849.
90. А. Шенберг, Препартивная органическая фотохимия, М. ИЛ, 1963, стр. 348.
91. О. А. Реутов, Теоретические проблемы органической химии, Изд. МГУ, 1956.
92. D. A. Thorlton, J. S. African Chem. Inst., 17, 71 (1964); С. А., 62, 11850 (1965).
93. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, В. Т. Бычков, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1965, 1665.
94. T. C. Wu, Iowa State Coll. J. Sci., 27, 282 (1953); РЖХим., 1953, 8498.
- 95 C. A. Kraus, H. Eatough, J. Am. Chem. Soc., 55, 5008 (1933).

Лаборатория стабилизации полимеров  
АН СССР, г. Горький