

УДК 546.212 : 547 + 546.262.3(047)

СОЕДИНЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНОГО ОЛОВА — АНАЛОГИ
КАРБЕНОВ*Ширяев Е. Н., Миронов В. Ф.*

Рассмотрены структура и некоторые химические и физико-химические свойства соединений двухвалентного олова; показано электронное, структурное и химическое подобие соединений двухвалентного олова (станиленов) карбенам и их аналогам — двухвалентным соединениям элементов IVб группы. Проанализированы синтетические возможности станиленов для получения олово(IV)органических соединений, а также комплексов, в которых станилены, подобно карбенам, являются электронодонорными лигандами.

Библиография — 457 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	321
II. Структура и свойства соединений двухвалентного олова	321
III. Реакции станиленов, приводящие к образованию соединений четырехвалентного олова	327
IV. Станилены как электронодонорные лиганды в комплексах	333

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние 15—20 лет химия соединений двухвалентного олова развивается быстрыми темпами; становится все более очевидным их структурное и химическое подобие соединениям других элементов IVб группы в их низшем окислительном состоянии — двухвалентным соединениям углерода (карбенам) [1—5] и их ближайшим аналогам по подгруппе — силиленам, гермиленам и плюмбиенам [6—24].

Некоторые вопросы химии соединений олова(II) нашли отражение в монографиях и обзорах, посвященных главным образом химии соединений четырехвалентного олова [25—33]. Особого внимания заслуживает обзор Дональдсона [34], в котором впервые достаточно полно (по литературным данным до 1966 г.) рассматриваются структура и химические свойства соединений олова(II) (в основном неорганических), а также ряд обзоров, посвященных отдельным аспектам химии этих соединений [9, 18, 35—38]. Для получения большей информации относительно обзорной литературы по различным вопросам синтеза, свойств и структуры соединений олова (II) рекомендуется воспользоваться библиографическим указателем [39].

Впервые в обзоре [6], а позже в других обзорах [40—42] обстоятельно рассматриваются многочисленные данные, свидетельствующие о химическом и структурном подобии карбенов и их аналогов, однако химия соединений олова(II) в них изложена весьма кратко и неполно. За исключением работ, опубликованных в 1977 и 1978 гг. в малодоступном издании [43, 44], до сих пор отсутствует обзор, аналогичный обзорам по силиленам и гермиленам, в котором были бы в достаточно полной мере обобщены исследования, показывающие структурное и химическое подобие соединений олова(II) карбенам и их аналогам. Данный обзор, в котором обобщены работы, опубликованные до 1980 г.; имеет целью в какой-то мере восполнить этот пробел.

II. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНОГО ОЛОВА

Олово как элемент IVб группы в основном состоянии имеет внешнюю электронную конфигурацию ns^2np^2 и подобно своим ближайшим соседям по подгруппе — германию и свинцу — может образовывать

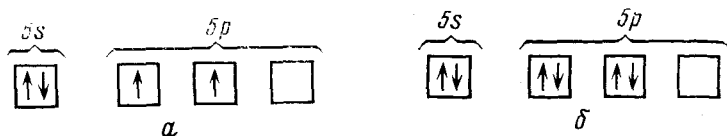


Рис. 1. Распределение электронов в основном состоянии: а — атом олова; б — молекула SnX_2

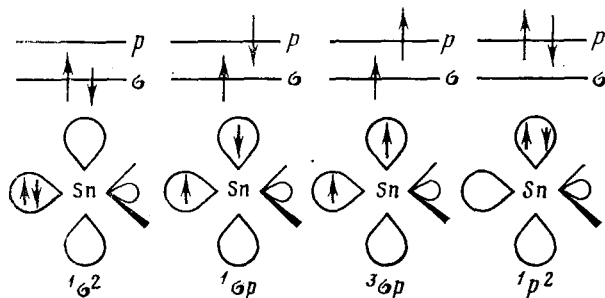


Рис. 2. Строение соединений олова(II)

устойчивые соединения не только в четырех-, но и в двухвалентном состоянии. Образование ковалентных неорганических и органических соединений олова(II), а также олово(II)органических соединений¹, может происходить за счет использования двух неспаренных p -электронов (рис. 1).

В этом случае соединения олова (II), подобно карбенам и их аналогам, в газовой фазе имеют структуру, которая в одноэлектронном приближении (т. е. если исключить из рассмотрения полностью занятые низколежащие и вакантные высоколежащие молекулярные орбитали) может отвечать конфигурациям σ^2 , σp и p^2 (рис. 2). При этом конфигурация σp может быть как синглетной ($^1\sigma p$), так и триплетной ($^3\sigma p$), в то время как конфигурации σ^2 и p^2 синглетны.

В газообразном состоянии при высоких температурах дигалогениды олова (II) мономерны [45], а изучение их спектров испускания в таких условиях показывает, что молекулы SnX_2 нелинейны [46]. Хемилуминесцентные спектры испускания SnX_2 в пламени [47], а также спектры комбинационного рассеяния паров SnCl_2 [48, 49] и других соединений вида SnX_2 [50] при температуре выше 630°C подтверждают нелинейность структуры дигалогенидов олова(II) в этих условиях. Электронографические исследования паров дигалогенидов олова(II) позволили установить, что валентный угол в этих молекулах близок к 95° [50].

Полученные результаты согласуются между собой, а также с данными исследования ИК-спектров [51, 52] и спектров Мессбауэра [53] дигалогенидов олова(II), фиксированных в низкотемпературных инертных матрицах, и позволяют уточнить величину валентных углов молекул SnX_2 (90 — 94°). Сравнение углов и длин связей дигалогенидов олова(II) и дигалогенидов других элементов IVb группы [9, 40, 41, 50] свидетельствует о том, что все они изоструктурны, а близость углов связи к 90° позволяет полагать, что станилены, подобно другим аналогам карбенов, в основном состоянии синглетны (1A_1) [40, 41]. Синглетное состояние дигалогенстаниленов подтверждается тем, что энергия их σ -орбитали (-10 ÷ $-11,5$ эВ), определяемая из потенциалов ионизации [54, 55], близка к энергии σ -орбитали дигалогензамещенных карбенов, силиленов, гермиленов и плюмбиленов [40, 41].

Непосредственное определение энергии p -орбитали станиленов невозможно, однако ее можно оценить на основании разности энергий σ - и p -орбиталей, определяемой по энергии перехода из основного в

¹ В отличие от олово(II)органических соединений, имеющих хотя бы одну связь $\text{Sn}-\text{C}$, в органических соединениях олова(II) непосредственной связи олова с углеродом не имеется.

возбужденное состояние ($^1A_1 \rightarrow ^1B_1$). Оказалось, что энергия p -орбитали дигалогенстанниленов ($-6 \div -7$ эВ) несколько выше энергии p -орбитали карбенов, но весьма близка к таковой для силиленов, гермиленов и плюмбиленов. Таким образом, в основном состоянии дигалогенстанниленов преобладающим является вклад конфигурации σ^2 с вакантной p -орбиталью.

Подобно дигалогенстанниленам, у некоторых свободных станниленов других типов в газовой фазе и в низкотемпературных матрицах орбитали олова находятся в состоянии, близком к sp^2 . Так, спектральные исследования свидетельствуют в пользу синглетного основного состояния немногочисленных диорганостанниленов [56] и станниленов типа $\text{Sn}(\text{NR}^1\text{R}^2)_2$ [57—59].

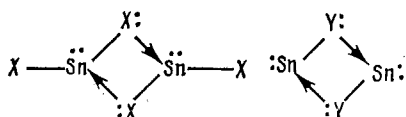


Рис. 3. Структура димеров $(\text{SnX}_2)_2$ и $(\text{SnY})_2$

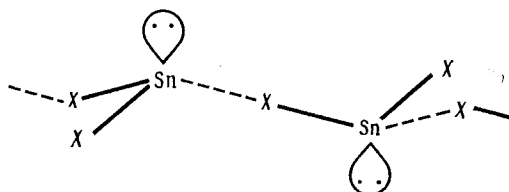


Рис. 4. Слоистая структура кристаллических $(\text{SnX}_2)_n$

При изучении флуоресценции, наблюдаемой у молекул GeO , GeS , SnO и SnS [60], изолированных в низкотемпературных матрицах, было рассчитано время жизни их в возбужденном триплетном состоянии (3—100 мкс).

Масс-спектрометрическими исследованиями дигалогенидов олова(II) и моноокиси олова(II) [61, 62] в парах обнаружены наряду с мономерами соответствующие димеры, которые, по данным спектральных исследований изолированных в матрицах при низкой температуре молекул $(\text{SnX}_2)_2$ и $(\text{SnO})_2$ [52, 53, 63—66], а также $(\text{SnY})_2$ ($\text{Y}=\text{S}, \text{Se}$) [67], представляют собой четырехчленные циклы, образованные за счет координационного взаимодействия свободной электронной пары галогена, кислорода, серы или селена с вакантной p -орбиталью атома олова (рис. 3).

Как показали структурные и другие физико-химические исследования, в конденсированной (жидкой или твердой) фазе многие соединения олова(II), которые имеют электроотрицательные заместители с гетероатомами, несущими неподеленную пару электронов, представляют собой координационные полимеры, где атомы олова используют в гибридизации свои свободные p - и d -орбитали. Так, в кристаллических безводных SnF_2 [68], SnCl_2 [69, 70], SnBr_2 [71] и SnI_2 [72], а также смешанных галогенидах олова(II) [73, 74] углы связей $\text{X}-\text{Sn}-\text{X}$ несколько меньше 90° , а их молекулы образуют координационную поликарбеноидную слоистую структуру (рис. 4), в которой свободная пара электронов атома олова принимает участие в гибридизации орбиталей. Подобную структуру имеет тетрагональная моноокись олова $(\text{SnO})_n$ [75], сульфид [69], селенид и теллурид [76] олова(II).

