

УДК 546.71/78 + 546.8

## ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНИЛОВ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ АТОМАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЭЛЕМЕНТОВ IV Б ГРУППЫ

*Н. Е. Колобова, А. Б. Антонова и К. Н. Анисимов*

Обзор посвящен рассмотрению методов получения, свойств и строения полиметаллоорганических соединений, содержащих элементы IV Б группы, связанные с металлкарбонильным остатком. Соединения такого типа интересны с точки зрения исследования взаимодействия металл — металл, т. е. с теоретической точки зрения. Возможно их практическое применение в различных областях химии и техники.

Библиография — 176 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1802
II. Структуры соединений, содержащих связи между атомами переходных и непереходных металлов . . . . .	1803
III. Способы образования ковалентных связей между атомами переходных металлов и элементов IV Б группы . . . . .	1810
IV. Свойства полиметаллоорганических соединений . . . . .	1817
V. Физические методы исследования производных карбониллов металлов, содержащих связь металл — металл . . . . .	1824

### I. ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие исследований в области химии карбонильных комплексов переходных металлов привело к получению большого числа соединений, содержащих непосредственную связь между двумя атомами металла. Несмотря на то, что существование связей металл — металл в органических производных непереходных металлов и в неорганических кристаллах общеизвестно, до 1957 г. не придавали серьезного значения возможности образования прочной ковалентной связи между атомами переходных металлов в их органических производных — карбонилах. В настоящее время установлено<sup>1,2</sup>, что связи металл — металл могут образовывать все переходные металлы, способные к  $\sigma$ -связыванию с углеродом.

Начиная с 1962 г. особое внимание химиков привлекли производные карбониллов металлов, содержащие два или несколько ковалентно-связанных атомов различных металлов как переходных, так и непереходных. В настоящем обзоре рассматриваются методы получения и свойства полиметаллоорганических соединений, содержащих элементы IV Б группы, связанные с металлкарбонильным остатком. Исследование взаимодействия металл — металл в соединениях этого типа представляет значительный интерес как с точки зрения теоретического изучения природы химической связи, так и ввиду возможного практического их применения.

В предшествующих обзорах<sup>1-5</sup>, касающихся образования ковалентных связей между атомами металлов, производные карбониллов металлов, содержащие связи между различными переходными и непереходными металлами, либо не рассматривались, либо рассмотрение их было ограниченным, из-за отсутствия достаточного количества фактических данных, ко времени написания этих обзоров.

## II. СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ СВЯЗИ МЕЖДУ АТОМАМИ ПЕРЕХОДНЫХ И НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Возможность существования ковалентной связи между атомами переходных металлов впервые была доказана в 1957 г. при исследовании структур полиядерных карбониллов металлов. До этого времени были известны лишь такие комплексы (в том числе карбонильные), в которых, наряду со связью металл — металл, между атомами металлов имелись мостиковые атомы или группы. Первыми изученными структурами комплексов с  $\sigma$ -связью металл — металл были димерные карбонилы марганца и рения<sup>6,7</sup>, технеция<sup>8</sup>, а также  $\pi$ -циклопентадиенилкарбонил молибдена<sup>9</sup>.

В 1956 г. была обнаружена<sup>10</sup> способность переходных металлов к образованию  $\sigma$ -связи с элементами IV Б группы. В настоящее время синтезированы и изучены многочисленные ряды соединений с цепочками из нескольких ковалентно связанных атомов металлов, которые могут быть отнесены к типу «кластеров». Согласно определению Коттона<sup>4</sup>, «кластеры — это соединения, в которых атомы металла соединены друг с другом исключительно связями металл — металл; в это определение включаются также и те соединения, в которых не все атомы металла идентичны. С кластером могут быть связаны и некоторые атомы неметаллов».

Поскольку в большинство наиболее изученных кластеров входит одна или несколько групп  $M'(CO)_5$ , мы более подробно остановимся на молекулярной и электронной структуре этой группы.

### 1. Молекулярная структура групп $M'(CO)_5$ , где $M' = Mn, Tc$ или $Re$

Строение группы  $M'(CO)_5$  впервые было установлено<sup>6,7</sup> при определении структуры биядерного карбонила марганца. Дальнейшие рентгеноструктурные исследования показали, что характерные особенности этой группировки сохраняются и в других соединениях независимо от природы атомов или групп, с которыми она связана.

Атом металла в группе  $M'(CO)_5$  имеет октаэдрическую конфигурацию: пять вершин октаэдра заняты карбонильными группами, в шестой находится заместитель X, связанный с атомом металла  $\sigma$ -связью. Симметрия  $C_{4v}$  группы  $M'(CO)_5$  несколько искажена вследствие нелинейности цепочек  $M'-C-O$  и отклонения четырех экваториальных CO-групп в сторону заместителя X. Для  $Mn(CO)_5$  это отклонение в среднем составляет  $3,8^\circ$ . Возможной причиной нарушения копланарности экваториальных CO-групп является взаимное отталкивание между электронами аксиальной и экваториальных карбонильных групп. Другой причиной искажения симметрии молекулы может быть межмолекулярное взаимодействие, вызванное требованием компактности упаковки в кристаллической ячейке. Однако электронографическое изучение молекулы  $Mn_2(CO)_{10}$  показало<sup>11</sup>, что нелинейность групп  $Mn-C-O$  сохраняется также в газовой фазе, причем атомы кислорода поочередно отклоняются вправо и влево от плоскости, образованной атомами углерода. Наконец, ответственной за нарушение симметрии может быть перегибридизация  $d^2sp^3$ -орбиталей атома металла, приводящая к выигрышу энергии и упрочнению связей в молекуле<sup>12</sup>.

Связи между атомом металла и карбонильными группами неравноценны. В молекуле карбонила марганца расстояние  $Mn-CO_{акс.}$  заметно короче, чем связи с экваториальными группами<sup>11</sup>. Аналогичное укорочение связи  $M'-C$  и удлинение  $C-O$  для аксиальной группы, по срав-

нению с экваториальными, наблюдалось в молекулах  $Tc_2(CO)_{10}$ ,  $NiMn(CO)_5^{13,14}$ ,  $HfC=CFMn(CO)_5^{15}$ , и  $NiMnRe_2(CO)_{14}^{16}$ . По-видимому, это связано с нарушением симметрии электронного облака вдоль оси  $X-M'-C-O$ , вызванным присутствием в *транс*-положении к  $CO$  заместителя  $X$ , отличного от  $CO$ .

Структура группы  $M'(CO)_5$  показана на рис. 1. Средние межатомные расстояния и углы между связями для  $M' = Mn, Tc$  и  $Re$  приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Средние длины связей и валентные углы в группах  $M'(CO)_5$ 

Параметры молекул	Mn <sup>7</sup>	Tc <sup>8</sup>	Re <sup>16</sup>
Длина связей, Å			
$M'-C_{акс}$	1,792	1,899	1,86
$M'-C_{экр}$	1,840	2,000	2,005
$C-O_{акс}$	1,151	1,205	1,26
$C-O_{экр}$	1,154	1,121	1,125
Валентные углы, градусы			
$M'-C-O_{акс}$	$177,0 \pm 1,6$	$175,1 \pm 1,4$	$178,5 \pm 2,5$
$M'-C-O_{экр}$	$177,3 \pm 1,2$	$177,7 \pm 1,2$	$170,5 \pm 3,0$
$C_{акс}-M'-C_{экр}$	$93,8 \pm 0,6$	$93,8 \pm 0,4$	$92,5 \pm 1,8$
<i>цис</i> - $C_{экр}-M'-C_{экр}$	$89,8 \pm 0,6$	$89,8 \pm 0,4$	$89,9 \pm 1,4$
<i>транс</i> - $C_{экр}-M'-C_{экр}$	$172,3 \pm 0,6$	$172,4 \pm 0,4$	$174,8 \pm 1,4$

## 2. Электронная структура производных типа $XM'(CO)_5$

Удовлетворительное описание электронного строения комплексов переходных металлов возможно в настоящее время лишь в рамках метода ЛКАО-МО. К сожалению, теоретическому исследованию природы связей в карбонильных комплексах переходных металлов VII группы посвящена только работа <sup>17</sup>, причем анализ полиметаллоорганических соединений с непосредственными связями металл—металл не проводился.

Как известно, карбонилы металлов VII группы представляют собой устойчивые комплексы металлов в нулевой степени окисления с молекулами окиси углерода. Все группы  $CO$  являются монодентатными лигандами, координированными с атомом металла через атом углерода. Координация за счет свободной пары электронов углерода более предпочтительна, чем за счет электронов атома кислорода вследствие большей электроотрицательности последнего. Производные карбонилы металлов типа  $XM'(CO)_5$ , подчиняются правилу Сиджвика, что проявляется в диамагнетизме соединений этого класса. Атом металла приобретает 18-электронную оболочку инертного газа путем добавления к своим 7-валентным электронам 10 электронов от  $CO$ -групп и образования ковалентной связи  $M'-X$ .

Как уже отмечалось выше, атом металла в группе  $M'(CO)_5$ , входящей в состав как димерного карбонила, так и его производных, сохраняет несколько искаженную октаэдрическую конфигурацию. Согласно приведенным выше структурным данным, а также спектральным <sup>18</sup> и кинетическим исследованиям <sup>19-21</sup>, аксиальная карбонильная группа  $CO_{(5)}$  (см. рис. 1) связана с атомом металла гораздо прочнее, чем каж-

дая из четырех экваториальных групп  $\text{CO}_{(1-4)}$ . Это свидетельствует о большем  $\pi$ -связывании атома металла с  $\text{CO}_{(5)}$ . Поэтому следует отдельно рассматривать три типа связей, образуемых центральным атомом металла с а) аксиальной  $\text{CO}$ -группой, б) экваториальными  $\text{CO}$ -группами и в) лигандом X.

Схема уровней энергии молекулярных орбиталей для соединений  $\text{XM}'(\text{CO})_5$  показана на рис. 2<sup>17</sup>.

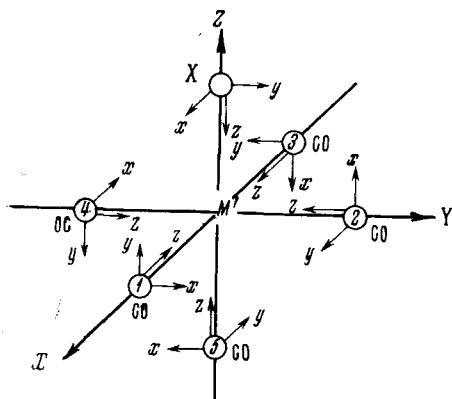


Рис. 1. Структура и системы координат молекул типа  $\text{XM}'(\text{CO})_5$

а. Связь между атомом металла и  $\text{CO}_{(5)}$  имеет характер  $\sigma$ - и  $\pi$ -взаимодействия. Прочная  $\sigma$ -связь  $\text{M}'\text{—C}_{(5)}$  обусловлена комбинацией  $s$ -,  $p_z$ - и  $d_{z^2}$ -орбиталей металла и  $2s$ - и  $2p$ -АО углерода.  $\pi$ -Связывание между атомом  $\text{M}'$  и  $\text{CO}_5$  осуществляется, главным образом за счет взаимодействия  $d_{xz}$ - и  $d_{yz}$ -орбиталей металла со связывающими ( $\pi$ ) и разрыхляющими ( $\pi^*$ ) орбиталями  $\text{CO}$ .  $p_x$ - и  $p_y$ -Орбитали металла также могут в некоторой степени принимать участие в  $\pi$ -связывании, однако в основном они используются для  $\sigma$ -связывания с  $\text{CO}_{(1-4)}$ . Таким образом образом,  $\pi$ -взаимодействие  $\text{M}'\text{—CO}_5$  состоит из одной сильной связывающей, одной в основном несвязывающей и двух разрыхляющих МО.

б. Четыре  $\sigma$ -связи металла с группами  $\text{CO}_{(1-4)}$ , расположенными в плоскости  $xy$ , образуются в результате комбинации  $s$ -,  $d_{z^2}$ -,  $d_{x^2-y^2}$ -,  $p_x$ - и  $p_y$ -орбиталей металла и  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей углерода. Для  $\pi$ -связывания пригодна только  $d_{xy}$ -орбиталь металла, а другие орбитали, имеющие симметрию, подходящую для  $\pi$ -связывания с  $\text{CO}_{(1-4)}$ , участвуют либо, как указывалось выше, в более сильном  $\pi$ -связывании с  $\text{CO}_{(5)}$ , либо в  $\sigma$ -связывании.

в.  $\sigma$ -Связь атома металла с заместителем X образуется за счет  $s$ -,  $p_z$ - и, отчасти,  $d_{z^2}$ -орбиталей металла и соответствующих орбиталей X. Кроме того, может осуществляться также  $\pi$ -взаимодействие между  $d_{xz}$ - и  $d_{yz}$ -АО металла и подходящими по симметрии  $\pi$ -орбиталями заместителя X. Здесь можно рассматривать два случая:  $\pi$ -донорную подачу электронов X на атом металла и дативное взаимодействие заполненных  $d_{\pi}$ -орбиталей металла с вакантными орбиталями X. В первом случае энергия несвязывающей  $\pi$ -МО в системе  $\text{M}'\text{—CO}_{(5)}$  повышается, в то время как энергия  $\pi$ -орбиталей заместителя X понижается. В результате взаимодействия этого типа должно произойти дополнительное упрочнение связи  $\text{M}'\text{—CO}_5$ . В случае же дативного  $\pi$ -взаимодействия  $\text{M}'\text{—X}$ , напротив, происходит конкуренция между  $\pi$ -орбиталями лигандов X и  $\text{CO}_{(5)}$  за электроны с  $d_{\pi}$ -орбиталей металла, что должно вызывать упрочнение связи  $\text{M}'\text{—X}$  и одновременное ослабление связи  $\text{M}'\text{—CO}_{(5)}$ . Схема уровней энергии для последнего случая приведена на рис. 2, б.

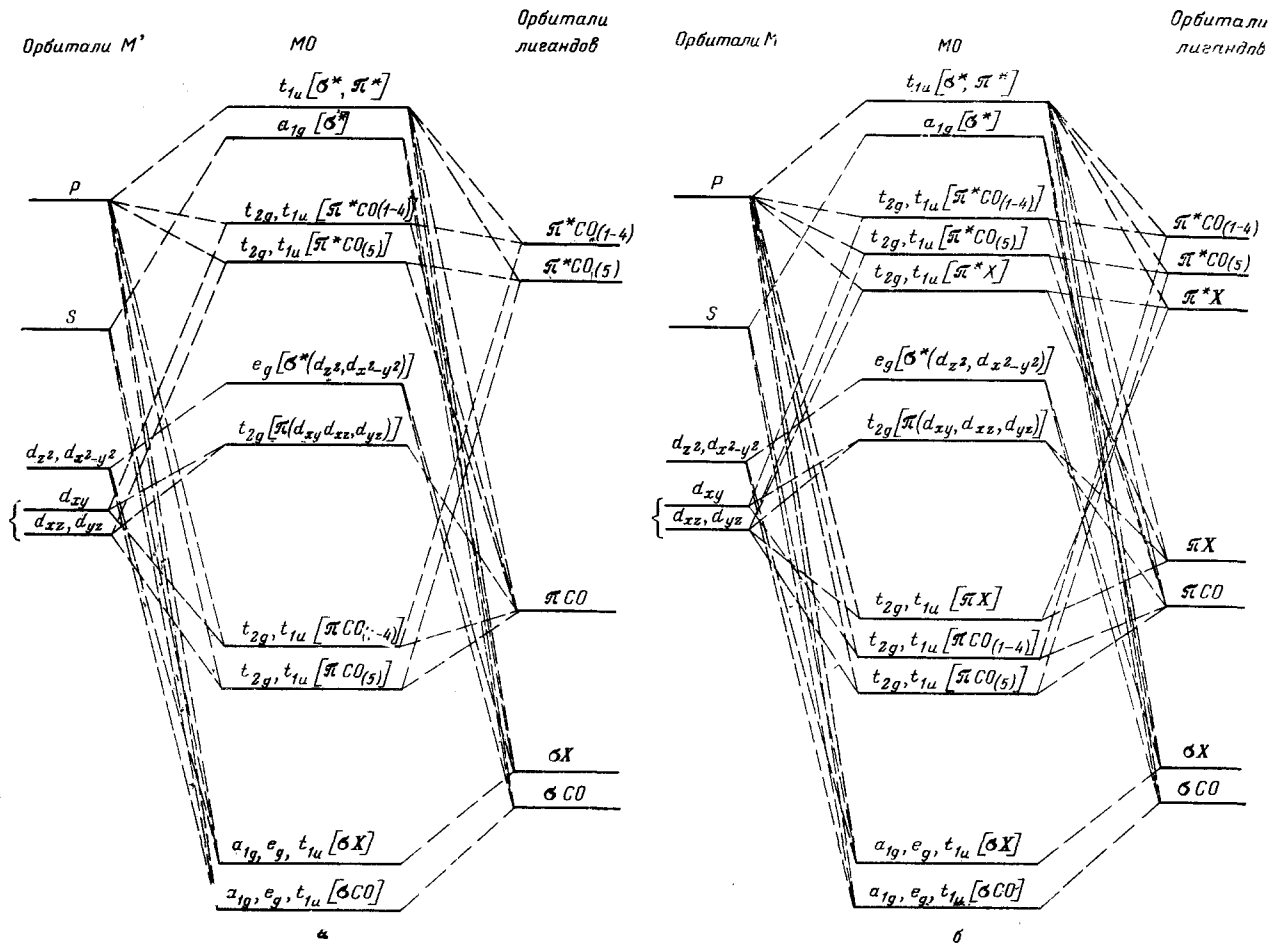


Рис. 2. Схемы уровней энергии для соединений типа  $MX(CO)_5$  а — X не обладает  $\pi$ -акцепторными свойствами; б — X является  $\pi$ -акцептором

На схемах уровни кулоновской энергии орбиталей располагаются в следующем порядке  $\sigma(\text{CO}, \text{X}) < \pi(\text{CO}) < \pi(\text{X}) < (n-1)d < ns < \pi^* \cdot (\text{CO}_{(5)}) < \pi^* (\text{CO}_{(1-4)}) < np$  в соответствии со спектральными и кинетическими данными. Для упрощения диаграммы все  $\pi$ - и  $\pi^*$ -орбитали экваториальных CO-групп, приведены вместе.

