

УДК 546.71/78 + 546.8

**ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНИЛОВ МЕТАЛЛОВ,
СОДЕРЖАЩИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ АТОМАМИ ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ И ЭЛЕМЕНТОВ IVB ГРУППЫ**

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

Обзор посвящен рассмотрению методов получения, свойств и строения полиметаллоорганических соединений, содержащих элементы IV B 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 B группы	1810
IV. Свойства полиметаллоорганических соединений	1817
V. Физические методы исследования производных карбонилов 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^{1, 2}, что связи металл — металл могут образовывать все переходные металлы, способные к σ -связыванию с углеродом.

Начиная с 1962 г. особое внимание химиков привлекли производные карбонилов 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 B 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 обзорах¹⁻⁵, касающихся образования ковалентных связей между атомами металлов, производные карбонилов 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 карбонилов 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 σ -связью металл — металл были димерные карбонилы марганца и рения^{6, 7}, технеция⁸, а также π -цикlopентадиенилкарбонил молибдена⁹.

В 1956 г. была обнаружена¹⁰ способность переходных металлов к образованию σ -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 Коттона⁴, «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 большинстве 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^{6, 7} 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 σ -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 $Mn_2(CO)_{10}$ показало¹¹, 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 молекуле¹².

Связи между атомом металла и карбонильными группами неравнозначны. В молекуле карбонила марганца расстояние $Mn-CO_{\text{акс.}}$ заметно короче, чем связи с экваториальными группами¹¹. Аналогичное укорочение связи $M'-C$ и удлинение $C-O$ для аксиальной группы, по срав-

нению с экваториальными, наблюдалось в молекулах $Tc_2(CO)_{10}^8$, $HMn(CO)_5^{13,14}$, $HFC=CFMn(CO)_5^{15}$, и $HMnRe_2(CO)_{14}^{16}$. 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 ⁷	Tc ⁸	Re ¹⁶
Длина связей, Å			
$M' - C_{\text{акс}}$	1,792	1,899	1,86
$M' - C_{\text{экв}}$	1,840	2,000	2,005
$C - O_{\text{акс}}$	1,151	1,205	1,26
$C - O_{\text{экв}}$	1,154	1,121	1,125
Валентные углы, градусы			
$M' - C - O_{\text{акс}}$	$177,0 \pm 1,6$	$175,1 \pm 1,4$	$178,5 \pm 2,5$
$M' - C - O_{\text{экв}}$	$177,3 \pm 1,2$	$177,7 \pm 1,2$	$170,5 \pm 3,0$
$C_{\text{акс}} - M - C_{\text{экв}}$	$93,8 \pm 0,6$	$93,8 \pm 0,4$	$92,5 \pm 1,8$
<i>цис</i> - $C_{\text{экв}} - M' - C_{\text{экв}}$	$89,8 \pm 0,6$	$89,8 \pm 0,4$	$89,9 \pm 1,4$
<i>транс</i> - $C_{\text{экв}} - M' - C_{\text{экв}}$	$172,3 \pm 0,6$	$172,4 \pm 0,4$	$174,8 \pm 1,4$

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 ¹⁷, 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 карбонилов 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 $M'(CO)_5$, входящий в состав как димерного карбонила, так и его производных, сохраняет несколько искаженную октаэдрическую конфигурацию. Согласно приведенным выше структурным данным, а также спектральным ¹⁸ и кинетическим исследованиям ¹⁹⁻²¹, 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 π -связывании атома металла с $\text{CO}_{(5)}$. Поэтому следует отдельно рассматривать три типа связей, образуемых центральным атомом металла с а) аксиальной CO -группой, б) экваториальными CO -группами и в) лигандом X .

Схема уровней энергии молекулярных орбиталей для соединений $\text{XM}'(\text{CO})_5$ показана на рис. 2¹⁷.

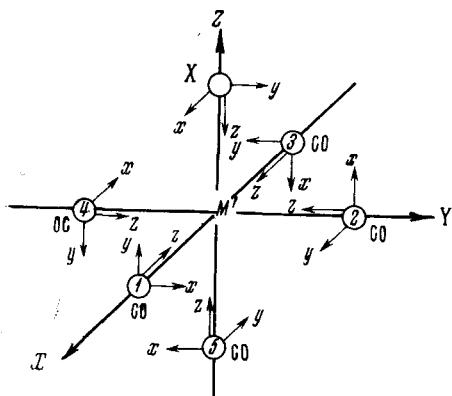


Рис. 1. Структура и системы координат молекул типа $\text{XM}'(\text{CO})_5$

а. Связь между атомом металла и $\text{CO}_{(5)}$ имеет характер σ - и π -взаимодействия. Прочная σ -связь $\text{M}'-\text{CO}_{(5)}$ обусловлена комбинацией s -, p_z - и d_{z^2} -орбиталей металла и $2s$ - и $2p$ -АО углерода. π -Связывание между атомом M' и CO_5 осуществляется, главным образом за счет взаимодействия d_{xz} - и d_{yz} -орбиталей металла со связывающими (π) и разрыхляющими (π^*) орбиталями CO . p_x - и p_y -Орбитали металла также могут в некоторой степени принимать участие в π -связывании, однако в основном они используются для σ -связывания с $\text{CO}_{(1-4)}$. Таким образом образом, π -взаимодействие $\text{M}'-\text{CO}_5$ состоит из одной сильной связывающей, одной в основном несвязывающей и двух разрыхляющих МО.

б. Четыре σ -связи металла с группами $\text{CO}_{(1-4)}$, расположеными 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 π -связывания пригодна только d_{xy} -орбиталя металла, а другие орбитали, имеющие симметрию, подходящую для π -связывания с $\text{CO}_{(1-4)}$, участвуют либо, как указывалось выше, в более сильном π -связывании с $\text{CO}_{(5)}$, либо в σ -связывании.

в. σ -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 π -взаимодействие между d_{xz} - и d_{yz} -АО металла и подходящими по симметрии π -орбиталями заместителя X . Здесь можно рассматривать два случая: π -донорную подачу электронов X на атом металла и дативное взаимодействие заполненных d_{π} -орбиталей металла с вакантными орбиталями X . В первом случае энергия несвязывающей π -МО в системе $\text{M}'-\text{CO}_{(5)}$ повышается, в то время как энергия π -орбиталей заместителя X понижается. В результате взаимодействия этого типа должно произойти дополнительное упрочнение связи $\text{M}'-\text{CO}_5$. В случае же дативного π -взаимодействия $\text{M}'-\text{X}$, напротив, происходит конкуренция между π -орбиталями лигандов X и $\text{CO}_{(5)}$ за электроны с d_{π} -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.

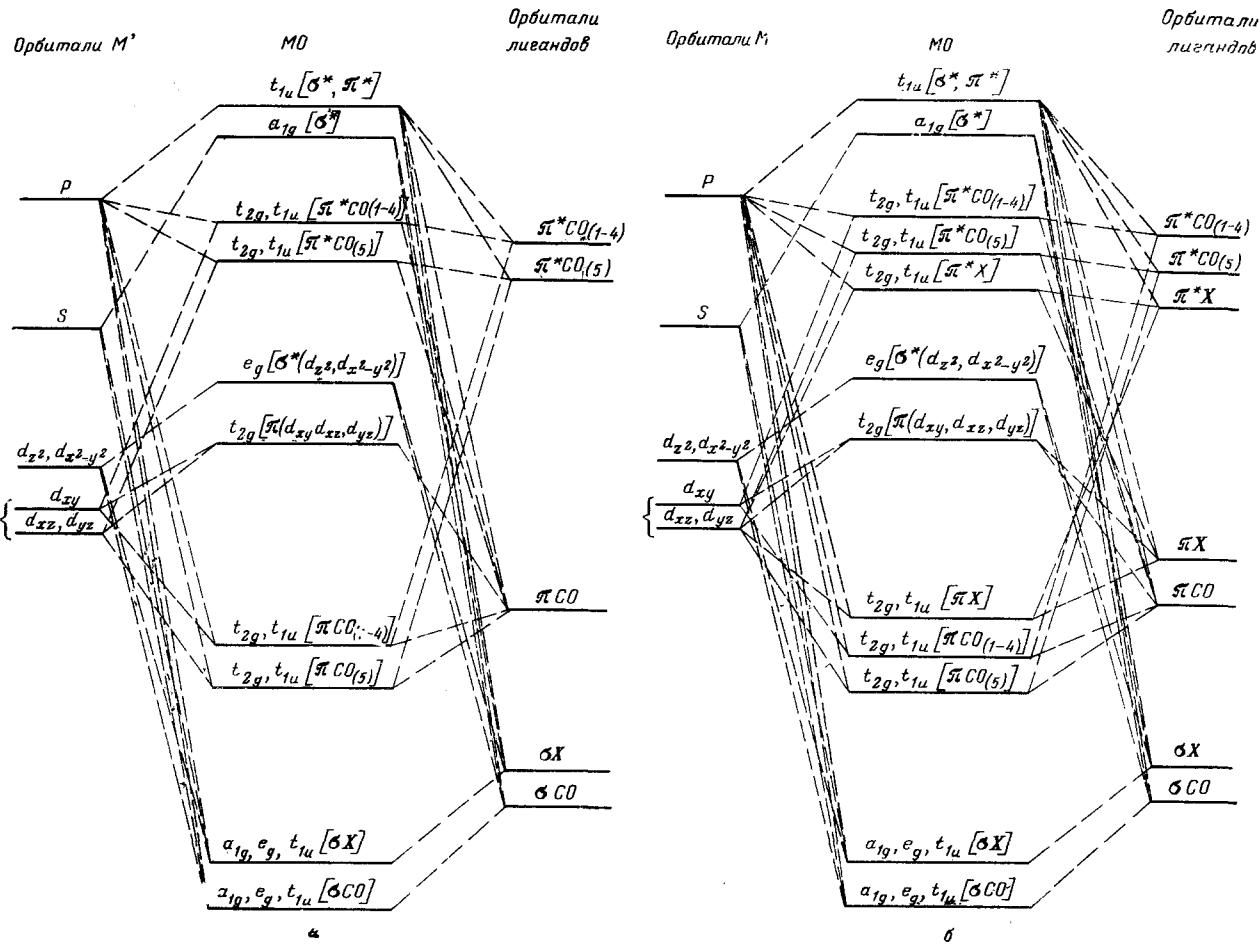


Рис. 2. Схемы уровней энергии для соединений типа $\text{XM}'(\text{CO})_5$ a — X не обладает π -акцепторными свойствами; b — X является π -акцептором

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

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

Для первых полученных металлокарбонильных производных, содержащих элемент IVБ группы (Si, Ge, Sn или Pb), принималось фактически без доказательства, что два металла, содержащих фрагмента молекулы соединены ковалентной связью металл — металл^{10, 22-24}. Прямое доказа-

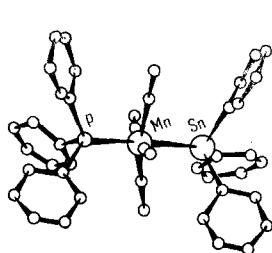


Рис. 3. Строение молекулы $\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$.