Изучение спектров комбинационного рассеивания [77] и поглощения [78] расплава двуххлористого олова в широком интервале температур указывает на постепенное разрушение цепей $(\text{SnCl}_2)_n$ с ростом температуры расплава. При этом в первую очередь начинают разрушаться более слабые аксиальные координационные связи, и при высокой температуре в вакууме могут образоваться в газовой фазе свободные станнилены [45, 46, 48—50]. Координационные связи в поликарбеноидных цепочках $(\text{SnX}_2)_n$ могут разрушаться также под действием электронодонорных растворителей (Solv), в результате чего образуются дискретные карбеноидные комплексы $\text{Solv} \cdot \text{SnX}_2$, в которых атом олова является акцептором электронной пары растворителя. Синтез и свойства многочисленных подобных комплексов описаны в обзорах

[32, 34]. Интересно отметить, что геометрия карбеноподобных молекул в таких комплексах мало отличается от геометрии свободных станиленов, о чем свидетельствует сходство в геометрии дихлорстанилена и его комплекса с диоксаном [79].

Органические соединения олова(II) представлены большой группой соединений, в которых органические радикалы связаны с атомом олова через гетероатом (кислород, азот, серу, фосфор и другие). Масс-спектрометрически установлено, что некоторые из них, например $\text{Sn} \cdot (\text{COAg})_2$ [80], *бис*-(дикетонато)олово(II) [81], амиды олова(II) [57, 58], мономерны в газовой фазе, причем они мономерны также и в

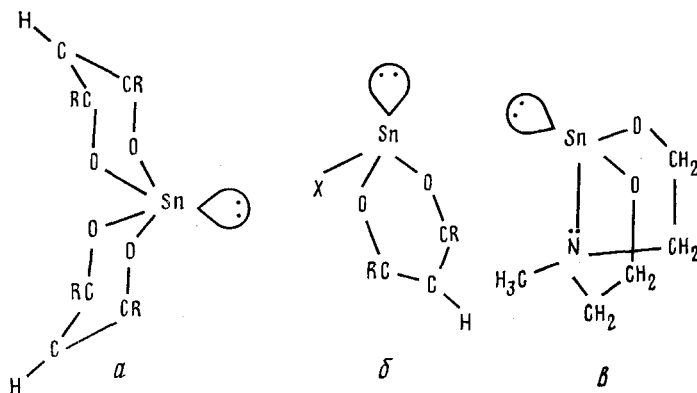


Рис. 5. Структура некоторых органических соединений олова(II); а — *бис*-(1,3-дикетонато)олово(II); б — 1,3-дикетонато-олово(II)галогенидов; в — $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$

растворе. Большинство органических соединений олова(II), имеющих электронодонорные гетероатомы, в жидком или кристаллическом состоянии представляют собой координационные внутри- или межмолекулярные комплексы. Наиболее распространенными типами подобных соединений являются циклические [82—85] и линейные [86—90] алкоксиды олова(II), а также ацилоксипроизводные олова(II) [91—94].

Большую группу органических соединений олова(II) представляют синтезированные в последние годы хелаты со связями $\text{Sn}-\text{O}$, такие как *бис*-(1,3-дикетонато)олово(II) [81, 95—97], трополонаты [98] и многие другие хелаты олова(II) [97, 99—101]. Кристаллическая структура этих соединений в большинстве случаев не установлена, однако на основании имеющихся данных рентгеноструктурных исследований твердого *бис*-(бензоилацетонато)олова(II) [101] и *бис*-(1,3-дифенилпропан-1,3-дионато)олова(II) [102] можно предположить, что лиганды в них бидентатны, а атом олова представляет собой sp^3d -гибрид (рис. 5 а). Авторы работ [95, 103] считают, что в 1,3-дикетонатоолово(II)галогенидах атом олова находится в sp^3 -конфигурации (рис. 5 б). В таком же состоянии находится, очевидно, атом олова в мономерном продукте $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$ (рис. 5 в) [104].

Кристаллическая структура *бис*-(О-метилдитиокарбонато)олова(II) [105], *бис*-(диэтилдитиокарбамато)олова(II) [106] и диазасиластанатидинов [107] в принципе аналогична приведенным выше структурам. Структура других органических соединений олова(II), содержащих связи $\text{Sn}-\text{N}$ [104, 108—111], $\text{Sn}-\text{P}$ [112], $\text{Sn}-\text{As}$ [113] и некоторые другие [100, 103, 114], точно не установлена, хотя есть предположения, что димеры некоторых из них, существующие в растворах, по структуре аналогичны димерам дигалогенидов олова(II) (рис. 3).

О структуре олово(II)органических соединений известно пока очень мало. Объясняется это прежде всего тем, что лишь немногие соединения типа $\text{R}_2\text{Sn}:$ (первое из них получено еще в 1852 г. [115]) могут значительное время сохранять атом олова в двухвалентном со-

стоянии. В подавляющем большинстве случаев диорганостаннилены, независимо от способа их получения, очень легко полимеризуются (см. гл. III). Исключение составляют некоторые олово(II)органические соединения, содержащие специфические радикалы, которые препятствуют полимеризации диорганостанниленов до соответствующих полистаннанов. К числу таких соединений относятся дициклопентадиенилолово(II) [116] и *бис*(метилциклопентадиенил)олово(II) [117], которые содержат циклопентадиенильные радикалы (Ср) — носители замкнутой π -электронной системы. Изучением дифракции электронов в газо-

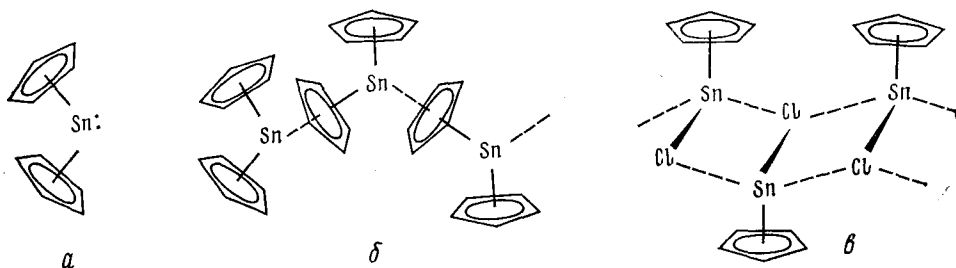
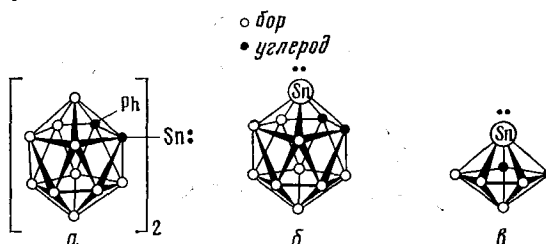


Рис. 6. Структура циклопентадиенильных производных олова(II); а — Cr_2Sn в газовой фазе; б — Cr_2Sn в твердом состоянии; в — CrSnCl в твердом состоянии

Рис. 7. Некоторые примеры органостанниленов; а — *бис*[2-фенил-1,2-дикарба-*клозо*-додекаборан(12)-1-ил]олово(II); б — 3-станна-1,2-дикарба-*клозо*-додекаборан(11); в — малые металлокарбораны олова(II)



вой фазе установлено, что молекула Cr_2Sn имеет ангулярную сэндвич-структуру [118] (рис. 6 а).

Хотя дициклопентадиенилолово(II) в газовой фазе и в бензольном растворе мономерно, в твердом состоянии — это координационный полимер, в котором циклопентадиенильные кольца образуют своеобразные мостики между атомами олова (рис. 6 б). В циклопентадиенилолово(II)хлориде в твердом состоянии координационный полимер образуется за счет координационных связей $\text{Cl} \cdots \text{Sn}$ (рис. 6 в). Другие, более экзотические примеры органостанниленов приведены на рис. 7 [119—122].

В 1973 г. появилось сообщение о синтезе первого устойчивого диалкилстаннилена, содержащего две *бис*(триметилсил)метильные группы — $\{(\text{Me}_3\text{Si}_2)\text{CH}\}_2\text{Sn}$: [123]. Структура этого станнилена в газовой фазе не исследована, но масс-спектрометрически показано, что он существует в свободном состоянии; в растворах — это мономер, причем данные спектральных исследований свидетельствуют о синглетном основном состоянии молекулы [56]. Подтверждением этому является изучение кристаллической структуры комплекса $\{\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot \text{Sn}[\text{CH} \cdot (\text{SiMe}_3)_2]\}_2$, в котором валентный угол диорганостаннилена близок к 98° [124]. В твердом состоянии $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, по данным рентгеноструктурного исследования [125], представляет собой димер, изогнутые связи которого образуются за счет взаимного перекрывания свободных электронных пар атомов олова с их незаполненными p -орбиталями [56]. Угол между связями $\text{C}—\text{Sn}—\text{C}$ при этом увеличивается до 112° .

Многочисленные другие соединения, долгое время считавшиеся диорганостанниленами, как оказалось, представляют собой полистаннаны с четырехвалентным атомом олова в них. Ценную информацию,

позволяющую установить валентное состояние атома олова, дает изучение спектроскопии Мессбауэра или γ -резонансной спектроскопии (ГР-спектроскопии). Значения изомерного сдвига (IS) в ГР-спектрах для большинства соединений олова(II) находятся в пределах 3—4 мм/с (здесь и далее значения IS приводятся относительно SnO_2), что указывает на значительную плотность s -электронов на ядрах олова. Это является следствием значительного s -характера орбитали, занятой свободной электронной парой. Когда окружение резонирующих ядер не сферично, наблюдаются обычно два пика в ГР-спектре (квадрупольное расщепление); напротив, при полной сферичности s -электронного облака квадрупольное расщепление отсутствует. Информацию относительно спектроскопии Мессбауэра для соединений олова(II) можно найти в работах [53, 126—129].