### 3. Структуры полиметаллоорганических производных карбонилы металлов, содержащих связь металл — металл с элементом IVБ группы

Для первых полученных металлкарбонильных производных, содержащих элемент IV Б группы (Si, Ge, Sn или Pb), принималось фактически без доказательства, что два металлсодержащих фрагмента молекулы соединены ковалентной связью металл — металл<sup>10, 22–24</sup>. Прямое доказа-

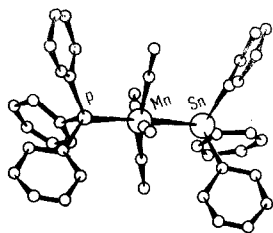


Рис. 3. Строение молекулы  $\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ .

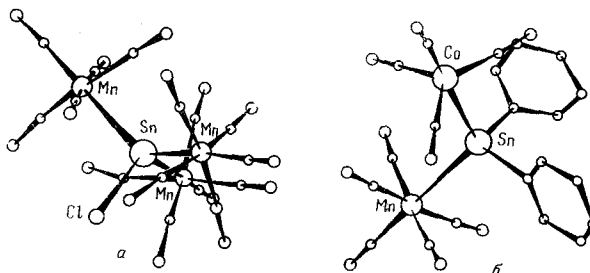


Рис. 4. *a* — Структура молекулы  $\text{ClSn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$ , *б* — структура молекулы  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]$

тельство существования ковалентного связывания между атомами переходного металла и элемента IV Б группы было получено в 1964 г. в результате рентгеноструктурного исследования оловоорганических производных карбонила марганца<sup>25, 26</sup>, причем оказалось, что в этих соединениях расстояние металл — металл даже меньше суммы так называемых «ковалентных металлических радиусов», которую принято считать длиной одинарной ковалентной связи<sup>27</sup>.

Анализ соединения  $\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ <sup>25, 28</sup> показал, что ковалентно связанные атомы Sn, Mn и P расположены на прямой линии, являющейся главной осью искаженного октаэдра с атомом Mn в центре; четыре вершины октаэдра занимают CO-группы, а в двух остальных находятся атомы олова и фосфора, имеющие приблизительно тетраэдрические конфигурации. Фенильные группы у атомов олова и фосфора находятся по отношению друг к другу в заслоненной конфигурации (рис. 3). Все CO-группы несколько наклонены в сторону атома олова. Основные параметры молекулы приведены в табл. 2.

Изучены структуры ряда других производных карбонила марганца, содержащих связь Sn—Mn:  $\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ <sup>29</sup>,  $\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ <sup>30, 31</sup>,  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ <sup>26</sup>,  $\text{ClSn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$ <sup>32, 33</sup> (рис. 4, *a*), а также кластер  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]$ <sup>34–36</sup>, содержащий цепочку Mn—Sn—CO (рис. 4, *б*). Во всех этих молекулах обнаружено сохранение приблизительно октаэдрической конфигурации атома марганца и тетраэдрической — олова. Сравнение межъядерных расстояний Sn—Mn (см. табл. 2) иллюстрирует, насколько чувствительна длина связи металл — металл к природе присоединенных лигандов. Одной из возможных причин значительного различия в длинах связи Sn—Mn может быть термическая анизотропия атомов металлов<sup>28</sup>. Однако главные причины этих различий имеют безусловно электронный характер. Кроме того, большую роль играют чисто пространственные факторы. Так, в ряду  $\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ ,

ТАБЛИЦА 2

## Основные структурные параметры молекул карбонильных производных со связями металл — металл

Соединение	Связь М—М'	Длина связи, Å	Сумма «ко-валентных» радиусов, Å	Углы между связями (средние величины), град	Ссылки на литературу
$\text{Cl}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$	Si—Co	2,254	2,33	Co—Si—Cl 113,3 Cl—Si—Cl 105,4	52
$\text{Ph}_3\text{GeMn}(\text{CO})_5$	Ge—Mn	2,54	2,57		53
$\text{Ph}_3\text{GeRe}(\text{CO})_5$	Ge—Re	2,60	2,58		54
$\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}^*]_2$	Ge—Fe	2,69 2,36	2,58 2,46	Fe—Ge—Fe 128,0 Cl—Ge—Cl 96,0	54 47, 48
$\text{Ph}_3\text{SnCr}(\text{CO})_5\text{Cp}$	Sn—Cr	2,85	2,65		54
$\text{Ph}_3\text{SnMo}(\text{CO})_5\text{Cp}$	Sn—Mo	2,87	2,77		54
$\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$	Sn—Mo	2,89	2,77	Mo—Sn—Mo 116,0	54
$\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$	Sn—W	2,81	2,78	W—Sn—W 121,0	54
$\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$	Sn—Mn	2,674	2,78	Mn—Sn—C 112,2 C—Sn—C 107,4	30, 31
$\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$	Sn—Mn	2,674	2,78	Mn—Sn—C 112,7 C—Sn—C 106,0	29
$\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$	Sn—Mn	2,627	2,78	Mn—Sn—C 114,2 C—Sn—C 104,3	25, 28
$\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$	Sn—Mn	2,70	2,78	Mn—Sn—Mn 117,0 C—Sn—C 101,5	26
$\text{ClSn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$	Sn—Mn	2,737	2,78	Mn—Sn—Mn 116,5 Mn—Sn—Cl 101,5 Mn—Sn—Co 114,0	32, 33
$\text{Ph}_2\text{Sn} \begin{cases} \text{Mn}(\text{CO})_5 \\ \text{Co}(\text{CO})_4 \end{cases}$	Sn—Mn	2,73	2,78		34—36
$\text{Ph}_3\text{SnRe}(\text{CO})_5$	Sn—Co	2,66	2,65	C—Sn—C 107,5	54
$\text{Ph}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$	Sn—Re	2,74	2,78		42
$\text{Me}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$	Sn—Fe	2,536	2,67	Fe—Sn—C 113,4 C—Sn—C 105,2 Fe—Sn—Fe 124,0 C—Sn—C 96,0	39, 40
$(\text{ONO})_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$	Sn—Fe	2,64	2,67	Fe—Sn—Fe 126,0 O—Sn—O 67,4	39, 40
$\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$	Sn—Fe	2,43	2,67	Fe—Sn—Fe 128,6 Cl—Sn—Cl 94,1	41
$\text{ClSn} \begin{cases} \text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp} \\ [\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2 \end{cases}$	Sn—Mo	2,89	2,77	Fe—Sn—Mo 116,9	43
$\text{Me}_4\text{Sn}_3[\text{Fe}(\text{CO})_4]_4$	Sn—Fe	2,59	2,67	Fe—Sn—Fe 115,6 Fe—Sn—Cl 102,3	44
$n[\text{Fe}(\text{CO})_4]_4$	Sn—Fe	2,62 2,75	2,67 2,67	Sn—Fe—Sn 77,9 Fe—Sn—Fe 98,0 Fe—Sn—Fe 116,0 Fe—Sn—Fe 68,9 Fe—Sn—Fe 133,0	45, 46
$\text{Ph}_3\text{PbMo}(\text{CO})_3\text{Cp}$	Pb—Mo	2,90	3,11		54
$\text{Ph}_3\text{PbRe}(\text{CO})_5$	Pb—Re	2,77	3,12		54
$\text{Me}_2\text{Pb}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$	Pb—Fe	2,71	2,72	Fe—Pb—Fe 123,8 C—Pb—C 102,0	55

\* Cp — π-циклопентадиенил.

$\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  и  $\text{ClSn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$ , по мере увеличения числа групп  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ , связанных с атомом олова, заметна тенденция к увеличению расстояния Sn—Mn и все более значительному, по сравнению с тетраэдрическими, искажению валентных углов при атоме олова. В результате увеличения пространственных затруднений конфигурация атома олова постепенно отклоняется от тетраэдрической к тригонально-пирамидальной.

Рентгеноструктурное исследование кластеров со связями Sn—Fe представляет значительный интерес как для изучения длин связей металл—металл и координации атомов металлов, так и для выяснения характера связей металл—лиганд<sup>39–46</sup>. Установлено, что в этих соединениях атом олова также имеет приблизительно тетраэдрическую координацию с различной степенью искажения. В производных железа<sup>39–43</sup>, 47, 48, 55 и молибдена<sup>43</sup>, связанных с  $\pi$ -циклопентадиенильным кольцом, координация атомов переходных металлов — «фортепианная табуретка», характерная для полусэндвичевых соединений (рис. 5).

Изменение характера связи металл—металл в зависимости от природы заместителей при атоме непереходного элемента и передачу электронных эффектов заместителей по связям металл—металл можно проследить в ряду триядерных производных типа  $X_2Sn\{Fe(CO)_2 \cdot Cr\}_2$ <sup>39–41</sup>. При увеличении электроотрицательности X в ряду  $Me < ONO < Cl$  наблюдается некоторое повышение кратности связей C—O, заметное укорочение связей Sn—Fe, а также последовательное увеличение углов Fe—Sn—Fe.

Этот эффект согласуется с тенденцией к увеличению s-характера гибридных орбиталей атома олова, участвующих в связи Sn—Fe (правило Бента<sup>37, 38</sup>). Рассмотренные изменения можно объяснить на основании гипотезы о существовании  $d_{\pi} - d_{\pi}$  взаимодействия между заполненными  $3d_{\pi}$ -орбиталями железа и вакантными  $5d_{\pi}$ -орбиталями атома олова, усиливающегося при увеличении  $\pi$ -акцепторной способности группы  $SnX_2$  вследствие повышения электроотрицательности заместителя X. Такое объяснение, как будет показано далее, хорошо согласуется со спектроскопическими данными и химическими свойствами полиметаллоорганических производных карбонилы металлов.

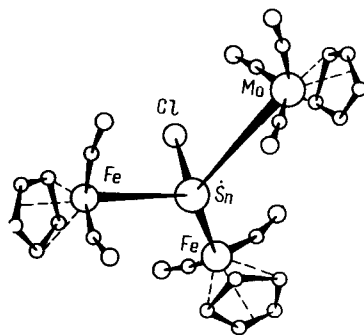


Рис. 5. Геометрия молекулы  $ClSn[Fe(CO)_2Cr]_2 \cdot [Mo(CO)_3Cr]$ .

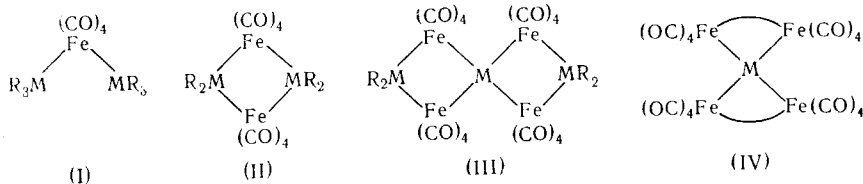


Рис. 6. Структуры производных тетракарбонила железа, содержащих связи Fe—M, где M=Ge, Sn или Pb

Особый интерес представляет другой класс производных карбонила железа, содержащих группу  $Fe(CO)_4$ . Атом железа в этой группе способен к образованию двух ковалентных связей с атомами элементов IV Б группы. На основании измерения молекулярных весов<sup>49</sup> и исследования ИК спектров<sup>50, 51</sup> для ряда таких кластеров предлагаются структуры (I)—(IV) (рис. 6). Структуры (III) и (IV) были рентгенографически подтверждены для молекул  $Me_4Sn_3[Fe(CO)_4]_4$ <sup>44</sup> и  $Sn[Fe(CO)_4]_4$ <sup>45, 46</sup> соответственно.

Основные структурные параметры соединений, содержащих связи металл—металл между атомами переходных металлов и элементов IV Б группы, приведены в табл. 2.



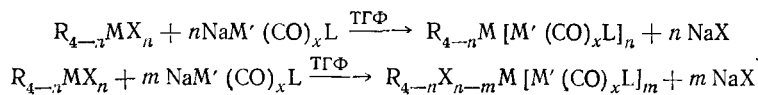
### III. СПОСОБЫ ОБРАЗОВАНИЯ КОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ МЕЖДУ АТОМАМИ ПЕРЕХОДНЫХ И НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В настоящей главе рассмотрены методы образования связей металл — металл, приводящие к синтезу соединений, содержащих от одной до четырех металлкарбонильных групп, связанных с атомом элемента IV Б группы. Некоторые химические превращения этих соединений будут обсуждены в следующей главе.

#### Метод 1. Замещение атомов галогенов в соединениях типа $R_{4-n}MNa_n$ на металлкарбонильные группы

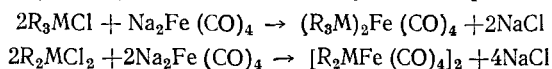
Наиболее общим методом образования связей металл — металл являются реакции между галогенпроизводными элементов IV Б группы и натриевыми производными карбониллов металлов. Впервые этот метод (в более общем виде) был использован Хейном с сотр.<sup>56-59</sup> для образования связи Pb—Fe при взаимодействии  $R_3PbBr$  или  $R_3PbOH$  с  $CaFe(CO)_4$ .

Посредством обменных реакций получено большинство известных в настоящее время полиметаллоорганических производных карбониллов хрома, молибдена и вольфрама<sup>60-62</sup>, марганца<sup>22, 32, 33, 62-70</sup>, рения<sup>62, 66, 67, 71, 72</sup>, железа<sup>10, 22, 63, 73-75</sup> и кобальта<sup>62, 70, 76-81</sup>. В зависимости от природы и соотношения реагентов и условий реакции происходит частичное или полное замещение атомов галогенов на металлкарбонильные группы:



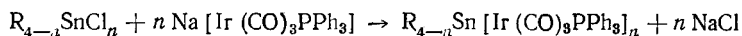
где  $M = Si, Ge, Sn, Pb$ ;  $M'(CO)_xL = Cr(CO)_3Cr, Mo(CO)_3Cr, W(CO)_3Cr, Mn(CO)_5, Re(CO)_5, Fe(CO)_2Cr, Co(CO)_4$ ;  $R = H$ , алкил, арил;  $X = Cl, Br, I$ ;  $n = 1-4$ ,  $m = 1-3$ .

Комплексы, содержащие группы  $Fe(CO)_4$  и имеющие структуры (I) и (II) (см. рис. 6), получены<sup>50, 82-84</sup> следующими реакциями:

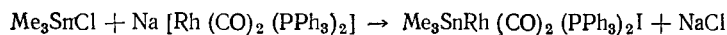


где  $M = Ge, Sn, Pb$ ;  $R = Me, Et, n-Bu$ , аналогично методу, ранее использованному Хейном.

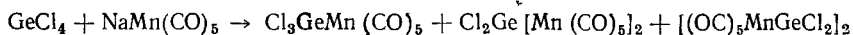
С помощью обменных реакций были синтезированы<sup>85</sup> соединения со связями Sn—Iг:



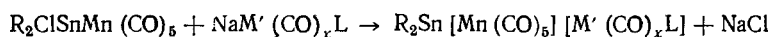
где  $R = Me, Ph$ ,  $n = 1$  или  $2$ , а также Sn—Rh<sup>85</sup>.



При взаимодействии натриевых производных карбониллов металлов с полигалогенированными соединениями элементов IV Б группы часто образуются смеси продуктов с различной степенью замещения<sup>64, 65</sup>, например:

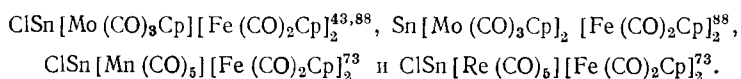


Исходя из галогенсодержащих полиметаллоорганических соединений, можно получить производные с большим числом связей  $M - M'$ , в том числе с различными металлкарбонильными группами<sup>86, 87</sup>:

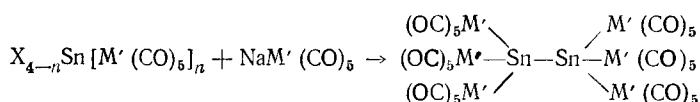


где  $M'(CO)_xL = Mo(CO)_3Cp$ ,  $W(CO)_3Cp$ ,  $Re(CO)_5$ ,  $Co(CO)_4$ ;  $R = Me$ ,  $Ph$ .