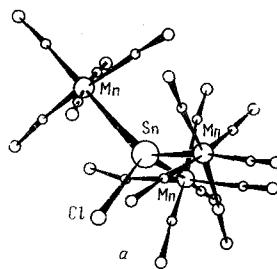
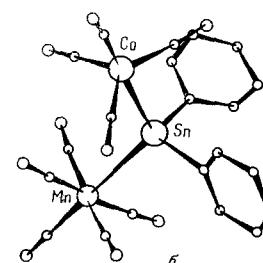


Рис. 4. *a* — Структура молекулы $\text{C}[\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$, *б* — структура молекулы $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]$



тельство существования ковалентного связывания между атомами переходного металла и элемента IVБ группы было получено в 1964 г. в результате рентгеноструктурного исследования оловоорганических производных карбонила марганца^{25, 26}, причем оказалось, что в этих соединениях расстояние металл — металл даже меньше суммы так называемых «квалентных металлических радиусов», которую принято считать длиной одинарной ковалентной связи²⁷.

Анализ соединения $\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ ^{25, 28} 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: $\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ ²⁹, $\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ ^{30, 31}, $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ ²⁶, $\text{ClSn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$ ^{32, 33} (рис. 4, *a*), а также кластер $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]$ ³⁴⁻³⁶, 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 металлов²⁸. 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 M—M'	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 Cl—Si—Cl	113,3 105,4	52
$\text{Ph}_3\text{GeMn}(\text{CO})_5$	Ge—Mn	2,54 2,60	2,57			53
$\text{Ph}_3\text{GeRe}(\text{CO})_5$	Ge—Re	2,69	2,58			54
$\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}^*]_2$	Ge—Fe	2,36	2,46	Fe—Ge—Fe Cl—Ge—Cl	128,0 96,0	47, 48
$\text{Ph}_3\text{SnCr}(\text{CO})_3\text{Cp}$	Sn—Cr	2,85	2,65			54
$\text{Ph}_3\text{SnMo}(\text{CO})_3\text{Cp}$	Sn—Mo	2,87	2,77			54
$\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$	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	30, 31
$\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$	Sn—Mn	2,674	2,78	C—Sn—C	107,4	
$\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$	Sn—Mn	2,627	2,78	Mn—Sn—C	112,7	
$\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$	Sn—Mn	2,70	2,78	C—Sn—C	106,0	
$\text{ClSn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$	Sn—Mn	2,737	2,78	Mn—Sn—C	114,2	25, 28
$\text{Ph}_2\text{Sn} \begin{cases} \text{Mn}(\text{CO})_5 \\ \text{Co}(\text{CO})_4 \end{cases}$	Sn—Co	2,66	2,65	C—Sn—C	104,3	
$\text{Ph}_3\text{SnRe}(\text{CO})_5$	Sn—Re	2,74	2,78	Mn—Sn—Mn	117,0	26
$\text{Ph}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$	Sn—Fe	2,536	2,67	C—Sn—C	101,5	
$\text{Me}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$	Sn—Fe	2,64	2,67	Mn—Sn—Mn	116,5	
$(\text{ONO})_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$	Sn—Fe	2,56	2,67	Mn—Sn—Cl	101,5	32, 33
$\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$	Sn—Fe	2,43	2,67	Mn—Sn—Co	114,0	34—36
$\text{ClSn} \begin{cases} \text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp} \\ [\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2 \end{cases}$	Sn—Mo	2,89	2,77	C—Sn—C	107,5	
$\text{Me}_4\text{Sn}_3[\text{Fe}(\text{CO})_4]_4$	Sn—Fe	2,59	2,67	Fe—Sn—C	113,4	54
Sn—Fe	2,62	2,67	C—Sn—C	105,2	42	
Sn—Fe	2,75	2,67	Fe—Sn—Fe	124,0		
Sn—Fe	2,54	2,67	O—Sn—O	126,0	39, 40	
Sn—Fe	2,56	2,67	Fe—Sn—Fe	67,4		
Sn—Fe	2,43	2,67	Cl—Sn—Cl	128,6	41	
Sn—Mo	2,89	2,77	Fe—Sn—Mo	94,1		
Sn—Fe	2,59	2,67	Fe—Sn—Fe	116,9	43	
Sn—Fe	2,62	2,67	Fe—Sn—Cl	115,6		
Sn—Fe	2,75	2,67	Sn—Fe—Sn	102,3	44	
Sn—Fe	2,54	2,67	Fe—Sn—Fe	77,9		
Sn—Fe	2,54	2,67	Fe—Sn—Fe	98,0		
Sn—Fe	2,54	2,67	Fe—Sn—Fe	116,0		
Sn—Fe	2,54	2,67	Fe—Sn—Fe	68,9	45, 46	
$\text{Ph}_3\text{PbMo}(\text{CO})_3\text{Cp}$	Pb—Mo	2,90	3,11	Fe—Sn—Fe	133,0	
$\text{Ph}_3\text{PbRe}(\text{CO})_5$	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	54
				C—Pb—C	102,0	55

* Cp — π -цикlopентадиенил.

$\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ 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^{39—46}. Установлено, что в этих соединениях атом олова также имеет приблизительно тетраэдрическую координацию с различной степенью искажения. В производных железа^{39—43},^{47, 48, 55} и молибдена⁴³, связанных с π-цикlopентадиенильным 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 легко проследить в ряду триядерных производных типа $X_2Sn[Fe(CO)_2\cdot Cp]^2$ ^{39—41}. 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 гибридизованных орбиталей атома олова, участвующих в связи Sn — Fe (правило Бента^{37, 38}). 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 π-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 карбонилов металлов.

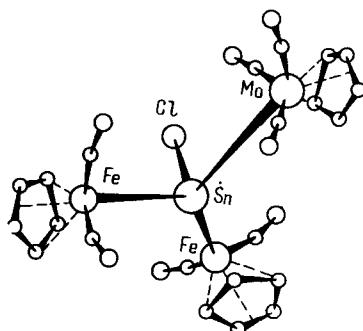


Рис. 5. Геометрия молекулы $ClSn[Fe(CO)_2Cp]^2 \cdot [Mo(CO)_3Cp]$.

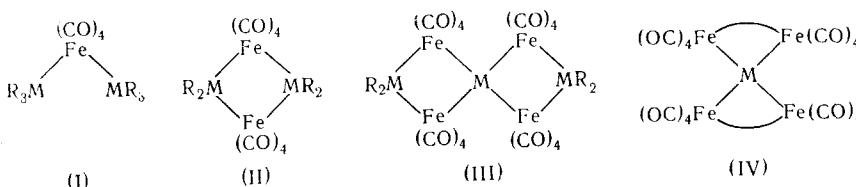


Рис. 6. Структуры производных тетракарбонила железа, содержащих связи Fe—M, где M=Ge, Sn или Pb

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 весов⁴⁹ и исследования ИК спектров^{50, 51} для ряда таких кластеров предлагаются структуры (I) — (IV) (рис. 6). Структуры (III) и (IV) были рентгенографически подтверждены для молекул $Me_4Sn_3[Fe(CO)_4]^4$ и $Sn[Fe(CO)_4]^4$ ^{45, 46} соответственно.

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

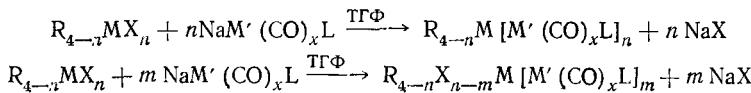
III. СПОСОБЫ ОБРАЗОВАНИЯ КОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ МЕЖДУ АТОМАМИ ПЕРЕХОДНЫХ И НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

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 $R_{4-n}M\text{Hal}_n$ на металлкарбонильные группы

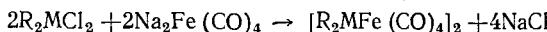
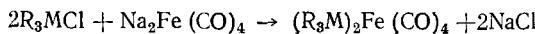
Наиболее общим методом образования связей металл — металл являются реакции между галогенпроизводными элементов IV Б группы и натриевыми производными карбонилов металлов. Впервые этот метод (в более общем виде) был использован Хейном с сотр.⁵⁶⁻⁵⁹ для образования связи Pb—Fe при взаимодействии $R_3\text{PbBr}$ или $R_3\text{PbOH}$ с $\text{CaFe}(\text{CO})_4$.

Посредством обменных реакций получено большинство известных в настоящее время полиметаллоорганических производных карбонилов хрома, молибдена и вольфрама⁶⁰⁻⁶², марганца^{22, 32, 33, 62-70}, рения^{62, 66, 67, 71, 72}, железа^{10, 22, 63, 73-75} и кобальта^{62, 70, 76-81}. В зависимости от природы и соотношения реагентов и условий реакции происходит частичное или полное замещение атомов галогенов на металлкарбонильные группы:



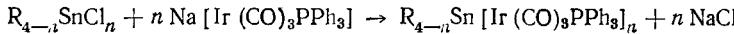
где $M = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$; $M'(\text{CO})_xL = \text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cp}$, $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}$, $\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}$, $\text{Mn}(\text{CO})_5$, $\text{Re}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$, $\text{Co}(\text{CO})_4$; $R = \text{H}$, алкил, арил; $X = \text{Cl, Br, I}$; $n = 1-4$, $m = 1-3$.

Комплексы, содержащие группы $\text{Fe}(\text{CO})_4$ и имеющие структуры (I) и (II) (см. рис. 6), получены^{50, 82-84} следующими реакциями:

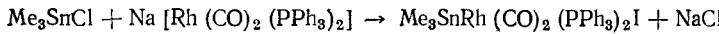


где $M = \text{Ge, Sn, Pb}$; $R = \text{Me, Et, } n\text{-Bu}$, аналогично методу, ранее использованному Хейном.