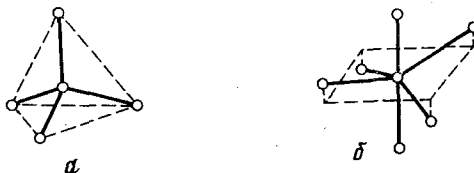


Рис. 8. Конфигурация α -олова (а) и β -олова (б)

Диорганостанилен $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Sn}$ имеет малый по сравнению с другими олово(II)органическими соединениями изомерный сдвиг ($IS = 2,16$ мм/с) [123, 130]. Это согласуется с отличием его структуры от структуры других диорганостаниленов — Cp_2Sn , CpSnCl , CpSnBr (рис. 6), у которых изомерный сдвиг (соответственно 3,76 [131], 3,90 и 3,69 мм/с [103, 132]) лишь ненамного меньше, чем у SnCl_2 (4,07 мм/с) [133]. В $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Sn}$ в твердом состоянии s -электроны участвуют в образовании димера со слабыми связями Sn—Sn (стр. 327), а циклопентадиенильные соединения олова(II) связей Sn—Sn не имеют и являются характерными примерами соединений олова(II) с несвязывающей электронной парой на каждом атоме олова. Соединения типа $(\text{R}_2\text{Sn})_n$, $\text{R} = \text{Bu}$, Ph и др.) являются полимерными или циклическими соединениями с сильным взаимодействием Sn—Sn , и значения для них IS (0,72—1,55 мм/с) [131, 134] соответствуют четырехвалентному состоянию атома олова. Строение этих соединений доказано химическими [25, 26, 135] и спектральными [136—138] методами, а также рентгеноструктурными исследованиями [139].

Известно, что в определенных условиях (в парах при высокой температуре) углерод, кремний и германий образуют атомарные частицы, проявляющие карбеноподобные свойства [4]. Как будет показано ниже, олово в парах также обладает подобными свойствами. Металлическое олово существует в двух аллотропных модификациях: α -форма (серое олово) и β -форма (белое олово). β -Форма олова переходит в α -форму довольно легко при температуре $+18^\circ\text{C}$ и ниже, особенно при контакте даже с очень малыми количествами α -олова. Значение IS в спектре Мессбауэра для β -олова составляет 2,56 мм/с [140] (для α -олова $IS = 2,06$ мм/с [141]), т. е. примыкает к области, в которой располагаются значения для соединений олова(II).

В отличие от тетраэдрической конфигурации α -олова (рис. 8 а) в β -форме (рис. 8 б) каждый атом олова находится в несколько искаженном октаэдрическом окружении, свойственном соединениям олова(II). Поскольку расстояние между ближайшими атомами олова в β -форме несколько больше, чем в α -форме, связи Sn—Sn в β -олове должны быть менее прочными. Вероятно, октаэдрическое окружение в β -олове предполагает участие в гибридизации свободной электронной пары и образование между атомами олова донорно-акцепторных взаимодействий (хотя, возможно, и слабых). Следовательно, в β -олове существует, оче-

видно, Sn(II)-связывание, и его можно рассматривать как карбеноподобный слоистый полимер с донорно-акцепторными связями между слоями. Химическим подтверждением этому служит образование дигалогенидов олова(II) из β-олова и галогеноводородных кислот (см. гл. III). Из α-олова в аналогичных условиях образуются тетрагалогениды олова(IV) [32]. Следует отметить, что атомарное олово, фиксированное в азотной матрице, в спектре Мессбауэра имеет IS , равный 3,23 мм/с [142] и, следовательно, представляет собой свободный стanniлен, точнее бистанилен $\dot{\text{Sn}}$.

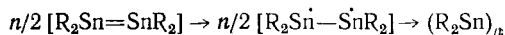
III. РЕАКЦИИ СТАНИЛЕНОВ, ПРИВОДЯЩИЕ К ОБРАЗОВАНИЮ СОЕДИНЕНИЙ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ОЛОВА

Следствием электронного и структурного подобия станиленов другим карбеноподобным молекулам элементов IVб группы, обладающим ковалентной ненасыщенностью, является способность образовывать новые химические связи. Наличие стереохимически активной свободной пары электронов позволяет станиленам, подобно карбенам, силиленам и гермиленам, полимеризоваться, внедряться в простые связи, присоединяться по двойным углерод-углеродным связям и т. п., а также образовывать карбенидные комплексы, в которых станилены выступают в качестве доноров электронной пары. Высокая реакционная способность карбеноподобных молекул определяется главным образом электрофильностью вакантной p -орбитали, которая заметно уменьшается от карбенов к силиленам, мало изменяясь в ряду гермиленов, станиленов и плюмбиленов [40, 41].

1. Димеризация и полимеризация станиленов

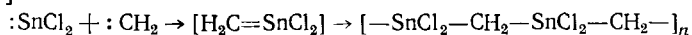
Одним из основных характеристических свойств карбенов, вытекающих из их ковалентной ненасыщенности, является способность образовывать одну (sp^2) или две (sp^3) новые ковалентные связи. Карбеноподобные соединения элементов IVб группы, в том числе станилены, не составляют в этом отношении исключения, хотя образование одной новой ковалентной sp^2 -связи для них энергетически менее выгодно [40, 41]. Возможность существования димеров некоторых органических соединений олова(II) — $(\text{R}_2\text{P})_2\text{Sn}=\text{Sn}(\text{PR}_2)_2$ и $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Sn}=\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ допускается некоторыми авторами [143, 144], а димер $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Sn}\}_2$, выделенный и охарактеризованный в кристаллическом состоянии, имеет, как отмечалось выше, слабую связь Sn—Sn, легко разрушаемую при растворении в бензоле [125].

Можно предположить, что отсутствие в подавляющем большинстве случаев в продуктах реакций димеров станиленов «олефинового» типа объясняется их чрезвычайно высокой реакционной способностью, особенно склонностью к полимеризации [25, 26, 28, 30, 31, 33, 145, 146].



Пониженная способность к полимеризации немногих представленных на рис. 7 диорганостаниленов объясняется в первую очередь стерическими факторами, обусловленными наличием в них объемных радикалов. Стерические факторы — не единственная причина снижения способности станиленов к димеризации и полимеризации. Так, пониженная способность к полимеризации молекул Cr_2Sn согласуется с предполагаемым заполнением свободной p -орбитали атома олова p -электронами цикlopентадиенильного кольца (рис. 6б). Полимеризация Cr_2Sn становится возможной в присутствии ДМФА [131]. Аналогично «заполнение» свободной p -орбитали атома олова свободной электронной парой атома галогена, кислорода, серы или другого донора электронной пары в неорганических и органических соединениях олова(II) снижает их способность к полимеризации с образованием связей Sn—Sn. Известен пример сополимеризации SnCl_2 с метиленом, генерированным из

CH_2N_2 [147]:

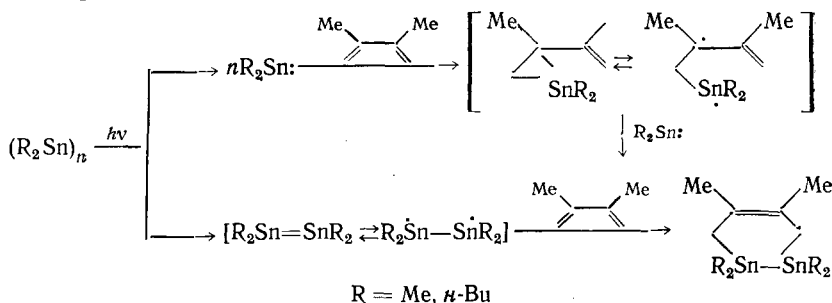


2. Реакции станиленов с непредельными соединениями

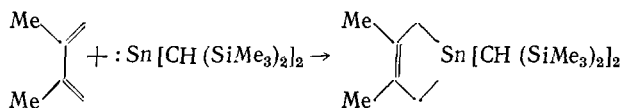
Основной и наиболее интересной в препаративном отношении реакцией карбенов является их взаимодействие с кратными связями непредельных соединений, приводящее к образованию циклопропановых или циклопропеновых соединений [1—6]. При взаимодействии аналогов карбенов — производных элементов IVб группы с олефинами вместо соответствующих гетероциклопропанов обычно выделяют продукты их превращений.

При фотолизе $(\text{Ph}_2\text{Sn})_n$ в присутствии тетрафторэтилена получен полимер $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SnPh}_2-)_n$ — продукт формального присоединения дифенилстанилена по связи $\text{C}=\text{C}$ [148].

Фотолиз циклических полистанныанов $(\text{R}_2\text{Sn})_n$ в присутствии 2,3-диметилбутадиена дает продукты присоединения, содержащие в цикле два атома олова [149]. Образование этих продуктов можно представить как результат 1,4-присоединения бирадикала $(\text{R}_2\text{Sn}-\dot{\text{S}}\text{nR}_2)$ или последовательного присоединения станиленов $\text{R}_2\text{Sn}:$ к диену.

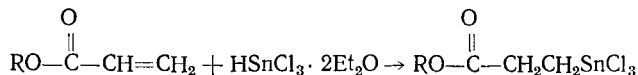


1,4-Циклоприсоединение $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Sn}$ к 2,3-диметилбутadiену происходит легко (в гексане при комнатной температуре), и это, пожалуй, единственный пример, в котором однозначно показано, что в образовании продукта присоединения участвуют свободные диорганостанилены [150].



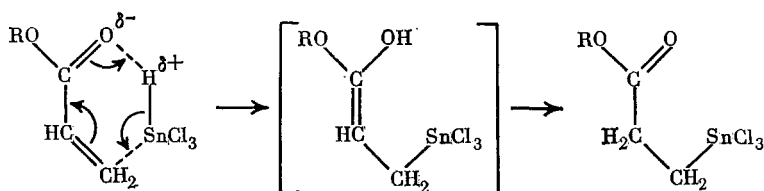
Противоречивые данные получены в реакциях дигалогенидов олова(II) [151, 152], органических соединений олова(II) [153] и олово(II) органических соединений [146] с эфирами ацетилендикарбоновой кислоты: в одних случаях сообщается об образовании соответствующих продуктов присоединения, а в других — об образовании комплексов, которые в спектре Мессбауэра имеют дублет в области, характерной для двухвалентного олова, что соответствует структуре с простым донорно-акцепторным взаимодействием. Аналогичные комплексы образуются, вероятно, в реакциях станиленов с диэтиловым эфиром диазодикарбоновой кислоты [103, 152] и с тетрацианэтиленом [154—156].