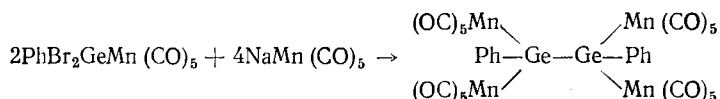
Замещением атомов хлора в  $Cl_2Sn[Fe(CO)_2Cp]_2$  на металлкарбонильные группы получены кластеры, содержащие по три различных металла:



Пространственные факторы оказывают заметное влияние на характер продуктов, образующихся при реакции этого типа. Например, не удалось получить соединения с четырьмя группами  $M'(CO)_5$ , ( $M' = Mn$  или  $Re$ ) при атомах германия или олова, так как вместо ожидаемых продуктов образуются дистаннаны<sup>62, 71</sup>:

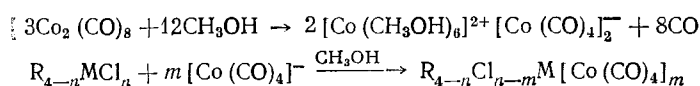


где  $n = 1, 3$ ;  $M' = Mn$ ,  $Re$ ;  $X = Cl$ ,  $Br$ . Это объясняется, по-видимому, большим объемом металлпентакарбонильных групп. В то время как получены многие производные олова типа  $XSn[M'(CO)_5]_3$ , где  $M' = Mn$  или  $Re$ , а  $X = Me$ ,  $Ph$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$  и др.<sup>32-33, 62, 66</sup>, известно только одно аналогичное соединение германия —  $ClGe[Mn(CO)_5]_3$ <sup>65</sup>. Вместо соответствующих бром- и фенил-производных были получены дигерманы, например:



Существование соединений  $Sn[Fe(CO)_2Cp]_4$ <sup>73</sup> и  $Sn[Mo(CO)_3Cp]_2 \cdot [Fe(CO)_2Cp]_2$ <sup>88</sup> свидетельствует о значительно меньших пространственных затруднениях, вызываемых группами  $Mo(CO)_3Cp$  и  $Fe(CO)_2Cp$ , по сравнению со стерическими эффектами групп  $Mn(CO)_5$  или  $Re(CO)_5$ .

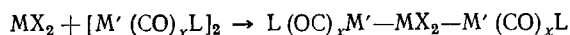
К этому же типу способов образования связей  $M - M'$  относятся реакции галогенпроизводных элементов IVB группы с анионом  $[Co(CO)_4]^{-80, 81}$ , образующимся при растворении карбонила кобальта в нуклеофильных растворителях<sup>89</sup>:



где  $M = Ge$ ,  $Sn$ ,  $Pb$ ;  $R = Me$ ,  $n-Bu$ ,  $Ph$ ;  $n = 1-3$ ;  $m = 1-3$ .

*Метод 2. Внедрение галогенидов  $Ge^{II}$  и  $Sn^{II}$  по связям металл — металл, металл — углерод и металл — галоген*

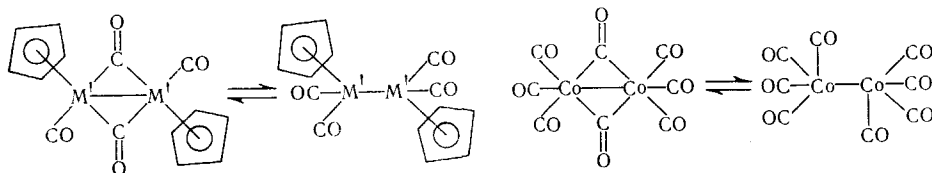
Ряд соединений, содержащих связи между элементом IVB группы и атомами железа<sup>24, 74, 90</sup>, кобальта<sup>90-92</sup>, никеля<sup>90</sup> и рутения<sup>93</sup>, получен в результате реакций галогенидов германия (II) или олова (II) с димерными карбонилами соответствующих металлов:



где  $M'(CO)_xL = Fe(CO)_2Cp$ ,  $Co(CO)_4$ ,  $Co(CO)_3PR_3$ ,  $Ni(CO)Cp$ ,  $Ru(CO)_2Cp$ ;  $M = Ge$ ,  $Sn$ ;  $X = Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ .

В реакции этого типа вступают как дигидраты галогенидов двухвалентных металлов, так и безводные  $\text{MX}_2$  в растворах метанола, ацетона, бензола или тетрагидрофурана (ТГФ).

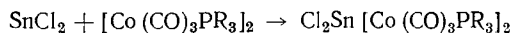
Реакции внедрения «карбеноидов»  $\text{MX}_2$  по связям металл — металл в димерных карбонилах основаны на способности атомов  $\text{Ge}^{\text{II}}$  и  $\text{Sn}^{\text{II}}$  увеличивать свою ковалентность до четырех. Как показывают экспериментальные данные, реакции внедрения весьма специфичны. Они сравнительно легко идут с соединениями, содержащими связи  $\text{Fe—Fe}$ ,  $\text{Co—Co}$ ,  $\text{Ni—Ni}$  и  $\text{Ru—Ru}$ , в молекулах которых в кристаллическом состоянии связи металл — металл «поддержаны» мостиковыми карбонильными группами<sup>94–96</sup>. Однако в растворах, как установлено с помощью ИК-спектров, мостиковые формы  $[\text{M}'(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$  ( $\text{M}' = \text{Fe}^{97}$  или  $\text{Ru}^{98}$ ) и  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ <sup>99–102</sup> находятся в равновесии с изомерными формами не содержащими мостиковых  $\text{CO}$ -групп:



Повышение температуры сдвигает равновесие вправо.

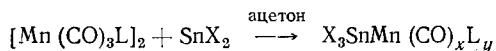
Уменьшение координационного числа атомов металлов при переходе от мостиковой формы к немостиковой облегчает подход «карбеноидов»  $\text{MX}_2$  к связям  $\text{M}'\text{—M}'$ , что способствует реакции внедрения. Кроме того, можно предположить, что в нуклеофильных растворителях происходит диссоциация  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$  на радикалы  $[\text{Cr}(\text{CO}_2\text{Fe})\cdot]^{103}$ , а в случае  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  установлено, что могут образовываться как радикалы  $[(\text{CO})_4\text{Co}]^{104}$ , так и анионы  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ <sup>89, 105</sup>.

Осуществлено<sup>90–92</sup> внедрение  $\text{SnCl}_2$  в фосфинпроизводные карбонила кобальта, не содержащие мостиковых карбонильных групп:



где  $\text{R} = n\text{-Bu}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{PhO}$ . Эти реакции требуют более жестких условий и затраты значительно большего времени, чем в случае  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Внедрение затрудняется по мере увеличения  $\pi$ -акцепторной способности лигандов в ряду:  $\text{Bu}_3\text{P} < \text{Ph}_3\text{P} < (\text{PhO})_3\text{P}$ .

Реакции внедрения по связям металл — металл в биядерных карбонилах молибдена, вольфрама, марганца и рения, фрагменты которых связаны как в кристаллическом состоянии<sup>6, 7, 9</sup>, так и в растворах (по данным ИК-спектров<sup>106, 107</sup>) только связью  $\text{M}'\text{—M}'$ , до последнего времени не были осуществлены. Взаимодействие  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cr}]_2$  с  $\text{SnCl}_2$  приводит к образованию  $\text{Cl}_3\text{SnMo}(\text{CO})_3\text{Cr}^{24}$ . Димерное производное карбонила марганца, содержащее лиганд 1,2-бис-дифенилфосфиноэтан, реагирует с  $\text{SnCl}_2$ , но продукт внедрения при этом также не получен<sup>108</sup>:

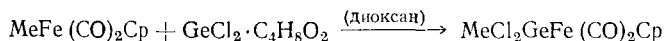


где  $\text{L} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ;  $x = 3$  при  $y = 1$ ,  $x = 1$ , при  $y = 2$ .

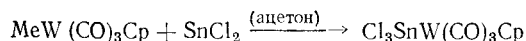
Карбонилы марганца и рения не реагируют с  $\text{MX}_2$ <sup>24, 108</sup>, даже при кипячении в ТГФ в течение трех недель<sup>90</sup>. Недавно обнаружено<sup>109</sup>, что для внедрения «карбеноидов»  $\text{MX}_2$  по связям  $\text{Mn—Mn}$  и  $\text{Re—Re}$  необходимы либо повышенная температура, либо УФ-облучение, приводящие к гомолитическому расщеплению этих связей.

Таким образом, возможность осуществления реакций внедрения по связям  $M'-M'$  определяется стабильностью этих связей в условиях рассматриваемых реакций.

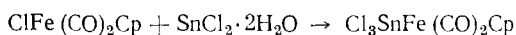
Реакция внедрения «карбеноидных» систем по связи переходный металл — углерод впервые осуществлена на примере  $C-Fe$ -связи <sup>110</sup>:



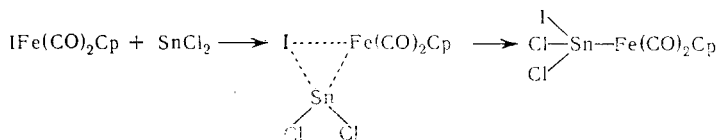
тогда как в случае связи  $C-W$  реакция с  $SnCl_2$  приводила к замещению метильной группы на  $SnCl_3$  <sup>24</sup>:



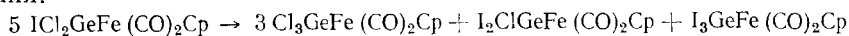
Изучены реакции галогенпроизводных карбониллов металлов с галогенидами двухвалентных германия и олова.  $SnCl_2$  взаимодействует с  $ClFe(CO)_2Cr$  в метаноле по схеме <sup>24</sup>:



Можно было предположить, что реакция идет либо путем внедрения  $SnCl_2$  в связь  $Fe-Cl$ , либо путем замещения атома хлора в  $ClFe(CO)_2Cr$  на  $[SnCl_3]^-$  по механизму  $S_N1$  или  $S_N2$ . Для выяснения механизма была проведена реакция  $IFe(CO)_2Cr$  с 10-кратным избытком  $SnCl_2$ , в результате которой получен комплекс  $CH_3OH \cdot ICl_2SnFe(CO)_2Cr$  <sup>111</sup>. В данном случае, по-видимому, действительно имеет место внедрение «карбеноида», переходящее, возможно, с предварительной координацией  $Cl_2Sn$  с атомами железа и иода и последующей внутримолекулярной миграцией атома иода:



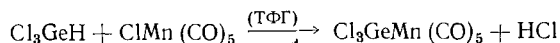
Комплекс  $GeCl_2$  с диоксаном гладко реагирует с  $ClFe(CO)_2Cr$  с образованием  $Cl_3GeFe(CO)_2Cr$  <sup>112</sup>. При реакции этого же комплекса с  $IFe(CO)_2Cr$  образуется смесь продуктов, в которой, как установлено путем сопоставления химических сдвигов протонов циклопентадиенильного кольца, присутствуют  $Cl_3GeFe(CO)_2Cr$  и  $I_3GeFe(CO)_2Cr$ . Это может быть вызвано легким диспропорционированием ожидаемого соединения:



По аналогии с реакцией  $GeCl_2$  и  $MeFe(CO)_2Cr$  <sup>110</sup> можно предположить, что реакции между галогенидами  $MX_2$  и соединениями со связями  $Fe-Hal$  также идут по механизму внедрения.

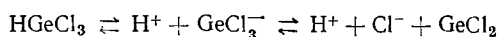
### Метод 3. Реакции трихлоргермана с галогенпроизводными карбониллов металлов

Возможность образования связей металл — металл с помощью реакций этого типа была впервые показана на примере конденсации трихлоргермана с карбонилхлоридом марганца <sup>113</sup>:



Этим же методом получены соединения  $\text{Cl}_3\text{GeMo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ ,  $\text{Cl}_3\text{GeW} \cdot (\text{CO})_3\text{Cp}$ <sup>114</sup> и  $\text{Cl}_3\text{GeFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ <sup>115</sup>. Реакции такого типа идут в растворах ТГФ или в смеси эфир — диоксан.

Известно<sup>116</sup>, что в  $\text{HGeCl}_3$  имеется равновесие между двух- и четырехвалентными формами германия, а присутствие эфиров способствует протонизации гермильного водорода:

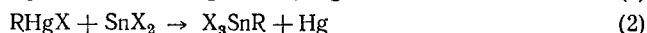
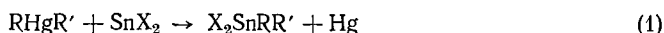


и образованию эфиратов типа  $[\text{R}_2\text{O} \rightarrow \text{H} \leftarrow \text{OR}_2]^+ \text{GeCl}_3^-$ . В диоксане диссоциация идет еще дальше и образуется комплекс  $\text{Cl}_2\text{Ge} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ . Как указано выше, этот комплекс реагирует с  $\text{ClFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ , вероятнее всего, путем внедрения по связи  $\text{Fe}-\text{Cl}$ . При взаимодействии  $\text{HGeCl}_3$  с  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$  в ТГФ кроме  $\text{Cl}_3\text{GeFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$  образуется также  $\text{Cl}_2\text{Ge} \cdot [\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ <sup>115</sup>.

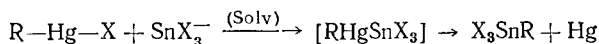
Можно предположить, что реакции галогенкарбониллов металлов с  $\text{HGeCl}_3$  идут либо путем внедрения  $\text{GeCl}_2$  по связи  $\text{M}'-\text{Cl}$ , либо по ионному механизму с участием аниона  $\text{GeCl}_3^-$  по аналогии с реакциями галогеналкилов с трихлоргерманом, приводящими к соединениям типа  $\text{RGeCl}_3$ <sup>116</sup>. Возможно, что оба предлагаемых механизма конкурируют, однако разделить их пока не удалось.

#### Метод 4. Замещение атома ртути в Hg-производных карбониллов металлов на галогениды двухвалентного олова

Связи  $\text{Sn}-\text{M}'$  образуются при взаимодействии  $\text{SnX}_2$  с  $\text{XHgM}'(\text{CO})_x\text{L}$  или  $\text{Hg}[\text{M}'(\text{CO})_x\text{L}]_2$  в ацетоне или этилацетате<sup>91, 117</sup>:

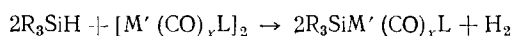


где  $\text{R}$  и  $\text{R}' = \text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ ,  $\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ ,  $\text{Co}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$  или  $\text{Br}$ . Возможно, что начальной стадией реакции (1) является внедрение «карбеноида»:  $\text{R}-\text{Hg}-\text{R}-\text{SnX}_2 \rightarrow [\text{R}-\text{Hg}-\text{SnX}_2-\text{R}]$ . Промежуточное соединение нестабильно вследствие малой прочности связи  $\text{Hg}-\text{Sn}$  и легко разлагается:  $[\text{R}-\text{Hg}-\text{SnX}_2-\text{R}] \rightarrow \text{Hg} + \text{X}_2\text{SnR}_2$ . Реакция (2), по-видимому, идет по другому механизму. В отличие от электрофильного внедрения  $\text{SnX}_2$ , представленного выше, в этом случае может происходить нуклеофильная атака  $\text{SnX}_3^-$ , образующегося в растворе, на катион  $\text{RHg}^+$  или  $\text{RHg}[(\text{Solv})]^+$ :



#### Метод 5. Реакции силанов с димерными карбонилами металлов

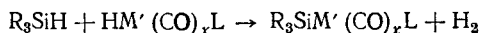
При взаимодействии силанов с карбониллом кобальта легко образуются соединения со связью  $\text{Si}-\text{Co}$ <sup>118</sup>. Реакции силанов с биядерными карбонилами металлов служат препаративным методом синтеза разнообразных силанпроизводных молибдена<sup>119</sup>; марганца и рения<sup>67, 70, 119</sup>, железа<sup>119</sup>, кобальта<sup>50, 70, 120, 121</sup> и никеля<sup>119</sup>:



где  $\text{M}'(\text{CO})_x\text{L} = \text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ ,  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Re}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ ,  $\text{Co}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})\text{Cp}$ ;  $\text{R} = \text{H}$ , алкил, арил, галоген. Необходимо отметить, что реакции с карбониллом кобальта идут очень быстро уже при комнатной тем-

пературе, тогда как в случае карбонилы марганца и рения требуются очень жесткие условия.

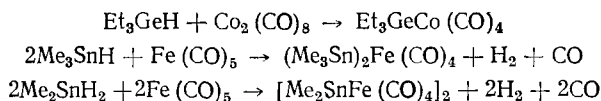
Вероятно, начальной стадией этих реакций является образование  $\text{HM}'(\text{CO})_x\text{L}$ , который затем взаимодействует с силаном по схеме:



Подтверждением этой схемы может служить количественное образование соединений типа  $\text{R}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$  при взаимодействии силанов как с карбонилем кобальта, так и с  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ <sup>121</sup>.

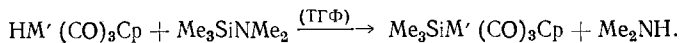
При реакции  $\text{HSiCl}_3$  с  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  образуется соединение с двумя терминальными  $\text{Cl}_3\text{Si}$ -группами при атоме железа,  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ , а при реакции  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , кроме этого соединения, получается кластер  $[\text{Cl}_2\text{SiFe}(\text{CO})_4]_2$  с двумя мостиковыми атомами кремния<sup>119</sup>.

