

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 9

СЕНТЯБРЬ — 1980 г.

ТОМ XLIX

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 547'13

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ЦЕПОЧКАМИ ГЕТЕРОАТОМОВ

М. Н. Бочкарев

Обзор работ по синтезу и химическим свойствам металлоорганических соединений, содержащих цепочки σ -связанных атомов гетероэлементов. Рассмотрены вопросы стабильности таких соединений.

Библиография — 176 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1651
II. Гомоэлементные соединения	1652
III. Двухэлементные соединения	1654
IV. Трехэлементные соединения	1661
V. Четырехэлементные соединения	1665
VI. Стабильность полиметаллических группировок	1665

I. ВВЕДЕНИЕ

Классифицируя химию металлоорганических соединений с точки зрения состава изучаемых объектов, легко выделить область, предметом исследования которой являются соединения, содержащие в составе молекулы группировку металл — металл. Такие продукты носят название би-, триэлементоорганических или взятое из неорганической химии и чаще применяющееся теперь название двух-, трех-,... полиядерных производных, соответственно числу гетероатомов в молекуле. Первые представители этого класса соединений были получены в 20-х годах, но интенсивные исследования развернулись только в последние два десятилетия. Разработка проводилась в двух основных направлениях: 1) поиск и исследование свойств новых сочетаний гетероэлементов $M-M'$ в двух- и трехъядерных производных и 2) синтез и изучение полиядерных соединений. Последние включают типичные кластеры, т. е. вещества, молекулы которых содержат объемную или плоскую решетку из гетероатомов, а также их разновидность — соединения с цепочками σ -связанных атомов неорганогенов, которые могут иметь линейную, разветвленную или циклическую форму. Следует заметить, что несмотря на существенное различие характера связи $M-M'$ в типичных кластерах и в σ -связанных цепочках, эти два типа веществ настоль-

ко близки по своей природе и строению, что в отдельных случаях отнесение соединения к тому или другому классу представляется условным.

Количество имеющейся в литературе информации распределяется между двумя указанными направлениями далеко не равномерно. В то время как первому из них, т. е. исследованию двух- и трехъядерных соединений посвящено большое число оригинальных статей и обзоров (см., например, ^{1, 2}), данные по полиядерным образованиям, в частности, линейным и циклическим соединениям, разрозненны и неполны; особенно мало информации по их реакционной способности. Это объясняется, очевидно, серьезными техническими трудностями, связанными с синтезом подобных веществ, их выделением в индивидуальном состоянии и очисткой. Вместе с тем к настоящему времени уже накопилось достаточное количество материала по полиядерным соединениям и, по-видимому, назрела необходимость в его обобщении и систематизации.

В настоящем обзоре сделана первая попытка обобщить имеющиеся данные по синтезу и свойствам металлоорганических соединений, содержащих цепочки (из четырех и более) σ -связанных между собой атомов гетероэлементов. К числу последних отнесены все металлы и металлоиды за исключением C, H, N, O и галогенов*. Серусодержащие

производные типа $R_2Sn-S-SnR_2-S$ и др. рассматриваются наряду с Se- и Te-аналогами, несмотря на принадлежность серы к элементам-органогенам. Такой подход обусловлен подобием свойств всех халькогенопроизводных, а также важной ролью, которую играют элементорганические сульфиды в химии полиядерных соединений благодаря высокой стабильности $M-S$ -соединений, относительной их доступности и перспективности в прикладном отношении.

В каждой главе материал располагается в соответствии с положением гетероэлементов в таблице Менделеева. Вначале приводятся данные по производным непереходных элементов от I до VI групп, далее рассматриваются смешанные соединения, т. е. содержащие непереходный элемент и переходный металл, и в заключительной части главы обсуждаются производные переходных металлов.

С целью более полного освещения данных по полиядерным линейным и циклическим соединениям наряду с металлоорганическими производными рассматриваются некоторые карбонилы и карбонилгалогениды переходных металлов.

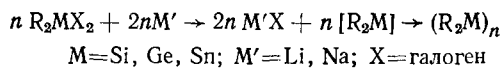
II. ГОМОЭЛЕМЕНТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Металлоорганические олигомеры, содержащие цепочки из атомов одного элемента, были исследованы раньше полиэлементных соединений. Эта группа веществ родственна неорганическим кристаллополимерам типа $[K_2Pt(CN)_4Br_{0.3} \cdot 3H_2O]_x$ ³ и $[Ir(CO)_3Cl]_x$ ⁴, однако принципиально отличается от них отсутствием кристаллической столбчатой структуры, а также постоянной валентностью гетероатомов в цепи.

При взаимодействии диорганогалогенсиланов с щелочными металлами образуются циклические полисиланы $(R_2Si)_n$ ^{5, 6}. При этом наряду с низкомолекулярными продуктами с $n \approx 6$ получают неустойчивые полимеры с $n \approx 55$. Аналогичная реакция диорганогалогенгерманов также приводит к циклическим полигерманам, но с меньшим числом ге-

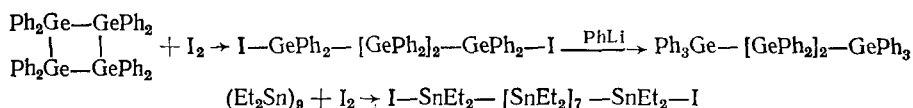
* Используемые в обзоре термины «элементорганический» и «полиэлементный» и тому подобные означают присутствие в данном соединении атомов любого другого элемента, кроме перечисленных.

тероатомов в цепи ($n \leq 6$)^{7,8}. В случае производных олова на первой стадии реакции R_2SnCl_2 с активными металлами (Li, Na) образуются соединения двухвалентного олова R_2Sn . В течение нескольких часов они полимеризуются, давая 8—10-членные циклы $(R_2Sn)_n$ ⁹⁻¹¹. Образование двухвалентных интермедиатов R_2M несомненно и в первых двух случаях.



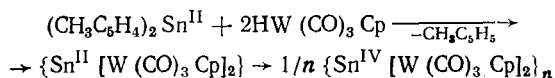
В обзорных работах Сатже и сотр., посвященной гермиленам¹², и Неймана, посвященной станиленам¹³, показано, что реакции полимеризации, внедрения по связям металл—металл, металл—водород, металл—галоген с образованием линейных и циклических олигомеров и полимеров весьма характерны для этих высокореакционноспособных частиц.

Моногалогениды R_3MX в реакциях с щелочными металлами дают линейные димеры. Так, из R_2SiSiR_2Cl получен тетрасилан $R_3SiSiR_2SiR_2 \cdot SiR_3$ ^{14,15}. Циклические станны (R_2Sn)_n с числом атомов олова в цикле от 4 до 9 образуются при незначительном нагревании дигидридов диорганолова в присутствии аминов¹⁶. Для получения гомоядерных олигомеров линейного строения Нейман и сотр. использовали реакцию раскрытия цикла под действием иода^{17,18}.



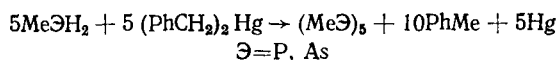
Удобный метод, позволяющий получать Sn—Sn-полимеры, а также олигомеры с заданным числом атомов олова, разработан в^{19,20}. Метод заключается в гидрогенолизе связей Sn—N в amino- и амидостаннанах органогидридами олова. Этот простой и удобный способ получения связи металл—металл нашел широкое применение и в синтезе двухэлементных олигомеров, примеры которых приводятся в следующей части.

Интересный Sn—Sn-олигомер, содержащий в качестве заместителей циклопентадиенилтрикарбонилвольфрам $\{Sn^{IV}[W(CO)_3Cp]_2\}_n$ получен в²¹ при взаимодействии $(CH_3C_6H_4)_2Sn^{II}$ с $HW(CO)_3Cp$. К сожалению, для него не приводится значение n , но, по-видимому, оно невелико.



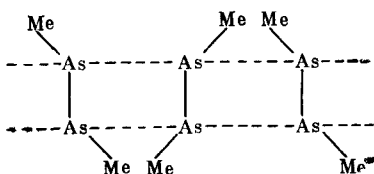
Кремниевые, германиевые и оловянные олигомеры представляют собой вязкие жидкости или, в редких случаях, твердые аморфные вещества, плохо растворимые в органических растворителях. С увеличением молекулярного веса растворимость уменьшается и вещества приобретают окраску от желтой до темно-красной. Их термическая устойчивость понижается при переходе от кремния к германию и олову. В этой же последовательности повышается реакционная способность.

Кроме элементов IVб группы, гомоядерные полимеры образуют фосфор, мышьяк и сурьму. Реакцией первичных фосфинов RPH_2 с дихлорфосфинами получают циклические тетра-, пента- и полифосфины^{22,23}. При взаимодействии метилфосфина и метиларсина с дибензилртутью образуются только пятичленные циклы $(Me\dot{E})_5$ ²⁴.



При раскрытии циклов такого типа с помощью RX получают линейные олигомеры с соответствующим числом атомов гетероэлемента в цепи²⁵.

Для циклических полиарсинов наиболее типичны пяти- и шестиядерные образования, тогда как в линейных олигомерах число атомов As может достигать 50^{26, 27}. На основании рентгеноструктурного исследования полимера $(MeAs)_n$, полученного реакцией $MeAsH_2$ с галогенарсинами или каталитической перегруппировкой циклического пентамера $(MeAs)_5$, сделан вывод о необычном «лестничном» строении этого соединения²⁸.