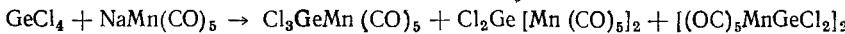
С помощью обменных реакций были синтезированы⁸⁵ соединения со связями Sn—Ir :



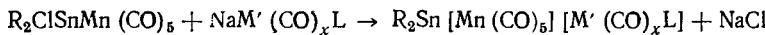
где $R = \text{Me, Ph}$, $n = 1$ или 2 , а также Sn—Rh ⁸⁵:



При взаимодействии натриевых производных карбонилов металлов с полигалоидными соединениями элементов IV Б группы часто образуются смеси продуктов с различной степенью замещения^{64, 65}, например:

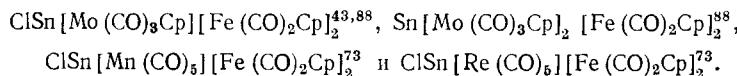


Исходя из галогенсодержащих полиметаллоорганических соединений, можно получить производные с большим числом связей $M — M'$, в том числе с различными металлкарбонильными группами^{86, 87}:

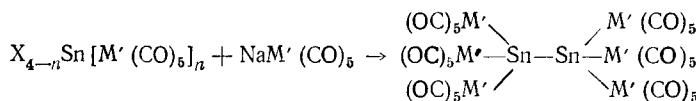


где $M'(CO)_xL = Mo(CO)_3Cp$, $W(CO)_3Cp$, $Re(CO)_5$, $Co(CO)_4$; $R = Me, Ph$.

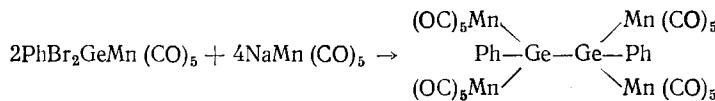
Замещением атомов хлора в $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ на металлокарбонильные группы получены кластеры, содержащие по три различных металла:



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

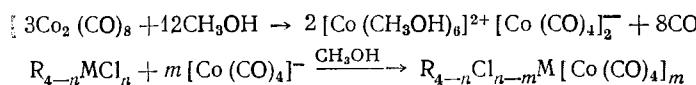


где $n=1,3$; $M'=\text{Mn}$, Re ; $X=\text{Cl}$, Br . Это объясняется, по-видимому, большим объемом металлпентакарбонильных групп. В то время как получены многие производные олова типа $\text{XSn}[\text{M}'(\text{CO})_5]_3$, где $\text{M}'=\text{Mn}$ или Re , а $X=\text{Me}$, Ph , Cl , Br , I и др.^{32-33,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



Существование соединений $\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_4$ ⁷³ и $\text{Sn}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$ ⁷⁴, $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_8$ ⁸⁸ свидетельствует о значительно меньших пространственных затруднениях, вызываемых группами $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ и $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$, по сравнению со стерическими эффектами групп $\text{Mn}(\text{CO})_5$ или $\text{Re}(\text{CO})_5$.

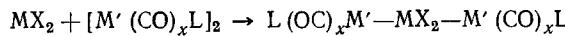
К этому же типу способов образования связей $M - M'$ относятся реакции галогенпроизводных элементов IVБ группы с анионом $[Co(CO)_4]^{80-81}$, образующимся при растворении карбонила кобальта в нуклеофильных растворителях⁸⁹:



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

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

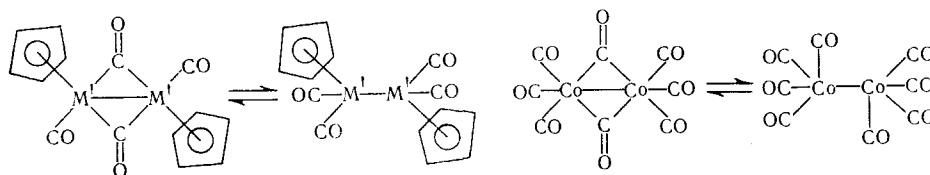
Ряд соединений, содержащих связи между элементом IVB группы и атомами железа 24, 74, 90, кобальта 90–92, никеля 90 и рутения 93, получен в результате реакций галогенидов германия (II) или олова (II) с димерными карбонилами соответствующих металлов:



где $M'(\text{CO})_x\text{L} = \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$, $\text{Co}(\text{CO})_4$, $\text{Co}(\text{CO})_3\text{PR}_3$, $\text{Ni}(\text{CO})\text{Cp}$, $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}$; $M = \text{Ge}$, Sn ; $X = \text{Cl}$, Br , I .

В реакции этого типа вступают как дигидраты галогенидов двухвалентных металлов, так и безводные MX_2 в растворах метанола, ацетона, бензола или тетрагидроурана (ТГФ).

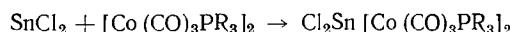
Реакции внедрения «карбеноидов» MX_2 по связям металл — металл в димерных карбонилах основаны на способности атомов Ge^{II} и Sn^{II} увеличивать свою ковалентность до четырех. Как показывают экспериментальные данные, реакции внедрения весьма специфичны. Они сравнительно легко идут с соединениями, содержащими связи $Fe—Fe$, $Co—Co$, $Ni—Ni$ и $Ru—Ru$, в молекулах которых в кристаллическом состоянии связи металл — металл «поддержаны» мостиковыми карбонильными группами^{94–96}. Однако в растворах, как установлено с помощью ИК-спектров, мостиковые формы $[M'(CO)_2Cp]_2$ ($M'=Fe^{97}$ или Ru^{98}) и $Co_2(CO)_8$ ^{99–102} находятся в равновесии с изомерными формами не содержащими мостиковых CO-групп:



Повышение температуры сдвигает равновесие вправо.

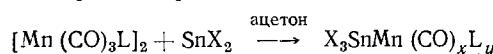
Уменьшение координационного числа атомов металлов при переходе от мостиковой формы к немостиковой облегчает подход «карбеноидов» MX_2 к связям $M'—M'$, что способствует реакции внедрения. Кроме того, можно предположить, что в нуклеофильных растворителях происходит диссоциация $[Fe(CO)_2Cp]_2$ на радикалы $[Cp(CO_2Fe)]^{103}$, а в случае $Co_2(CO)_8$ установлено, что могут образовываться как радикалы $[(CO)_4Co]^{104}$, так и анионы $[Co(CO)_4]^{105}$.

Осуществлено^{90–92} внедрение $SnCl_2$ в фосфинпроизводные карбонила кобальта, не содержащие мостиковых карбонильных групп:



где $R=n\text{-Bu}$, Ph , PhO . Эти реакции требуют более жестких условий и затраты значительно большего времени, чем в случае $Co_2(CO)_8$. Внедрение затрудняется по мере увеличения π -акцепторной способности лигантов в ряду: $Bu_3^nP < Ph_3P < (PhO)_3P$.

Реакции внедрения по связям металл — металл в биядерных карбонилах молибдена, вольфрама, марганца и рения, фрагменты которых связаны как в кристаллическом состоянии^{6, 7, 9}, так и в растворах (по данным ИК-спектров^{106, 107}) только связью $M'—M'$, до последнего времени не были осуществлены. Взаимодействие $[Mo(CO)_3Cp]_2$ с $SnCl_2$ приводит к образованию $Cl_3SnMo(CO)_3Cp^{24}$. Димерное производное карбонила марганца, содержащее лиганд 1,2-бис-дифенилфосфиноэтан, реагирует с $SnCl_2$, но продукт внедрения при этом также не получен¹⁰⁸:

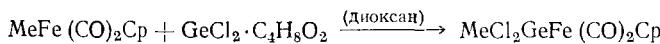


где $L=Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$; $X=Cl$, Br ; $x=3$ при $y=1$, $x=1$, при $y=2$.

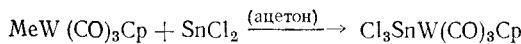
Карбонилы марганца и рения не реагируют с MX_2 ^{24, 108}, даже при кипячении в ТГФ в течение трех недель⁹⁰. Недавно обнаружено¹⁰⁹, что для внедрения «карбеноидов» MX_2 по связям $Mn—Mn$ и $Re—Re$ необходимы либо повышенная температура, либо УФ-облучение, приводящие к гомолитическому расщеплению этих связей.

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

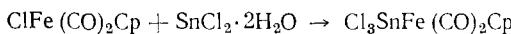
Реакция внедрения «карбеноидных» систем по связи переходный металл — углерод впервые осуществлена на примере C—Fe-связи¹¹⁰:



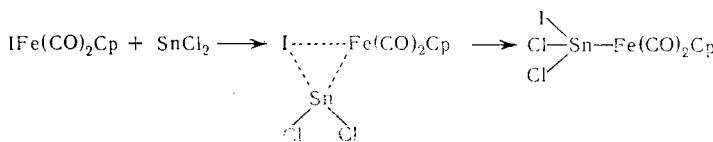
тогда как в случае связи C—W реакция с SnCl_2 приводила к замещению метильной группы на SnCl_3 ²⁴:



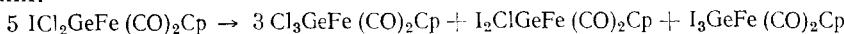
Изучены реакции галогенпроизводных карбонилов металлов с галогенидами двухвалентных германия и олова. SnCl_2 взаимодействует с $\text{ClFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ в метаноле по схеме²⁴:



Можно было предположить, что реакция идет либо путем внедрения SnCl_2 в связь Fe—Cl, либо путем замещения атома хлора в $\text{ClFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ на $[\text{SnCl}_3]^-$ по механизму S_N1 или S_N2 . Для выяснения механизма была проведена реакция $\text{IFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ с 10-кратным избытком SnCl_2 , в результате которой получен комплекс $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{ICl}_2\text{SnFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ ¹¹¹. 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:



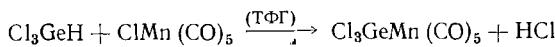
Комплекс GeCl_2 с диоксаном гладко реагирует с $\text{ClFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ с образованием $\text{Cl}_3\text{GeFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ ¹¹². При реакции этого же комплекса с $\text{IFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ образуется смесь продуктов, в которой, как установлено путем сопоставления химических сдвигов протонов циклопентадиенильного кольца, присутствуют $\text{Cl}_3\text{GeFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ и $\text{I}_3\text{GeFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$. Это может быть вызвано легким диспропорционированием ожидаемого соединения:



По аналогии с реакцией GeCl_2 и $\text{MeFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ ¹¹⁰ можно предположить, что реакции между галогенидами MX_2 и соединениями со связями Fe—Hal также идут по механизму внедрения.