По-видимому, к этому же типу реакций можно отнести взаимодействие алкилгерманов<sup>50, 120</sup> и -станнанов<sup>51</sup> с карбонилами металлов:

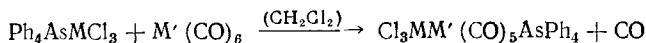


Кроме рассмотренных выше общих методов образования связей  $\text{M}-\text{M}'$ , существуют специфические методы, применяемые для синтеза отдельных полиметаллоорганических производных карбонилы металлов.

Соединения со связями  $\text{Si}-\text{Mo}$  и  $\text{Si}-\text{W}$  были получены при реакции<sup>122</sup>:



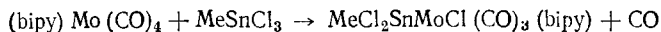
К образованию связей металл — металл приводит фотолитическая реакция<sup>123</sup>:



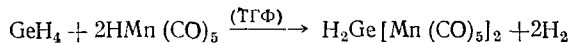
где  $\text{M} = \text{Ge}$  или  $\text{Sn}$ ;  $\text{M}' = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ .

Аналогичным методом из  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  получены<sup>123</sup> соединения типа  $\text{Cl}_3\text{MFe}(\text{CO})_4\text{AsPh}_4$ . Возможно также образование продуктов с двумя связями металл — металл типа  $(\text{Cl}_3\text{M})_2\text{M}'(\text{CO})_4(\text{AsPh}_4)_2$ , где  $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $\text{M}' = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ .

Соединения со связями  $\text{M}-\text{M}'$  были получены<sup>124</sup> с помощью реакций окислительного элиминирования, например



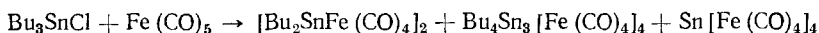
Образование связи  $\text{Ge}-\text{Mn}$  оказалось возможным в результате реакции



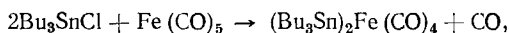
При этом не было обнаружено даже следов  $\text{H}_3\text{GeMn}(\text{CO})_5$  или  $\text{HGe}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$ , к образованию которых могло бы привести простое замещение атомов водорода в германе на группы  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ . Предполагается, что при реакции происходит восстановление  $\text{GeH}_4$  карбонилгидридом марганца до  $\text{GeH}_2$ , который затем присоединяет два радикала  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ . Следы  $\text{H}_2\text{Ge}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  были обнаружены при взаимодействии  $\text{GeH}_4$  с  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ . В то же время ни  $\text{GeH}_4$ , ни  $\text{H}_3\text{GeCl}$  не реагируют с  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$  или  $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ <sup>125</sup>.

Большинство соединений, содержащих группу  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ , получено в результате специфических реакций. Так, соединения типа  $\text{R}_n\text{SnR}'_{4-n}$ , где  $\text{R}$  — алкил, а  $\text{R}'$  — винил или фенил, реагируют с  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  с образованием кластеров типа  $[\text{R}_2\text{SnFe}(\text{CO})_4]_2$ <sup>49</sup>. Характерно, что эти реакции возможны только для таких соединений, в которых одновременно содержатся органические группы, связанные с атомом олова через  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридизованные атомы углерода, например  $\text{Me}_2\text{SnPh}_2$  или  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ , причем группы, связанные с оловом посредством  $sp^2$ -атома углерода, отщепляются легче. По-видимому, начальной стадией реакции является образование нестабильного  $\pi$ -комплекса с участием атома железа.

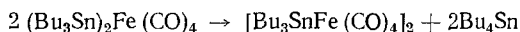
Подробно изучена реакция<sup>46, 51</sup>



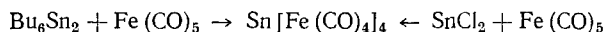
Предполагают, что вначале образуется соединение со структурой (I) (рис. 6):



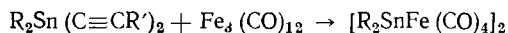
которое затем диспропорционирует:



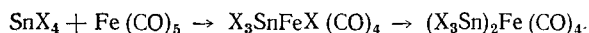
Состав образующейся смеси продуктов сильно зависит от условий реакции. Так, после интенсивного кипячения в течение 70 час. выделен только  $\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_4]_4$ . Это соединение можно получить также другими способами:



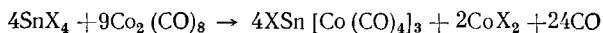
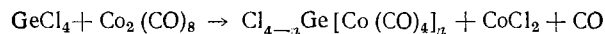
Соединения, имеющие структуру (II) (рис. 6), образуются также по реакции<sup>126, 127</sup>:



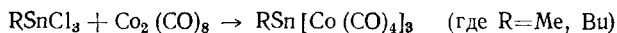
Реакции окислительного элиминирования приводят к соединениям со структурой (1), например<sup>124</sup>:



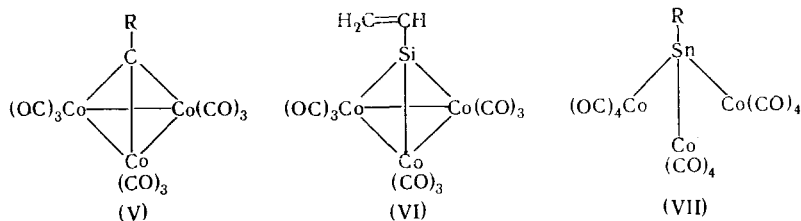
Известен ряд специфических методов образования связей  $\text{M}-\text{Co}$ . Прямой реакцией  $\text{MX}_4$  с карбонилем кобальта можно получить<sup>77-81</sup> галогенпроизводные, содержащие от одной до трех групп  $\text{Co}(\text{CO})_4$ :



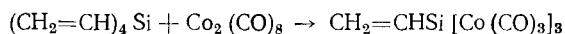
где  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ;  $n=1, 2$ . Предполагают, что при этих реакциях после разрыва связи  $\text{Co}-\text{Co}$  образуются нестабильные карбонилгалогениды кобальта, которые затем разлагаются. Скорость этих реакций значительно уменьшается с понижением нуклеофильной способности растворителя в ряду:  $\text{TГФ} > \text{бензол} > \text{гептан}$ <sup>77</sup>. Не исключено, что реакция в ТГФ значительно облегчается благодаря взаимодействию  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  с растворителем, приводящему к образованию аниона  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ . Аналогичным методом получены<sup>79, 80, 102</sup> кластеры со скелетом  $\text{R}_3\text{SnCo}_3$ :



При взаимодействии органических тригалогенпроизводных с  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  образуются соединения типа  $\text{RC}[\text{Co}(\text{CO})_3]_3$ , имеющие структуру (V) <sup>128, 129</sup>



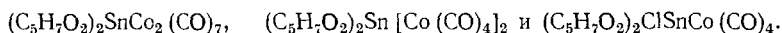
Кеттл и Хан получили <sup>130</sup> соединение со связями Si—Co, для которого предложена структура (VI):



*Трис*- (тетракарбонилкобальт) производные олова (VII) не содержат связей Co—Co, в отличие от образующихся при аналогичных реакциях *трис*- (трикарбонилкобальт) производных углерода и кремния (V) и (VI). Интересно, что в зависимости от растворителя продукты реакции тетравинилстаннана с  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  различны: в пентане образуется  $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ , тогда как в ТГФ —  $\text{MeC}[\text{Co}(\text{CO})_3]_3$ . Образование последнего объясняется, по-видимому, превращением винильной группы в этилидиновую в ходе реакции. Причины различия в строении комплексов со скелетом  $\text{RMCo}_3$ , где  $\text{M}=\text{C}$ , Si или Sn пока не выяснены.

При взаимодействии ацетата олова (II) с  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  образуется смесь  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  и  $\text{CH}_3\text{COOSn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$  <sup>131</sup>.

В результате реакции *бис*- (2,4-пентадионато)  $\text{SnCl}_2$  с  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  получены <sup>132</sup> соединения с б-координированным атомом олова:



#### IV. СВОЙСТВА ПОЛИМЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

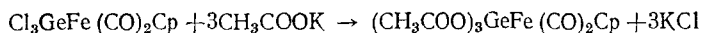
Производные элементов IVB группы и карбониллов металлов, содержащие связи металл—металл, как правило, — кристаллические вещества, растворимые в обычных органических растворителях и нерастворимые в воде. В растворах эти соединения сравнительно легко разлагаются. В твердом состоянии они довольно устойчивы к действию тепла, света, кислорода и влаги воздуха. Стабильность соединений, отличающихся атомом переходного металла, заметно повышается при увеличении атомного номера металла в каждой группе, например в ряду  $\text{Cr} < \text{Mo} < \text{W}$ . С увеличением числа металлкарбонильных групп устойчивость соединений несколько снижается. В ряду соединений, отличающихся только атомами элементов IVB группы, стабильность производных свинца значительно ниже, чем его аналогов по группе. Как правило, с увеличением электроотрицательности заместителей при атоме переходного элемента устойчивость соединений повышается.

Для соединений типа  $\text{X}_{4-n}\text{M}[\text{M}'(\text{CO})_x\text{L}]_n$  характерны следующие направления реакций: 1) замещение X при атоме элемента IVB группы M; 2) реакции по связям M—M' и 3) замещение карбонильных групп у атомов переходного металла на другие лиганды. Кроме того, некоторые из рассматриваемых соединений способны образовывать аддукты с электронодонорными реагентами.

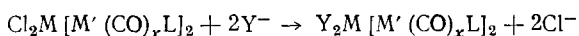


### 1. Реакции замещения при атоме элемента IVB группы

Известно<sup>133, 134</sup>, что галогенгерманы и -станнаны с органическими группами легко обменивают атомы галогенов на другие заместители. Галогенопроизводные германия и олова, содержащие металлкарбонильные группы, также способны к обмену атомов галогенов на другие атомы или группы с сохранением связей металл—металл. Так, атомы хлора в  $\text{Cl}_3\text{GeFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$  замещаются на ацетоксигруппы<sup>112</sup>:



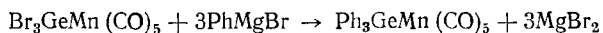
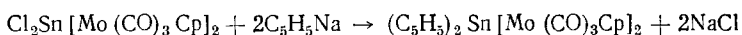
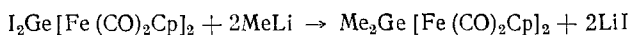
Получены соединения с различными функциональными группами при атомах германия или олова, связанных с двумя металлкарбонильными группами:



где  $\text{M}'(\text{CO})_x\text{L} = \text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ ,  $\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}$ ;  $\text{M} = \text{Sn}^{135}$ ,  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ ;  $\text{M} = \text{Ge}^{136}$ ;

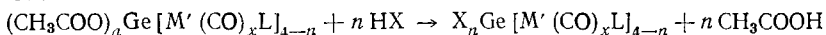
$\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ ,  $\text{M} = \text{Ge}$ ,  $\text{Sn}^{73, 137}$ ;  $\text{Y} = \text{CH}_3\text{COO}$ ,  $\text{MeO}$ ,  $\text{EtS}$ ,  $\text{SCN}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{ONO}$ ,  $\text{NO}_3$ .

При взаимодействии с органическими производными лития, натрия или магния происходит обмен атомов галогенов на органические группы<sup>73, 74, 135, 137, 138</sup>, например:



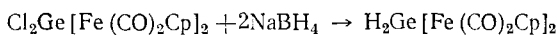
При пропускании газообразного  $\text{HBr}$  через растворы  $\text{Cl}_3\text{GeMn}(\text{CO})_5$  или  $\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  атомы хлора количественно замещаются на бром<sup>138</sup>.

Выше отмечалось, что при взаимодействии соединений элементов IVB группы, содержащих несколько атомов галогена, с натриевыми производными карбонил металлов получаются смеси продуктов различных степеней замещения. Удобным способом синтеза индивидуальных галогенсодержащих соединений является обмен ацетоксигрупп на атомы галогенов:



где  $\text{M}'(\text{CO})_x\text{L} = \text{Mn}(\text{CO})_5$ <sup>136</sup>,  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ <sup>112, 137</sup>;  $\text{X} = \text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ;  $n = 2, 3$ .

Осуществлена реакция восстановления соединения со связями  $\text{Ge—Fe}$ <sup>74</sup>:

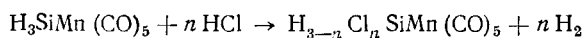


однако попытки получить аналогичные соединения со связями  $\text{M—Mn}$  и  $\text{M—Re}$  были неудачными, поскольку реакции с  $\text{LiAlH}_4$  или  $\text{NaBH}_4$  сопровождаются разрывом связей  $\text{M—M}'$ . Не удалось осуществить алкилирование соединений со связями  $\text{Sn—Mo}$  и  $\text{Sn—W}$  с помощью реактивов Гриньяра<sup>135</sup>. Эти факты свидетельствуют об уменьшении стабильности связей  $\text{M—M}'$  в условиях рассматриваемых реакций в ряду  $\text{M—Fe} > > \text{M—Re} \sim \text{M—Mn} > \text{M—W} \sim \text{M—Mo}$ , где  $\text{M} = \text{Ge}$  или  $\text{Sn}$ .

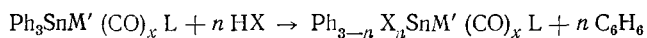
Карбонильные производные типа  $\text{R}_{4-n}\text{M}[\text{M}'(\text{CO})_x\text{L}]_n$ , где  $\text{R}$  — органический радикал, реагируют с галогенами или галогеноводородами по двум (иногда конкурирующим) направлениям: либо с частичным или полным замещением  $\text{R}$ , либо с разрывом связей  $\text{M—M}'$ . Направление

реакции определяется, прежде всего, природой реагирующих веществ, а также количественным соотношением реагентов и условиями реакции.

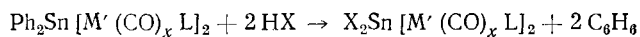
$\text{H}_3\text{SiMn}(\text{CO})_5$  оказался довольно инертным к действию  $\text{HCl}$ <sup>69</sup>: постепенное замещение атомов водорода происходит лишь при  $75^\circ$ , при этом связь  $\text{Si—Mn}$  сохраняется:



где  $n=1-3$ . Значительные различия в реакционной способности Ge- и Sn-производных соответствующих карбониллов металлов вызваны, с одной стороны, меньшей прочностью связей  $\text{C—Sn}$  по сравнению с  $\text{C—Ge}$ . С другой стороны, анализ приведенных ниже реакций наводит на мысль о несколько большей прочности связей  $\text{Sn—M}'$  по сравнению с  $\text{Ge—M}'$ . Трифенилгермилпроизводные карбониллов марганца и рения не реагируют с  $\text{HCl}$ <sup>64, 72</sup>, в отличие от соответствующих производных олова, которые взаимодействуют с галогеноводородами с частичным или полным замещением при атоме олова<sup>22, 71</sup>. Аналогично ведут себя  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -производные карбониллов молибдена, вольфрама<sup>60, 135</sup>, железа<sup>73</sup> и кобальта<sup>77</sup>:

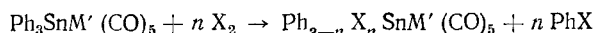


где  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ;  $n=1-3$ . Дифенилстаннаны, содержащие две металлкарбонильные группы, реагируют с галогеноводородами, как правило, с сохранением связей  $\text{Sn—M}'$ <sup>72, 73, 86, 135</sup>:



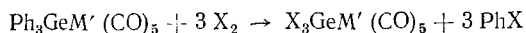
Характерно, что  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]$  реагирует с  $\text{HCl}$  с замещением только одной фенильной группы<sup>86</sup>, а  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  вообще не вступает в эту реакцию<sup>77</sup>. По-видимому, в результате присоединения электроотрицательной группы  $\text{Co}(\text{CO})_4$  к атому олова связи  $\text{Sn—C}$  стабилизируются.  $\text{Ph}_2\text{Ge}[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$  реагирует с  $\text{HCl}$  с отрывом не фенильных, а одной металлкарбонильной группы<sup>72</sup>.

При взаимодействии галогенов с  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -производными карбониллов марганца и рения образуются, в зависимости от соотношения реагентов, моно-, ди- и тригалоген-производные с сохранением связей  $\text{Sn—M}'$ <sup>22, 71, 72</sup>:



Действие галогенов на  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$  приводит к замещению одной или двух фенильных групп (в зависимости от соотношения реагентов)<sup>71</sup>, в то время как аналогичное соединение марганца реагирует с разрывом обеих связей  $\text{C—Sn}$  и одной связи  $\text{Sn—Mn}$ <sup>22</sup>.

Реакции  $\text{Ph}_3\text{GeMn}(\text{CO})_5$  и его рениевого аналога с хлором или бромом при комнатной температуре приводят к расщеплению связей  $\text{Ge—M}'$  без замещения фенильных групп при атоме германия. Напротив, при температуре выше  $70^\circ$ , независимо от соотношения реагирующих веществ, все три фенильные группы замещаются на атомы галогенов с сохранением связей  $\text{Ge—M}'$ <sup>64, 72</sup>:

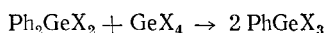


Известно<sup>133</sup>, что прямым действием галогенов не удается провести замещение трех фенильных групп в  $\text{Ph}_4\text{Ge}$ ,  $\text{Ph}_3\text{GeX}$  или хотя бы одной — в  $\text{Ph}_2\text{GeX}_2$ , где  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ . Способность к легкому и одновременному замещению трех фенильных групп в  $\text{Ph}_3\text{GeM}'(\text{CO})_5$  свидетельствует о большей электронодонорной способности групп  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  и  $\text{Re}(\text{CO})_5$  по сравнению с фенильными.