Установлено, что длина продольных связей $As-As$ (2,9 Å) заметно превышает длину поперечных связей $As-As$ (2,4 Å) и сумму ковалентных радиусов (2,42 Å). На этом основании авторы²⁸ предположили, что вдоль цепи атомы мышьяка связаны друг с другом «нецелой» связью. При определении физических свойств было найдено, что полимер является полупроводником с очень низкой проводимостью $4,8 \cdot 10^{13} \text{ см/Ом}$ (при 300 К)²⁸.

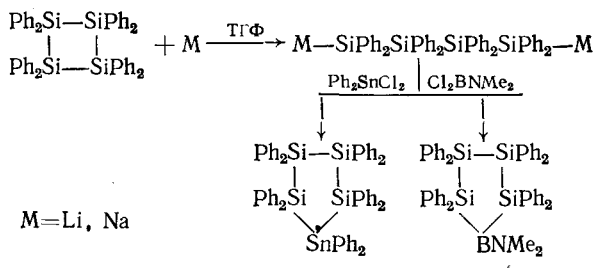
Аналогичное строение предполагается для полиметилстибина $(MeSb)_n$, образующегося в виде темно-красного твердого вещества в реакции $MeSbH_2$ с дибензилртутью²⁴. Силилированный полистибин $(Et_3SiSb)_n$ получен наряду с этиленом и триэтилбромсианом при взаимодействии $(Et_3Si)_3Sb$ с 1,2-дибромэтаном²⁹.

III. ДВУХЭЛЕМЕНТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Среди рассматриваемого класса полиядерных соединений наиболее распространенными являются такие, молекулы которых содержат цепочки из атомов двух гетероэлементов. В подавляющем большинстве случаев в число гетероатомов входят кремний, германий или олово. Наиболее длинное из установленных в настоящее время полиядерных производных включает 11 атомов $Ph_3SiS-S_7-SSiPh_3$ ³⁰. Однако этот нонасульфид скорее относится к моноэлементным соединениям, так как практически вся цепочка состоит только из атомов серы. Поэтому двухэлементным олигомером с наибольшей длиной цепи следует считать восьмиядерный циклический феррат кадмия $[-Fe(CO)_4-Cd-]_4$ ³¹. Известно несколько полимеров, у которых не определена молекулярная масса из-за их плохой растворимости или низкой термостабильности, например $[-Zr(SnPh_3)_2-SnPh_2-]_n$ ²⁰, $[-Ge(C_6F_5)_2-Ge(C_6F_5)_2-Hg-]_n$ ³², $(EtAlSe)_n$ ^{33, 34}. Но, принимая во внимание большую склонность гетероатомных олигомеров к циклизации, трудно ожидать, чтобы в этих соединениях n превышало 3—4. Кроме того, для полимера $Zr-Sn$ не исключена и более сложная структура.

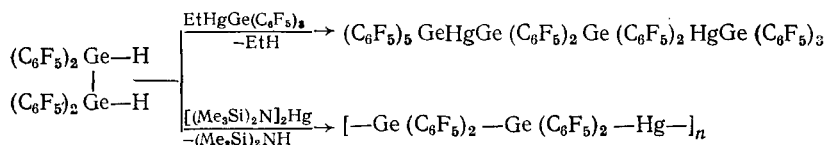
Производные щелочных металлов с цепочками $M-(Si)_n-M$ ($M=Li, Na$; $n=4,5$) получены реакцией лития или натрия с циклическими тетра- или пентасианом³⁵. Продукты легко взаимодействуют с органическими галогенидами металлов^{36, 37} и поэтому удобны для синтеза других по-

лиядерных соединений.



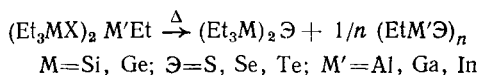
При взаимодействии Ph_2GeH_2 с диэтилртутью Нейман и сотр. получили полимер $[-\text{GePh}_2-\text{Hg}-]_n$ в виде вязкой желтоватой смолы^{38, 39}. Но этот полимер не может рассматриваться как индивидуальное соединение, поскольку синтез его сопровождается выделением металлической ртути и, следовательно, образованием побочных продуктов. Отделить их от полимера не представляется возможным ввиду лабильности цепочки $-\text{Ge}-\text{Hg}-\text{Ge}-\text{Hg}-$. При нагревании или УФ-облучении это соединение легко демеркурируется с образованием полигерманов $[\text{Ph}_2\text{Ge}]_n$. Аналогичный кремниевый олигомер $[-\text{SiMe}_2-\text{Hg}-]_n$ синтезирован реакцией диметилдибромсилана с амальгамой натрия⁴⁰.

Гермилртутная цепочка становится стабильной в том случае, если атомы ртути находятся в γ -положении друг к другу. Так, гидридным методом при использовании 1,2-дигидро-[тетракис (пентафторфенил)] дигермана получены шестиядерный олигомер и полимер³².



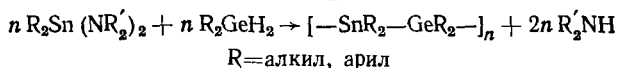
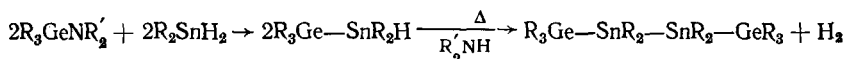
Оба продукта являются термически и гидролитически устойчивыми и не окисляются на воздухе. Первый из них по химическим свойствам и растворимости напоминает $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ge}]_2\text{Hg}$ ⁴¹. Полимер $[-\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2 \cdot \text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Hg}-]_n$ практически нерастворим, вследствие чего обнаруживает меньшую активность (например, в реакциях окислительного присоединения), чем приведенное выше шестиядерное соединение или бис[трис(пентафторфенил) гермил]ртуть.

Полиядерные образования общей формулы $[\text{RMX}]_n$, где $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$, а X -халькоген, образуются в реакциях серы или сероводорода с R_3M ^{42, 43}, а также при термораспаде неустойчивых продуктов взаимодействия гидрохалькогенидов типа Et_3GeSeH с триэтилалюминием, -галлием или -индием^{33, 34}. Предполагается, что ассоциация $\text{M}-\text{X}$ -звеньев



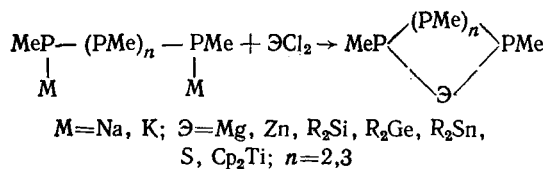
в них осуществляется посредством координационных, а не ковалентных связей³⁴. Однако это предположение основано только на качественной оценке их растворимости и требует дополнительной проверки. Аналогичные соединения бора — борсульфолы существуют, как известно, в виде σ -гетероциклов $\text{BR}-\text{S}-\text{RR}-\text{S}-\text{Br}-\text{S}$ ⁴⁴.

Для получения олово-германиевых цепочек очень удобен метод гидрогенолиза связей Sn—N и Ge—N гидридами олова и германия^{19, 20, 45}:



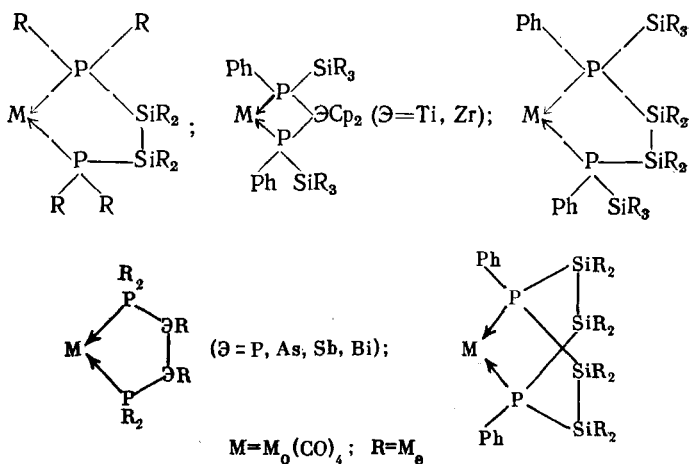
Этим путем получены также соединения с линейными группировками $\text{Ge}-(\text{Sn})_3-\text{Ge}$, $\text{Ge}-(\text{Sn})_4-\text{Ge}$ и GeSnGeSnGe . По физическим свойствам они мало отличаются от полигерманов и полистаннанов, а по реакционной способности занимают промежуточное положение.

Большой ряд полиядерных соединений образуют элементы V6 группы. При раскрытии фосфорных циклов $[RP]_n$ ($n=4,5$) под действием щелочных металлов получают линейные полифосфины, содержащие в качестве концевых групп атомы Li, Na, K⁴⁶. Их взаимодействие с галогенидами и органогалогенидами металлов дает пяти- и шестиядерные гетероциклические продукты^{46, 47}.



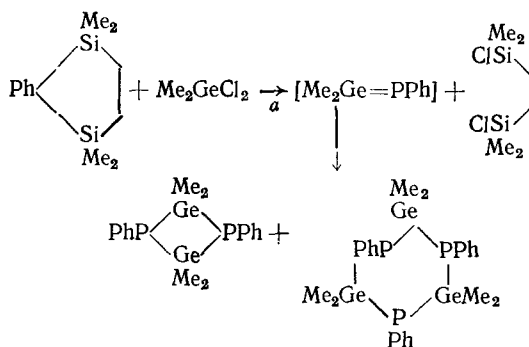
В некоторых случаях обсуждаемые реакции сопровождаются образованием полимеров.