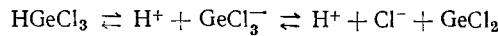
Метод 3. Реакции треххлоргермана с галогенпроизводными карбонилов металлов

Возможность образования связей металл — металл с помощью реакций этого типа была впервые показана на примере конденсации треххлоргермана с карбонилхлоридом марганца¹¹³:



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

Известно¹¹⁶, что в HGeCl_3 имеется равновесие между двух- и четырехвалентными формами германия, а присутствие эфиров способствует протонизации гермийного водорода:

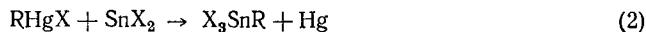
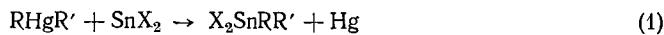


и образованию эфиратов типа $[\text{R}_2\text{O} \rightarrow \text{H} \leftarrow \text{OR}_2]^+ \text{GeCl}_3^-$. В диоксане диссоциация идет еще дальше и образуется комплекс $\text{Cl}_2\text{Ge} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Как указано выше, этот комплекс реагирует с $\text{ClFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$,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

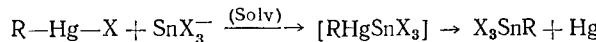
Можно предположить, что реакции галогенкарбонилов металлов с HGeCl_3 идут либо путем внедрения GeCl_2 по связи $\text{M}'—\text{Cl}$, либо по ионному механизму с участием аниона GeCl_3^- по аналогии с реакциями галогеналкилов с трихлоргерманом, приводящими к соединениям типа RGeCl_3 ¹¹⁶. Возможно, что оба предлагаемых механизма конкурируют, однако разделить их пока не удалось.

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

Связи $\text{Sn}—\text{M}'$ образуются при взаимодействии 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^{91, 117}:

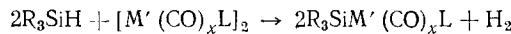


где R и $\text{R}' = \text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}$, $\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}$, $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$, $\text{Co}(\text{CO})_4$, $\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3$; $\text{X} = \text{Cl}$ или Br . Возможно, что начальной стадией реакции (1) является внедрение «карбеноида»: $\text{R}—\text{Hg}—\text{R}—\text{SnX}_2 \rightarrow [\text{R}—\text{Hg}—\text{SnX}_2—\text{R}]$. 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 SnX_2 , представленного выше, в этом случае может происходить нуклеофильная атака SnX_3^- , образующегося в растворе, на катион RHg^+ или $\text{RHg}^+(\text{Solv})^+$:



Метод 5. Реакции силанов с димерными карбонилами металлов

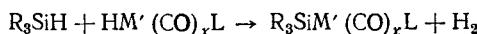
При взаимодействии силанов с карбонилом кобальта легко образуются соединения со связью $\text{Si}—\text{Co}$ ¹¹⁸. Реакции силанов с биядерными карбонилами металлов служат препаративным методом синтеза разнообразных силилпроизводных молибдена¹¹⁹, марганца и рения^{67, 70, 119}, железа¹¹⁹, кобальта^{50, 70, 120, 121} и никеля¹¹⁹:



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 карбонилом кобальта идут очень быстро уже при комнатной тем-

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

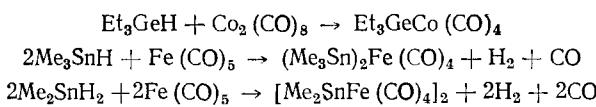
Вероятно, начальной стадией этих реакций является образование $\text{HM}'(\text{CO})_x\text{L}$, который затем взаимодействует с силаном по схеме:



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

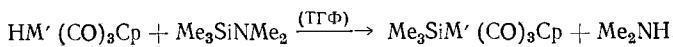
При реакции HSiCl_3 с $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ образуется соединение с двумя терминальными Cl_3Si -группами при атоме железа, $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, а при реакции $\text{Fe}(\text{CO})_5$, кроме этого соединения, получается кластер $[\text{Cl}_2\text{SiFe}(\text{CO})_4]_2$ с двумя мостиковыми атомами кремния¹¹⁹.

По-видимому, к этому же типу реакций можно отнести взаимодействие алкилгерманов^{50, 120} и -станинов⁵¹ с карбонилами металлов:

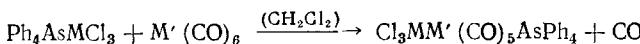


Кроме рассмотренных выше общих методов образования связей $M-M'$, существуют специфические методы, применяемые для синтеза отдельных полиметаллоорганических производных карбонилов металлов.

Соединения со связями $\text{Si}-\text{Mo}$ и $\text{Si}-\text{W}$ были получены при реакции¹²²:



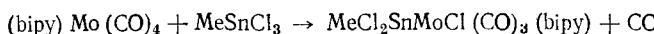
К образованию связей металл — металл приводит фотолитическая реакция¹²³:



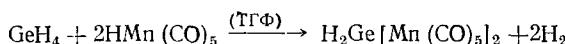
где $M=Ge$ или Sn ; $M'=Cr, Mo, W$.

Аналогичным методом из $\text{Fe}(\text{CO})_5$ получены¹²³ 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 $M=Ge, Sn$; $M'=Cr, Mo, W$.

Соединения со связями $M-M'$ были получены¹²⁴ с помощью реакций окислительного элиминирования, например



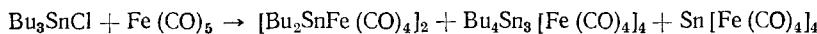
Образование связи $Ge-Mn$ оказалось возможным в результате реакции



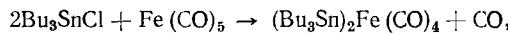
При этом не было обнаружено даже следов $\text{H}_3\text{GeMn}(\text{CO})_5$ или $\text{HGe}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$, к образованию которых могло бы привести простое замещение атомов водорода в германе на группы $\text{Mn}(\text{CO})_5$. Предполагается, что при реакции происходит восстановление GeH_4 карбонилгидридом марганца до 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 GeH_4 с $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. В то же время ни GeH_4 , ни H_3GeK не реагируют с $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ или $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ ¹²⁵.

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 R — алкил, а R' — винил или фенил, реагируют с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с образованием кластеров типа $[\text{R}_2\text{SnFe}(\text{CO})_4]_2$ ⁴⁹. 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 Me_2SnPh_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 π -комплекса с участием атома железа.

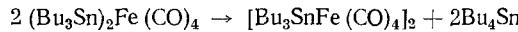
Подробно изучена реакция^{46, 51}



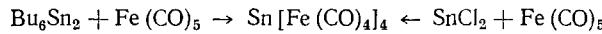
Предполагают, что вначале образуется соединение со структурой (I) (рис. 6):



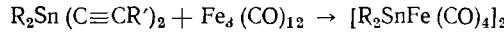
которое затем диспропорционирует:



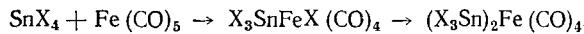
Состав образующейся смеси продуктов сильно зависит от условий реакции. Так, после интенсивного кипячения в течение 70 час. выделен только $\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_4]_4$. Это соединение можно получить также другими способами:



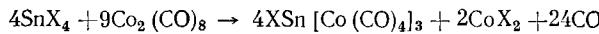
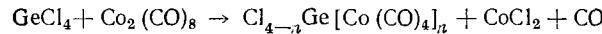
Соединения, имеющие структуру (II) (рис. 6), образуются также по реакции^{126, 127}:



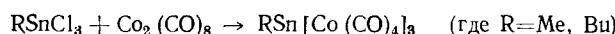
Реакции окислительного элиминирования приводят к соединениям со структурой (I), например¹²⁴:



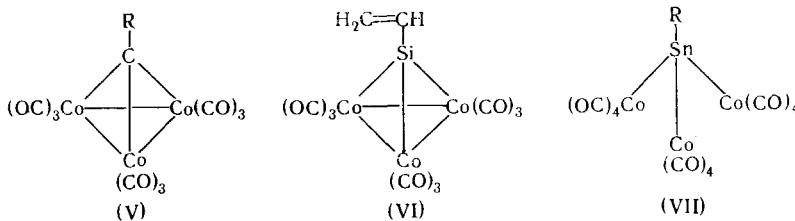
Известен ряд специфических методов образования связей $\text{M}-\text{Co}$. Прямой реакцией MX_4 с карбонилом кобальта можно получить⁷⁷⁻⁸¹ галогенпроизводные, содержащие от одной до трех групп $\text{Co}(\text{CO})_4$:



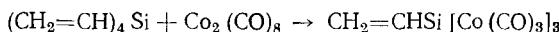
где $\text{X}=\text{Cl}$, Br , I ; $n=1, 2$. Предполагают, что при этих реакциях после разрыва связи $\text{Co}-\text{Co}$ образуются нестабильные карбонилгалогениды кобальта, которые затем разлагаются. Скорость этих реакций значительно уменьшается с понижением нуклеофильной способности растворителя в ряду: $\text{TGF} > \text{бензол} > \text{гептан}$ ⁷⁷. Не исключено, что реакция в TGF значительно облегчается благодаря взаимодействию $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ с растворителем, приводящему к образованию аниона $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. Аналогичным методом получены^{79, 80, 102} кластеры со скелетом RSnCo_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)^{128, 129}



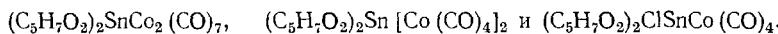
Кеттл и Хан получили¹³⁰ соединение со связями $\text{Si}-\text{Co}$, для которого предложена структура (VI):



Tris-(тетракарбонилкобальт) производные олова (VII) не содержат связей $\text{Co}-\text{Co}$, в отличие от образующихся при аналогичных реакциях *tris*-(трикарбонилкобальт) производных углерода и кремния (V) и (VI). Интересно, что в зависимости от растворителя продукты реакции тетравинилстанина 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 RMC_3 , где $\text{M}=\text{C}, \text{Si}$ 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 $\text{CH}_3\text{COOSn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ ¹³¹.

В результате реакции *бис*-(2,4-пентадионато) SnCl_2 с $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ получены¹³² соединения с 6-координированным атомом олова:



IV. СВОЙСТВА ПОЛИМЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Производные элементов IVB группы и карбонилов 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 непереходного элемента устойчивость соединений повышается.

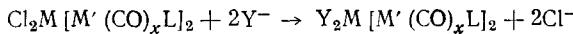
Для соединений типа $\text{X}_{4-n}\text{M}[\text{M}'(\text{CO})_x\text{L}]_n$ характерны следующие направления реакций: 1) замещение X при атоме элемента IVB группы M ; 2) реакции по связям $\text{M}'-\text{M}'$ и 3) замещение карбонильных групп у атомов переходного металла на другие лиганды. Кроме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

1. Реакции замещения при атоме элемента IVB группы

Известно ^{133, 134}, что галогеногерманы и -станианы 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 ¹¹²:



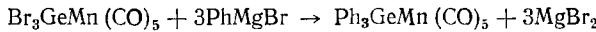
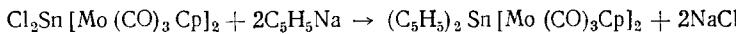
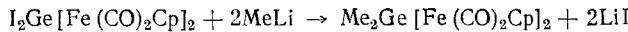
Получены соединения с различными функциональными группами при атомах германия или олова, связанных с двумя металлкарбонильными группами:



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

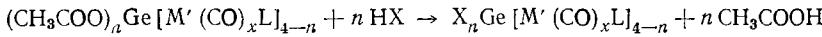


При взаимодействии с органическими производными лития, натрия или магния происходит обмен атомов галогенов на органические группы ^{73, 74, 135, 137, 138}, например:



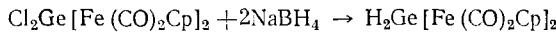
При пропускании газообразного HBr через растворы $\text{Cl}_3\text{GeMn}(\text{CO})_5$ или $\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ атомы хлора количественно замещаются на бром ¹³⁸.