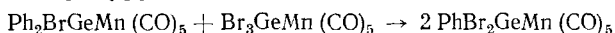
Показано<sup>65</sup>, что введение атомов галогенов в фенилгермильные производные заметно упрочняет связи Ge—Mn и, в некоторой степени, связи Ge—C, по сравнению с соответствующими связями в Ph<sub>3</sub>GeMn(CO)<sub>5</sub>. Так, Ph<sub>2</sub>BrGeMn(CO)<sub>5</sub> при комнатной температуре не реагирует с бромом, при 72° происходит легкое замещение одной фенильной группы на бром, а PhBr<sub>2</sub>GeMn(CO)<sub>5</sub> очень медленно взаимодействует с избытком брома при 72° с образованием Br<sub>3</sub>GeMn(CO)<sub>5</sub>.

Таким образом, можно считать установленным, что связи Ge—C в гермильных производных карбониллов металлов VII группы разрываются под действием галогенов значительно легче, чем в обычных германий-органических соединениях.

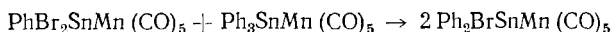
В отличие от реакций перераспределения<sup>133</sup>:



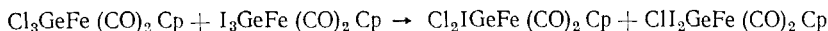
где X=Cl, Br, I, протекающих при высокой температуре в присутствии катализаторов, перераспределение германов, содержащих группу Mn(CO)<sub>5</sub>, идет без катализаторов при температуре, незначительно превышающей температуру плавления смеси реагентов<sup>64</sup>:



Реакции перераспределения при атоме олова используются<sup>22</sup> как удобный метод синтеза моногалогенпроизводных:



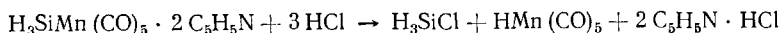
Показана возможность перераспределения атомов различных галогенов в гермильных производных карбонила железа<sup>112</sup>:



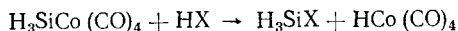
В случае производных карбониллов металлов, содержащих свинец, реакции замещения при атоме свинца не обнаружены, хотя прочность связи Pb—C в ряду металлоорганических производных элементов IVB группы<sup>134</sup> наименьшая; при этом в первую очередь разрываются связи Pb—M'.

## 2. Реакции соединений типа X<sub>4-n</sub> M[M'(CO)<sub>x</sub>L]<sub>n</sub> по связям M—M'

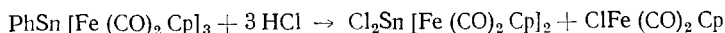
А. *Расщепление связей металл — металл.* В отличие от H<sub>3</sub>SiMn(CO)<sub>5</sub> его аддукт с пиридином быстро взаимодействует с HCl с количественным расщеплением связи Si—Mn<sup>69</sup>:



H<sub>3</sub>SiCo(CO)<sub>4</sub> расщепляется HCl или водой с образованием гидроксида карбонила кобальта<sup>76</sup>:

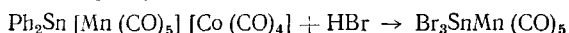


где X=Cl или OH. Как отмечалось выше, действием галогеноводородов не удается разрушить связи M—M' в Ge- и Sn-производных типа Ph<sub>3</sub>M·M'(CO)<sub>x</sub>L и в Ph<sub>2</sub>Sn[M'(CO)<sub>x</sub>L]<sub>2</sub><sup>22, 60, 64, 72, 73, 77, 135</sup>, однако в PhSn·[Fe(CO)<sub>2</sub>Cr]<sub>3</sub> под действием HCl разрывается одна из связей Sn—Fe<sup>73</sup>:

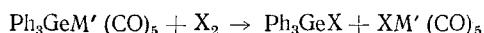


Это показывает, что связи M—M' ослабляются с увеличением числа металлкарбонильных групп при атоме непереходного элемента. Ph<sub>2</sub>Sn[Mn(CO)<sub>5</sub>][Co(CO)<sub>4</sub>] различным образом реагирует с HCl и HBr: при действии HCl замещается только одна фенильная группа<sup>86</sup>, тогда

как реакция с  $\text{HBr}$  в тех же условиях приводит к замещению обеих феррильных групп и разрыву связи  $\text{Sn—Co}$ <sup>77</sup>:

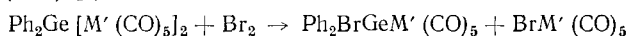


Более заметны различия в реакционной способности связей металл — металл по отношению к действию галогенов. Например, в соединениях типа  $\text{Ph}_3\text{MM}'(\text{CO})_5$  ( $\text{M}' = \text{Mn}, \text{Re}$ ) связи  $\text{Sn—M}'$  не расщепляются галогенами ни при комнатной, ни при повышенной температуре. В то же время связи  $\text{Ge—Mn}$  и  $\text{Ge—Re}$  устойчивы к действию галогенов при температуре выше  $70^\circ$ , однако расщепляются при комнатной температуре<sup>64, 72</sup>:



Вероятно, реакции  $\text{Ph}_3\text{GeM}'(\text{CO})_5$  с галогенами в различных температурных условиях идут по различным механизмам в соответствии с изменением относительной прочности связей  $\text{Ge—C}$  и  $\text{Ge—M}'$ . При температуре выше  $70^\circ$  становится возможным быстрый гомолитический разрыв связи  $\text{Ge—C}$ <sup>134</sup>, а при  $20^\circ$  связи  $\text{Ge—Mn}$  и  $\text{Ge—Re}$  оказывают меньшее сопротивление действию галогенов и расщепляются быстрее, чем относительно более прочные при этих условиях связи  $\text{Ge—C}$ . Разрыв связей  $\text{Ge—M}'$  при низкой температуре может происходить гетеролитически, хотя не исключена возможность и гомолитического процесса.

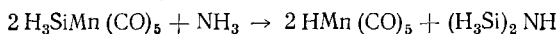
Под действием галогенов связи  $\text{M—M}'$  легко разрываются в  $\text{Ph}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2\text{Cr}$ <sup>22</sup>,  $\text{Ph}_3\text{MM}'(\text{CO})_3\text{Cr}$  ( $\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) и  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{M}'(\text{CO})_3\text{Cr}]_2$  ( $\text{M}' = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ )<sup>135</sup>. Бром отщепляет одну металлкарбонильную группу от  $\text{Ph}_2\text{Ge}[\text{M}'(\text{CO})_5]_2$ , где  $\text{M}' = \text{Mn}$  или  $\text{Re}$ <sup>64, 71, 72</sup>:



Избыток хлора расщепляет в  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  не только обе связи  $\text{Sn—C}$ , но и одну из связей  $\text{Sn—Mn}$ , при этом образуется  $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ <sup>22</sup>. В аналогичном соединении рения при действии хлора обе связи  $\text{Sn—Re}$  сохраняются<sup>71</sup>, что свидетельствует о большей прочности связи  $\text{Sn—Re}$  по сравнению с  $\text{Sn—Mn}$ .

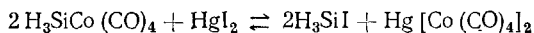
Связи атомов переходных металлов со свинцом оказались наименее прочными. Взаимодействие  $\text{Ph}_3\text{PbMn}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Et}_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ <sup>22</sup> и  $\text{Ph}_3\text{PbRe}(\text{CO})_5$ <sup>60</sup> с галогенами и  $\text{HCl}$  приводит к полному расщеплению молекул.

Кроме расщепления связей  $\text{M—M}'$  под действием галогенов и галогеноводородов, известны некоторые реакции этого типа с другими агентами. Связь  $\text{Si—Mn}$  легко разрывается аммиаком<sup>69</sup>:



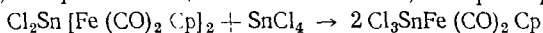
Аналогичная реакция наблюдалась на примере  $\text{H}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$  с той разницей, что в этом случае дисилазан разлагался до  $\text{SiH}_4$ ,  $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$  и полимерных продуктов, вероятно, вследствие большей кислотности  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  по сравнению с  $\text{HMn}(\text{CO})_5$ .

Взаимодействие  $\text{H}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$  с иодидом ртути происходит по схеме<sup>76</sup>:

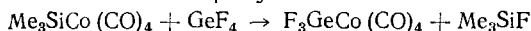


причем равновесие заметно смещено вправо.

Известны также реакции перераспределения при атомах непреходных элементов, затрагивающие связи  $\text{M—M}'$ , например<sup>24</sup>:

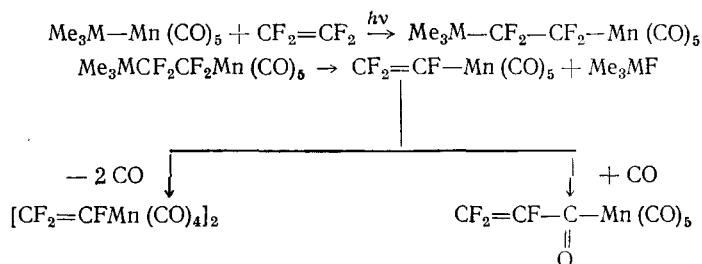


а также реакция замещения при атоме кобальта, в результате которой разрывается связь  $\text{Si—Co}$  и образуется связь  $\text{Ge—Co}$ <sup>121</sup>:



Б. *Внедрение по связям металл — металл.* При взаимодействии перфторэтилена с  $\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Me}_3\text{GeMn}(\text{CO})_5$  и  $\text{Me}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$  при УФ-облучении в пентане получены соединения, содержащие цепочки  $\text{M}—\text{C}—\text{C}—\text{M}'$ , где  $\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $\text{M}'=\text{Mn}, \text{Co}^{139-142}$ . В то время как по связи  $\text{Sn}—\text{Mn}$  внедряется только одна молекула  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ , в связь  $\text{Ge}—\text{Mn}$  возможно внедрение нескольких молекул перфторэтилена с образованием соединений типа  $\text{Me}_3\text{Ge}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{Mn}(\text{CO})_5$ . Помимо продуктов внедрения, при этих реакциях образуется смесь фторированных производных:  $\text{Me}_3\text{MF}$ ,  $\text{C}_5\text{F}_9\text{Mn}(\text{CO})_5$  и других фторорганических производных карбонила марганца.

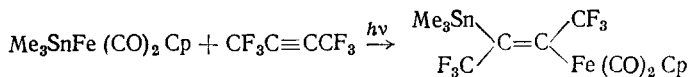
Механизм реакции внедрения перфторэтилена по связям  $\text{M}—\text{M}'$  не выяснен. Несмотря на то, что реакции идут только в условиях, благоприятствующих свободно-радикальным процессам, продуктов, характерных для реакций радикалов  $\text{Me}_3\text{M}'$  с перфторолефинами, не обнаружено. Появление в реакционной смеси фторпроизводных германия, олова и карбонила марганца можно объяснить разложением продуктов внедрения по схеме:



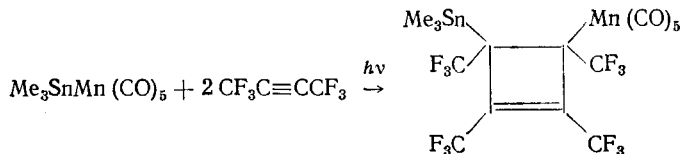
По-видимому,  $\text{Me}_3\text{GeC}_2\text{F}_4\text{Mn}(\text{CO})_5$  более стабилен, чем аналогичное соединение олова.

В отличие от перфторэтилена  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  и  $\text{CF}_2=\text{CFH}$  реагируют с  $\text{Me}_3\text{MMn}(\text{CO})_5$  и  $\text{Me}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$  с образованием не продуктов внедрения, а смесей различных фторированных металлоорганических соединений. Перфторпропен также не образует аддукта с  $\text{Me}_3\text{GeMn}(\text{CO})_5^{139}$ .

Изучены реакции внедрения ацетиленовых соединений в связь  $\text{M}—\text{M}'^{143}$ . Так, фотохимическая реакция перфторбутина-2 с  $\text{Me}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$  в пентане приводит к образованию 1:1-аддукта:

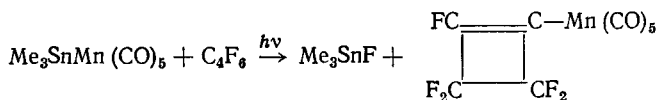


Аналогичная реакция с  $\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$  дает циклический продукт внедрения:



Реакция  $\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$  с перфторбутином идет значительно труднее и приводит к образованию с очень низким выходом соединения, по-видимому, также являющегося 1:2-аддуктом.

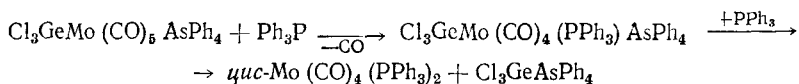
Реакция  $\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$  с перфторциклобутеном идет с разрывом связи  $\text{Sn}—\text{Mn}$ :



### 3. Реакции замещения карбонильных групп на другие лиганды

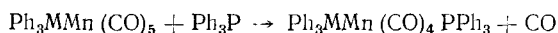
Производные карбониллов металлов, содержащие связи металл — элемент IVB группы, могут взаимодействовать с некоторыми нуклеофильными реагентами с замещением одной или нескольких СО-групп.

Трифенилфосфин реагирует с Ge—Mo-комплексом по схеме <sup>123</sup>:



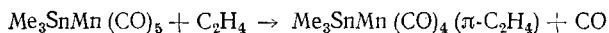
тогда как  $\text{Cl}_3\text{SnMo}(\text{CO})_5\text{AsPh}_4$  взаимодействует с  $\text{Ph}_3\text{P}$  с одновременным замещением СО на фосфин и разрывом связи Sn—Mo. Аналогичные производные хрома и вольфрама не реагируют с фосфином.

При повышенной температуре замещение СО-групп в соединениях типа  $\text{Ph}_3\text{MM}'(\text{CO})_5$  ( $\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}; \text{M}'=\text{Mn}, \text{Re}$ ) на трифенилфосфин, -арсин и -стибин происходит с сохранением связей металл — металл <sup>22, 64, 71, 72</sup>, например:



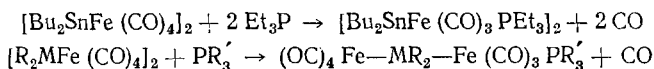
Скорость реакции несколько уменьшается в зависимости от характера связей  $\text{M}-\text{M}'$ :  $\text{Ge}-\text{Mn} > \text{Sn}-\text{Mn} \cong \text{Ge}-\text{Re} > \text{Sn}-\text{Re}$ . Характерно, что замещение СО-групп в соединениях с гетероатомной связью  $\text{M}-\text{M}'$  идет легче, чем в соответствующих димерных карбонилах <sup>144, 145</sup>.

Этилен, в отличие от перфторэтилена, способен к вытеснению СО из  $\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$  с образованием  $\pi$ -комплекса <sup>140</sup>:



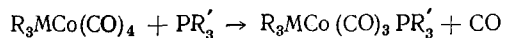
Гермильный аналог с этиленом не реагирует <sup>141</sup>.

Производные карбонила железа типа  $[\text{R}_2\text{SnFe}(\text{CO})_4]_2$  гладко реагируют с  $\text{PR}'_3$  при УФ-облучении, при этом образуются соединения <sup>126, 127</sup> типа  $[\text{R}_2\text{SnFe}(\text{CO})_3\text{PR}'_3]_2$ . В зависимости от соотношения реагентов можно получить как ди-, так и моно-замещенные продукты <sup>50, 84</sup>:



где  $\text{M}=\text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $\text{R}=\text{Et}, \text{Bu}$ ;  $\text{R}'=\text{Et}, \text{Ph}, \text{OMe}$ .

Полиметаллоорганические производные карбонила кобальта также способны к замещению СО-групп. Фосфины реагируют в гептане с Si- и Pb-производными уже при 25—50° <sup>50, 69</sup>:

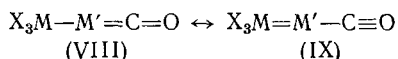


где  $\text{M}=\text{Si}, \text{Pb}$ ;  $\text{R}=\text{H}, \text{Et}, \text{Cl}$ ;  $\text{R}'=\text{Et}, \text{Ph}$ .

При кипячении  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  с  $\text{PPh}_3$  в ТГФ образуется дизамещенный продукт  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$  независимо от соотношения исходных реагентов <sup>90</sup>. Аналогичное производное германия получено <sup>78</sup> в ТГФ при комнатной температуре, а также при кипячении в гексане. При комнатной температуре в гексане образуются монозамещенные продукты типа  $\text{Cl}_2\text{M}[\text{Co}(\text{CO})_4][\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$ , где  $\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}$ .