Недавно было установлено, что эфират трихлорстанина (см. стр. 332), который имеет строение, аналогичное эфирату трихлоргермана [157—159], взаимодействует с непредельными соединениями, имеющими в α -положении к двойной углерод-углеродной связи карбонильную группу (акрилаты, кротонаты, акриловая и метакриловая кислота, хлористый акрилоил, форон и другие), образуя с высоким выходом продукты гидростаннилирования [159—163].



Аналогично эфиры HSnX_3 реагируют с метиловыми эфирами ацетиленкарбоновых кислот $\text{RC}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{COOCH}_3$), давая соответствующие продукты 1,4-присоединения $\text{Cl}_3\text{SnCR}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$ и продукты их дальнейших превращений [164].

Механизм этих реакций еще не совсем ясен. Наиболее вероятным считают ионное 1,4-присоединение HSnCl_3 [159, 161—163].



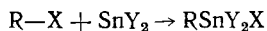
Описана также аналогичная реакция эфиров HSnX_3 с непредельными соединениями типа акрилонитрила [165], у которых двойная углерод-углеродная связь активирована сопряжением со связью $\text{C}\equiv\text{N}$.

3. Внедрение станиленов по простым связям

Внедрение по простым связям является общей реакцией как карбенов [1—5], так и их аналогов [6—24, 40, 41], хотя последние должны проявлять в этой реакции значительно большую селективность, чем карбены, обладающие более высокой электрофильностью. Известны примеры внедрения станиленов по различным простым связям: $\text{C}-\text{X}$, $\text{M}-\text{X}$, $\text{C}-\text{M}$, $\text{M}-\text{M}$, $\text{S}-\text{S}$ и др.

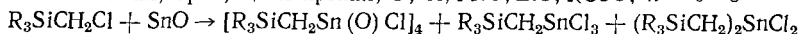
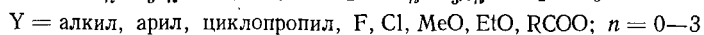
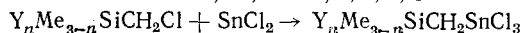
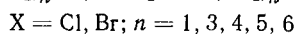
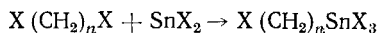
а) Внедрение станиленов по связи углерод—галоген

Эта реакция, открытая Пфайфером и Хеллером почти столетие назад [166], имеет большое практическое значение, так как позволяет получать в одну стадию обычно малодоступные соединения.



Реакционная способность алкилгалогенидов в этих реакциях заметно убывает в ряду $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl}$, так что для успешного проведения этой реакции с бромидами и тем более с хлоридами используют различные катализаторы: амины [167], фосфины [168] (и их ониевые соли), соединения двухвалентной серы и селена [169], а также соли различных металлов I—III групп [170—173] и соединения трехвалентной сурьмы [174, 175]. В соответствии с влиянием стерических факторов выход продуктов реакции убывает по мере увеличения числа атомов углерода в алкильном радикале R [175].

Данная реакция успешно использована для разработки промышленного способа получения MeSnCl_3 [172, 176], а также для разработки препаративных способов получения малодоступных карбофункциональных тригалогенстаннатов, например [175, 177—179, 180—182]:



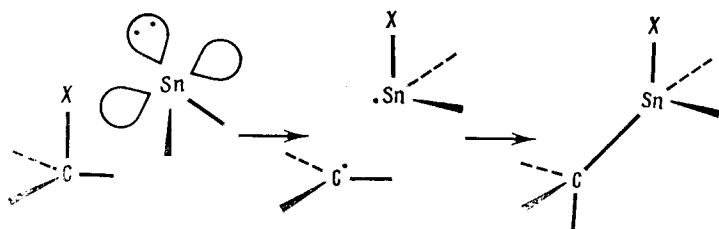
Различные диорганостанилены R_2Sn , получаемые термическим, фотолитическим или каким-либо другим способом, также внедряются в связь углерод—галоген органогалогенидов [103, 146, 149, 150, 153, 184—194], причем их реакционная способность настолько высока, что, например, $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Sn}$ внедряется даже по связи $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{Cl}$ хлорбензола [184].

Реакционная способность органических соединений олова(II), не содержащих связи $\text{C}-\text{Sn}$, несколько ниже, чем у диорганостаниленов;

тем не менее были получены с высоким выходом продукты внедрения различных хелатов олова(II) [95, 98, 103, 153, 195, 196], а также $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}$ [184, 185] и $[(\text{CO})_5\text{M}]_2\text{Sn}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [197] по связи $\text{C}-\text{I}$ алкилиодидов и по активированным связям $\text{C}-\text{галоген}$ органо-бромидов или органохлоридов.

Наконец, описаны реакции анионов $:\text{SnX}_3^-$ и $:\text{Sn}(\text{OH})_3^-$, имеющих стереохимически активные свободные электронные пары, с органогалогенидами RX , приводящие к образованию продуктов их формального внедрения по связи $\text{C}-\text{X}$ [198—201]. Полагают, что внедрение станиленов по простой связи $\text{C}-\text{X}$ органогалогенидов лежит в основе прямого синтеза оловоорганических галогенидов [202—205]. Установлено, что свободные (в парах) атомы олова легко реагируют с алкилгалогенидами, образуя промежуточное соединение $[\text{RSnX}]$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}$; $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) [206]. На примере промежуточного соединения $[\text{BuSnBr}]$, которое было выделено при низкой температуре, показано, что эти алкилгалогенстанилены обладают высокой реакционной способностью по отношению к различным реагентам и, в частности, легко внедряются по связи $\text{C}-\text{галоген}$ алкилгалогенида с образованием R_2SnX_2 —целевого продукта прямого синтеза.

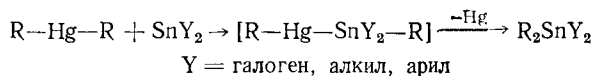
Механизм внедрения станиленов по связи $\text{C}-\text{галоген}$ не совсем ясен [207—209]. Учитывая изоструктурность станиленов синглетным карбенам, силиленам и гермиленам, для внедрения этих частиц в простые связи можно ожидать общего механизма [40, 41, 43], согласно которому электрофильная вакантная p -орбиталь карбена или его аналога атакует соответствующую связь. Далее реагирующие молекулы сближаются, что сопровождается миграцией галогена к атому олова и рекомбинацией образовавшейся тесной радикальной пары.



Возможно, в каталитических реакциях SnX_2 или $(\text{R}_2\text{Sn})_n$ с $\text{R}'\text{X}$ электронодонорные молекулы катализатора способствуют разрыву полимерной цепи полистанилена и образованию в растворе дискретных молекул станиленов. В некоторых работах внедрение станиленов по связи $\text{C}-\text{галоген}$ рассматривается как радикально-цепной процесс [185, 194].

б) Внедрение станиленов по связям $\text{C}-\text{M}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{M}-\text{M}$ и $\text{M}-\text{H}$

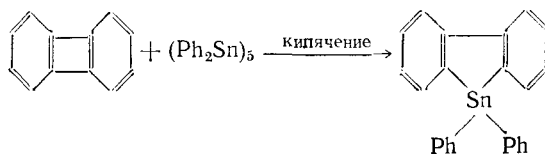
Диорганостанилены R_2Sn , подобно карбенам, легко внедряются по связям $\text{C}-\text{Li}$, $\text{C}-\text{Na}$ [210] и $\text{C}-\text{Mg}$ [211] с образованием соединений типа R_3SnM ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{MgX}$). Внедрением диорганостаниленов по связи $\text{C}-\text{Sn}$ объясняется, вероятно, появление разветвлений в полимерных цепях $(\text{R}_2\text{Sn})_n$ [25, 26, 28, 191] и образование $(\text{R}_3\text{Sn})_3\text{SnLi}$ при попытке выделить R_3SnLi из раствора [212, 213]. Подтверждением этому является образование $\text{Me}_3\text{SnSnBu}_2\text{Me}$ в реакциях Bu_2Sn с Me_4Sn [149]. Не исключено, что известная реакция вытеснения ртути из ее диалкили и особенно диарилпроизводных дигалогенидами олова(II) и диорганостаниленами также протекает через первоначальное внедрение станиленов по связи $\text{C}-\text{Hg}$ [214—218].



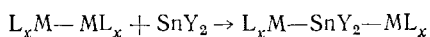
Так же легко станилены внедряются по связям углерод—переходный металл. Описано внедрение $\text{Sn}(\text{NR}_2)_2$ [219] и SnX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)

[220—222] по связи Fe—C, а также $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Sn}$ [150] по связям Mo—C и Fe—C.

Известен пока единственный пример внедрения станилена в углерод-углеродную связь, а именно: в напряженную связь C—C бифенилена [223]:



Подобно карбеноидным молекулам других элементов IVb группы, особенно гермиленам [20—22], станилены легко внедряются по связям металл—металл. В частности, известно внедрение диорганостаниленов по связям Sn—Na [6, 224, 225] и Sn—Sn [149, 188, 192, 226—228], а также внедрение SnCl_2 по связи B—Hg [229]. Однако наиболее широко эта реакция представлена примерами внедрения станиленов по связям M—M бинадерных соединений переходных металлов (L=лиганд типа CO, Cp, PR_3 , $\text{P}(\text{OR})_3$ и т. п.):



Описаны примеры внедрения станиленов по связям Fe—Fe [230—232], Ni—Ni [233], Co—Co [118, 233—239], Cr—Cr, Mo—Mo, W—W [240], Mn—Mn и Re—Re [241—243]. Сообщается о получении этим методом закрепленных на носителе оловосодержащих карбонильных комплексов Fe, Co, Re, Rh [244]. Данные спектроскопии Мессбауэра, известные для некоторых продуктов внедрения по связи M—M, свидетельствуют о том, что атом олова в них находится в четырехвалентном окислительном состоянии ($IS=1,27—1,99$ мм/с) [231—237, 245—247]. Образование $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ из металлического олова и $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, как полагают [248], также включает внедрение по связи Co—Co, сначала атома Sn, а затем промежуточного станилена $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Sn}$:

Известны также немногочисленные примеры, свидетельствующие о способности станиленов внедряться по связи Sn—H [6, 149] и Mo—H [124, 150, 249].