Высокая реакционная способность органофосфидов щелочных металлов используется также при получении линейных силлилполифосфинов $R_3Si-(PR)_4-SiR_3$ ⁴⁷, $Me_3Si-PPh-PPh-SiMe_3$ ⁴⁸, $(Me_3Si)_2P-P(SiMe_3)_2$ ^{49, 50}, $(Me_3Si)_2P-SiMe_2-P(SiMe_3)_2$ ⁵¹. В этих соединениях атомы фосфора так же, как и в обычных органофосфинах, способны образовывать координационную связь с атомами переходных металлов. Это позволило синтезировать серию необычных комплексов молибдена с фосфорсодержащими гетероэлементными полиядерными лигандами⁵¹⁻⁵³.



Циклические тримеры $[-\text{SiPh}_2-\text{PPh}-]_3$ и $[-\text{GePh}_2-\text{PPh}-]_3$ получены при взаимодействии PhPK_2 с дифенилдихлорсиланом и $\text{PhP}(\text{Ge} \cdot$

$\cdot\text{ClPh}_2)_2$ соответственно ⁵⁴. Димеры и тримеры со звеньями $\text{Ge}-\text{P}$ образуются также в реакциях диметилдихлоргермана с фенилфосфином ⁵⁵ и 2,5-дисилафосфоланом ⁵⁶. В последнем случае, как показано в ⁵⁶, на промежуточной стадии реакции генерируются чрезвычайно активные гермафосфины $[\text{R}_2\text{GePR}']$, содержащие двойную связь $\text{Ge}=\text{P}$

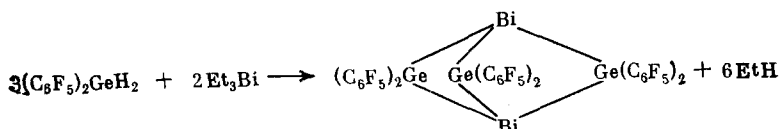


Эта реакция (стадия б) весьма характерна для металлоорганических мономеров. Напоминая внешне процесс полимеризации олефинов, она отличается от него тем, что дает четырех-шестиядерные циклы, а не длинные линейные цепи.

Оловофосфины $[-\text{SnPh}_2\text{PPh}-]_3$ и $[-\text{SnPh}_2-\text{P}(\text{SnPh}_3)-]_3$ получают в реакциях трифенилстаннилития с фенилдихлорфосфином ⁵⁷.

Силил-, гермил- и особенно станилфосфорные олигомеры легко гидролизуются и окисляются. В отличие от Ph -аналогов алкилоловофосфины имеют низкую термостабильность и не могут быть получены указанными методами.

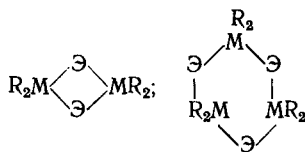
Удивительно устойчивое гермилвисмутовое соединение получено недавно по реакции $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{GeH}_2$ с триэтилвисмутом ⁵⁸. Рентгеноструктурное исследование не подтвердило предполагавшегося первоначально строения этого продукта. Было установлено, что его гетероэлементный каркас образован тремя атомами Ge и двумя атомами Bi и имеет форму тригональной бипирамиды ⁵⁹.



В отличие от $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeBiEt}_2$ и $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ge}]_2\text{BiEt}$ этот продукт не окисляется на воздухе ни в кристаллическом состоянии, ни в растворах. Вместе с тем он обладает высокой реакционной способностью по отношению к таким соединениям, как, например, $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$.

Взаимодействие силилсульфида $(\text{Me}_2\text{SiS})_3$ с фенилдихлорфосфином ⁶⁰ и -арсином ⁶¹ приводит к шестиядерным циклическим олигомерам $(\text{PhMS})_3$, $\text{M}=\text{P}$, As . Реакция $(\text{PhPS})_3$ с $(\text{PhP})_3$ дает циклотетрафосфинсульфид $\text{PPh}-\text{PPh}-\text{S}-\text{PPh}-\text{PPh}$. В работе ⁶² приводится еще 12 методов синтеза этого продукта.

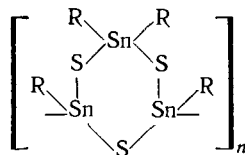
Для олигомеров с цепочками из атомов элементов IVб и VIб групп циклическое строение тоже является наиболее характерным:



R=алкил, арил; Э=S, Se; M=Si^{63,64}, Ge⁶⁵⁻⁷⁰, Sn⁷¹⁻⁷⁶, Pb⁶⁸

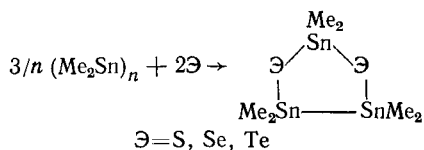
Чаще всего эти соединения получают реакцией дигалогенидов $R_2M\text{Hal}_2$ с халькогенидом натрия или сероводородом в присутствии амина. К тем же продуктам приводит нагревание до 100—150° серы или селена с тетраалкил(арил)германами и -станнанами, дигидридом $(C_6F_5)_2GeH_2$ или бис(трифенилстаннил)сульфидом. По-видимому, в большинстве из приведенных реакций в качестве неустойчивых интермедиатов образуются соединения типа герматина $[R_2Ge=S]$, полимеризация которых и дает четырех- или шестиядерные гетероциклы. Этот процесс достаточно надежно установлен на примере диэтилгерматина, находящегося в равновесии с циклотримером $(Et_2GeS)_3$ ⁷⁷. Внедрение станнатионов R_2SnS по связи Sn—X в $R_{4-n}SnX_n$ (X=Cl, Br, SCN, OMe) дает линейный Sn—S-олигомер⁷⁸.

В реакциях S(Se) с R_4M предполагается образование линейных интермедиатов типа $R_3M—(Se)_n—SeR$ ^{68,72}. При избытке халькогена и M=Sn этот процесс приводит к продукту состава $R_4Sn_3S_4$, для которого авторы предложили полимерную циклолинейную структуру⁷⁹:



Следует также отметить получение циклических и линейных гермил- и станнилхалькогенидов реакцией тиолята $Ph_2Ge(SNa)_2$ ⁶⁵ или селенолятов $R_3SnSeLi$ ⁷⁴ с галогенпроизводными типа Ph_2GeBr_2 . Образование полимера $ClR_2Ge—(Se—GeR_2)_n—Se—GeR_2Cl$ наряду с циклическим тримером отмечено в реакции Me_2GeCl_2 с Na_2Se ⁶⁶, однако число звеньев Se—Ge в цепи не определялось.

При окислении халькогенами полимерного диметилолова Матиаш^{80,81} синтезировал пятичленные гетероциклы



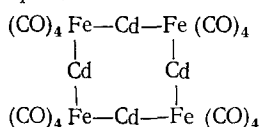
Их устойчивость заметно понижается в ряду $S > Se > Te$.

Известны цепочки состава Ge—S—S—Ge и Si—Sn—Si ($n=5, 7, 9$). Первые получены при взаимодействии трифенилгермантiola или трифенилгермилтиолята натрия с иодом^{65,82}, а вторые — в реакции трифенилсиллилтиолята натрия с дихлорполисульфидами $SnCl_2$ ($m=3, 5, 7$)³⁰.

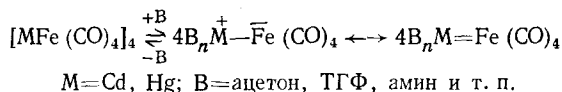
Все соединения с цепочками из атомов Si (Ge, Sn) и серы — устойчивые на воздухе бесцветные жидкие (при R=алкил) или кристаллические (при R=арил) вещества. Производные селена менее устойчивы, они медленно распадаются на влажном воздухе с выделением селена. Как сера-, так и селенипроизводные линейного строения при нагревании до 150—200°, как правило, диспропорционируются, образуя четырех-

или шестиядерные гетероциклы $(-MR_2-X-)_n$. Последние, как показали рентгеноструктурные исследования, имеют конфигурацию ванны и могут существовать в двух кристаллических модификациях — тетрагональной и моноклинной⁸³⁻⁸⁵.

Соединения с цепочками из атомов переходного и непереходного металлов были синтезированы в числе первых полиядерных соединений. Так, кадмий- и ртутькарбонилфerrаты $[MFe(CO)_4]_n$, $M=Cd, Hg$, были получены в реакциях $Fe(CO)_5$ с солями кадмия и ртути^{86, 87}. Предложенный недавно интересный способ обратимой деструкции подобных соединений под воздействием оснований Льюиса позволил получить $[CdFe(CO)_4]_n$ в кристаллической форме и определить его структуру³¹. Найдено, что соединение представляет собой плоский практически квадратный восьмичленный гетероцикл.



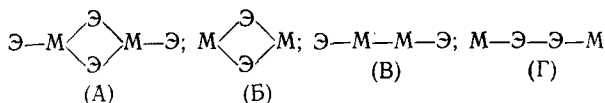
Метод обратимой деструкции (гомолиза связей $M-M$) имеет большое значение, поскольку позволяет решить одну из труднейших задач в химии полиядерных соединений — очистку труднорастворимых и малолетучих образований с высоким молекулярным весом. Сырой полимер подвергают деполимеризации путем простого растворения в органическом растворителе основного типа. Полученный раствор мономерных звеньев, сольватированных молекулами растворителя, $[MFe(CO)_4] \cdot B_n$, очищают обычными способами и вновь осуществляют полимеризацию посредством постепенного удаления растворителя в вакууме^{31, 88, 89}.



Отметим, что и в данном случае полимеризация приводит не к линейным макромолекулам, а к циклическим олигомерам.

Соединения с цепочками из атомов алюминия (галлия, индия) и переходного металла, по-видимому, пока не получены*. Однако чрезвычайно стабильная связь $Ig-Tl$ в комплексах $[(RCO_2)_2 Tl - Ig(O_2CR) \cdot ClPPh_3]$ ($R=\text{алкил}$)⁹¹ показывает, что такие олигомеры могут быть вполне устойчивыми.