Таким образом, все полиметаллоорганические производные карбониллов металлов взаимодействуют с нуклеофильными реагентами с выделением СО, в отличие от алкильных производных карбониллов марганца рения и кобальта  $\text{R}-\text{M}'(\text{CO})_x$ , которые при аналогичных реакциях <sup>146, 147</sup> образуют ацильные соединения типа  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{M}'(\text{CO})_{x-1}\text{L}$ . Уста-

новлено<sup>69</sup>, что внедрение СО в связь М—М' не происходит даже при повышенном давлении окиси углерода. По-видимому, эти явления связаны с увеличением прочности связей М—М' вследствие  $d_{\pi}$ — $d_{\pi}$ -взаимодействия между атомами металлов<sup>51, 81, 148</sup>. Схематически это взаимодействие можно представить в виде большего вклада резонансной структуры (IX):



По-видимому, повышенная прочность связи М—М' по сравнению со связью С—М' препятствует миграции радикала  $X_3M$  к карбонильной группе, как это имеет место в случае алкильных производных<sup>149</sup>.

Обращает на себя внимание тот факт, что замещение СО-группы в  $Ph_3SnMn(CO)_5$  и  $Ph_3GeMn(CO)_5$  приводит к производным, в которых фосфиновая группа находится в *транс*-положении к группе  $Ph_3M$ <sup>28, 150</sup>, в то время как соответствующие органические производные карбонилы марганца и германия имеют *цис*-конфигурацию<sup>151, 152</sup>. Видимо, кроме стерических факторов, здесь играют роль и электронные эффекты. Возможно, что наличие  $d_{\pi}$ — $d_{\pi}$ -взаимодействия между атомами марганца и германия или олова, т. е. больший вклад структуры (IX), обуславливает меньшую прочность связи аксиальной карбонильной группы с металлом по сравнению с экваториальными.

Дополнительным подтверждением  $d_{\pi}$ — $d_{\pi}$ -взаимодействия металл—металл может служить повышение скорости обмена СО-групп на  $PPh_3$  в соединениях типа  $X_2M[Co(CO)_4]_2$  (где М=Ge, Sn) с увеличением электроотрицательности X в ряду:  $Me < Ph < Cl$ . Введение более электроотрицательных заместителей способствует повышению электрооакцепторности атомов олова или германия, приводя тем самым к увеличению кратности связей М—СО и ослаблению  $d_{\pi}$ — $\pi^*$ -связывания  $Co-CO$ .

## В. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБЕНИЛОВ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ СВЯЗЬ МЕТАЛЛ — МЕТАЛЛ

Физические методы исследования соединений, содержащих связи между элементами IVB группы и переходными металлами, применяются не только для установления или подтверждения предполагаемой структуры молекул, но и дают ценную информацию о природе связей в рассматриваемых соединениях, которую часто нельзя получить чисто химическими методами. Результаты рентгеноструктурного исследования молекул полиметаллоорганических соединений рассмотрены в гл. II. Данная глава посвящена применению методов оптической, радио- и масс-спектроскопии, а также электрохимическому исследованию соединений со связями М—М'.

### 1. Инфракрасная спектроскопия

В настоящее время в литературе имеются сведения об ИК-спектрах большинства производных карбенилов металлов, содержащих связи между переходными металлами и элементами IVB группы.

Низкочастотная область ИК-спектров ( $700 - 100 \text{ см}^{-1}$ ) этих соединений изучена сравнительно мало, точное отнесение полос валентных колебаний М—М', М'—СО и деформационных колебаний М'—С—О-связей, проявляющихся в этой области, в настоящее время не проведено. При анализе спектров соединений типа  $X_2GeMn(CO)_5$  и  $X_2Ge[Mn(CO)_5]_2$ <sup>150</sup> интенсивная полоса при  $470 - 450 \text{ см}^{-1}$  отнесена к  $\nu_{Mn-C}$ , а полоса в интервале  $660 - 640 \text{ см}^{-1}$ —

к  $\delta_{CO}$ , по аналогии с отнесением полос в ИК спектрах  $Mn_2(CO)_{10}$ <sup>106, 107</sup> и  $XMn(CO)_5$  ( $X=Cl, Br, I$ )<sup>153</sup>. При увеличении электроотрицательности  $X$  в  $Ge-Mn$ -соединениях происходит понижение частоты  $\nu_{Mn-C}$ . В спектре  $Ph_3GeMn(CO)_4PPH_3$  наблюдается значительное (на  $55\text{ см}^{-1}$ ) повышение частоты  $\nu_{Mn-C}$  и понижение частоты валентных колебаний  $C-O$ , по сравнению с соответствующими частотами в спектре незамещенного производного, что подтверждает тесную зависимость между степенью  $d_\pi - p_\pi^*$ -связывания  $M'-CO$  и  $\pi$ -связывания  $C-O$ -групп.

Определению частот валентных колебаний связей  $M-M'$  посвящено несколько работ<sup>154-156</sup>. Показано, что изменение частот  $\nu_{M-M'}$ , проявляющихся в области  $220 - 160\text{ см}^{-1}$ , можно коррелировать с соответствующими изменениями частот валентных колебаний  $C-O$ . Как правило, при увеличении электроотрицательности заместителя  $X$  в соединениях типа  $X_{4-n}M[M' \cdot (CO)_xL]_n$  происходит увеличение частоты  $\nu_{M-M'}$ , что можно объяснить усилением  $d_\pi - d_\pi$ -взаимодействия между атомами металлов.

Наиболее полно исследована область поглощения валентных колебаний  $CO$ -групп ( $2200 - 1800\text{ см}^{-1}$ ). Рентгенографические исследования показали, что независимо от симметрии молекулы в большинстве соединений типа  $X_{4-n}M[M'(CO)_xL]_n$  сохраняется, в основном, определенная локальная симметрия металлкарбонильных групп, найденная также для соответствующих производных типа  $XM'(CO)_xL$ , где  $X$  — органический радикал или атом галогена. Поэтому следовало ожидать, что ИК спектры производных или карбонилы, содержащих связь  $M-M'$ , будут аналогичны спектрам галогенорганических производных соответствующих карбонилы металлов. Теоретическое и наблюдаемое число полос  $\nu_{CO}$  для полиметаллоорганических карбонильных соединений с различной симметрией приведено в табл. 3.

Как видно из табл. 3, число полос  $\nu_{CO}$  в соединениях, содержащих одну группу  $M'(CO)_xL$ , соответствует теоретическому для локальной симметрии этой группы, независимо от общей симметрии молекулы. Однако в случае соединений, содержащих несколько металлкарбонильных групп, наблюдается всегда большее число полос. Появление дополнительных полос в спектрах этих соединений может быть связано с взаимодействием отдельных групп  $M'(CO)_xL$  между собой. Кроме того, необходимо учитывать понижение общей симметрии молекул  $X_{4-n}M[M'(CO)_xL]_n$  где  $n > 1$  по сравнению с молекулами соединений  $X_3MM'(CO)_xL$ .

Установлено,<sup>158, 159</sup> что в соединениях типа  $X_2M[Fe(CO)_2Cr]_2$  ( $M=Ge$  или  $Sn$ ) картина полос  $\nu_{CO}$  может значительно изменяться в зависимости от характера заместителя  $X$ . Рентгеноструктурный анализ соединений этого типа<sup>39-41, 43, 44</sup> показал, что в кристаллическом состоянии они имеют молекулярную симметрию  $C_2$  или  $C_1$ . В растворах, где молекулы находятся в менее пространственно затрудненном состоянии, можно ожидать некоторого изменения геометрической конфигурации. При изучении ИК-спектров было сделано предположение, что вследствие вращения вокруг связей  $Ge-Fe$  и  $Sn-Fe$  в растворах могут существовать поворотные изомеры, имеющие симметрию  $C_2$ ,  $C_1$  или  $C_s$  в зависимости от электронных особенностей и объема заместителя  $X$ . Для соединения  $MeCl_2GeFe(CO)_2Cr$  предположение о существовании поворотных изомеров за счет вращения вокруг связи  $Ge-Fe$  подтверждено<sup>159</sup> при изучении влияния полярности растворителя и температуры на соотношение интенсивностей полос поглощения.

На основании отнесения полос по типам колебаний становится возможным анализ смещений соответствующих полос в зависимости от характера элементов ИУБ группы и связанных с ними заместителей  $X$ .

При изучении ИК спектров производных типа  $X_nR_{3-n}GeCo(CO)_4$  была установлена<sup>81</sup> линейная зависимость между частотами полос  $\nu_{CO}$  и суммой



ТАБЛИЦА 3

Число полос валентных колебаний СО-групп и их отнесение в ИК-спектрах полиметаллоорганических производных карбонилы металлов

Тип соединений	Точечная группа симметрии	Отнесение полос	Число полос		Ссылки на литературу
			теоретическое	наблюдаемое	
VI группа					
$X_3MM'(CO)_3Cr$	$C_{3v}$	$A_1 + E$	2	3	61, 135
$X_2M[M'(CO)_3Cr]_2$	$C_{2v}$		5		
	$C_{2v}, C_s, C_1$		6	5-6	61, 135
VII группа					
$X_3MM'(CO)_5$	$C_{4v}$	$2A_1 + E(+B_1)$	3-4	2-4	67, 150, 157
$X_2M[M'(CO)_5]_2$	$C_{2u}$	$3A_1 + 3B_1 + B_2$	7	4-8	66, 150, 157
$XM[M'(CO)_5]_3$	$C_{3v}$	$3A_1 + 4E$	7	6-9	65, 66
VIII группа					
а. Производные железа					
$X_3MFe(CO)_2Cr$	$C_{2v}$	$A_1 + B_1$	2	2	158, 159
$X_2M[Fe(CO)_2Cr]_2$	$C_2$	$2A + 2B$	4	4	158, 159
	$C_s$	$2A' + 2A''$	4	4	74, 158
$(X_3M)_2Fe(CO)_4$	$C_1$	$4A$	4	4	
	$C_{2v}$	$2A_1 + B_1 + B_2$	4	3	51
$[X_2MFe(CO)_4]_2$	$D_{2h}$	$B_{1u} + 2B_{2u} + B_{3u}$	4	4	51
$X_4M_3[Fe(CO)_4]_4$	$D_{2d}$	$3B_2 + 4E$	7	4	51
$M[Fe(CO)_4]_4$	$D_{2d}$	$3B_2 + 4E$	7	4	51
б. Производные кобальта					
$X_3MCo(CO)_4$	$C_{3v}$	$2A_1 + E$	3	3-4	81
$X_2M[Co(CO)_4]_2$	$C_s$	$A_1 + 3A'$	4	4	
	$C_{2v}$	$3A_1 + 3B_1 + B_2$	7	7	81
$XM[Co(CO)_4]_3$	$C_s$	$4A' + 4A''$	8	8	
	$C_{3v}$		7	6-8	80

электроотрицательностей атомов галогенов, связанных с германием. Аналогичная зависимость для средней частоты  $\nu_{CO}$  была обнаружена<sup>50, 120</sup> в случае соединений типа  $X_3SiCo(CO)_4$ , где  $X = Et, Ph, OMe$  или  $Cl$ . Наличие таких зависимостей свидетельствует о связи между зарядом на атоме непереходного элемента IV группы и частотами  $\nu_{CO}$  во всех производных такого типа.

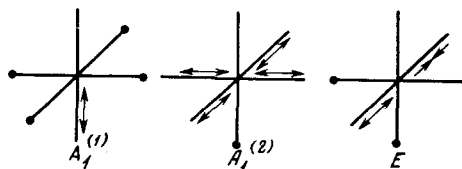
Был выяснен<sup>50</sup> характер изменения частот в ряду производных кобальта в зависимости от природы элемента IVB группы. В спектрах соединений  $Et_3MCo(CO)_4$  наблюдается почти линейное понижение средней частоты  $\nu_{CO}$  в ряду  $M: C > Si > Ge > Sn > Pb$ . Поскольку электроотрицательности  $Si, Ge, Sn$  и  $Pb$  близки<sup>27</sup>, то можно предположить, что и  $\sigma$ -компоненты связей  $M-Co$  должны быть во всех случаях также близки между собой. В таком случае, понижение средней частоты  $\nu_{CO}$  может быть следствием уменьшения  $\pi$ -передачи от  $d_{\pi}$ -орбиталей атома кобальта к вакантным  $d_{\pi}$ -орбиталям непереходного элемента в ряду:  $Si > Ge > Sn > Pb$ . Передача заряда по  $\pi$ -системе  $M-Co$  подтверждена изучением дипольных моментов комплексов  $X_3MCo(CO)_4$  и согласуется с величинами интегралов перекрывания в этих соединениях<sup>50</sup>.

Наиболее удобными объектами для анализа электронных эффектов заместителей, связанных с атомом переходного металла, являются производные

карбонилы металлов VII группы типа  $X_3MM'(CO)_5$ , где  $M' = Mn$  или  $Re$ . Теория групп предсказывает, что в ИК-спектрах этих соединений (точечная симметрия  $C_{4v}$ ) должно быть три разрешенных полосы  $\nu_{CO}$ :  $2A_1 + E$ , а полоса  $B_1$  должна быть активна в спектрах к. р. с. <sup>18, 160, 161</sup>. Типы колебаний показаны на рис. 7.

Полоса типа  $A_1^{(1)}$ , имеющая самую низкую частоту, отнесена к колебаниям аксиальной СО-группы. Наиболее интенсивная полоса типа  $E$  вызвана колебаниями четырех экваториальных групп. Полосы типов  $A_1^{(1)}$  и  $E$  часто совпадают. Колебания  $A_1^{(2)}$  активны в ИК-спектре только вследствие некопланарности экваториальных СО-групп, эта полоса с максимальной частотой имеет небольшую интенсивность и поэтому ее трудно использовать при анализе эффектов заместителей, связанных с металлкарбонильной группой.

Рис. 7. Типы колебаний СО-групп в  $X_3MM'(CO)_5$  и  $X_3MM'(CO)_5$  ( $M' = Mn, Re$ ), разрешенные в ИК-спектрах. Показан только один компонент колебаний  $E$



Изучение ИК-спектров соединений типа  $XMn(CO)_5$  показало, что существует линейная зависимость между положением полосы типа  $E$  и индуктивным параметром  $\sigma^*$  Тафта для заместителей  $X$  в ряду:  $Me, H, Ph, I, CF_3, Br, Cl$ <sup>162</sup>. Аналогичное изменение частот в зависимости от электроотрицательности заместителя  $R_nX_{3-n}M$  наблюдалось также в ряду производных типа  $R_nX_{3-n}MM'(CO)_5$  ( $M = Ge, Sn; M' = Mn, Re; R = Me, Ph; X = Cl, Br; 0 \leq n \leq 3$ )<sup>87, 150</sup>.

На основании рассмотрения связей в молекулах  $XM'(CO)_5$  с помощью метода ЛКАО-МО (гл. II), можно предположить, что индуктивная передача в молекулах типа  $X_3MM'(CO)_5$  должна отражаться на положении всех полос поглощения СО-групп, в то время как мезомерный эффект, связанный с подачей электронов с  $(n-1) d_{xz}$  и  $d_{yz}$ -орбиталей переходного металла на вакантные  $d_{\pi}$ -орбитали элемента IVB группы, будет влиять только на частоту колебаний аксиальной карбонильной группы.

Проведенный на основании этого предположения анализ ИК-спектров ряда соединений, содержащих связи  $M-M'$ , показал<sup>163</sup>, что имеется значительное  $d_{\pi}-d_{\pi}$ -взаимодействие между атомами элемента VII группы и элемента IVB группы. Степень  $\pi$ -связывания увеличивается с ростом электроотрицательности заместителей, связанных с атомом непереходного металла. Установлено, что степень  $\pi$ -связывания для соединений германия больше, чем для аналогичных производных олова.

Направление индуктивного эффекта заместителей  $X_3M$  в соединениях со связью  $M-M'$  меняется при переходе от  $X =$  алкил или арил к  $X =$  галоген. Заместители  $Me_3M$  и  $Ph_3M$  являются более сильными донорами электронов, чем  $Me$  (и  $Ph$ ) в то время как группы  $Cl_3M$  и  $Br_3M$  по своим электроноакцепторным свойствам сравнимы с атомами галогенов. Существует некоторая аддитивность в увеличении  $\sigma$ -акцепторных свойств групп  $R_nX_{3-n}M$  при последовательном увеличении числа атомов галогенов, связанных с элементом IVB группы (табл. 4)<sup>150, 163</sup>.

Влияние природы переходного металла на частоты колебаний СО-групп проявляется значительно сильнее, чем влияние элемента IVB группы. В ряду

изоструктурных производных карбонилы металлов VI группы наблюдается повышение средней частоты  $\nu_{CO}$  при увеличении атомного номера металла, например в случае  $Ph_3SnM'(CO)_3Cr$  при  $M' = Cr$  1987, 1923, 1897, при  $M' = Mo$  2004, 1934, 1909, а при  $M' = W$  2014, 1927, 1902  $cm^{-1}$ . Аналогичное повышение средних частот наблюдается и в случае производных карбонила рения, по сравнению с соответствующими соединениями марганца<sup>67, 163</sup>.

ТАБЛИЦА 4

Изменение  $\sigma$ - и  $\pi$ -эффектов в ряду соединений  $Ph_nBr_{3-n}GeMn(CO)_5$ 

Соединения	Частоты $\nu_{CO}$ , $cm^{-1}$			$\sigma^*$	$\Delta\sigma^*$	$\pi$	$\Delta\pi$
	$A_1^{(1)}$	$E$	$A_1^{(2)}$				
$Ph_3GeMn(CO)_5$	2004	2004	2094	-0,45	0,97	1,73	0,51
$Ph_2BrGeMn(CO)_5$	2019	2019	2108	0,52	0,90	2,24	0,43
$PhBr_2GeMn(CO)_5$	2033	2033	2117	1,42	0,84	2,67	0,39
$Br_3GeMn(CO)_5$	2046	2046	2136	2,26		3,06	

Отнесение полос  $\nu_{CO}$  по типам колебаний в спектрах соединений, содержащих несколько металлкарбонильных групп, затруднено. Тем не менее, показано<sup>61, 66, 74, 80, 81, 135, 136, 150, 157-159</sup>, что с увеличением электроноакцепторности заместителей, связанных с элементом IV Б группы, наблюдается повышение всех частот колебаний CO.