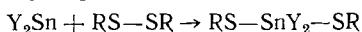
в) Внедрение станиленов по связям M—X

Примеров внедрения станиленов по связи непреходный металл—галоген очень мало. В частности, описаны реакции внедрения диорганостаниленов по связи Sn—Cl [226, 228], а также металлического олова [217], дигалогеностаниленов (250) и ди(перметилциклопентадиенил) олова(II) [251] по связи Hg—X. Более общий характер имеет реакция внедрения станиленов по связи переходный металл—галоген. В настоящее время известны примеры внедрения дигалогеностаниленов по связям Fe—Hal [130, 150, 231, 232, 246, 252—256] Cr—Hal, Mo—Hal, W—Hal [40, 257], Co—Hal [258, 259], Rh—Cl [124, 140], Pd—Cl [260—262], Pt—Cl [255, 263—265], Ir—Cl [140, 255, 266], Mn—Hal [266], Ni—Cl [267], Ru—Hal [255, 268, 269], а также $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Sn}$ по связям Pt—Cl [130], Fe—Cl [130, 150] и Rh—Cl [124].

Реакции обычно проводят в полярных или неполярных растворителях при комнатной температуре или при незначительном нагревании; иногда процесс инициируют фотолитически. Изомерные сдвиги (IS) в спектрах Мессбауэра для продуктов внедрения станиленов по связям M—X составляют 1,54—2,02 мм/с [130, 140, 150, 231, 246, 253, 256, 258, 259, 270], что соответствует четырехвалентному окислительному состоянию атомов олова. Однако в некоторых подобных случаях изомерные сдвиги для формальных продуктов внедрения станиленов по связи переходный металл—галоген находятся в промежуточной области, или даже в области, характерной для двухвалентного олова. Такие продукты, содержащие дискретные анионы SnX_3^- как электронодонорные лиганды, образуются по ионному механизму и обсуждаются ниже (в гл. IV).

г) Внедрение станиленов по связям S—S дисульфидов, по связям O—O перекисей и некоторые другие связи

Чрезвычайно легко различные типы станиленов внедряются по связям S—S диорганодисульфидов



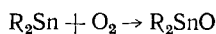
где Y = Me, Bu, Ph [149, 253], Cp, OMe, SPh, хелат [103, 153], оксинат (Ox) [271], Hal [152, 272, 273] R = Alk, Ph, Br, Py, (изо-PrO)₂P(S)

Так же легко, иногда экзотермически, происходит внедрение дигалогенидов олова(II) [152], диарил- [253] и диалкилстаниленов [149, 274, 275], а также оксинатов олова(II) [271] по связи O—O органических перекисей ROOR (R = Alk, C(O)Ph).

Известны примеры внедрения дигалогенстаниленов по связи P—O—P ангидридов диэтилфосфорной и дифенилфосфиновой кислот [276], а также по связи N—Cl N,N-дихлор- или N-хлор-N-метилдиалкилфосфамидов [277] и N,N-дихлорамидов аренсульфоокислот [278].

4. Реакции станиленов с кислородом, серой, фосфором, галогенами, галогеноводородами и другими подобными соединениями

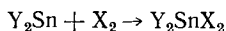
Одна из первых наблюдававшихся реакций диорганостаниленов — это их окисление кислородом воздуха [25, 26, 31, 33, 150, 225]:



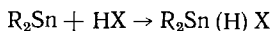
Легко окисляются на воздухе также органогалогенстанилены R_nSnX [206] и органические соединения олова (II) [81, 97, 279]. Способность к окислению неорганических соединений олова(II) различна: моноокись олова(II) окисляется на воздухе только при нагревании [32]; очень устойчив к окислению сульфат олова(II) $SnSO_4$ [34]; дигалогениды олова(II) в твердом состоянии медленно окисляются на воздухе, однако в растворах реакция значительно ускоряется [152]. При изучении продуктов реакции атомарного Sn с кислородом в парах методом матричной изоляции показано, что первоначальным актом образования основных продуктов (SnO_2 , SnO , Sn_2O_2 , Sn_3O_3 и т. п.) является внедрение атомарного олова по связи O—O молекулы O_2 [280].

Аналогично реагируют станилены с серой, образуя соответствующие сульфиды $(R_2SnS)_x$ [253, 281—283]. Так же легко реагируют диорганостанилены с белым фосфором [284, 285] и теллуром [286], образуя соответствующие продукты внедрения $(Me_2Sn)_n\Theta_m$ ($\Theta = P, Te$; $n = 3, 5, 6$; $m = 2, 3, 4$).

При взаимодействии станиленов с галогенами очень легко образуются разнообразные галогенстанны [6, 98, 99, 103, 150, 153, 186, 206, 251, 271, 281, 287, 288] ($Y = \text{галоген, алкил, арил, хелат и т. п.}$):



Свободные диорганостанилены легко реагируют с галогеноводородами: $R = (Me_3Si)_2CH$ [150], *трет*-Bu [289]; $X = F, Cl$

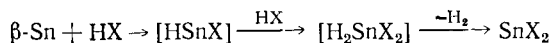


В то же время протолитически нестойкие станилены под действием галогеноводородов претерпевают соответствующие превращения. Так, циклопентадиенильные радикалы в Cp_2Sn легко отрываются под действием HX, давая $CpSnX$ или SnX_2 [103, 132], а в $(трет-Bu)_2P-Sn-Cl$ под действием HCl разрывается связь P—Sn и образуется $[(трет-Bu)_2\cdot\ddot{P}H_2]SnCl_3$ [290].

В отличие от аналогичных соединений углерода, кремния и германия, тригалогенстанны $HSnX_3$, образующиеся при взаимодействии SnX_2 с сухими галогеноводородами, неустойчивы [157]. Однако в эфирном растворе $HSnX_3$ стабилизируются за счет образования относительно устойчивых эфиров $[Et_2O \rightarrow H \dots OEt_2]^+SnX_3^-$ [158], для которых допускается более сложная структура $H_nSnX_{2+n} \cdot mEt_2O$ ($m/n = 1,1-1,5$) [159].

Более устойчивыми оказались аминаты тригалогенстаннатов $[R_3NH]^+SnX_3^-$ [291, 292].

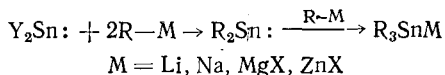
Очевидно, получение SnX_2 из металлического β -олова и HX можно также рассматривать как карбеноидную реакцию, хотя все еще ждет своего подтверждения образование чрезвычайно неустойчивых промежуточных соединений $[HSnX]$ и $[H_2SnX_2]$



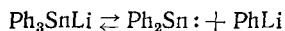
IV. СТАННИЛЕНЫ КАК ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЕ ЛИГАНДЫ В КОМПЛЕКСАХ

Одним из характерных свойств карбенов и их аналогов является способность образовывать комплексы с различными соединениями непременных и переходных металлов [9, 36, 42, 293—299]. Станнилены благодаря наличию σ -орбитали — носительницы нуклеофильной свободной электронной пары — также могут выполнять роль электронодонорных лигандов в комплексах, в которых атом олова сохраняет низшее окислительное состояние. В последнее время в связи с возросшим интересом к комплексам карбенов и их аналогов заметно увеличилось количество публикаций по соответствующим комплексам соединений олова (II) [18, 33, 34, 36—38, 42, 44, 300—308].

Как известно, при обработке дигалогенидов олова (II) избытком литий-, натрий-, магний- или цинкорганических соединений образуются соответствующие соединения типа R_3SnM [33]:



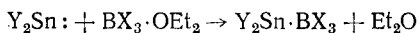
Уже в 1952 г. было высказано предположение о том, что Rh_3SnLi в растворе диссоциирован на 20% [309]:



Позже наличие равновесия между R_3SnLi , $R_2Sn:$ и RLi [310, 311], а также аналогичных реакций для соединений магния [312] и цинка [313, 314], возможно с участием станнилен-солевых комплексов типа $R_2Sn \cdot MR$, неоднократно подтверждалось химическим путем, хотя данные спектров Мессбауэра показывают, что значения IS в этих случаях, за редкими исключениями [315], соответствуют четырехвалентному состоянию атома олова [211, 313].

Возможность существования подобных карбен-солевых комплексов постулируется в механизме реакций Симмонса—Смита [316—318], а также при объяснении многочисленных данных о заметном влиянии присутствующих в реакционной среде солей щелочных металлов на свойства независимо генерированных карбенов (солевой эффект) [4, 42, 299, 319, 320].

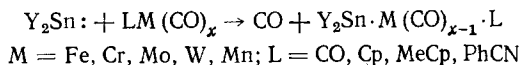
С более сильными акцепторами электронной пары, каковыми являются тригалогениды элементов III группы, станнилены образуют устойчивые комплексы $Y_2Sn \cdot MX_3$ ($M = B, Al$; $Y = Cr, MeCr, (Me_3Si)_2CH, NaI$, хелат) [98, 150, 204, 321—323]. В ряде случаев подобные комплексы образуются путем вытеснения более слабых лигандов из их комплексов с MX_3 [98, 204, 322, 323].



Параметры спектров Мессбауэра для этих комплексов ($IS = 3,71—3,83$ мм/с) [98, 204, 323] соответствуют двухвалентному состоянию атома олова в них. Для органогалогенстанниленов типа $CrSnX$ в реакциях с MX_3 ($M = B, Al$) обсуждается возможность образования ионных ($[CrSn]^+MX_4^-$) или мостиковых ($CrSn-X-MX_3$) комплексов, в которых отсутствует σ -связь $Sn-M$ [323—327].