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



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

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



однако попытки получить аналогичные соединения со связями $\text{M}—\text{Mn}$ и $\text{M}—\text{Re}$ были неудачными, поскольку реакции с LiAlH_4 или NaBH_4 сопровождаются разрывом связей $\text{M}—\text{M}'$. Не удалось осуществить алкилирование соединений со связями $\text{Sn}—\text{Mo}$ и $\text{Sn}—\text{W}$ с помощью реактивов Гриньяра ¹³⁵. Эти факты свидетельствуют об уменьшении стабильности связей $\text{M}—\text{M}'$ в условиях рассматриваемых реакций в ряду $\text{M}—\text{Fe} > \text{M}—\text{Re} \sim \text{M}—\text{Mn} > \text{M}—\text{W} \sim \text{M}—\text{Mo}$, где $\text{M} = \text{Ge}$ или Sn .

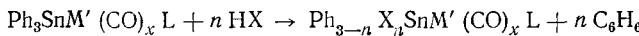
Карбонильные производные типа $\text{R}_{4-n}\text{M}[\text{M}'(\text{CO})_x\text{L}]_n$, где R — органический радикал, реагируют с галогенами или галогеноводородами по двум (иногда конкурирующим) направлениям: либо с частичным или полным замещением R , либо с разрывом связей $\text{M}—\text{M}'$. Направление

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

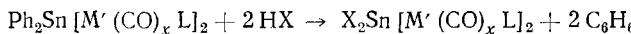
$H_3SiMn(CO)_5$ оказался довольно инертным к действию HCl ⁶⁹: постепенное замещение атомов водорода происходит лишь при 75° , при этом связь $Si-Mn$ сохраняется:



где $n=1-3$. Значительные различия в реакционной способности Ge - и Sn -производных соответствующих карбонилов металлов вызваны, с одной стороны, меньшей прочностью связей $C-Sn$ по сравнению с $C-Ge$. С другой стороны, анализ приведенных ниже реакций наводит на мысль о несколько большей прочности связей $Sn-M'$ по сравнению с $Ge-M'$. Трифенилгермилпроизводные карбонилов марганца и рения не реагируют с HCl ^{64, 72}, в отличие от соответствующих производных олова, которые взаимодействуют с галогеноводородами с частичным или полным замещением при атоме олова^{22, 71}. Аналогично ведут себя Ph_3Sn -производные карбонилов молибдена, вольфрама^{60, 135}, железа⁷³ и кобальта⁷⁷:

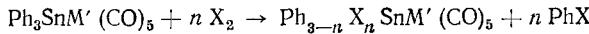


где $X=Cl, Br, I; n=1-3$. Дифенилстанианы, содержащие две металлкарбенильные группы, реагируют с галогеноводородами, как правило, с сохранением связей $Sn-M'$ ^{72, 73, 86, 135}.



Характерно, что $Ph_2Sn[Mn(CO)_5]_2[Co(CO)_4]$ реагирует с HCl с замещением только одной фенильной группы⁸⁶, а $Ph_2Sn[Co(CO)_4]_2$ вообще не вступает в эту реакцию⁷⁷. По-видимому, в результате присоединения электроотрицательной группы $Co(CO)_4$ к атому олова связи $Sn-C$ стабилизируются. $Ph_2Ge[Re(CO)_5]_2$ реагирует с HCl с отрывом не фенильных, а одной металлкарбенильной группы⁷².

При взаимодействии галогенов с Ph_3Sn -производными карбонилов марганца и рения образуются, в зависимости от соотношения реагентов, моно-, ди- и тригалоген-производные с сохранением связей $Sn-M'$ ^{22, 71, 72}:



Действие галогенов на $Ph_2Sn[Re(CO)_5]_2$ приводит к замещению одной или двух фенильных групп (в зависимости от соотношения реагентов)⁷¹, в то время как аналогичное соединение марганца реагирует с разрывом обеих связей $C-Sn$ и одной связи $Sn-Mn$ ²².

Реакции $Ph_3GeMn(CO)_5$ и его рениевого аналога с хлором или бромом при комнатной температуре приводят к расщеплению связей $Ge-M'$ без замещения фенильных групп при атome германия. Напротив, при температуре выше 70° , независимо от соотношения реагирующих веществ, все три фенильные группы замещаются на атомы галогенов с сохранением связей $Ge-M'$ ^{64, 72}:



Известно¹²³, что прямым действием галогенов не удается провести замещение трех фенильных групп в Ph_4Ge , Ph_3GeX или хотя бы одной — в Ph_2GeX_2 , где $X=Cl, Br, I$. Способность к легкому и одновременному замещению трех фенильных групп в $Ph_3GeM'(CO)_5$ свидетельствует о большей электронодонорной способности групп $Mn(CO)_5$ и $Re(CO)_5$ по сравнению с фенильными.

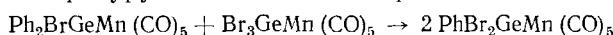
Показано⁶⁵, что введение атомов галогенов в фенилгермильные производные заметно упрочняет связи Ge—Mn и, в некоторой степени, связи Ge—C, по сравнению с соответствующими связями в $\text{Ph}_3\text{GeMn}(\text{CO})_5$. Так, $\text{Ph}_2\text{BrGeMn}(\text{CO})_5$ при комнатной температуре не реагирует с бромом, при 72° происходит легкое замещение одной фенильной группы на бром, а $\text{PhBr}_2\text{GeMn}(\text{CO})_5$ очень медленно взаимодействует с избытком брома при 72° с образованием $\text{Br}_3\text{GeMn}(\text{CO})_5$.

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

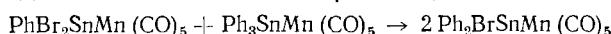
В отличие от реакций перераспределения¹³³:



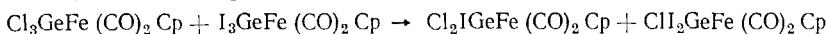
где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, протекающих при высокой температуре в присутствии катализаторов, перераспределение германов, содержащих группу $\text{Mn}(\text{CO})_5$, идет без катализаторов при температуре, незначительно превышающей температуру плавления смеси реагентов⁶⁴:



Реакции перераспределения при атоме олова используются²² как удобный метод синтеза моногалогенпроизводных:



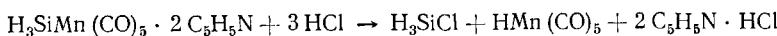
Показана возможность перераспределения атомов различных галогенов в гермильных производных карбонила железа¹¹²:



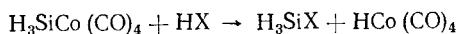
В случае производных карбонилов металлов, содержащих свинец, реакции замещения при атоме свинца не обнаружены, хотя прочность связи Pb—C в ряду металлоорганических производных элементов IVB группы¹³⁴ наименьшая; при этом в первую очередь разрываются связи Pb—M'.

2. Реакции соединений типа $\text{X}_{4-n} \text{M}[\text{M}'(\text{CO})_x\text{L}]_n$ по связям M—M'

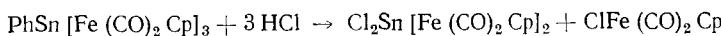
A. Расщепление связей металл — металл. В отличие от $\text{H}_3\text{SiMn}(\text{CO})_5$ его аддукт с пиридином быстро взаимодействует с HCl с количественным расщеплением связи Si—Mn⁶⁹:



$\text{H}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ расщепляется HCl или водой с образованием гидрида карбонила кобальта⁷⁶:

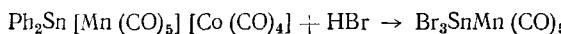


где $\text{X} = \text{Cl}$ или OH . Как отмечалось выше, действием галогеноводородов не удается разрушить связи M—M' в Ge- и Sn-производных типа $\text{Ph}_3\text{M} \cdot \text{M}'(\text{CO})_x\text{L}$ и в $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{M}'(\text{CO})_x\text{L}]_2$ ^{22, 60, 64, 72, 73, 77, 135}, однако в $\text{PhSn} \cdot [\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_3$ под действием HCl разрывается одна из связей Sn—Fe⁷³:

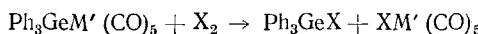


Это показывает, что связи M—M' ослабляются с увеличением числа металлокарбонильных групп при атоме непереходного элемента. $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]$ различным образом реагирует с HCl и HBr: при действии HCl замещается только одна фенильная группа⁸⁶, тогда

как реакция с HBr в тех же условиях приводит к замещению обеих фенильных групп и разрыву связи $\text{Sn}-\text{Co}$ ⁷⁷:

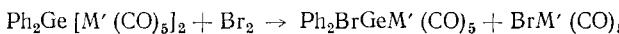


Более заметны различия в реакционной способности связей металлов — металлы по отношению к действию галогенов. Например, в соединениях типа $\text{Ph}_3\text{MM}'(\text{CO})_5$ ($\text{M}'=\text{Mn, Re}$) связи $\text{Sn}-\text{M}'$ не расщепляются галогенами ни при комнатной, ни при повышенной температуре.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



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 $\text{Ge}-\text{C}$ и $\text{Ge}-\text{M}'$. При температуре выше 70° становится возможным быстрый гомолитический разрыв связи $\text{Ge}-\text{C}$ ¹³⁴, а при 20° связи $\text{Ge}-\text{Mn}$ и $\text{Ge}-\text{Re}$ оказывают меньшее сопротивление действию галогенов и расщепляются быстрее, чем относительно более прочные при этих условиях связи $\text{Ge}-\text{C}$. Разрыв связей $\text{Ge}-\text{M}'$ при низкой температуре может происходить гетеролитически, хотя не исключена возможность и гомолитического процесса.