Имеющиеся в литературе данные об УФ-спектрах карбонильных соединений, содержащих связь  $M-M'$ , ограничены рядом соединений  $R_3MM'(CO)_3Cr$  ( $M=Ge, Sn$ ;  $M'=Mo, W$ ;  $R=Me, Ph$ )<sup>61</sup>, но этих данных слишком мало, и наблюдаемая картина слишком сложна, чтобы ее можно было успешно интерпретировать.

## 2. ПМР спектроскопия

В результате изучения ПМР спектров соединений типов  $X_3SnM'(CO)_3Cr$  и  $X_2Sn[M'(CO)_3Cr]_2$  ( $M'=Mo$  и  $W$ )<sup>135</sup>, а также  $X_3MFe(CO)_2Cr$  и  $X_2M[Fe(CO)_2Cr]_2$ <sup>158, 159</sup> ( $M=Ge$  и  $Sn$ ) установлено, что величина химического сдвига протонов циклопентадиенильного кольца (в  $\tau$ -шкале относительно  $Me_4Si$ ) растет с уменьшением электроотрицательности заместителя X. В ряду соединений  $X_3GeFe(CO)_2Cr$ <sup>112</sup> величина  $\tau$  повышается с изменением X:  $F < Cl < Br < I$ . Эти факты свидетельствуют об индуктивной передаче электронных эффектов заместителей X через связи  $M-M'$  на циклопентадиенильное кольцо.

Для метилгерманов и метилстаннанов типа  $Me_{4-n}MX_n$  наблюдается линейная зависимость величины  $\tau$  от суммарного индуктивного параметра  $\sigma^*$  Таффа<sup>133, 164</sup>, например  $\tau_{CH_3}$  в  $Me_4Sn$  9,93;  $Me_3SnCl$  9,37;  $Me_2SnCl_2$  8,84;  $MeSnCl_3$  8,35, что соответствует усилению индуктивного оттягивания электронов от метильных групп электроноакцепторными заместителями при атомах олова или германия. Напротив, в триметилстанильных производных карбонилы металлов трудно установить какое-либо соответствие между величинами  $\tau_{CH_3}$  и характером металлкарбонильной группы. Последовательное увеличение числа металлкарбонильных групп в молекулах  $Me_{4-n}Sn[M'(CO)_xL]_n$  приводит к сдвигу сигнала метильных протонов в сторону сильного поля (см. табл. 5), что может свидетельствовать об электроноакцепторном характере металлкарбонильных групп.

При изучении изменения констант спин-спинового взаимодействия  $J$  (Sn—H) в соединениях типа  $Me_{4-n}SnX_n$  в зависимости от электроотрицательности X были использованы<sup>165</sup> следующие предположения: спин-спиновое взаимодействие Sn—H стремится быть пропорциональным  $s$ -характеру гибридной  $sp^3$ -орбитали олова, используемой в связи Sn—CH<sub>3</sub>, и  $s$ -характер атома олова стремится сконцентрироваться в орбиталях, направленных к электроположительным заместителям, согласно правилу Бента<sup>37,38</sup>. При этом предполагалось также, что изменение заместителя X влияет только на электронное состояние атома олова, в то время как другие параметры системы связей X—Sn—C—H остаются практически неизменными. В ряду  $Me_{4-n}SnCl_n$  при последовательном увеличении числа атомов хлора величины  $J$  (<sup>119</sup>Sn—H) постепенно увеличиваются:  $Me_4Sn$  54,0;  $Me_3SnCl$  59,7;  $Me_2SnCl_2$  71,0;  $MeSnCl_3$  100,0  $гц$ <sup>166</sup>. Последовательная замена метильных групп на металлкарбонильные фрагменты приводит к понижению величины  $J$ <sup>61,66,67,87</sup>, как показано в табл. 5.

Исходя из этих предположений, можно трактовать снижение величин  $J$  в Sn-металлкарбонильных соединениях по сравнению с  $Me_4Sn$ , как понижение  $s$ -характера орбиталей олова в связи Sn—CH<sub>3</sub> и соответствующее увеличение его в связях с атомами переходного металла. Это служит подтверждением электронодонорного характера металлкарбонильных групп и значительной ковалентности связей Sn—M' в рассматриваемых соединениях.

Из приведенных в табл. 5 данных можно видеть, что величины  $J$  заметно больше в случае соединений, содержащих группы  $Co(CO)_4$ . Этот факт можно объяснить несколько большей электроотрицательностью группы  $Co(CO)_4$  по сравнению с другими металлкарбонильными группами<sup>66</sup>.

Выводы, сделанные на основании изменения констант  $J$ , согласуются с рентгеноструктурными данными (см. гл. II), свидетельствующими о

ТАБЛИЦА 5

Данные ПМР спектров метилстанил-производных карбонилы металлов

Соединения типа $Me_{3-n}C_nSnM(CO)_xCr$	$\tau$ , м. д.	$J$ (Sn—H), $гц$	Соединения типа $Me_{2-n}C_nSnM'(CO)_xCr_2$	$\tau$ , м. д.	$J$ (Sn—H), $гц$	Соединения типа $MeSn[M(CO)_5]_3$	$\tau$ , м. д.	$J$ (Sn—H), $гц$
$Me_3SnMo(CO)_3Cr$	9,52	49,0	$Me_2Sn[Mo(CO)_3Cr]_2$	9,15	36,9	$MeSn[Mn(CO)_5]_3$	8,62	~24
$Me_2ClSnMo(CO)_3Cr$	9,02	47,7	$Me_2Sn[Mo(CO)_3Cr][Mn(CO)_5]$	9,17	37,3	$MeSn[Re(CO)_5]_3$	8,43	24,7
$Me_3SnW(CO)_3Cr$	9,54	48,7	$Me_2Sn[W(CO)_3Cr][Mn(CO)_5]$	9,14	36,7	$MeSn[Co(CO)_4]_3$	8,98	33,0
$Me_3SnMn(CO)_5$	9,06	48,3	$Me_2Sn[Mn(CO)_5]_2$	8,88	36,7			
$Me_2ClSnMn(CO)_5$	9,58	45,8	$Me_2Sn[Re(CO)_5]_2$	8,48	45,7			
$Me_3SnRe(CO)_5$	9,55	46,7	$Me_2Sn[Co(CO)_4]_2$					
$Me_3SnFe(CO)_5Cr$	8,55	49	$MeClSn[Co(CO)_4]_2$					
$Me_2ClSnFe(CO)_2Cr$	9,37	45,8						
$Me_3SnCo(CO)_4$		52,6	$MeClSn[Co(CO)_4]_2$					

Приведены значения  $J$ (<sup>119</sup>Sn—CH<sub>3</sub>).

повышении  $s$ -характера связей Sn —  $M'$  (тенденция  $sp^3 \rightarrow sp^2$ ) с увеличением числа металлкарбонильных групп в рассматриваемых соединениях. К сожалению, в настоящее время имеется мало соединений, для которых известны и структурные и ПМР данные.

Таким образом, анализ химических сдвигов метильных протонов и величин констант спин-спинового взаимодействия  $J(\text{Sn} - \text{CH}_3)$ , представленных в табл. 5, приводит к прямо противоположным результатам. Однако поскольку интерпретация изменений констант  $J$  находится в соответствии с выводами, сделанными при изучении ИК-спектров, и рентгеноструктурными данными, эта характеристика, очевидно, более правильно отражает свойства металлкарбонильных групп. Противоречия, возникающие при трактовке величин химических сдвигов, могут быть связаны со значительной протяженностью цепи  $M' - \text{Sn} - \text{C} - \text{H}$ , а также с рядом других факторов, влияющих на экранирование протонов.

Примером использования ПМР спектров для определения состава соединений и установления механизма реакций металлкарбонильных соединений может служить работа <sup>112</sup>, где анализ смещений сигналов протонов и изменения их интенсивностей в соединениях типа  $\text{X}_3\text{GeFe} \cdot (\text{CO})_2\text{Cr}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) позволил доказать существование обмена между атомами галогенов, связанных с атомом германия (см. гл. III и IV).

### 3. Ядерный гамма-резонанс

Подтверждение электронодонорного характера металлкарбонильных групп в соединениях, содержащих связи между атомами олова и переходного металла, было получено при измерении спектров ЯГР (эффект Мессбауэра) <sup>167-169</sup>. В ЯГР-спектрах соединений типа  $\text{R}_{4-n}\text{Sn}[M'(\text{CO})_x\text{L}]_n$ , где  $M'(\text{CO})_x\text{L} = \text{Mn}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Re}(\text{SO})_5$  или  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cr}$ , а  $\text{R} =$  алкил или фенил, отсутствует квадрупольное расщепление  $\Delta$  сигнала <sup>119</sup>Sn, что свидетельствует о высокой степени ковалентности связей металл — металл.

ТАБЛИЦА 6

Химический сдвиг \* резонанса <sup>119</sup>Sn в соединениях  $\text{Ph}_{4-n}\text{Sn}[\text{Re}(\text{CO})_5\text{L}]_n$  и  $\text{Ph}_{4-n}\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cr}]_n$  <sup>167, 168</sup>

Соединения	Химический сдвиг $\delta$ , мм/сек	Соединения	Химический сдвиг $\delta$ , мм/сек
$\text{Ph}_4\text{Sn}$	1,11	$\text{Ph}_4\text{Sn}$	1,11
$\text{Ph}_3\text{SnRe}(\text{CO})_5$	1,45	$\text{Ph}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2\text{Cr}$	1,43
$\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Re}(\text{CO})_5\text{L}]_2$	1,70	$\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$	1,74
$\text{PhSn}[\text{Re}(\text{CO})_5\text{L}]_3$	1,75	$\text{PhSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cr}]_3$	2,00
		$\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cr}]_4$	2,14

\* Относительно  $\text{SnO}_2$ .

Et, Ph, Cl, Br) наблюдается постепенное повышение химического сдвига  $\delta$  резонанса <sup>119</sup>Sn при увеличении числа металлкарбонильных групп (см. табл. 6), что можно трактовать как следствие уменьшения ионности связей, вызванного электронодонорным характером металлкарбонильных групп.

Сравнение данных, полученных в <sup>171</sup> при измерении ЯГР спектров соединений  $\text{X}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$  относительно как <sup>119</sup>Sn, так и <sup>57</sup>Fe, показывает, что заместитель X при атоме олова влияет на электронную плотность обоих атомов металлов (табл. 7).

В соединениях, содержащих группу  $\text{Co}(\text{CO})_4$ , имеет место квадрупольное расщепление, однако все же меньшее, чем расщепление, вызываемое введением атомов галогенов к атому олова. Это является дополнительным подтверждением большей электроотрицательности  $\text{Co}(\text{CO})_4$  по сравнению с другими металлкарбонильными группами.

В спектрах соединений  $\text{X}_{4-n}\text{Sn}[M'(\text{CO})_x\text{L}]_n$  (где  $M' = \text{Mn}, \text{Re}, \text{Fe}, \text{Co}$ ;  $\text{X} = \text{Me}$ ,

## 4. Масс-спектрокопия

Информацию о сравнительной прочности связей металл — лиганд и об энергии, необходимой для разрыва этих связей, можно получить из масс-спектров полиметаллоорганических соединений.

При фрагментации производных карбонилы металлов с  $M-M'$ -связями могут иметь место конкурирующие процессы: отщепление CO, потеря лиганда, содержащего элемент IVБ группы в целом, а также отрыв фрагмента лиганда от атома элемента IVБ группы и передача атома или группы атомов от лиганда к переходному металлу. Так, например, в масс-спектре  $Ph_3Sn \cdot Mn(CO)_5$  наблюдались пики, соответствующие ионам:  $Ph_3SnMn^+$ ,  $Ph_3Sn^+$ ,  $PhMn^+$ ,  $HMn^+$  и  $Mn^+$ , а в масс-спектре  $PhBr_2SnMn(CO)_5$  — пики  $PhBr_2 \cdot SnMn^+$ ,  $PhSn^+$ ,  $BrMn^+$ ,  $PhMn^+$ ,  $HMn^+$  и  $Mn^+$  170.

Исследование производных карбонилы молибдена<sup>171</sup>, марганца и рения<sup>66, 170, 172</sup>, железа<sup>172</sup> и кобальта<sup>79, 80</sup> типа  $X_{4-n}M[M'(CO)_xL]_n$  показало, что фрагментация этих соединений происходит в первую очередь с последовательным отщеплением лигандов (CO и Cr) от атома переходного металла. Для соединений, содержащих несколько металлкарбонильных групп, фрагментация идет с постепенным отрывом этих групп. Связи  $M-M'$  расщепляются, как правило, в последнюю очередь. Так, в масс-спектре  $ClSn[Mn(CO)_5]_3$  отмечено<sup>66</sup> наличие пиков  $ClSnMn_3(CO)_x^+$  ( $x=0, 3-6, 8-11, 15$ ),  $ClSnMn_2(CO)_x^+$  ( $x=0, 3, 5, 9, 10$ ),  $SnMn(CO)_x^+$  ( $x=0, 45$ ). Таким образом, связи  $M-M'$  в условиях измерения масс-спектров обладают большей стабильностью, чем связи  $M-X$  и, тем более, чем связи  $M'-CO$  или  $M'-Cr$ . С увеличением числа металлкарбонильных групп, связанных с атомом элемента IVБ группы, прочность связей  $M-M'$  понижается, что находится в соответствии с химическими свойствами и увеличением длины этих связей, обнаруженным при структурных исследованиях.

С помощью масс-спектрокопии было показано, что строение соединений типа  $XSn[Co(CO)_4]_3$  соответствует структуре (VII) (см. гл. III).<sup>79, 80</sup> При фрагментации этих соединений наблюдались в значительном количестве ионы, образующиеся в результате разрыва связей  $Sn-Co$ , что может свидетельствовать о меньшей прочности скелета  $SnCo^3$ , чем  $SnMn_3$ <sup>66</sup>.

Очень ценным оказался метод масс-спектрокопии для установления строения продуктов реакций внедрения перфторацетиленов по связям  $Sn-Mn$  и  $Sn-Fe$ <sup>143</sup> (см. гл. IV).

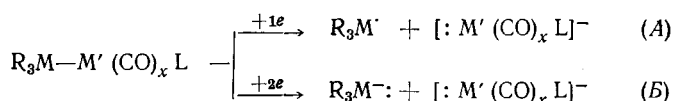
## 5. Полярография

Полярографическое восстановление ряда производных карбонилы металлов со связями  $M-M'$ <sup>173-176</sup> позволило оценить относительную поляризацию этих связей. Восстановление соединений этого типа сопровождается во всех случаях разрывом связи  $M-M'$ , приводящим к образованию анионов, содержащих атом переходного металла:

ТАБЛИЦА 7

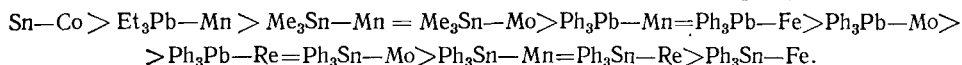
Данные ЯГР спектров соединений  $X_2Sn[Fe(CO)_2Cr]_2$ 

X	<sup>110</sup> Sn		<sup>57</sup> Fe	
	$\delta$ , мм/сек	$\Delta$ , мм/сек	$\delta$ , мм/сек	$\Delta$ , мм/сек
Et	1,74	0	0,373	1,88
Me	1,68	0	0,378	1,715
Cl	1,94	2,37	0,361	1,64

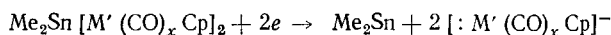


При  $M=Sn$  и  $R=Me, Ph$  восстановление носит одноэлектронный характер (схема *A*), причем фенилпроизводные восстанавливаются при более отрицательных потенциалах, чем метильные. В случае  $M=Pb$  восстановление идет по схеме (*B*) с образованием двух анионов.

Легкость восстановления изменяется в следующем ряду:



Восстановление соединений  $Me_2Sn[Mo(CO)_3Cr]_2$  и  $Me_2Sn[Fe(CO)_2Cr]_2$  приводит к отщеплению обеих металлкарбонильных групп в виде анионов:



Потенциал восстановления соединения со связями  $Sn-Fe$  и в этом случае выше, чем для связи  $Sn-Mo$ .