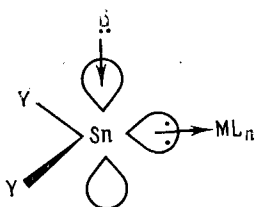
Как и в химии карбенов [42, 293—299], наиболее устойчивы и более других исследованы комплексы станниленов с различными соединения-

ми переходных металлов. Одной из основных реакций получения подобных комплексов является вытеснение (фотолитическое или термическое) станниленами других лигандов, например молекул окиси углерода из карбониллов переходных металлов:



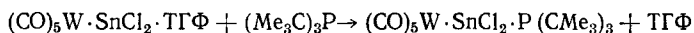
Эта реакция является общей для различных типов станниленов — диорганостанниленов [38, 123, 124, 150, 328, 329] органических соединений олова(II) типа хелатов олова(II) [330—332] $Sn(NMe_2)_2$ [144], $Sn[N(SiMe_3)_2]_2$ [37], $Me_2Si \begin{smallmatrix} \nearrow NR \\ \searrow NR \end{smallmatrix} Sn$ [283] и $1,2,3-SnC_2B_4H_4Me_2$ [122], а также для неорганических соединений олова(II), в частности дигалогенстанниленов [331, 333—336]. Более электрофильный лиганд $(Me_3Si)_2CH_2Sn$ вытесняет из комплексов переходных металлов норборнадиеновые лиганды [124, 150], Ph_3P [124], Et_3P [124, 150].

В некоторых случаях станниленовые комплексы стабилизируются путем дополнительного координационного взаимодействия атома олова с электронной парой основания (\ddot{B}) [144, 334, 335]:

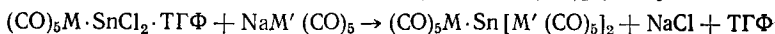
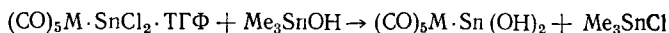
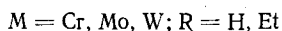
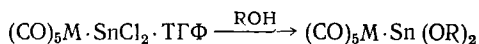
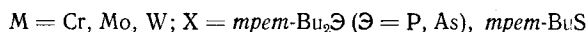
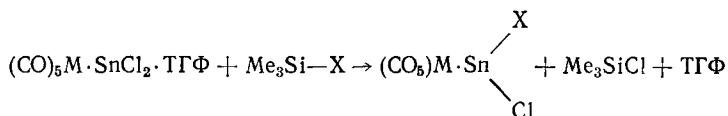


Подобные комплексы известны также для силиленов и гермиленов, где стабилизация за счет координации с основанием \ddot{B} является, очевидно, необходимым условием их устойчивости [42, 337—342]. Известен даже пример карбенового комплекса с дополнительной стабилизацией основанием — комплекс $(CO)_5W \cdot CPh_2 \cdot PMe_3$ [343].

Комплексы станниленов, стабилизированные основанием, могут быть получены также расщеплением комплексов, имеющих в основе своей структуры четырехчленный цикл M_2Sn_2 [144, 328, 344—348]. Эти комплексы легко расщепляются под действием оснований, причем способность оснований \ddot{B} расщеплять связь $Sn-M$ в четырехчленном цикле M_2Sn_2 убывает в ряду [346, 348]: пиридин $>$ ДМСО $>$ ацетон $>$ ТГФ $>$ Et_2O . Слабые основания в подобных комплексах могут быть вытеснены более сильными основаниями [349].



Дополнительное координационное взаимодействие с основанием \ddot{B} повышает нуклеофильность станниленов и настолько упрочняет станниленовый комплекс, что становятся возможными различные реакции замещения атомов хлора в дихлорстанниленовых комплексах [197, 350—352]:



Стабилизация станиленового комплекса может, очевидно, происходить также путем координационного взаимодействия станилена со свободной электронной парой атома галогена, выполняющего роль основания Б. Как известно [32, 34, 129], дигалогениды олова (II), а также некоторые другие станилены с электроотрицательными заместителями X — донорами электронной пары, могут образовывать межмолекулярные координационные связи Sn—X—Sn (рис. 3 и 4), а с электронодонорными растворителями Solv — дискретные комплексы $\text{SnX}_2 \cdot \text{Solv}$ [32, 34]. Донор электронной пары X может быть позаимствован и из галогенидов других металлов, следствием чего является образование дискретных устойчивых комплексных анионов X_3Sn^- (рис. 9, а). Ионы

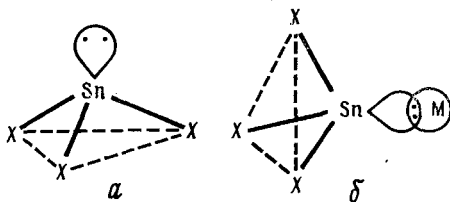
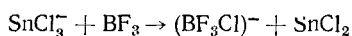


Рис. 9. Структура аниона X_3Sn^- (а) и комплекса $\text{M}^+ \text{SnX}_3^-$ (б)

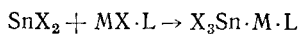
X_3Sn^- имеют тригонально-пирамидальную структуру, в которой все три атома X и свободная электронная пара принимают участие в sp^3 -гибридизации орбиталей Sn (II) [322, 323, 353].

Высокая нуклеофильность станилена, стабилизированного координацией с анионом X^- , и чрезвычайно высокая стереохимическая активность его свободной электронной пары позволяют получать устойчивые комплексы типа $\text{M}^{n+}(\text{SnX}_3)_n$ (рис. 9б) из SnX_2 и солей щелочных и щелочноземельных металлов M^{n+}X_n ($n=1, 2$; X=галоген [354—361], ацетат [94, 353, 362] и другие анионы [32, 34, 363, 364]), а также четвертичных ониевых солей [133, 361, 363, 365—368]. Характерной особенностью этих комплексов является в значительной мере ионный характер связи Sn—M и высокая плотность s-электронов на ядрах олова, а следовательно, и высокие значения IS в спектрах Мессбауэра (2,83—4,03 мм/с) [94, 133, 355, 357—359, 365, 367—370].

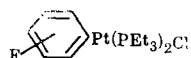
Учитывая стереохимическую активность свободной электронной пары в X_3Sn^- , была предпринята попытка получить его комплекс с BF_3 [371]. Однако позже было показано, что в этом случае имеет место иной процесс [372]:



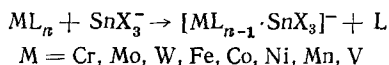
Анионы SnX_3^- как доноры электронной пары образуют устойчивые комплексы с различными соединениями переходных металлов. Одним из самых распространенных и простых методов получения комплексов типа $\text{X}_3\text{Sn} \cdot \text{M}$ является реакция дигалогенстаниленов с галогенидами переходных металлов, особенно с теми из них, которые содержат электронодонорные лиганды L:



Подобные реакции, протекающие как внедрение SnX_2 в ковалентную связь M—X, описаны выше (гл. III). В случае ионного характера связи M—X в галогенидах металлов их взаимодействие с SnX_2 протекает как ионный процесс, подобно тому, как это имеет место для солей щелочных и щелочноземельных металлов, а также в реакции SnCl_2 с $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{MCl}$ (M=Cu, Ag, Au) в органических растворителях [255] или в воде [373]. Подобным образом протекает взаимодействие дигалогенидов олова (II) с MF_2 (M=Fe, Co, Ni) [374], $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ [375, 376], $[\text{RuI}(\text{CO})_3 \cdot (\text{PPh}_3)_2]\text{I}$ [268], $\text{CpFe}(\text{dppe})\text{X}$ [377], $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{H}$ [263, 378, 379], [263, 380] и другими галогенпроизводными переходных металлов [250,



Как и в случае станиленов, одним из способов образования комплексов типа $X_3Sn \cdot M$ является вытеснение анионами X_3Sn^- других лигандов:



Таким образом вытесняются молекулы CO [257, 383—389], π -ареновые лиганды (мезитилен, циклогептатриен, бензол) [385, 386], молекулы ацетонитрила [386], PF_3 [390, 391], а также анионы галогенов [255, 392—399]. Источником лигандов X_3Sn^- могут быть в этом случае растворы смесей SnX_2 с $R_4\bar{X}$ ($\bar{X} = N, P, As$) или с HX в воде или органических растворителях [255, 393—399], например в эфире, где из SnX_2 и HX образуются соответствующие эфиры [158, 159]. Эфиры $HSnX_2$ как удобные источники анионов X_3Sn^- могут быть успешно получены восстановлением SnX_4 алюмогидридом лития [400]. Известны и другие методы получения комплексов типа $X_3Sn \cdot M$ из соединений четырехвалентного олова [268, 401—404].

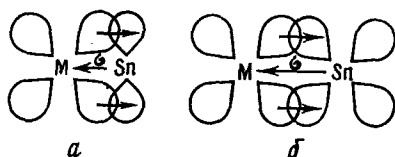


Рис. 10. $(d-p)$ π -(а) и $(d-d)$ π -взаимодействие (б) p - и d -орбиталей атома Sn и переходного металла М

Немногочисленные имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о сходстве структур ряда станиленовых и карбеновых комплексов [42]. Так, согласно структурным исследованиям [38], в комплексе $[(Me_3Si)_2CH]_2Sn \cdot Cr(CO)_3$ валентный угол станилена, составляющий 98° , мало отличается от валентных углов свободных станиленов, т. е. атом олова (II) сохраняет sp^2 -конфигурацию. Данные ГР-спектров подтверждают этот вывод; значения IS свободного и связанного в комплексе диорганостанилена близки между собой и составляют 2,16 и 2,21 мм/с соответственно [130]. Копланарность станиленового фрагмента $C-Sn-C$ с атомом переходного металла в подобных комплексах обеспечивает возможность дополнительного π -взаимодействия между заполненными $3d$ -орбиталями переходного металла и вакантными p - и d -орбиталями атома олова, вследствие чего длина связи $Sn-M$, как и в карбеновых комплексах [42], всегда меньше суммы ковалентных радиусов атомов этих элементов.