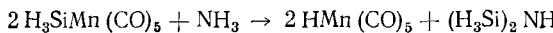
Под действием галогенов связи $\text{M}-\text{M}'$ легко разрываются в $\text{Ph}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ ²², $\text{Ph}_3\text{MM}'(\text{CO})_3\text{Cp}$ ($\text{M}=\text{Sn, Pb}$) и $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{M}'(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$ ($\text{M}'=\text{Cr, Mo, W}$)¹³⁵. Бром отщепляет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



Избыток хлора расщепляет в $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ не только обе связи $\text{Sn}-\text{C}$, но и одну из связей $\text{Sn}-\text{Mn}$, при этом образуется $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ ²². В аналогичном соединении рения при действии хлора обе связи $\text{Sn}-\text{Re}$ сохраняются⁷¹, что свидетельствует о большей прочности связи $\text{Sn}-\text{Re}$ по сравнению с $\text{Sn}-\text{Mn}$.

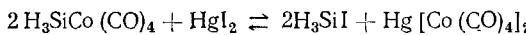
Связи атомов переходных металлов со свинцом оказались наименее прочными. Взаимодействие $\text{Ph}_3\text{PbMn}(\text{CO})_5$, $\text{Et}_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ ²² и $\text{Ph}_3\text{PbRe}(\text{CO})_5$ ⁶⁰ с галогенами и HCl приводит к полному расщеплению молекул.

Кроме расщепления связей $\text{M}-\text{M}'$ под действием галогенов и галогеноводородов, известны некоторые реакции этого типа с другими агентами. Связь $\text{Si}-\text{Mn}$ легко разрывается аммиаком⁶⁹:



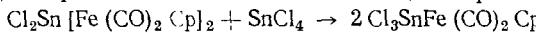
Аналогичная реакция наблюдалась на примере $\text{H}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ с той разницей, что в этом случае дисилазан разлагался до SiH_4 , $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$ и полимерных продуктов, вероятно, вследствие большей кислотности $\text{HCo}(\text{CO})_4$ по сравнению с $\text{HMn}(\text{CO})_5$.

Взаимодействие $\text{H}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ с иодидом ртути происходит по схеме⁷⁶:



причем равновесие заметно сдвинуто вправо.

Известны также реакции перераспределения при атомах непереходных элементов, затрагивающие связи $\text{M}-\text{M}'$, например²⁴:

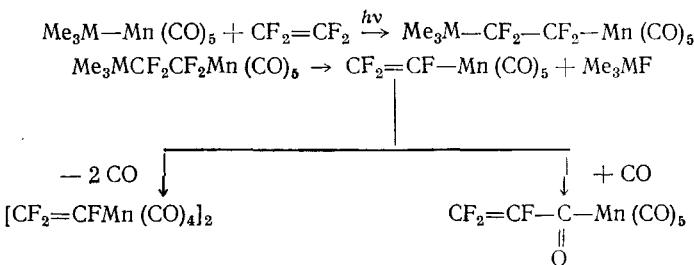


а также реакция замещения при атоме кобальта, в результате которой разрывается связь $\text{Si}-\text{Co}$ и образуется связь $\text{Ge}-\text{Co}$ ¹²¹:



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 $\text{M}=\text{Ge}$, 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: Me_3MF , $\text{C}_5\text{F}_9\text{Mn}(\text{CO})_5$ и других фторорганических производных карбонила марганца.

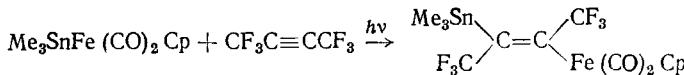
Механизм реакции внедрения перфторэтилена по связям $M-M'$ не выяснен. Несмотря на то, что реакции идут только в условиях, благоприятствующих свободно-радикальным процессам, продуктов, характерных для реакций радикалов M_3M' с перфторолефинами, не обнаружено. Появление в реакционной смеси фторпроизводных германия, олова и карбонила марганца можно объяснить разложением продуктов внедрения по схеме:



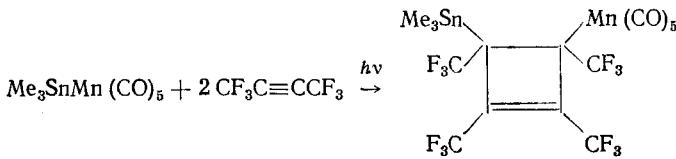
По-видимому, $\text{Me}_3\text{GeC}_2\text{F}_4\text{Mn}(\text{CO})_5$ более стабилен, чем аналогичное соединение олова.

В отличие от перфторэтилена $\text{CF}_2=\text{CFCI}$ 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 $M-M'$ ¹⁴³. Так, фотохимическая реакция перфторбутина-2 с $Me_3SnFe\cdot(CO)_2Cr$ в пентане приводит к образованию 1 : 1-аддукта:

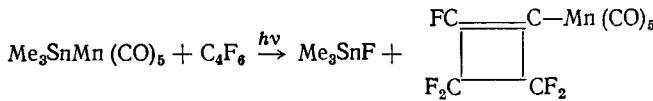


Аналогичная реакция с $\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ дает циклический продукт внедрения:



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.

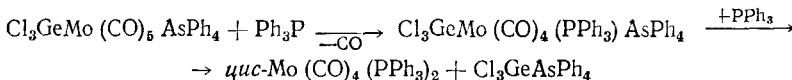
Реакция $\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ с перфторциклообутеном идет с разрывом связи $\text{Sn}—\text{Mn}$:



3. Реакции замещения карбонильных групп на другие лиганды

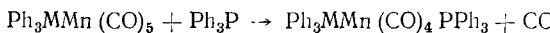
Производные карбонилов металлов, содержащие связи металл — элемент IVB группы, могут взаимодействовать с некоторыми нуклеофильными реагентами с замещением одной или нескольких CO-групп.

Трифенилфосфин реагирует с Ge—Mo-комплексом по схеме¹²³:



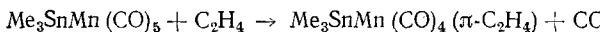
тогда как $\text{Cl}_3\text{SnMo}(\text{CO})_5\text{AsPh}_4$ взаимодействует с Ph_3P с одновременным замещением CO на фосфин и разрывом связи Sn—Mo. Аналогичные производные хрома и вольфрама не реагируют с фосфином.

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



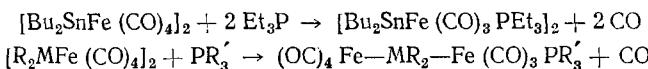
Скорость реакции несколько уменьшается в зависимости от характера связей $\text{M—M}'$: $\text{Ge—Mn} > \text{Sn—Mn} \geq \text{Ge—Re} > \text{Sn—Re}$. Характерно, что замещение CO-групп в соединениях с гетероатомной связью $\text{M—M}'$ идет легче, чем в соответствующих димерных карбонилах^{144, 145}.

Этилен, в отличие от перфторэтилена, способен к вытеснению CO из $\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ с образованием π -комплекса¹⁴⁰:



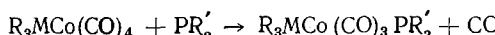
Германильный аналог с этиленом не реагирует¹⁴¹.

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



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

Полиметаллоорганические производные карбонила кобальта также способны к замещению CO-групп. Фосфины реагируют в гептане с Si- и Pb-производными уже при 25—50°^{50, 69}:

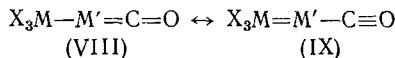


где $\text{M}=\text{Si, Pb; R=H, Et, Cl; R}'=\text{Et, Ph}$.

При кипячении $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ с 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 реагентов⁹⁰. Аналогичное производное германия получено⁷⁸ 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 $\text{M}=\text{Ge, Sn}$.

Таким образом, все полиметаллоорганические производные карбонилов металлов взаимодействуют с нуклеофильными реагентами с выделением CO, в отличие от алкильных производных карбонилов марганца рения и кобальта $\text{R—M}'(\text{CO})_x$, которые при аналогичных реакциях^{146, 147} образуют ацильные соединения типа $\text{R—C}(\text{O})=\text{M}'(\text{CO})_{x-1}\text{L}$. Установлено

новлено⁶⁹, что внедрение CO в связь M—M' не происходит даже при повышенном давлении окиси углерода. По-видимому, эти явления связаны с увеличением прочности связей M—M' вследствие d_{π} — d_{π} -взаимодействия между атомами металлов^{51, 81, 148}. Схематически это взаимодействие можно представить в виде большего вклада резонансной структуры (IX):



По-видимому, повышенная прочность связи M—M' по сравнению со связью C—M' препятствует миграции радикала X_3M к карбонильной группе, как это имеет место в случае алкильных производных¹⁴⁹.

Обращает на себя внимание тот факт, что замещение CO-группы в $\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ и $\text{Ph}_3\text{GeMn}(\text{CO})_5$ приводит к производным, в которых фосфиновая группа находится в *транс*-положении к группе Ph_3M ^{28, 150}, в то время как соответствующие органические производные карбонилов марганца и рения имеют *цикло*-конфигурацию^{151, 152}. Видимо, кроме стерических факторов, здесь играют роль и электронные эффекты. Возможно, что наличие d_{π} — d_{π} -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_{π} — d_{π} -взаимодействия металл—металл может служить повышение скорости обмена CO-групп на PPh_3 в соединениях типа $\text{X}_2\text{M}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ (где M=Ge, Sn) с увеличением электроотрицательности X в ряду: $\text{Me} < \text{Ph} < \text{Cl}$. Введение более электроотрицательных заместителей способствует повышению электроакцепторности атомов олова или германия, приводя тем самым к увеличению кратности связей M—Co и ослаблению d_{π} — π^* -связывания Co—CO.

V. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБОНИЛОВ 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 M—M'.

1. Инфракрасная спектроскопия

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

Низкочастотная область ИК-спектров (700 — 100 cm^{-1}) этих соединений изучена сравнительно мало, точное отнесение полос валентных колебаний M—M', M'—CO и деформационных колебаний M'—C—O—связей, проявляющихся в этой области, в настоящее время не проведено. При анализе спектров соединений типа $\text{X}_3\text{GeMn}(\text{CO})_5$ и $\text{X}_2\text{Ge}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ ¹⁵⁰ интенсивная полоса при 470 — 450 cm^{-1} отнесена к $\nu_{\text{Mn—C}}$, а полоса в интервале 660 — 640 cm^{-1}

к δ_{CO} , по аналогии с отнесением полос в ИК спектрах $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ^{106, 107} и $\text{XMn}(\text{CO})_5$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I)¹⁵³. При увеличении электроотрицательности X в $\text{Ge}-\text{Mn}$ -соединениях происходит понижение частоты $\nu_{\text{Mn}-\text{C}}$. В спектре $\text{Ph}_3\text{GeMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ наблюдается значительное (на 55 см^{-1}) повышение частоты $\nu_{\text{Mn}-\text{C}}$ и понижение частоты валентных колебаний $\text{C}-\text{O}$, по сравнению с соответствующими частотами в спектре незамещенного производного, что подтверждает тесную зависимость между степенью $d_{\pi} - p_{\pi}^*$ -связывания $\text{M}'-\text{CO}$ и π -связывания $\text{C}-\text{O}$ -групп.