Элементы IVб группы образуют линейные, циклические и смешанные линейно-циклические полиядерные соединения с Mn, Fe, Ru, Os, Co и Pt . Наиболее распространенными являются структуры (А)⁹²⁻⁹³, (Б)^{89, 99-115}, (В)¹¹⁶⁻¹²⁴ и (Г)¹²⁵⁻¹³² (Ξ — элемент IVб группы, M — переходный металл):



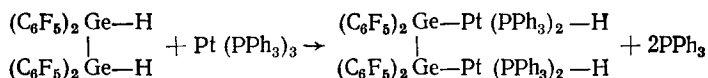
Известны также шестичленные $Co-Sn-$ и $Fe-Ge$ -гетероциклы¹³³ и линейное девятиядерное соединение $[(Ph_3Sn)_3 Zr]_2 SnPh_2$ ²⁰. Рентгеноструктурные данные и измерения магнитной восприимчивости свидетельствуют, что в некоторых соединениях строения (А) и (Б) содержится непосредственная связь $M-M$ ⁹³⁻⁹⁵. Предполагали, что деформация

* Карбонильные галлий(индий)-марганцевые комплексы, приведенные в работе⁹⁰, относятся к разряду типичных кластеров и, следовательно, выходят за рамки обзора.

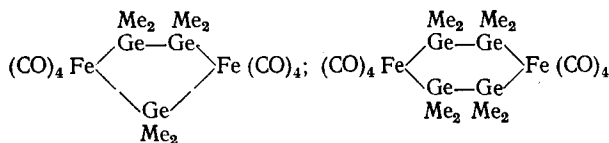
ционные изменения циклов (Б) могут приводить к расщеплению связей $M-\Theta$ и образованию линейных структур типа $R_2\Theta \rightarrow M-M \leftarrow \Theta R_2$ ¹³⁴. Однако в работе ¹¹⁵ этот факт не нашел подтверждения.

Основные методы получения олигомеров (А) и (Б) включают реакции карбониллов металлов с органогидридами (галогенидами) германия и олова. Интересна реакция дициклопентадиенилолова с $Fe_2(CO)_9$, приводящая к образованию цикла $[Cr_2SnFe(CO)_4]_2$, в котором содержится σ -связь $Cr-Sn$, тогда как исходный станнан имеет «ценновое» строение ⁸⁹. Взаимодействие гидридов $R_3\Theta H$ ($\Theta=Si, Ge$) с карбонилами $M_3(CO)_{12}$ приводит к линейным соединениям (В). Одна или несколько карбонильных групп в них могут быть замещены другими лигандами, например циклопентадиеном ¹¹⁹⁻¹²¹. Цепочки строения (Г) образуются при алкилировании реактивом Гриньяра галогенпроизводных типа $Cr(CO)_2Fe-GeCl_3$, при взаимодействии дициклопентадиенилолова с карбонилами металлов и в реакциях дигалогенидов R_2GeBr_2 с анионами типа $(CO)_5Mn^-$.

Для синтеза гермилплатиновой цепочки предложена реакция внедрения нульвалентного трифенилфосфинового комплекса платины по связи $Ge-H$ в 1,2-дигидродигермане ¹³².



1,2-Дихлоргерман в реакции с динарийтетракарбониллом железа дает пяти- и шестиядерные гетероциклы ¹³⁵.



В работе ¹³⁶ высказывается предположение, что при взаимодействии четыреххлористого олова с $Ru_3(CO)_{12}$ образуется соединение с цепочкой $Cl-Ru(CO)_4-Ru(CO)_4-Ru(CO)_4-SnCl_3$. Этот олигомер в отличие от достаточно устойчивых соединений строения (А), (Б), (В) и (Г) при нагревании быстро переходит в биядерный комплекс $(CO)_4Ru(Cl)SnCl_3$. Аналогично реагирует $Os_3(CO)_{12}$ ¹³⁷.

Дициклопентадиентилтитандихлорид при взаимодействии с NH_4S_8 образует соединения с гетероциклом из пяти атомов серы и атома титана $Cr_2TiSSSSS$ ¹³⁸. Изучены конформационные превращения этого продукта ¹³⁹.

Представителями двухэлементных полиядерных соединений, остов которых составляют атомы только переходных металлов, являются комплексы $[CrM(CO)_3M']_n$, где $M=Mo, W$, а $M'=Cu, Ag$ ¹⁴⁰. Их получают по реакции анионов циклопентадиенил(трикарбонил)молибдена или -вольфрама с солями меди(I) и серебра соответственно. Аналогично синтезированы комплексы $[Co(CO)_4Ag]_n$, $[Co(CO)_4Cu(NH_3)_4]_n$ и $[(PhO)_3PFe(CO)_2NOAg]_n$. На основании частот валентных колебаний CO -групп в ИК-спектрах авторы постулируют наличие в этих соединениях ковалентных связей $M-M'$. Определение n для комплекса $[(Bu_3P) \cdot Co(CO)_3Ag]_n$, помещенного в различные растворители, показало, что степень его полимеризации меняется при изменении основности растворителя. Так, в бензоле $n=4$, в хлороформе $n=3$. Пиридин и другие сильные основания Льюиса разрушают эти циклические олигомеры до

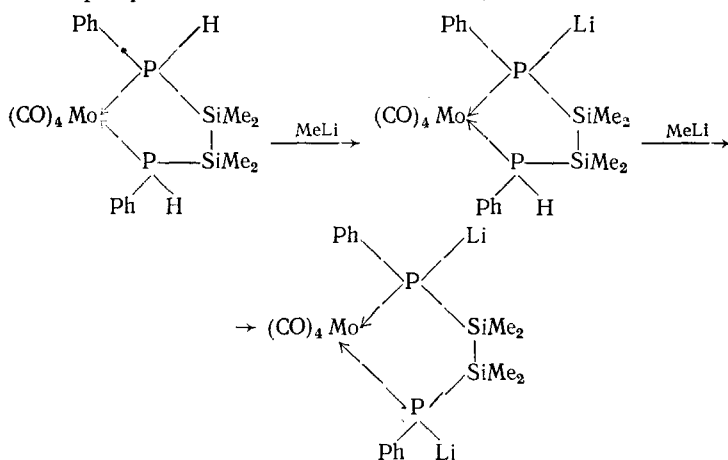
мономерных звеньев типа $\text{Co}(\text{CO})_4\text{Ag}\cdot\text{L}$ (L — молекула растворителя). Все комплексы разлагаются на свету и окисляются на воздухе.

Образование неустойчивого интермедиата с линейной цепочкой $\text{Os}_3\text{—Os—Os—Au}$ предполагается в реакции $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ с ClAuPPh_3 ¹⁴¹.

IV. ТРЕХЭЛЕМЕНТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

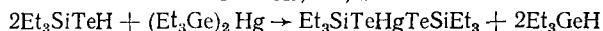
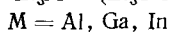
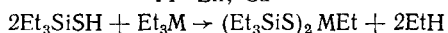
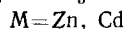
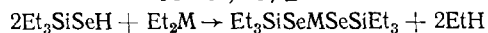
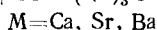
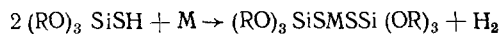
Число известных полиядерных соединений, цепочки которых образованы из атомов трех различных гетероэлементов, значительно меньше числа двухэлементных образований.

По-видимому, единственное соединение этого типа, содержащее атомы щелочных металлов, получили авторы работы⁵³ металлизированием бидентатного фосфинового лиганда в молибденовом комплексе



Hg-Производное с цепочкой Ge—Si—Hg—Si—Ge синтезировано гидридным методом при использовании в качестве исходного материала гермилсилана $\text{Et}_3\text{GeSiEt}_2\text{H}$ ¹⁴².

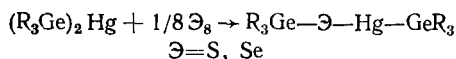
Большой ряд халькогенсодержащих пятиядерных соединений получен на основе элементоорганических гирохалькогенидов $\text{R}_3\text{MЭН}$ ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{Э}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Их взаимодействие с металлами¹⁴³, алкилметаллами^{33, 34, 144, 145} и биэлементоорганическими производными^{146, 147} протекает легко и дает целевые продукты, как правило, с высокими выходами.



Производные цинка, кадмия и ртути — устойчивые при нормальных условиях бесцветные или светло-коричневые кристаллические вещества. Плохая растворимость и высокая температура плавления (разложения) Zn и Cd -соединений, по-видимому, свидетельствует об их ассоциации. Цепочки на основе металлов IIIb группы термически очень неустойчивы. Во всех случаях, за исключением $(\text{Et}_3\text{SiS})_2\text{AlEt}$, они полностью распадаются в ходе реакции. Проведение реакций триэтилалюминия, -галлия и -индия с избытком гидрохалькогенида приводит к

соединениям ряда $(Et_3SiTeAlTe)_n$ ³⁴, для которых возможны как σ -связанные $Te-Al$ -цепочки, так и координационные ассоциаты $Te \rightarrow Al$. Эти вещества являются, очевидно, продуктами разложения неустойчивых интермедиатов типа $(Et_3GeSe)_3Al$. Следует, однако, заметить, что термораспад аналогичного производного бора $(Me_3SiS)_3B$ приводит к другому составу продуктов¹⁴⁸.