При восстановлении соединения  $[Cr(OC)_3Mo]_2Sn[Fe(CO)_2Cr]_2$ , содержащего различные атомы переходных металлов, наблюдается более сложная картина. По-видимому, вначале происходит отщепление  $Mo$ -фрагмента, а затем — образование системы с цепочкой  $Fe-Sn-Sn-Fe$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Lewis, R. S. Nyholm, *Sci. Progress*, **52**, 557 (1964).
2. J. Lewis, *Pure a. Appl. Chem.*, **10**, 11 (1965).
3. Н. С. Вязанкин, О. А. Круглая, *Усп. химии*, **35**, 1388 (1966).
4. Ф. А. Коттон, Там же, **36**, 1799 (1967).
5. В. J. Bulkin, C. A. Rundell, *Coord. Chem. Rev.*, **2**, 371 (1967).
6. L. F. Dahl, E. Ishishi, R. E. Rundle, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1750 (1957).
7. L. F. Dahl, R. E. Rundle, *Acta crystal.*, **16**, 419 (1963).
8. M. F. Bailey, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.*, **4**, 1140 (1965).
9. F. C. Wilson, D. P. Shoemaker, *J. Chem. Phys.*, **27**, 809 (1957).
10. T. S. Piper, D. Lemal, G. Wilkinson, *Naturwiss.*, **43**, 129 (1956).
11. Н. И. Гапотченко, Н. В. Алексеев, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, И. А. Ронова, *Ж. структ. хим.*, **9**, 892 (1968).
12. M. J. Bennett, R. Mason, *Nature*, **205**, 760 (1965).
13. S. J. La Placa, W. C. Hamilton, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **3**, 1491 (1964).
14. S. J. La Placa, J. A. Ibers, W. C. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2288 (1967).
15. F. W. B. Einstein, H. Luth, J. Trotter, *J. Chem. Soc.*, (A), **1967**, 89.
16. M. R. Churchill, R. Bau, *Inorg. Chem.*, **6**, 2086 (1967).
17. H. B. Gray, E. Billig, A. Wojcicki, M. Farona, *Canad. J. Chem.*, **41**, 1281 (1963).
18. L. E. Orgel, *Inorg. Chem.*, **1**, 25 (1962).
19. A. Wojcicki, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 525 (1961).
20. W. Hieber, K. Wollmann, *Chem. Ber.*, **95**, 1552 (1962).
21. R. J. Angelici, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2495 (1962).
22. R. D. Gorsich, Там же, **84**, 2486 (1962).
23. W. Hieber, J. Gruber, F. Lux, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **300**, 275 (1959).
24. F. Bonati, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 179.
25. R. F. Bryan, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 232.
26. B. T. Kilbourn, H. M. Powell, *Chem. a. Ind.*, **1964**, 1578.
27. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3-d Ed., Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1960.
28. R. F. Bryan, *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 172.
29. H. P. Weber, R. F. Bryan, *Chem. Commun.*, **1966**, 443.

30. R. F. Bryan. Там же, **1967**, 355.
31. R. F. Bryan. J. Chem. Soc. (A), **1968**, 696.
32. J. H. Tsai, J. J. Flynn, F. P. Boer. Chem. Commun., **1967**, 702.
33. J. H. Tsai, F. P. Boer, J. C. Toz, Proc. 10-th Intern. Conf. on Coord. Chem., То-  
кьо, 1967, стр. 226.
34. В. Р. Виг'уков, Ю. Т. Стручков, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова,  
О. П. Осипова, М. Я. Захарова, Chem. Commun., **1967**, 749.
35. Б. П. Бирюков, К. Н. Анисимов, Ю. Т. Стручков, Н. Е. Колобова,  
О. П. Осипова, М. Я. Захарова, Ж. структ. хим., **8**, 554 (1967).
36. Б. П. Бирюков, О. П. Солодова, Ю. Т. Стручков, Там же, **9**, 233 (1968).
37. H. A. Bent, Canad. J. Chem., **38**, 1235 (1960).
38. H. A. Bent, Chem. Rev., **61**, 275 (1961).
39. В. Р. Виг'уков, Ю. Т. Стручков, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова,  
V. V. Skripkin, Chem. Commun., **1967**, 750.
40. Б. П. Бирюков, К. Н. Анисимов, Ю. Т. Стручков, Н. Е. Колобова,  
В. В. Скрипкин. Ж. структ. хим., **8**, 556 (1967).
41. J. E. O'Connor, E. R. Corey, Inorg. Chem., **6**, 968 (1967).
42. R. F. Bryan, J. Chem. Soc. (A), **1967**, 192.
43. J. E. O'Connor, E. R. Corey, J. Am. Chem. Soc., **89**, 3930 (1967).
44. R. M. Sweet, C. J. Fritchie, R. A. Schupp, Inorg. Chem., **6**, 749 (1967).
45. P. F. Lindley, P. Woodward, J. Chem. Soc. (A), **1967**, 382.
46. J. D. Cotton, J. Duckworth, S. A. R. Knox, R. F. Lindley, I. Paul,  
F. G. A. Stone, P. Woodward, Chem. Commun., **1966**, 253.
47. M. A. Bush, P. Woodward, Там же, **1967**, 166.
48. M. A. Bush, P. Woodward, J. Chem. Soc. (A), **1967**, 1833.
49. R. B. King, F. G. A. Stone. J. Am. Chem. Soc., **82**, 3833 (1960).
50. O. Kahn, M. Bigorgne, J. Organometal. Chem., **10**, 137 (1967).
51. J. D. Cotton, S. A. R. Knox, I. Paul, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. (A)  
**1967**, 264.
52. W. T. Robinson, J. A. Ibers, Inorg. Chem., **6**, 1208 (1967).
53. В. Т. Килбурн, Т. Л. Блунделл, Н. М. Поуэлл, Chem. Commun., **1965**, 444.
54. Ю. Т. Стручков, К. Н. Анисимов, О. П. Осипова, Н. Е. Колобова,  
А. Н. Несмеянов. ДАН, **172**, 107 (1967).
55. Б. П. Бирюков, Ю. Т. Стручков, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова,  
В. В. Скрипкин, Ж. структ. хим., **9**, 924 (1968).
56. F. Hein, H. Pöblich, E. Heuser, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **248**, 84 (1941).
57. F. Hein, Там же, **249**, 293 (1942).
58. F. Hein, E. Heuser, Там же, **254**, 138 (1947).
59. F. Hein, E. Heuser, Там же, **255**, 125 (1947).
60. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, М. Я. Захарова,  
ДАН, **156**, 612 (1964).
61. H. R. N. Patil, W. A. G. Graham, Inorg. Chem., **5**, 1401 (1966).
62. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, В. Н. Хандожко,  
Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1395.
63. D. Seyferth, H. P. Hoffmann, R. Burton, J. F. Helling, Inorg. Chem.,  
**1**, 227 (1962).
64. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Б. Антонова,  
Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 160.
65. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Б. Антонова,  
ДАН, **176**, 844 (1967).
66. J. A. J. Thompson, W. A. G. Graham, Inorg. Chem., **6**, 1365 (1967).
67. W. Jetz, P. V. Simons, J. A. J. Thompson, W. A. G. Graham, Там же, **5**,  
2217 (1966).
68. В. J. Aylett, J. M. Campbell, Chem. Commun., **1965**, 217.
69. В. J. Aylett, J. M. Campbell, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **3**, 137 (1967).
70. Y. L. Baay, A. Berry, S. K. Gopal, A. P. Hagen, A. G. McDiarmid, 3-d  
Intern. Symp. on Organometal. Chem., München, 1967, стр. 110.
71. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, В. Н. Хандож-  
ко, ДАН, **156**, 383 (1964).
72. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, В. Н. Хандож-  
ко, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 163.
73. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, В. В. Скрипкин,  
Там же, **1966**, 1290.
74. N. Flitcroft, D. A. Harbourne, I. Paul, P. M. Tucker, F. G. A. Stone,  
J. Chem. Soc. (A), **1966**, 1130.
75. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, В. В. Скрипкин,  
Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 2364.
76. В. J. Aylett, J. M. Campbell, Chem. Commun., **1967**, 159.



77. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Б. Антонова, В. Н. Хандожко. 2-е Всес. совещ. по химии комплексных соединений кобальта, никеля и марганца, Тбилиси, 1966, Тезисы докладов, стр. 35.
78. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, В. Н. Хандожко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1879.
79. D. J. Patmore, W. A. G. Graham, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 2, 179 (1966).
80. D. J. Patmore, W. A. G. Graham, Inorg. Chem., 5, 2222 (1966).
81. D. J. Patmore, W. A. G. Graham, Там же, 6, 981 (1967).
82. W. Hieber, H. Breu, Chem. Ber., 90, 1270 (1957).
83. O. Kahn, M. Bigorgne, C. r., 261, 2483 (1965).
84. O. Kahn, M. Bigorgne, C. r., 262C, 906 (1966).
85. J. P. Collman, F. D. Wastine, W. R. Roper, J. Am. Chem. Soc., 88, 5035 (1966).
86. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, М. Я. Захарова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1122.
87. H. R. H. Patil, W. A. G. Graham, J. Am. Chem. Soc., 87, 673 (1965).
88. S. V. Dighe, M. Orchin. Там же, 87, 1146 (1965).
89. I. Wender, H. W. Sternberg, M. Orchin, Там же, 74, 1216 (1952).
90. D. J. Patmore, W. A. G. Graham, Inorg. Chem., 5, 1405 (1966).
91. F. Bonati, S. Cenini, D. Morelli, R. Ugo, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1, 107 (1965).
92. F. Bonati, S. Cenini, D. Morelli, R. Ugo, J. Chem. Soc. (A), 1966, 1052.
93. F. G. A. Stone, 3-d Intern. Sympos. on Organometal. Chem. Munich, 1967, стр. 8.
94. O. S. Mills, Acta crystal., 11, 620 (1958).
95. L. Cavalca, J. W. Bassi, Ricerca sci., 23, 1377 (1953).
96. J. F. Tilney-Bassett, O. S. Mills, J. Am. Chem. Soc., 81, 4757 (1959).
97. F. A. Cotton, G. Yagupsky, Inorg. Chem., 6, 15 (1967).
98. A. R. Manning, J. Chem. Soc. (A), 1968, 1319.
99. K. Noack, Spectrochim. acta, 19, 1925 (1963).
100. K. Noack, Helv. chim. acta, 47, 1064 (1964).
101. K. Noack, Там же, 47, 1555 (1964).
102. G. Vog, Spectrochim. acta, 19, 2065 (1964).
103. Л. И. Денисович, Кандид. диссерт., ИИЭОС, М., 1968.
104. H. J. Keller, H. Wawersik, Z. Naturforsch., 20b, 938 (1965).
105. W. Hieber, Chem. Ber., 86, 700 (1953).
106. N. Flitcroft, D. K. Huggins, H. D. Kaesz, Inorg. Chem., 3, 1123 (1964).
107. А. Н. Несмеянов, Г. Г. Дворянцева, Ю. Н. Шейнкер, Н. Е. Колобова, К. Н. Анисимов, ДАН, 169, 843 (1966).
108. F. Bonati, R. Ugo, Istituto Lombardo (Rend. Sci.), A-98, 607 (1964).
109. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, В. Н. Хандожко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1950.
110. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Ф. С. Денисов, Там же, 1968, 1419.
111. A. R. Manning, Chem. Commun., 1966, 906.
112. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Ф. С. Денисов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1520.
113. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Б. Антонова, Там же, 1965, 1319.
114. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, М. Я. Захарова, Там же, 1967, 1880.
115. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Ф. С. Денисов, Там же, 1966, 2246.
116. В. Ф. Миронов, Т. К. Гар. Органические соединения германия, «Наука», М., 1967.
117. F. Bonati, S. Cenini, R. Ugo, J. Chem. Soc. (A), 1967, 932.
118. A. J. Chalk, J. F. Harrod, J. Am. Chem. Soc., 87, 1133 (1965).
119. W. Jetz, W. A. G. Graham, Там же, 89, 2773 (1967).
120. O. Kahn, M. Bigorgne, C. r., 263 C, 973 (1966).
121. Y. L. Baay, A. G. MacDiarmid, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 3, 159 (1967).
122. D. J. Cardin, S. A. Keppie, B. M. Kingston, M. F. Lappert, Chem. Commun., 1967, 1035.
123. J. K. Ruff, Inorg. Chem., 6, 1502 (1967).
124. R. Kummer, W. A. G. Graham, Там же, 7, 310 (1968).
125. A. G. Massey, A. J. Park, F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc., 85, 2021 (1963).
126. S. D. Iberkwe, M. J. Newlands, J. Chem. Soc. (A), 1967, 1783.
127. S. D. Iberkwe, M. J. Newlands, Chem. Commun., 1965, 115.
128. W. T. Dent, L. A. Duncanson, R. G. Guy, H. W. B. Reed, Proc. Chem. Soc., 1961, 119.

129. G. Bor, L. Markò, B. Markò, *Chem. Ber.*, **95**, 333 (1962).
130. S. F. A. Kettle, I. A. Khan, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 82.
131. D. J. Patmore, W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.*, **7**, 771 (1968).
132. D. J. Patmore, W. A. G. Graham, *Chem., Commun.*, **1967**, 7.
133. F. Glockling, *Quart. Rev.*, **20**, 45 (1966).
134. Р. Ингам, С. Розенберг, Г. Гильман, Ф. Рикенс, Оловоорганические и германийорганические соединения, ИЛ, М., 1962.
135. А. Н. Несмеянов, Н. Е. Колобова, М. Я. Захарова, Б. В. Локшин, К. Н. Анисимов. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1969**, 529.
136. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Б. Антонова, Б. В. Безбородов, Там же, **1968**, 202.
137. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Ф. С. Денисов, Там же, **1968**, 142.
138. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Б. Антонова, Там же, **1968**, 2664.
139. H. C. Clark, J. H. Tsai, *Chem. Commun.*, **1965**, 111.
140. H. C. Clark, J. H. Tsai, *Inorg. Chem.*, **5**, 1407 (1966).
141. H. C. Clark, J. D. Cotton, J. H. Tsai, Там же, **5**, 1582 (1966).
142. A. D. Beveridge, H. C. Clark, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **3**, 95 (1967).
143. R. E. J. Bichler, M. R. Booth, H. C. Clark, Там же, **3**, 71 (1967).
144. W. Hieber, W. Freyer, *Chem. Ber.*, **92**, 1765 (1959).
145. W. Hieber, W. Freyer, Там же, **93**, 462 (1960).
146. R. D. Closson, J. Kozikowski, T. H. Coffield, *J. Org. Chem.*, **22**, 598 (1957).
147. R. F. Heck, *Adv. Organometal. Chem.*, **4**, 243 (1966).
148. A. P. Hagen, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.*, **6**, 686 (1967).
149. F. Basolo, R. G. Pearson, *Adv. Inorg. Chem. a. Radiochem.*, **3**, 3 (1961).
150. А. Н. Несмеянов, Г. Г. Дворянцева, Т. Н. Ульянова, Н. Е. Колобова, К. Н. Анисимов, А. Б. Антонова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1967**, 2241.
151. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. А. Иогансон, Там же, **1969**, 1749.
152. K. Noack, M. Ruch, F. Calderazzo, *Inorg. Chem.*, **7**, 345 (1968).
153. M. A. Bennett, R. J. H. Clark, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 5560.
154. H. M. Gager, J. Lewis, M. J. Ware, *Chem. Commun.*, **1966**, 616.
155. N. A. D. Carey, H. C. Clark, Там же, **1967**, 293.
156. N. A. D. Carey, H. C. Clark, *Inorg. Chem.*, **7**, 94 (1968).
157. R. Ugo, F. Carlati, F. Bonati, S. Cenini, D. Morelli, *Ricerca sci.*, **36**, 253 (1966).
158. К. Н. Анисимов, Б. В. Локшин, Н. Е. Колобова, В. В. Скрипкин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 1024.
159. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Б. В. Локшин, Ф. С. Денисов, Там же, **1969**, 758.
160. F. A. Cotton, S. S. Kriahanzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4432 (1962).
161. M. A. El-Sayed, H. D. Kaesz, *J. Mol. Spectroscopy*, **9**, 310 (1962).
162. Б. В. Локшин, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. А. Иогансон, А. Н. Несмеянов. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 2447.
163. А. А. Иогансон, А. Б. Антонова, Б. В. Локшин, Н. Е. Колобова, К. Н. Анисимов, А. Н. Несмеянов, Там же, **1969**, 1957.
164. M. P. Brawn, D. E. Webster, *J. Phys. Chem.*, **64**, 698 (1960).
165. N. Flitcroft, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1377 (1963).
166. M. J. Maddox, S. J. Stafford, H. D. Kaesz, *Adv. Organometal. Chem.*, **3**, 1 (1965).
167. А. Н. Карасев, Н. Е. Колобова, Л. С. Полак, В. С. Шпинель, К. Н. Анисимов, *ТЭХ*, **2**, 126 (1966).
168. В. И. Гольданский, Б. В. Борщаговский, Е. Ф. Макаров, Р. А. Стужан, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, В. В. Скрипкин. Там же, **3**, 478 (1967).
169. R. N. Herber, *Progress in Inorg. Chem.*, **8**, 1 (1967).
170. M. J. Mays, R. N. F. Simpson, *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 1936.
171. A. Carrik, F. Glockling, Там же, **1967**, 40.
172. J. Lewis, A. R. Manning, J. R. Miller, J. M. Wilson, Там же, **1966**, 1663.
173. R. E. Dessy, P. M. Weissmann, R. J. Pohl, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5117 (1966).
174. R. E. Dessy, P. J. Pohl, R. B. King, Там же, **88**, 5121 (1966).
175. R. E. Dessy, P. M. Weissmann, Там же, **88**, 5124 (1966).
176. R. E. Dessy, P. M. Weissmann, Там же, **88**, 5129 (1966).