Определению частот валентных колебаний связей $\text{M}-\text{M}'$ посвящено несколько работ¹⁵⁴⁻¹⁵⁶. Показано, что изменение частот $\nu_{\text{M}-\text{M}'}$, проявляющихся в области $220 - 160 \text{ см}^{-1}$, можно коррелировать с соответствующими изменениями частот валентных колебаний $\text{C}-\text{O}$. Как правило, при увеличении электроотрицательности заместителя X в соединениях типа $\text{X}_{4-n}\text{M}[\text{M}' \cdot (\text{CO})_x\text{L}]_n$ происходит увеличение частоты $\nu_{\text{M}-\text{M}'}$, 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 целом в большинстве соединений типа $\text{X}_{4-n}\text{M}[\text{M}'(\text{CO})_x\text{L}]_n$ сохраняется, в основном, определенная локальная симметрия металкарбонильных групп, найденная также для соответствующих производных типа $\text{XM}'(\text{CO})_x\text{L}$, где X — органический радикал или атом галогена. Поэтому следовало ожидать, что ИК спектры производных или карбонилов, содержащих связь $\text{M}-\text{M}'$, будут аналогичны спектрам галоген-органических производных соответствующих карбонилов металлов. Теоретическое и наблюдаемое число полос ν_{CO} для полиметаллоорганических карбонильных соединений с различной симметрией приведено в табл. 3.

Как видно из табл. 3, число полос ν_{CO} в соединениях, содержащих одну группу $\text{M}'(\text{CO})_x\text{L}$, соответствует теоретическому для локальной симметрии этой группы, независимо от общей симметрии молекулы. Однако в случае соединений, содержащих несколько металкарбонильных групп, наблюдается всегда большее число полос. Появление дополнительных полос в спектрах этих соединений может быть связано с взаимодействием отдельных групп $\text{M}'(\text{CO})_x\text{L}$ между собой. Кроме того, необходимо учитывать понижение общей симметрии молекул $\text{X}_{4-n}\text{M}[\text{M}'(\text{CO})_x\text{L}]_n$ где $n > 1$ по сравнению с молекулами соединений $\text{X}_3\text{MM}'(\text{CO})_x\text{L}$.

Установлено^{158, 159}, что в соединениях типа $\text{X}_2\text{M}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ ($\text{M} = \text{Ge}$ или Sn) картина полос ν_{CO} может значительно изменяться в зависимости от характера заместителя X . Рентгеноструктурный анализ соединений этого типа^{39-41, 43, 44} 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 $\text{Ge}-\text{Fe}$ и $\text{Sn}-\text{Fe}$ 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 $\text{MeCl}_2\text{GeFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ предположение о существовании поворотных изомеров за счет вращения вокруг связи $\text{Ge}-\text{Fe}$ подтверждено¹⁵⁹ при изучении влияния полярности растворителя и температуры на соотношение интенсивностей полос поглощения.

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

При изучении ИК спектров производных типа $\text{X}_n\text{R}_{3-n}\text{GeCo}(\text{CO})_4$ была установлена⁸¹ линейная зависимость между частотами полос ν_{CO} и суммой

ТАБЛИЦА 3

Число полос валентных колебаний CO-групп и их отнесение в ИК-спектрах полиметаллоорганических производных карбонилов металлов

Тип соединений	Точечная группа симметрии	Отнесение полос	Число полос		Ссылки на литературу
			теоретическое	наблюдающее	
VI группа					
$X_3MM'(CO)_3Cp$	C_{3v}	A_1+E	2	3	61, 135
$X_2M[M'(CO)_3Cp]_2$	C_{2y}		5		
	C_{2z}, 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					
<i>a. Производные железа</i>					
$X_3MFe(CO)_2Cp$	C_{2v}	A_1+B_1	2	2	158, 159
$X_2M[Fe(CO)_2Cp]_2$	C_2	$2A+2B$	4	4	158, 159
	C_s	$2A'+2A''$	4	4	74, 158
	C_1	$4A$	4	4	
$(X_3M)_2Fe(CO)_4$	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
<i>b. Производные кобальта</i>					
$X_3MCo(CO)_4$	C_{3y}	$2A_1+E$	3	3-4	81
	C_s	A_1+3A'	4	4	
$X_2M[Co(CO)_4]_2$	C_{2v}	$3A_1+3B_1+B_2$	7	7	81
	C_s	$4A'+4A''$	8	8	
$XM[Co(CO)_4]_3$	C_{3v}		7	6-8	80

электроотрицательностей атомов галогенов, связанных с германием. Аналогичная зависимость для средней частоты ν_{CO} была обнаружена^{50, 120} 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 ν_{CO} во всех производных такого типа.

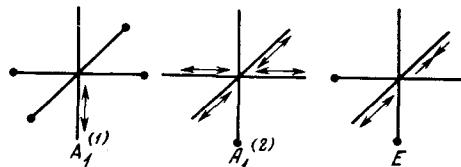
Был выяснен⁵⁰ характер изменения частот в ряду производных кобальта в зависимости от природы элемента IVБ группы. В спектрах соединений $Et_3MCo(CO)_4$ наблюдается почти линейное понижение средней частоты ν_{CO} в ряду: $C > Si > Ge > Sn > Pb$. Поскольку электроотрицательности Si , Ge , Sn и Pb близки²⁷, то можно предположить, что и σ -компоненты связей $M-Co$ должны быть во всех случаях также близки между собой. В таком случае, понижение средней частоты ν_{CO} может быть следствием уменьшения π -передачи от d_{π} -орбиталей атома кобальта к вакантным d_{π} -орбиталям непереходного элемента в ряду: $Si > Ge > Sn > Pb$. Передача заряда по π -системе $M-Co$ подтверждена изучением дипольных моментов комплексов $X_3MCo(CO)_4$ и согласуется с величинами интегралов перекрывания в этих соединениях⁵⁰.

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

карбонилов 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 ν_{CO} : $2A_1 + E$, а полоса B_1 должна быть активна в спектрах к. р. с. 18, 160, 161. Типы колебаний показаны на рис. 7.

Полоса типа $A_1^{(1)}$, имеющая самую низкую частоту, отнесена к колебаниям аксиальной CO-группы. Наиболее интенсивная полоса типа E вызвана колебаниями четырех экваториальных групп. Полосы типов $A_1^{(2)}$ и E часто совпадают. Колебания $A_1^{(2)}$ активны в ИК-спектре только вследствие некопланарности экваториальных CO-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 CO-групп в $XM'(CO)_5$ и $X_3MM'(CO)_5$ ($M' = Mn$, Re), разрешенные в ИК-спектрах. Показан только один компонент колебаний E



Изучение ИК-спектров соединений типа $XM'(CO)_5$ показало, что существует линейная зависимость между положением полосы типа E и индуктивным параметром σ^* Тафта для заместителей X в ряду: Me , H , Ph , I , CF_3 , Br , Cl^{162} . 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 ; $0 \leq n \leq 3$)^{67, 150}.

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 CO-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_{π} -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 $M - M'$, показал¹⁶³, что имеется значительное $d_{\pi} - d_{\pi}$ -взаимодействие между атомами элемента VII группы и элемента IVB группы. Степень π -связывания увеличивается с ростом электроотрицательности заместителей, связанных с атомом непереходного металла. Установлено, что степень π -связывания для соединений германия больше, чем для аналогичных производных олова.

Направление индуктивного эффекта заместителей X_5M 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 σ -акцепторных свойств групп $R_nX_{3-n}M$ при последовательном увеличении числа атомов галогенов, связанных с элементом IVB группы (табл. 4)^{150, 163}.

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

изоструктурных производных карбонилов металлов VI группы наблюдается повышение средней частоты ν_{CO} при увеличении атомного номера металла, например в случае $Ph_3SnM'(CO)_3Cp$ ν_{CO} 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^{67, 163}.

ТАБЛИЦА 4
Изменение σ - и π -эффектов в ряду соединений $Ph_nBr_{3-n}GeMn(CO)_5$

Соединения	Частоты ν_{CO} , cm^{-1}			σ^*	$\Delta\sigma^*$	π	$\Delta\pi$
	$A_1^{(1)}$	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 ν_{CO} по типам колебаний в спектрах соединений, содержащих несколько металлкарбонильных групп, затруднено. Тем не менее, показано^{61, 66, 74, 80, 81, 135, 136, 150, 157-159}, 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 $R_3MM'(CO)_3Cp$ ($M=Ge, Sn$; $M'=Mo, W$; $R=Me, Ph$)⁶¹, 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 $X_3SnM'(CO)_3Cp$ и $X_2Sn[M'(CO)_3Cp]_2$ ($M'=Mo$ и W)¹³⁵, а также $X_3MFe(CO)_2Cp$ и $X_2M[Fe(CO)_2Cp]_2$ ^{158, 159} ($M=Ge$ и Sn) установлено, что величина химического сдвига протонов циклопентадиенильного кольца (в τ -шкале относительно Me_4Si) растет с уменьшением электроотрицательности заместителя X. В ряду соединений $X_3GeFe(CO)_2Cp$ ¹¹² величина τ 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 метилстанинов типа $Me_{4-n}MX_n$ наблюдается линейная зависимость величины τ от суммарного индуктивного параметра σ^* Тафта^{133, 164}, например τ_{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 карбонилов металлов трудно установить какое-либо соответствие между величинами τ_{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 ($\text{Sn} - \text{H}$) в соединениях типа $\text{Me}_{4-n}\text{SnX}_n$ в зависимости от электроотрицательности X были использованы¹⁶⁵ следующие предположения: спин-спиновое взаимодействие $\text{Sn} - \text{H}$ стремится быть пропорциональным s -характеру гибридной sp^3 -орбитали олова, используемой в связи $\text{Sn} - \text{CH}_3$, и s -характер атома олова стремится сконцентрироваться в орбиталях, направленных к электроположительным заместителям, согласно правилу Бента^{37,38}. При этом предполагалось также, что изменение заместителя X влияет только на электронное состояние атома олова, в то время как другие параметры системы связей $X - \text{Sn} - \text{C} - \text{H}$ остаются практически неизменными. В ряду $\text{Me}_{4-n}\text{SnCl}_n$ при последовательном увеличении числа атомов хлора величины J ($^{119}\text{Sn} - \text{H}$) постепенно увеличиваются: Me_4Sn 54,0; Me_3SnCl 59,7; Me_2SnCl_2 71,0; MeSnCl_3 100,0 g^{-1} ¹⁶⁶. Последовательная замена метильных групп на металлкарбонильные фрагменты приводит к снижению величины J ^{61,66,67,87}, 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 связях $\text{Sn} - \text{CH}_3$ и соответствующее увеличение его в связях с атомами переходного металла. Это служит подтверждением электронодонорного характера металлкарбонильных групп и значительной ковалентности связей $\text{Sn} - \text{M}'$ в рассматриваемых соединениях.