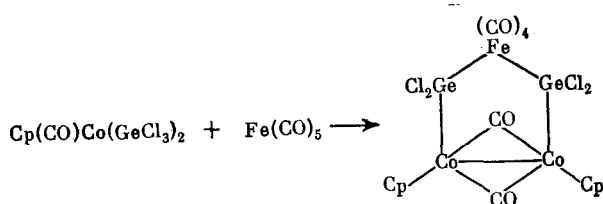
Четырехядерные элементоорганические сульфиды и селениды кадмия и ртути, например $(C_6F_5)_3GeSHgGe(C_6F_5)_3$, получают при введении элементарных халькогенов по связям $Ge-Hg$, $Ge-Cd$ или $Si-Hg$ ^{70, 149-151}.



Внедрение второго атома халькогена с образованием пятиядерной цепочки типа $Ge-S-Hg-S-Ge$ для этих реакций нехарактерно и наблюдается только при взаимодействии гермилкадмия с серой. В отличие от приведенных выше симметричных пятиядерных соединений все четырехядерные халькогенсодержащие образования быстро распадаются при комнатной температуре (кроме устойчивого C_6F_5 -производного).

Реакция конденсации $Cp_2Ti(SH)_2$ с диметилдихлорсиланом и подобными соединениями в присутствии амина, а также с диметилсилоксаном дает циклические продукты с группировками $SiTiSiSi$ ¹⁵². Замыкание циклов осуществляется через атом кислорода или силоксановые группировки.

Стабильное гетероциклическое соединение, включающее атомы двух переходных металлов, синтезировано по реакции¹³³:

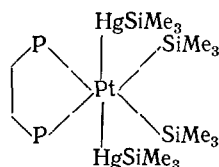


Для получения трехэлементных олигомеров часто используются карбониланионы металлов. Например, анион $Me_3SiOs(CO)_4^-$ при взаимодействии с $Me_3SiRu(CO)I$ дает соединение с группировкой $SiOsRuSi$ ¹⁵³. Неожиданный пятиядерный линейный комплекс $[Me_3GeRu(CO)_4]_2Hg$ выделен в реакции $Me_3GeRu(CO)_4^-$ с иодидом $CpFe(CO)_2I$ ⁹⁶. Образование ртутного производного авторы объясняют применением амальгамы натрия для получения аниона.

Предпринимались неоднократные попытки использовать карбониланионы, дианионы и карбонилгидриды в реакциях поликонденсации с органогалогенидами металлов, например R_2SnCl_2 с целью формирования линейных полимерных структур^{118, 154}. Однако в большинстве случаев реакции заканчивались образованием четырехчленных гетероциклов. Два линейных пятиядерных комплекса удалось получить Колману и сотр., которые предприняли широкий поиск методов синтеза металлоорганических полимеров^{154, 155}. Первый из них, $(CO)_5Re-SnBu_2-Os \cdot (CO)_4-SnBu_2-Re(CO)_5$, получен при реакции *транс*-($ClBu_2Sn$)₂Os \cdot $(CO)_4$ с пентакарбонилгидридом рения. Второй, $(CO)_5Mn-GePh_2-Fe(CO)_4-GePh_2-Mn(CO)_5$ при действии двух молей $(CO)_5MnGePh_2H$ на $Fe_2(CO)_9$. Производное железа имеет *транс*-конфигурацию, что, по

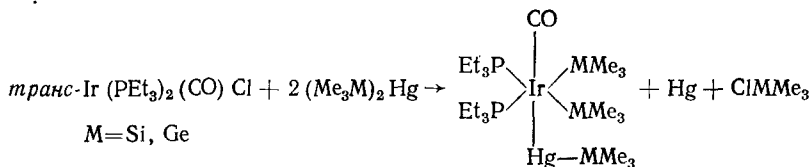
нению авторов, дает основание надеяться на получение более длинных цепочек.

Несколько методов, часто применяющихся для получения трехэлементных соединений, основано на использовании в качестве исходных соединений элементоорганических производных ртути ряда $(R_3M)_2Hg$, где $M=Si, Ge, Sn$. Эти методы включают обменные реакции с галогенсодержащими комплексами переходных металлов, реакции окислительного присоединения с нульвалентными комплексами переходных металлов и комбинацию этих реакций. Так, фотореакции $Fe(CO)_5$ и $Fe_2(CO)_9$ с $(Me_3Si)_2Hg$, приводящие к пятиядерному соединению $[цис-Fe(CO)_4 \cdot SiMe_3]_2Hg$, представляются как окислительное присоединение частиц $Fe(CO)_4$ по связи $Si-Hg$ ¹⁵⁶. Авторы работы¹⁵⁷ при взаимодействии бис(триметилсилил)ртути с $Cl_2Pt(Ph_2PCH_2)_2$ получили вещество светлорозового цвета, которому на основании спектральных данных приписывается строение:



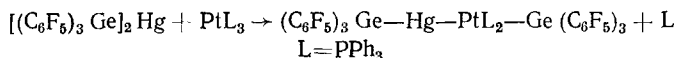
Однако элементный анализ этого продукта не приводится и, учитывая очень низкую устойчивость аналогичных германиевых группировок $R_3Ge-Hg-Pt-GeR_3$ или $R=алкил$ ¹⁵⁸, предлагаемая структура представляется сомнительной.

Подобное сочетание обменного метода и метода окислительного присоединения к металлу в низковалентном состоянии имеет место в реакции¹⁵⁹:



Интересно отметить, что в образующейся цепочке $Si(Ge)-Hg-Ir-Si(Ge)$ наиболее химически инертной является связь $Hg-Ir$.

В 1976 г. было обнаружено, что трифенилфосфиновые комплексы нульвалентных платины и палладия легко внедряются по связи $M-M'$ в соединениях типа $R_3Ge-Hg-GeR_3$ ¹⁶⁰. Образующиеся четырехядерные продукты в случае $R=C_6F_5$ оказались термически вполне устойчивыми.



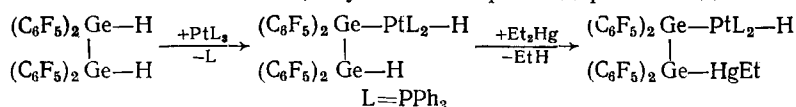
Это позволило получить ряд соединений с разнообразными цепочками: $GeHgPdGe$, $SnHgPtSn$, $GeCdPtGe$, $GeZnPtGe$ ^{158, 160}. Реакция с участием $Ni(PPh_3)_4$, по-видимому, приводит к аналогичным Ni-производным, но выделить их в индивидуальном состоянии не удалось.

Как явствует из данных рентгеноструктурного анализа и спектроскопии ЯМР^{31P}, $Pt-Hg$ комплексы имеют плоскочетырёхугольное *цис*-строение, вероятно, с небольшой примесью *транс*-изомера. В палладиевом аналоге оба изомера содержатся в приблизительно равном отношении. Качественным сравнением установлено, что их термическая и химическая устойчивость уменьшаются в рядах $Hg > Cd > Zn$, $Pt > Pd > Ni$, $Ge > Sn$. При взаимодействии $(C_6F_5)_3GeHgPtL_2Ge(C_6F_5)_3$ с такими реа-

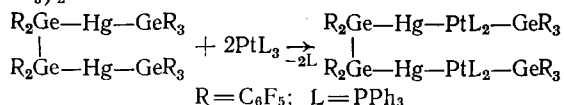
гентами, как Br_2 , хлористый водород, в первую очередь расщепляются связи Ge—Hg и Hg—Pt . Комплексы представляют собой бесцветные или светло-желтые кристаллические вещества, хорошо растворимые в бензоле, ацетоне, ТГФ.

Аналогично получен комплекс состава $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{CdPd}(\text{PPh}_3)_2$, который, как полагают авторы, тоже содержит цепочку атомов металлов GeCdPdGe ¹⁶¹.

Установлено, что в цепочках типа GeHgPtGe не происходит внедрения второй частицы PtL_2 по оставшейся связи Ge—Hg , что можно объяснить как стерическими затруднениями, так и изменением характера связи Ge—Hg после присоединения платины к атому Hg . Поэтому для синтеза соединений с большей длиной цепи были использованы упоминавшиеся выше 1,2-дигидро-1,1,2,2-тетракис(пентафторфенил)дигерман и ртутное производное на его основе. Продукт внедрения PtL_2 по одной из связей Ge—H в $\text{HGe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{—Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{H}$ вводился в реакцию с Et_2Hg . При этом, несмотря на избыток гидрида, выделяется только один эквивалент этана и образуется четырехъядерное соединение¹³²:

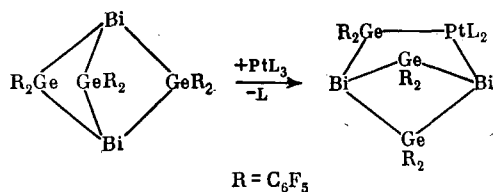


В олигомере $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeHgGe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{HgGe}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ атомы разделены группой Ge—Ge , и реакция этого соединения с комплексом платины, как и следовало ожидать, приводит к присоединению двух эквивалентов $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ ¹⁶².



Образующееся диплатиновое восьмиядерное соединение вполне устойчиво. Его реакционная способность, растворимость, ИК- и УФ-спектры подобны таковым для четырехъядерного комплекса $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeHgPtL}_2\text{Ge} \cdot (\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Большая длина полиметаллической цепи проявляется лишь в появлении малоинтенсивных уширенных полос в длинноволновой части электронного спектра поглощения. Легко подсчитать, что для этого продукта возможно существование не менее девяти пространственных (*цис*-, *транс*-) и структурных изомерных форм (внедрение PtL_2 по связи Ge—Ge в принятых условиях не протекает)¹⁵⁸. Этот факт наглядно демонстрирует характерную для всех полиэлементных олигомеров особенность, заключающуюся в том, что трудности, связанные с идентификацией и изучением реакционной способности этих соединений, резко возрастают даже при незначительном увеличении длины гетероэлементной цепи.