К сожалению, до сих пор нет данных о структуре комплексов неорганических и органических соединений олова (II) вида $SnX_2 \cdot ML_n$ ($X = NaI$, хелат; M — переходный металл). Тем не менее на основании спектральных исследований полагают, что они построены аналогичным образом, а аномально низкие значения IS в ГР-спектрах этих комплексов объясняются наличием синергического σ -взаимодействия $Sn \rightarrow M$ и $(d-p)\pi$ - или $(d-d)\pi$ -взаимодействия $M \rightarrow Sn$ вдоль оси $Sn-M$ (рис. 10) [328, 330, 405].

Подтверждением этому является отсутствие значительных различий в значениях IS для станиленов (даже дигалогенстаниленов) и их комплексов с BX_3 или AlX_3 [98, 204, 323], не имеющих заполненных d -орбиталей. Не исключено, однако, что значительное уменьшение величины IS в некоторых комплексах дигалогенстаниленов с переходными металлами объясняется их илидной структурой.

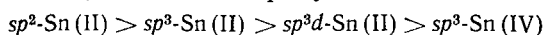
Аналогичные эффекты наблюдаются, вероятно, в станилиновых комплексах, стабилизированных основанием \ddot{V} . В комплексе $Ru \cdot (трет-Bu)_2Sn \cdot Cr(CO)_5$ атом олова лишь на 0,44 Å выступает из плоскости, проходящей через связанные с оловом атомы углерода и атом хрома. Стабилизация комплекса основанием сопровождается некоторым изменением конфигурации атома олова (II) ($sp^2 \rightarrow sp^3$) и соответственно увеличением валентного угла $C-Sn-C$ [406].

В комплексах $X_3Sn \cdot M$, где роль основания \ddot{V} выполняет анион X^- , должны наблюдаться аналогичные структурные изменения в дигалоген-станилиновом фрагменте. В таблице собраны имеющиеся данные по спектрам Мессбауэра, структурным исследованиям и колебательным спектрам для ряда комплексов типа $Cl_3Sn \cdot M$. Большие различия в длинах связей $Sn-M$ в комплексах этого типа, а также имеющиеся данные по электропроводности растворов некоторых из них в CH_2Cl_2 или нитрометане [375, 376, 407] свидетельствуют о различном характере связи $Sn-M$, которая меняется от ионной для комплексов типа $Cs^+[SnCl_6]^-$ до σ -связи для многих комплексов с участием переходных металлов. В ионных комплексах с дискретными анионами $SnCl_3^-$, имеющими пирамидальную sp^3 -конфигурацию атома олова(II) (рис. 9а), большая величина IS определяется высокой плотностью s -электронов на атоме олова, не участвующих в образовании связи $Sn-M$.

В комплексах $Cl_3Sn \cdot M$, в которых существует σ -связь $Sn-M$, наблюдается хорошая корреляция между значениями IS в спектрах Мессбауэра, частотой ν валентных колебаний связи $Sn-Cl$ в ИК- и КР-спектрах и структурными параметрами станилиновых комплексов. В этих комплексах в соответствии с увеличением IS наблюдается уменьшение валентного угла $Cl-Sn-Cl$ и увеличение длины связи $Sn-Cl$ в рамках предельных значений от $109,5^\circ$ и $2,31$ Å для тетраэдрической sp^3 -конфигурации $SnCl_4$ [418] до $95 \pm 2^\circ$ и $2,42$ Å для sp^2 -конфигурации свободного $SnCl_2$ в парах или в аргоновой матрице [50, 53]. Аналогично сдвиг полос поглощения связи $Sn-Cl$ из области более низких частот, характерных для свободных ионов $[SnCl_3]^-$ в растворе [419], в область более высоких частот свидетельствует о приближении конфигурации SnX_3 в комплексах к тетраэдрической, что возможно при участии $5s^2$ -орбиталей олова (II) в образовании σ -связи с металлом.

Большинство исследователей считает, что атом олова в этих комплексах находится в двухвалентном окислительном состоянии; наблюдаемые низкие значения IS объясняются (как и в комплексах $X_2Sn \cdot M$, не стабилизированных основанием) наличием, помимо относительного слабого σ -взаимодействия $Sn \rightarrow M$, также сильного ($d-d$) π -взаимодействия $M \rightarrow Sn$ (рис. 10б). Перекрытие d -орбиталей атома олова и d -орбиталей переходного металла приводит к появлению дополнительного π -связывания и соответственно к сокращению длины связи $Sn-M$ (см. таблицу).

Обобщая многочисленные исследования можно, вероятно, сделать вывод о том, что s -характер sp^x -гибридизованных орбиталей атома олова в станиленах и их комплексах, стабилизированных и нестабилизированных основанием, снижается в ряду:



В этом же ряду убывает величина изомерного сдвига IS в ГР-спектрах, и в той же последовательности изменяются другие спектральные и структурные характеристики.

* * *

В период подготовки рукописи к печати появилось значительное количество работ, относящихся к теме данного обзора. Прежде всего следует отметить работы, в которых описаны новые источники получения диорганостаниленов. Так, из $(Me_3Sn)_2S$ при $150-160^\circ C$ в присутствии меди получен диметилстанилен [423].

Получены и изучены некоторые новые мономерные органические со-

Данные колебательных спектров и спектров Мессбауэра, а также структурных исследований некоторых комплексов типа $\text{Cl}_3\text{Sn} \cdot \text{M}$

Комплекс*	IS , мм/с	Ссылки	$\alpha(\text{Cl}-\text{Sn}-\text{Cl})_{\text{ср.р}}^0$	$l(\text{Sn}-\text{Cl})_{\text{ср.}}$, Å	$l(\text{Sn}-\text{M})$, Å	Ссылки	$\nu(\text{Sn}-\text{Cl})$, см ⁻¹	Ссылки
$(\text{SnCl}_2)_x$ (кристаллич.)	4,07	[133]	79	2,74	—	[34, 69]	195	[77]
$\text{H}^+[\text{SnCl}_3]^-$ (эфират)	3,46—3,54	[140, 159]	—	—	—	—	297, 256	[419]
$\text{Cs}^+[\text{SnCl}_3]^-$	3,40	[355, 358]	89,8	2,52	4,569	[410]	304, 258	[255]
$[(\text{en})_3\text{Co}][\text{SnCl}_3]\text{Cl}_2$	—	—	92,7	2,488	5,0	[399]	—	—
SnCl_2 (мономер в Ag-матрице)	3,17	[53]	95 ± 2	2,42	—	[50, 53]	354, 334	[51]
$[(\text{dppe})_2\text{CoCl}(\text{SnCl}_3)]$	3,10	[382]	94,5	2,444	7,6	[382, 411]	—	—
$[(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{AuSnCl}_3]$	2,92	[408]	94,9	2,450	2,881	[412]	—	—
$[(\text{chtr})\text{Mo}(\text{CO})_2\text{SnCl}_3]$	—	—	95,0	2,411	2,72	[413]	—	—
$[(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{nbd})\text{IrSnCl}_3]$	2,08—2,16 **	[408]	95,5	2,406	2,587	[414]	—	—
$[(\text{cod})_2\text{IrSnCl}_3]$	2,06	[408]	96	2,395	2,64	[415]	317, 300, 290	[420]
$[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SnCl}_3]$	1,77	[267]	98,3	2,360	2,466	[416]	346, 322	[247]
$[(\text{CO})_5\text{MnSnCl}_3]$	1,73	[266]	100,4	2,344	2,59	[417]	345	[421]
SnCl_4	0,85	[409]	109,5	2,31	—	[418]	407, 368	[422]

* Обозначение: ep — этилендиамин, dppe — дифенилфосфиноэтан, chtr — циклогептатриенил, cod — циклооктаденил, nbd — норборнаднен. ** Значения IS приведены для изоструктурных комплексов с фосфиновыми лигандами Ph_3P или $(\text{MeO})_2\text{PhP}$.

единения олова(II) и олово(II)органические соединения. Свободные фенилстаннилены, стабилизированные *орто*- или 2,6-замещением (группами CF_3 , OMe , *трет*-Bu), получены из SnCl_2 и соответствующего фениллитиевого производного [424]. Циклический органостаннилен получен взаимодействием 1,1-дихлор-1-станна-3,3,5,5-тетраметил-3,5-дисила-4-оксациклогексана с Mg или Li в ТГФ [425, 426]. Синтезирован также ряд органических соединений олова(II), таких как $\text{Sn}(\text{OAr})_2$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-трет-Bu-4-MeC}_6\text{H}_2$ или $2,4,6\text{-трет-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_2$) [427], $\text{Sn}[\text{NCMe}_2 \cdot (\text{CH}_2)_3\text{CMe}_2]_2$ [428], $(\text{CO})_5\text{WP}[\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2]_2\text{SnCl}$ [429], $\text{Sn}[\text{Al}(\text{OPr-изо})_4]_2$ [430]. Станнилены в составе различных полициклических систем получены на основе циклического диазастаннилена [431—433].

Продолжалось изучение синтетических возможностей станниленов. Описано внедрение SnCl_2 по связи C—Br бромистого аллила в различных условиях [434], а также циклического органостаннилена по связи C—Cl хлористых алкилов, арилов и хлористого аллила [425]. Чрезвычайно легко (ДМФА, 20°) протекает внедрение дигалогенстанниленов по связи C—I перфторалкилиодидов [435].

Появились новые примеры внедрения станниленов по связям Hg—X и Hg—C [436], SnCl_2 по связи Ti—Cl соединений типа R_2TiCl ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$, $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$) [437], $(\text{MeCp})_2\text{Sn}$: по связи W—H комплекса $\text{HW}(\text{CO})_3\text{Cr-Me}$ [438], Me_2Sn : по связи S—S комплекса (μ -дитио)бис(трикарбонилжелеза) [439], SnCl_2 по связи N—Cl соединений $n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NCl}_2$ ($\text{R} = \text{Cl}$, H, Me) [440] и $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}$: по связи N—Br соединений $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBr}$ [441].