Из приведенных в табл. 5 данных можно видеть, что величины J заметно больше в случае соединений, содержащих группы $\text{Co}(\text{CO})_4$. Этот факт можно объяснить несколько большей электроотрицательностью группы $\text{Co}(\text{CO})_4$ по сравнению с другими металлкарбонильными группами⁶⁶.

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

ТАБЛИЦА 5

Соединения типа $\text{Me}_{3-n}\text{SnM}'(\text{CO})_x\text{Cp}$	$\tau, \text{ м. д.}$	$J(\text{Sn} - \text{H})$, g^{-1}	Соединения типа $\text{Me}_{2-n}\text{ClSnM}'(\text{CO})_x\text{Cp}$	$\tau, \text{ м. д.}$	$J(\text{Sn} - \text{H})$, g^{-1}	Соединения типа $\text{MeSn}[M'(\text{CO})_x\text{Cp}]_3$	$\tau, \text{ м. д.}$	$J(\text{Sn} - \text{H})$, g^{-1}
$\text{Me}_3\text{SnMo}(\text{CO})_3\text{Cp}$	9,52	49,0	$\text{Me}_3\text{Sn}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$	9,15	36,9			
$\text{Me}_3\text{ClSnMo}(\text{CO})_3\text{Cp}$	9,02	47,7	$\text{Me}_3\text{Sn}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}] [\text{Mn}(\text{CO})_5]$	9,47	37,3	$\text{MeSn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$	8,62	~ 24
$\text{Me}_3\text{SnW}(\text{CO})_3\text{Cp}$		48,7	$\text{Me}_2\text{Sn}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}] [\text{Mn}(\text{CO})_5]$		36,7	$\text{MeSn}[\text{Re}(\text{CO})_5]_3$	8,43	24,7
$\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$	9,54	48,3	$\text{Me}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$	9,14	36,7	$\text{MeSn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$	8,98	33,0
$\text{Me}_2\text{ClSnMn}(\text{CO})_5$	9,06	45,8	$\text{Me}_2\text{Sn}[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$					
$\text{Me}_3\text{SnRe}(\text{CO})_6$	9,58	46,7	$\text{Me}_2\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$	8,88	45,7			
$\text{Me}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$	9,55	49	$\text{MeClSn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$	8,48				
$\text{Me}_2\text{ClSnFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$	8,55							
$\text{Me}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$	9,37	45,8						
		52,6						

Приведены значения J ($^{119}\text{Sn} - \text{CH}_3$).

повышении s -характера связей $\text{Sn} — M'$ (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 работа¹¹², где анализ смещений сигналов протонов и изменения их интенсивностей в соединениях типа $\text{X}_3\text{GeFe} \cdot (\text{CO})_2\text{Cp}$ ($\text{X} = \text{Br}$, 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)¹⁶⁷⁻¹⁶⁹. В ЯГР-спектрах соединений типа $\text{R}_{4-n}\text{Sn}[\text{M}'(\text{CO})_x\text{L}]_n$, где $\text{M}'(\text{CO})_x\text{L} = \text{Mn}(\text{CO})_5$, $\text{Re}(\text{SO})_5$ или $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$, а R = алкил или фенил, отсутствует квадрупольное расщепление Δ сигнала ^{119}Sn , что свидетельствует о высокой степени ковалентности связей металл — металл.

ТАБЛИЦА 6

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

Соединения	Хими- ческий сдвиг δ , мм/сек	Соединения	Хими- ческий сдвиг δ , мм/сек
Ph_4Sn	1,11	Ph_4Sn	1,11
$\text{Ph}_3\text{SnRe}(\text{CO})_5$	1,45	$\text{Ph}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$	1,43
$\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$	1,70	$\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$	1,74
$\text{PhSn}[\text{Re}(\text{CO})_5]_3$	1,75	$\text{PhSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_3$	2,00
		$\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_4$	2,14

* Относительно SnO_2 .

Et , Ph , Cl , Br) наблюдается постепенное повышение химического сдвига δ резонанса ^{119}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 в¹⁷¹ при измерении ЯГР спектров соединений $\text{X}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ относительно как ^{119}Sn , так и ^{57}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 электротрицательности $\text{Co}(\text{CO})_4$ по сравнению с другими металлкарбонильными группами.

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

4. Масс-спектроскопия

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

Исследование производных карбонилов молибдена¹⁷¹, марганца и рения^{68, 170, 172}, железа¹⁷² и кобальта^{79, 80} типа $X_{4-n}M[M'(CO)_xL]_n$ показало, что фрагментация этих соединений происходит в первую очередь с последовательным отщеплением лигандов (CO и Cp) 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 $ClSn[Mn(CO)_5]_3$ отмечено⁶⁶ 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 $M'—Cp$. С увеличением числа металлкарбонильных групп, связанных с атомом элемента IVB 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-спектроскопии было показано, что строение соединений типа $XSn[Co(CO)_4]_3$ соответствует структуре (VII) (см. гл. III).^{79, 80} 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 $SnMn_3$.⁶⁶

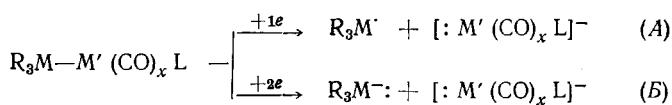
Очень ценным оказался метод масс-спектроскопии для установления строения продуктов реакций внедрения перфторацетиленов по связям $Sn—Mn$ и $Sn—Fe$ ¹⁴³ (см. гл. IV).

5. Полярография

Полярографическое восстановление ряда производных карбонилов металлов со связями $M—M'$ ^{173—176} 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:

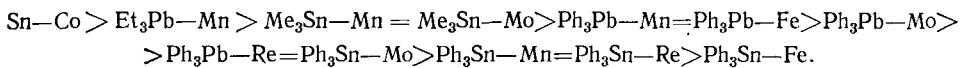
ТАБЛИЦА 7
Данные ЯГР спектров соединений
 $X_2Sn[Fe(CO)_2Cp]_2$

X	^{119}Sn		^{57}Fe	
	δ , мм/сек	Δ , мм/сек	δ , мм/сек	Δ , 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

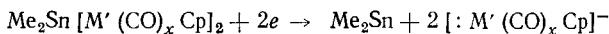


При $M=Sn$ и $R=Me$, Ph восстановление носит одноэлектронный характер (схема *A*), причем фенилпроизводные восстанавливаются при более отрицательных потенциалах, чем метильные. В случае $M=Pb$ восстановление идет по схеме *(B)* с образованием двух анионов.

Легкость восстановления изменяется в следующем ряду:



Восстановление соединений $Me_2Sn[Mo(CO)_3Cp]_2$ и $Me_2Sn[Fe(CO_2)Cp]_2$ приводит к отщеплению обеих металкарбонильных групп в виде анионов:



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

При восстановлении соединения $[Cp(OC)_3Mo]_2Sn[Fe(CO)_2Cp]_2$, содержащего различные атомы переходных металлов, наблюдается более сложная картина. По-видимому, вначале происходит отщепление Монфрагмента, 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. B. 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. Leman, 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. Бгуап. Там же, **1967**, 355.
31. R. F. Бгуап. 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. Tou, Proc. 10-th Intern. Conf. on Coord. Chem., Tokyo, 1967, стр. 226.
34. B. P. Bir'yukov, Yu. T. Struchkov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, O. P. Osipova, M. Ya. Zakhareva, 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. Соловова, Ю. Т. Стручков, Там же, **9**, 233 (1968).
37. Н. А. Bent. Canad. J. Chem., **38**, 1235 (1960).
38. Н. А. Bent. Chem. Rev., **61**, 275 (1961).
39. B. P. Bir'yukov, Yu. T. Struchkov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, 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'Connell, E. R. Corey, Inorg. Chem., **6**, 968 (1967).
42. R. F. Бгуап. J. Chem. Soc. (A), **1967**, 192.
43. J. E. O'Connell, E. R. Corey, J. Am. Chem. Soc., **89**, 3930 (1967).
44. R. M. Sweet, C. J. Fritch, 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, Inogr. Chem., **6**, 1208 (1967).
53. B. T. Kilbourn, T. L. Blundell, H. M. Powell, 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. Pobloth, 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. H. 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. Seyfert, 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. B. Simons, J. A. J. Thompson, W. A. G. Graham, Там же, **5**, 2217 (1966).
68. B. J. Aylett, J. M. Campbell, Chem. Commun., **1965**, 217.
69. B. J. Aylett, J. M. Campbell, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **3**, 137 (1967).
70. Y. L. Baay, A. Berry, S. K. Gonai, A. P. Hagen, A. G. McDiarmid, 3-d Intern. Symp. on Organometal. Chem., Münich, 1967, стр. 110.
71. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, В. Н. Хандожко, ДАН, **158**, 383 (1964).
72. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, В. Н. Хандожко, 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. Naguibne, J. Paul, R. 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. B. 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, С. р., 261, 2483 (1965).
84. O. Kahn, M. Bigorgne, С. р., 262 С, 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. Münich, 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. Mappin, 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. Вог, Spectrochim. acta, 19, 2065 (1964).
103. Л. И. Денисович, Кандид. диссерт., ИНЭОС, 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. Mappin, 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. Nograd, J. Am. Chem. Soc., 87, 1133 (1965).
119. W. Jetz, W. A. G. Graham, Там же, 89, 2773 (1967).
120. O. Kahn, M. Bigorgne, С. р., 263 С, 973 (1966).
121. Y. L. Bayay, 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. Bögl, L. Markö, B. Markö, *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. Илгам, С. Розенберг, Г. Гильман, Ф. Рикенс, *Оловоорганические и германийорганические соединения*, ИЛ, М., 1962.
135. А. Н. Несмиянов, 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. Несмиянов, 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. Beeveridge, 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. Несмиянов, 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. Cariati, 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. Несмиянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Б. В. Локшин, Ф. С. Денисов, *Там же*, **1969**, 758.
160. F. A. Cotton, C. S. Krahanzel, *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. Несмиянов, *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. Несмиянов, *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. Стукан, 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. Carrick, 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. Dassy, P. M. Weissmann, R. J. Pohl, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5117 (1966).
174. R. E. Dassy, P. J. Pohl, R. B. King, *Там же*, **88**, 5121 (1966).
175. R. E. Dassy, P. M. Weissmann, *Там же*, **88**, 5124 (1966).
176. R. E. Dassy, P. M. Weissmann, *Там же*, **88**, 5129 (1966).