Трифенилфосфиновые комплексы нульвалентной платины также легко внедряются по связи Ge—Bi в трициклическом соединении $\text{R}_2\text{GeBi} \cdot \text{GeR}_2\text{BiGeR}_2$ ⁵⁹:

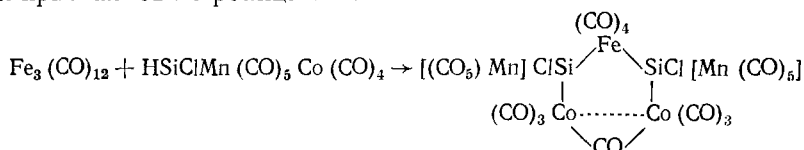


Интересно, что внедрения второго эквивалента PtL_2 не происходит, несмотря на наличие нескольких связей $Ge-Bi$, удаленных от присоединившейся платины. Строение продукта, выделяющегося из бензола в виде темно-вишневых кристаллов, установлено при рентгеноструктурном исследовании. Молекула комплекса содержит неплоский гетероцикл $PtGeBiGeBi$ с мостиковой группой $(C_6F_5)_2Ge$.

Группировки $Ge-S(Se)$ и $Hg-Fe$ оказались неактивными по отношению к $Pt(PPh_3)_3$. В реакциях с $(C_6F_5)_3GeXH$ ($X=S, Se$) присоединение платины идет по связи $X-H$ с одновременным образованием в качестве побочных продуктов небольшого количества пятиядерных соединений $[(C_6F_5)_3GeX]_2Pt(PPh_3)_2$ ¹³². При взаимодействии $(ClHg)_2Fe \cdot (C_5H_5N)$ с PtL_3 атаке подвергается связь $Hg-Cl$. Возникающие на промежуточных стадиях производные Pt неустойчивы и быстро демеркурируются¹⁶³.

V. ЧЕТЫРЕХЭЛЕМЕНТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Насколько нам известно, в настоящее время синтезировано только пять соединений, цепочки которых содержат атомы четырех различных по природе гетероэлементов. Первое из них получено в виде темно-зеленых кристаллов по реакции¹⁶⁴:



Лабильные соединения $Et_3SiXHgGeEt_3$ ($X=S, Se, Te$) синтезированы протодегермилацией *бис*(триэтилгермил)ртути гидрохалькогенидами Et_3SiXH ¹⁴⁷.

При взаимодействии *трис*(трифенилфосфин)платины с $(C_6F_5)_3GeHg \cdot Sn(C_6F_5)_3$ внедрение частицы PtL_2 происходит, очевидно, и по $Ge-Hg$, и по $Hg-Sn$ -связи с образованием изомеров $GeHgPtSn$ и $GePtHgSn$, которые не удается разделить¹⁵⁸. Данные по реакционной способности этих соединений практически отсутствуют.

Пятиэлементные цепочки до настоящего времени, по-видимому, не получены.

VI. СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ГРУППИРОВОК

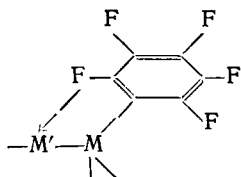
Одним из основных условий успешного синтеза металлоорганических соединений с цепочками из атомов гетероэлементов является стабильность образующихся связей $M-M$. При этом устойчивость продуктов, так же как и для обычных одноядерных металлоорганических соединений¹⁶⁵, определяется квантовохимическими, термодинамическими и кинетическими факторами. Первый из них проявляется в отчетливо прослеживаемой зависимости стабильности полиядерных соединений от положения в периодической таблице гетероэлементов, образующих цепочку. Устойчивость олигомеров, включающих атомы *d*-элементов, как правило, повышается в каждой подгруппе с увеличением атомного веса металла. Для *p*-элементов прослеживается обратная зависимость стабильности связи $M-M$ от атомного веса элемента; IIIб подгруппа является переходной.

Под термодинамическим аспектом подразумевается выполнение для устойчивых соединений условия $G_1 - G_2 > 0$, где G_2 — свободная энергия

системы олигомера, а G_1 — свободная энергия системы, образующейся после диссоциации (самопроизвольный или под воздействием атакующего реагента) наиболее слабой или наиболее реакционноспособной связи $M-M$. Можно предположить, что в процессах полимеризации и поликонденсации металлоорганических соединений именно термодинамический фактор прежде всего определяет формирование небольших по размеру циклов, а не длинных линейных молекул, как в случае S -производных. Возможность образования сопряженных группировок, а также резонансные эффекты дают заметный выигрыш в энергии для гетероциклов по сравнению с макроцепочками тех же элементов.

Не менее важным фактором стабильности полиметаллоорганических соединений являются кинетические параметры. Высокая энергия активации начальной реакции распада может привести к стабильности термодинамически неустойчивых или малоустойчивых соединений. В этом плане особенно большую роль играют органические заместители у гетероатомов. Известно, что наличие таких радикалов, как неопентильный, *трет*-бутильный, триметилсилилметильный и т. п. резко повышает стабильность полиметаллического соединения¹⁶⁶⁻¹⁶⁸. В работе¹⁶⁵ тот же эффект для одноядерных соединений объясняется пространственным экранированием объемистыми радикалами атомов металла от прямой атаки при соударениях, а также уменьшением эффективности передачи энергии на связь $M-C$ (которая для этих соединений определяет устойчивость) вследствие распределения энергии по колебательным уровням самих радикалов. Все сказанное в равной степени применимо к соединениям, содержащим гетероэлементные цепочки*.

Очевидно, другая причина приводит к стабилизации пентафторфенильных производных^{158, 169, 170}, поскольку объем C_6F_5 -ядра не намного превышает объем фенильного радикала. Высказывается предположение⁵⁹, что устойчивость соединений в этом случае достигается благодаря внутримолекулярной координации неподеленных электронных пар *орто*-атомов фтора на вакантные орбитали гетероатома M' , находящегося в β -положении к C_6F_5 -заместителю.



Пространственное расположение атомов *о*-F и M' благоприятствует такой координации^{158, 171}. Отметим, что по той же причине, т. е. из соображения геометрии молекул, координация *о*-F на α -атом M , предполагающаяся для некоторых $(C_6F_5)_n M$ -соединений (см., например,¹⁷²) представляется менее вероятной. Очевидно, что координация по β -гетероатому невозможна для соединений, в которых M' не имеет подходящих вакантных орбиталей, например S , Se , Te , Bi . В этих случаях введение C_6F_5 -заместителей не приводит к упрочнению полиэлементных группировок^{59, 173}. Если же M' сильно электрофилен, то в образующемся пятичленном координационном цикле происходит быстрое перераспределение связей с выделением фторида металла. Не исключена также и диссоциация таких соединений по связи $M-M'$ с образованием высокореакционноспособных нуклеофильных частиц типа $(C_6F_5)_3Ge^-$,

* Однако нельзя согласиться с мнением автора¹⁶⁵, что полихлорметилные и низшие перфторалкильные радикалы являются стерически затрудненными.

энергично атакующих ядра C_6F_5 соседних молекул. Поэтому в ряду соединений с активным M' (Li, Pr, Nd^{174, 175}) пентафторфенильные производные обнаруживают меньшую устойчивость, чем их H-аналоги. Напротив, в соединениях с менее активным M' (Zn, Cd, Hg, Pt^{158, 169, 170, 176}) внутримолекулярная координация повышает стабильность олигомера, формально увеличивая энергию связей $M-M'$ в фрагментах $M'-M-C_6F_5$.

В химии полиядерных металлоорганических соединений линейного и циклического строения отчетливо прослеживаются характерные особенности как химии обычных металлоорганических соединений, так и химии карбоцепных полимеров. Вместе с тем олигомеры и полимеры с гетероэлементными цепочками обладают рядом специфических свойств, требующих разработки для них принципиально новых методов синтеза и способов исследования. Эти трудности сильно сдерживают работы в обсуждаемом направлении. Однако практически безграничные потенциальные возможности варьирования свойств полиметаллоорганических соединений (путем подбора разнообразных сочетаний гетероатомов в цепочках и их лигандного окружения) делают вещества этого класса чрезвычайно заманчивыми в качестве удобных моделей для решения ряда теоретических вопросов химии и физики. По тем же причинам рассматриваемые соединения весьма перспективны в свете прикладных проблем (высокотемпературной сверхпроводимости, ферромагнетизма, катализа и др.). Несомненно, поэтому, что исследования металлоорганических полимеров в ближайшее время будут интенсивно развиваться.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, O. A. Kruglaya, *Organometal. Chem. Rev.*, A, 3, 323 (1968).
2. H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 90, 403 (1978).
3. J. F. Shchegolev, *Phys. Stat. Sol.*, A, 12, 9 (1972).
4. A. H. Reis, V. S. Hagley, S. W. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4186 (1977).
5. C. A. Burkhard, *Там же*, 71, 963 (1949).
6. H. Gilman, D. J. Peterson, A. W. Jarvie, H. J. S. Winkler, *Там же*, 82, 2076 (1960).
7. W. P. Neumann, K. Kuhlein, *Tetrahedron Letters*, 1963, 1541.
8. W. P. Neumann, K. Kuhlein, *Ann. Chem.*, 702, 13 (1967).
9. W. P. Neumann, *Angew. Chem.*, 74, 122 (1962); 75, 225 (1963).
10. Н. Н. Землянский, Е. М. Попов, К. А. Кошечков, *ДАН СССР*, 146, 1335 (1962).
11. H. Gilman, W. H. Atwell, F. K. Cartledge, *Adv. Organometal. Chem.*, 4, 1 (1966).
12. J. Satge, M. Massol, P. Riviere, *J. Organometal. Chem.*, 56, 1 (1973).
13. W. P. Neumann, II Int. Conf. on the Organometallic and Coordination Chemistry of Ge, Sn and Pb, Nottingham, U. K., 1977, Plenary lecture.
14. H. Gilman, T. C. Wu, H. A. Hartzfeld, G. A. Guter, A. G. Smith, J. J. Goodman, H. E. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 561 (1952).
15. G. R. Wilson, A. G. Smith, *J. Org. Chem.*, 26, 557 (1961).
16. W. P. Neumann, K. Konig, *Angew. Chem.*, 74, 215 (1962); 76, 892 (1964).
17. W. P. Neumann, K. Kuhlmann, *Ann. Chem.*, 683, 1 (1965).
18. W. P. Neumann, J. Reduin, *Там же*, 672, 32 (1964).
19. H. M. J. C. Creemers, J. G. Notles, G. J. M. Van der Kerk, *Rec. trav. chim.*, 83, 1284 (1964).
20. H. M. J. C. Creemers, *Hydrostannolysis, A General Method for Establishing Tin—Metal Bonds*, Schotanus and Jens, Utrecht, 1967.
21. P. G. Harrison, S. R. Stobart, *J. Chem. Soc., Dalton, Trans.*, 1973, 940.
22. P. C. Crofts, *Quart. Rev.*, 12, 341 (1958).
23. W. A. Henderson, M. Epstein, F. S. Seichter, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2462 (1963).
24. A. L. Rheingold, P. Choudhury, *J. Organometal. Chem.*, 128, 155 (1977).
25. H. Hoffmann, R. Grunewald, *Chem. Ber.*, 94, 186 (1961).
26. М. Я. Крафт, Г. М. Бородин, И. Н. Стрельцова, Ю. Т. Стручков, *ДАН СССР*, 131, 1074 (1960).
27. М. Я. Крафт, *Там же*, 131, 1342 (1960).
28. A. L. Rheingold, J. E. Lewis, J. M. Belloma, *Inorg. Chem.*, 12, 2845 (1973).

29. *H. С. Вязанкин, О. А. Круглая, Г. А. Разуваев, Г. С. Семчикова*, ДАН СССР, 166, 99 (1966).
30. *F. Feher, H. Goller, Z. Naturforsch.*, 22b, 1224 (1967).
31. *R. D. Ernst, T. J. Marks, J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc.*, 99, 2090 (1977).
32. *М. Н. Бочкарев, Л. П. Майорова, Г. А. Разуваев*, Тезисы докладов I Всесоюзн. конф. по металлоорганической химии, Москва, 1979, стр. 126.
33. *М. Н. Бочкарев, А. И. Чаров, Н. С. Вязанкин*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 1995.
34. *N. S. Vyazankin, M. N. Bochkarev, A. I. Charov, J. Organometal. Chem.*, 27, 175 (1971).
35. *H. Gilman, F. W. G. Fearon, R. L. Harrell*, Там же, 5, 592 (1966).
36. *E. Hengge, U. Brychcy, Monatsh. Chem.*, 97, 1309 (1966).
37. *E. Hengge, D. Wolfer, Angew. Chem.*, 85, 304 (1973).
38. *W. P. Neumann*, Там же, 75, 679 (1963).
39. *W. P. Neumann, K. Kuhlein, Ann. Chem.*, 683, 1 (1965).
40. *E. Wiberg, O. Stecher, H. J. Andraschek, L. Kreurbicher, E. Staude, Angew. Chem.*, 75, 516 (1963).
41. *М. Н. Бочкарев, Л. П. Майорова, Н. С. Вязанкин, J. Organometal. Chem.*, 55, 89 (1973).
42. *Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко*, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1391.
43. *K. Geiersberger, H. Galsler, Z. anorg. allgem. Chem.*, 274, 289 (1953).
44. *E. Wiberg, W. Z. Sturm, Z. Naturforsch.*, 10b, 113 (1955).
45. *H. M. J. C. Creemers, J. G. Noltes, J. Organometal. Chem.*, 7, 237 (1967).
46. *K. Issleib, Ch. Rockstroch, J. Duchek, E. Fluck, Z. anorg. allgem. Chem.*, 360, 77 (1968).
47. *K. Issleib, Fr. Krech, E. Lapp, Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 7, 253 (1977).
48. *M. Baudler, H. Hallob, A. Zarkadas, E. Tolls, Chem. Ber.*, 106, 3962 (1973).
49. *H. Schumann, R. Fischer, J. Organometal. Chem.*, 88, C 13 (1975).
50. *G. Fritz, W. Nolderch, Z. anorg. allgem. Chem.*, 431, 76 (1977).
51. *O. Stelzer, E. Unger, Chem. Ber.*, 108, 2232 (1975).
52. *O. Stelzer, E. Unger, V. Wray*, Там же, 110, 3430 (1977).
53. *G. Johansen, O. Stelzer*, Там же, 110, 3438 (1977).
54. *H. Schumann, H. Benda*, Там же, 104, 333 (1971).
55. *H. Schumann, M. Schmidt, Angew. Chem.*, 23, 1049 (1965).
56. *C. Couret, J. Satge, J. D. Andriamizaka, J. Escudie, J. Organometal. Chem.*, 157, C 35 (1978).
57. *H. Schumann, H. Kopf, M. Schmidt, Chem. Ber.*, 93, 3295 (1964).
58. *М. Н. Бочкарев, Н. И. Гур'ев, Г. А. Разуваев, J. Organometal. Chem.*, 162, 289 (1978).
59. *Yu. T. Struchkov*, Abstr. IX Int. Conf. on Organometallic Chemistry, Dijon, France, 1979, S 15.
60. *E. W. Abel, D. A. Armitage, R. P. Bush, J. Chem. Soc.*, 1964, 5584.
61. *E. W. Abel, D. A. Armitage, J. Organometal. Chem.*, 5, 326 (1966).
62. *M. Baudler, Th. Vakratsas, D. Koch, K. Kipker, Z. anorg. allgem. Chem.*, 408, 225 (1974).
63. *M. Schmidt, H. Ruf*, Там же, 321, 270 (1963).
64. *М. Н. Бочкарев, Л. П. Санина, Н. С. Вязанкин, Ж. общ. химии*, 39, 135 (1969).
65. *M. C. Henry, W. E. Davidso, Canad. J. Chem.*, 41, 1276 (1963).
66. *I. Ruidish, M. Schmidt, J. Organometal. Chem.*, 1, 160 (1963).
67. *M. Schmidt, H. Ruf, J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 557 (1963).
68. *M. Schmidt, H. Schumann, Z. anorg. allgem. Chem.*, 325, 130 (1963).
69. *S. Mathur, G. Chandra, A. K. Rai, R. C. Mehrotra, J. Organometal. Chem.*, 4, 294 (1965).
70. *М. Н. Бочкарев, Л. П. Майорова, Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев*, Там же, 82, 65 (1974).
71. *M. Schmidt, H. Ruf, Chem. Ber.*, 96, 784 (1963).
72. *M. Schmidt, H. Schumann*, Там же, 96, 780 (1963).
73. *M. Schmidt, H. J. Dersin, H. Schumann*, Там же, 1428 (1962).
74. *H. Schumann, K. F. Thom, M. Schmidt, J. Organometal. Chem.*, 2, 361 (1964).
75. *W. T. Schwartz, Jr., H. W. Post*, Там же, 2, 425 (1964).
76. *E. J. Kupchik, P. J. Calabretta, Inorg. Chem.*, 4, 973 (1965).
77. *H. Lavayssiere, G. Dousse, J. Barrau, J. Satge, M. Bouchaut, J. Organometal. Chem.*, 161, C 59 (1978).
78. *A. G. Davies, P. G. Harrison, J. Chem. Soc., C*, 1970, 2035.
79. *M. Schmidt, H. Schumann, Chem. Ber.*, 96, 462 (1963).
80. *B. Mathiasch, J. Organometal. Chem.*, 122, 345 (1976).
81. *B. Mathiasch, Z. anorg. allgem. Chem.*, 432, 269 (1977).
82. *L. Birkofer, A. Ritter, H. Goller, Chem. Ber.*, 96, 3289 (1963).
83. *B. Menzebach, P. Bleckmann, J. Organometal. Chem.*, 91, 291 (1975).

84. H. J. Jacobsen, B. Krebs, Там же, 136, 333 (1977).
85. M. Dräger, A. Blecher, H.-J. Jacobson, B. Krebs, Там же, 161, 319 (1978).
86. H. Hock, H. Stuhlmann, Chem. Ber., 61, 2097 (1928).
87. F. Feigl, P. Krumholz, Z. anorg. allgem. Chem., 215, 242 (1933).
88. T. J. Marks, A. R. Neumann, J. Am. Chem. Soc., 95, 769 (1973).
89. A. B. Cornwell, P. G. Harrison, J. A. Richards, J. Organometal. Chem., 108, 47 (1976).
90. H. Preut, H.-J. Haupt, Chem. Ber., 107, 2860 (1971).
91. P. I. Van Vlien, K. Vrieze, J. Organometal. Chem., 139, 337 (1977).
92. S. A. R. Knox, B. A. Sosinsky, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 1647.
93. K. Triplet, M. D. Curtis, Inorg. Chem., 15, 431 (1976).
94. M. M. Crozat, S. F. Watkins, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 2512.
95. H. Preut, H.-J. Haupt, Z. anorg. allgem. Chem., 422, 47 (1976).
96. S. A. R. Knox, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., A, 1971, 2874.
97. J. D. Cotton, S. A. R. Knox, F. G. A. Stone, Там же, A, 1968, 2758.
98. S. F. Watkins, Там же, A, 1969, 1552.
99. O. Kahn, M. Bigorgne, J. Organometal. Chem., 10, 137 (1967).
100. A. B. Cornwell, P. G. Harrison, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 2017.
101. C. J. Gilmore, P. Woodward, Там же, 1972, 1387.
102. S. D. Ibekwe, M. J. Newlands, J. Chem. Soc., A, 1967, 1783.
103. J. D. Cotton, S. A. Knox, J. Paul, F. G. A. Stone, Там же, A, 1967, 264.
104. T. J. Marks, G. W. Grunkewich, J. Organometal. Chem., 91, C 9 (1975).
105. E. H. Brooks, M. Elder, W. A. G. Graham, D. Hall, J. Am. Chem. Soc., 90, 3587 (1968).
106. C. J. Fritchie, R. M. Sweet, R. Schunn, Inorg. Chem., 6, 749 (1967).
107. C. J. Gilmore, P. Woodward, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1972, 1387.
108. F. Hein, E. Henser, Z. anorg. allgem. Chem., 225, 125 (1947).
109. F. Hein, P. Kleinert, W. Jehn, Naturwiss., 44, 34 (1957).
110. W. Hieber, R. Breu, Chem. Ber, 90, 1270 (1957).
111. M. T. Jones, Inorg. Chem., 6, 1249 (1967).
112. R. Kummer, W. A. G. Graham, Там же, 7, 1208 (1968).
113. R. M. Sweet, C. J. Fritchie, R. A. Schumann, Там же, 6, 749 (1967).
114. R. D. Adams, F. A. Cotton, J. Am. Chem. Soc., 92, 5003 (1970).
115. R. D. Adams, F. A. Cotton, W. R. Cullen, D. L. Hunter, L. Mithichuk, Inorg. Chem., 14, 1395 (1975).
116. S. A. R. Knox, C. M. Mitchell, F. G. A. Stone, J. Organometal. Chem., 16, P67 (1969).
117. J. D. Cotton, S. A. R. Knox, F. G. A. Stone, Chem. Commun., 1967, 965.
118. S. A. R. Knox, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., A, 1969, 2559.
119. A. Brookes, J. Howard, S. A. R. Knox, F. Gordon, A. Stone, P. Woodward, Chem. Commun., 1973, 587.
120. J. D. Edwards, J. A. K. Howard, S. A. R. Knox, V. Riere, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, 75.
121. S. A. R. Knox, R. P. Phillips, F. G. A. Stone, Там же, 1974, 658.
122. B. A. Sosinsky, S. A. R. Knox, F. G. A. Stone, Там же, 1975, 1633.
123. B. J. Aylett, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 4, 79 (1968).
124. B. F. G. Johnson, R. D. Johnson, P. L. Josty, J. Lewis, I. G. Williams, Nature, 213, 901 (1967).
125. I. A. Thomson, W. A. G. Graham, Inorg. Chem., 6, 1875 (1967).
126. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Ф. С. Денисов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2287.
127. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Б. Антонов, Там же, 1966, 160.
128. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Б. Антонов, ДАН СССР, 176, 844 (1967).
129. K. D. Bos, E. J. Bullen, J. G. Noltes, J. Organometal. Chem., 71, C 52 (1974).
130. A. L. Spek, K. D. Bos, E. J. Bullen, J. G. Noltes, Inorg. Chem., 15, 339 (1976).
131. K. D. Bos, E. J. Bullen, J. G. Noltes, A. L. Spek, J. Organometal. Chem., 92, 33 (1975).
132. M. N. Bochkarev, G. A. Razuvaev, L. P. Maiorova Abstr. II Int. Conf. on Organometallic and Coordination Chemistry of Ge, Sn, and Pb, Nottingham, U. K., 1977, A 22.
133. M. J. Bennet, W. Brooks, M. Elder, W. A. G. Graham, D. Hall, R. Kummer, J. Am. Chem. Soc., 92, 208 (1970).
134. T. J. Marks, G. W. Grunkewich, J. Organometal. Chem., 91, C 9 (1975).
135. K. Triplet, M. D. Curtis, Там же, 107, 23 (1976).
136. R. K. Pomeroy, M. Elder, D. Hall, W. A. G. Graham, Chem. Commun., 1969, 381.
137. J. R. Moss, W. A. G. Graham, J. Organometal. Chem., 18, P24 (1969).
138. H. Köpf, B. Block, M. Schmidt, Chem. Ber., 101, 272 (1968).

139. E. W. Abel, M. Booth, K. G. Orrell, J. Organometal. Chem., 160, 75 (1978).
140. P. Hackett, A. R. Manning, J. Chem. Soc., Dalton, Trans., 1975, 1606.
141. C. W. Bradford, W. van Bronswijk, R. J. H. Clark, R. S. Nyholm, J. Chem. Soc., A, 1970, 2889.
142. Е. Н. Гладышев, Н. С. Вязанкин, Е. А. Архангельская, Г. А. Разуваев, С. П. Корнева, ДАН СССР, 183, 338 (1968).
143. M. Wojnowska, W. Wojnowski, Z. anorg. allgem. Chem., 403, 179 (1974).
144. М. Н. Бочкарев, А. И. Чаров, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2320.
145. А. И. Чаров, М. Н. Бочкарев, Н. С. Вязанкин, Там же, 1971, 2825.
146. М. Н. Бочкарев, Л. П. Майорова, А. И. Чаров, Н. С. Вязанкин, Ж. общ. химии, 41, 1408 (1971).
147. М. Н. Бочкарев, Л. П. Майорова, А. И. Чаров, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1375.
148. E. W. Abel, D. A. Armitage, R. P. Bush, J. Chem. Soc., 1965, 3045.
149. E. N. Gladyshev, N. S. Vyazankin, V. S. Andreevichev, A. A. Klimov, G. A. Razuvaev, J. Organometal. Chem., 28, C 42 (1971).
150. Е. Н. Гладышев, В. С. Андреевичев, А. А. Климов, Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Ж. общ. химии, 42, 1077 (1972).
151. В. Т. Бычков, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2614.
152. C. Ungurenasu, I. Haiduc, Rev. Roumaine Chim., 13, 957 (1968).
153. S. A. R. Knox, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., A, 1970, 3147.
154. J. P. Collman, D. W. Murphy, E. B. Fleischer, D. Swift, Inorg. Chem., 13, 1 (1974).
155. J. P. Collman, J. K. Hoyle, D. W. Murphy, J. Am. Chem. Soc., 95, 3424 (1973).
156. W. Jetz, W. A. G. Graham, J. Organometal. Chem., 69, 383 (1974).
157. F. Glockling, R. J. I. Pollock, J. Chem. Soc., Dalton, Trans., 1974, 2259.
158. М. Н. Бочкарев, Г. А. Разуваев, Л. П. Майорова, Н. П. Макаренко, В. И. Sokolov, V. V. Bashilov, O. A. Reutov, J. Organometal. Chem., 131, 399 (1977).
159. K. A. Hooton, J. Chem. Soc., A, 1971, 1251.
160. V. I. Sokolov, V. V. Bashilov, O. A. Reutov, M. N. Bochkarev, L. P. Maiorova, G. A. Razuvaev, J. Organometal. Chem., 112, C 47 (1976).
161. В. Т. Бычков, С. Н. Титова, И. В. Ломакова, Ж. общ. химии, 46, 2629 (1976).
162. М. Н. Бочкарев, Л. П. Майорова, Г. А. Разуваев, Там же, 50, 903 (1980).
163. V. I. Sokolov, G. Z. Suleimanov, Inorg. Chem. Acta, 25, L 149 (1977).
164. K. M. Abraham, G. Urry, Inorg. Chem., 12, 2850 (1973).
165. Г. А. Домрачев, Тезисы докладов, II Всесоюзн. совещ. по металлоорганическим соединениям для получения металлических и окисных покрытий, Горький, 1977, стр. 102.
166. U. Blaukat, W. P. Neumann, J. Organometal. Chem., 63, 27 (1973).
167. Б. В. Федотьев, О. А. Круглая, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 713.
168. О. А. Круглая, G. S. Kalinina, B. I. Petrov, N. S. Vyazankin, J. Organometal. Chem., 46, 51 (1972).
169. М. Н. Бочкарев, Л. П. Майорова, N. S. Vyazankin, Там же, 55, 89 (1973).
170. М. Н. Бочкарев, С. П. Корнева, Л. П. Майорова, В. А. Кузнецов, Н. С. Вязанкин, Ж. общ. химии, 44, 308 (1974).
171. A. Karipides, C. Forman, R. H. P. Thomas, A. T. Reed, Inorg. Chem., 13, 811 (1974).
172. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Г. А. Кулякова, Г. Я. Малькова, ДАН СССР, 191, 629 (1970).
173. М. Н. Бочкарев, Г. А. Разуваев, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 1820.
174. М. Н. Бочкарев, N. S. Vyazankin, L. N. Bochkarev, G. A. Razuvaev, J. Organometal. Chem., 110, 149 (1976).
175. G. S. Kalinina, L. N. Bochkarev, G. A. Razuvaev, M. N. Bochkarev, Abstr. XIX Int. Conf. on Coordination Chemistry, Prague, Czechoslovakia, 1978, p. 65.
176. М. Н. Бочкарев, Л. П. Майорова, S. P. Korneva, L. N. Bochkarev, N. S. Vyazankin, J. Organometal. Chem., 73, 229 (1974).

Институт химии
АН СССР, г. Горький