По-прежнему наибольшее внимание привлекает реакция внедрения дигалогенстанниленов по связи M—X переходных металлов. В работе [442] исследовано взаимодействие SnX_2 с комплексами кобальта и железа, содержащими две связи M—X. Установлено, что лиганд SnX_2 , образующийся при внедрении SnX_2 по связи Co—X или Fe—X, дезактивирует вторую связь M—X. Использование современных методов исследования позволяет в этих случаях решить вопрос о характере образующихся продуктов взаимодействия связи M—X со SnX_2 . В одних случаях образуются продукты внедрения с четырехвалентным атомом олова [443], а в других — комплексы с электронодонорными лигандами $:\text{SnX}_3^-$, в которых атом олова двухвалентен [444—446]. Реакция внедрения $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2\text{Sn}$: [447] и циклического органостаннилена [426] по связи M—M бис(металлпентакарбонил)производных переходных металлов оказалась весьма эффективной для получения смешанных полиядерных карбониллов металлов.

Опубликовано много работ, в которых представлены станнилены как электронодонорные лиганды в комплексах. Так, описаны комплексы $\text{Sn}(\text{NR}_2)_2 \cdot n\text{BF}_3$ ($n = 1, 2, 3$; $\text{R} = \text{Me}$, Et) [448]. Устойчивые комплексы SnX_2 с BF_3 получены путем стабилизации их электронодонорными молекулами типа Me_3N , ДМСО, тетраметилэтилендиамина и др. Большие значения IS в спектрах Мессбауэра подтверждают двухвалентное состояние атомов олова в получаемых комплексах $\text{F}_3\text{B} \leftarrow \text{SnX}_2 \leftarrow \text{Solv}$ [449].

Ряд исследователей продолжает изучение нестабилизированных [450] и стабилизированных основанием $\ddot{\text{B}}$ [451, 452] комплексов станниленов с соединениями переходных металлов.

Сообщаются новые примеры замещения атомов хлора в стабилизированных основанием $\ddot{\text{B}}$ дихлорстанниленовых комплексах переходных металлов $\text{M}(\text{CO})_5 \cdot \text{SnCl}_2 \cdot \text{B}$ [453, 454].

Наконец, появилось сообщение о том, что органические соединения олова(II) с бензилом образуют продукты формального 1,4-циклоприсоединения по обеим карбонильным группам бензила [455]. Показано, что подобного типа соединения — 2,2-диалкил-1,3,2-диоксастаннолы при термоллизе способны образовывать диалкилстаннилены [456]. Аналогичные реакции формального 1,4-циклоприсоединения по карбонильным группам *о*-бензохинона известны для циклогексадиеновых карбенов [457].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hine J.* Divalent Carbon. New York.: Ronald Press, 1964.
2. *Кирмсе В.* Химия карбенов. М.: Мир, 1966.
3. *Kirmse W.* Carbene, Carbenoide und Carben — Analoge, Weinheim: Verlag Chemie, 1969.
4. *Kirmse W.* Carbene Chemistry. New York.: Acad. Press, 1971.
5. *Нефедов О. М., Иоффе А. И.* ЖВХО им. Менделеева, 1974, т. 19, с. 305.
6. *Nefedov O. M., Manakov M. N.* Angew. Chem., 1966, B. 78, S. 1039.
7. *Timms P. L.* In: Preparative Inorganic Reactions, v. 4, New York.: Wiley Intersci., 1968, p. 59.
8. *Hooton K. A.* Ibid., p. 85.
9. *Margrave J. L., Sharp K. G., Wilson P. W.* Fortschr. Chem. Forsch., 1972, B. 26, S. 1.
10. *Этвелл У. Х., Вейнберг Д. Р.* Успехи химии, 1970, т. 39, с. 1244.
11. *Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Башкирова С. А.* Там же, 1976, т. 45, с. 1782.
12. *Margrave J. L., Wilson P. W.* Acc. Chem. Res., 1971, v. 4, p. 145.
13. *Atwell W. H., Weyenberg D. R.* Intra-Science Chem. Repts., 1973, v. 7, p. 139.
14. *Timms P. L.* Acc. Chem. Res., 1973, v. 6, p. 118.
15. *Johnson O. H.* Chem. Rev., 1951, v. 48, p. 259; 1952, v. 51, p. 431.
16. *Quane D., Bottei R. S.* Ibid., 1963, v. 63, p. 403.
17. *Андреанов К. А.* Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968.
18. *Harrison P. G.* Coord. Chem. Rev., 1976, v. 20, p. 1.
19. *Kumada M. J.* Organometal. Chem., 1975, v. 100, p. 127.
20. *Миронов В. Ф., Гур Т. К.* Органические соединения германия. М.: Наука, 1967.
21. *Satge J., Massol M., Riviere P. J.* Organometal. Chem., 1973, v. 56, p. 1.
22. *Лебр М., Мазероль П., Сатже Ж.* Органические соединения германия. М.: Мир, 1974.
23. *Leeper R. W., Summer L., Gilman H.* Chem. Rev., 1954, v. 54, p. 101.
24. *Willemsens L. C.* Organolead Chemistry. New York: International Lead Zinc Research Organization, 1964.
25. *Neumann W. P.* Angew. Chem., 1963, B. 75, S. 225.
26. *Neumann W. P.* The Organic Chemistry of Tin, London, a. o.: J. Wiley and Sons, 1970.
27. *Кочешков К. А., Землянский Н. Н., Швердина Н. И., Панов Е. М.* Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец. М.: Наука, 1968.
28. *Neumann W. P.* In: Homoatomic Rings, Chain and Macromolecules of Main-Group elements, Amsterdam, Elsevier, 1977, p. 277.
29. *Allman R.* Ibid., p. 25.
30. *Кочкин Д. А., Азербайев И. Н.* Олово- и свинецорганические мономеры и полимеры. Алма-Ата: Наука, 1968.
31. *Ингам Р., Розенберг С., Гильман Г., Рикенс Ф.* Оловоорганические и германийорганические соединения. М.: ИЛ, 1962.
32. *Abel E. W.* In: Comprehensive Inorganic Chemistry, v. 2, Oxford: Pergamon Press, 1973, p. 43.
33. *Organotin Compounds*, v. 1—3. Ed. A. K. Sawyer, New York.: M. Dekker, 1971.
34. *Donaldson J. D.* Progr. Inorg. Chem., 1967, v. 7, p. 287.
35. *Abel E. W., Dunster M. O., Waters A. J.* Organometal. Chem., 1973, v. 49, p. 273.
36. *Lappert M. F.* Ibid., 1975, v. 100, p. 139.
37. *Lappert M. F., Power P. P.* Adv. Chem. Ser. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 157, p. 70.
38. *Lappert M. F.* Ibid., 1976, v. 150, p. 256.
39. Библиографический указатель обзорной литературы по оловоорганическим соединениям. М.: ГНИИХТЭОС, 1980.
40. *Nefedov O. M., Kolesnikov S. P., Ioffe A. I.* Organometal. Chem. Library, 1977, v. 5, p. 181.
41. *Иоффе А. И., Нефедов О. М.* ЖВХО им. Менделеева, 1979, т. 5, с. 475.
42. *Колесников С. П.* Там же, с. 505.
43. *Ширяев В. И., Миронов В. Ф., Кочергин В. П.* Соединения двухвалентного олова в синтезе оловоорганических соединений. М.: НИИТЭХИМ, 1977.
44. *Ширяев В. И., Кочергин В. П., Миронов В. Ф.* Станнилены как электронодонорные лиганды в комплексах. М.: НИИТЭХИМ, 1978.
45. *Biltz H., Meyer V. Z.* phys. Chem., 1888, B. 2, S. 184.
46. *Asundi R. K., Karim M., Samuel R.* Proc. Phys. Soc., 1938, v. 50, p. 581.
47. *Naegeli D., Palmer H. B. J.* Mol. Spectrosc., 1966, v. 21, p. 325.
48. *Perry R. O.* Chem. Commun., 1969, p. 886.
49. *Beattie I. R., Perry R. O.* J. Chem. Soc., A, 1970, p. 2429.
50. *Lister M. W., Sutton L. E.* Trans. Faraday Soc., 1941, v. 37, p. 406.
51. *Andrews L., Frederick D. L.* J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 775.
52. *Hauge R. H., Hastie J. W., Margrave J. L.* J. Mol. Spectrosc., 1973, v. 45, p. 420.
53. *Schicht A., Litterst F. J., Micklitz H., Devort J. P., Friedt J. M.* Chem. Phys., 1977, v. 20, p. 371.
54. *Hastie J. W., Margrave J. L.* J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 1105.
55. *Knowles D. J., Nicholson A. J. C., Swingler D. L.* Ibid., 1970, v. 74, p. 3642.
56. *Davidson P. J., Harris D. H., Lappert M. F.* J. Chem. Soc., Dalton Trans, 1976, p. 2268.
57. *Harris D. H., Lappert M. F., Pedley J. B., Sharp G. J.* Ibid., p. 945.
58. *Gynane M. J. S., Harris D. H., Lappert M. F., Power P. P., Riviere P., Riviere-Bandet M.* Ibid. 1977, p. 2004.

59. Cradeck S., Duncan W. Trans. Faraday Soc., 1978, v. 74, p. 194.
60. Meyer B., Smith J. J., Spitzer K. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 3616.
61. Ciach S., Knowles D. J., Nicholson A. J. C., Swingler D. L. Inorg. Chem., 1973, v. 12, p. 1443.
62. Zmbov K., Hastie J. W., Margrave J. L. Trans. Faraday Soc., 1968, v. 64, p. 861.
63. Ozin G. A., Voet A. V. J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 4768.
64. Anderson J. S., Ogden J. S., Ricks M. J. Chem. Commun., 1968, p. 1585.
65. Ogden J. S., Ricks M. J. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 896.
66. Bos A., Howe A. T. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1975, p. 28.
67. Marino C. P., Guerin J. D., Nixon E. R. J. Mol. Spectrosc., 1974, v. 51, p. 160.
68. McDonald R. C., Ho-Kuen Hau H., Eriks K. Inorg. Chem., 1976, v. 15, p. 762.
69. Rundle R. E., Olson D. H. Ibid., 1964, v. 3, p. 596.
70. Van den Berg J. M. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 1002.
71. Andersson J. Acta Chem. Scand., A, 1975, v. 29, p. 956.
72. Howie R. A., Moser W., Trevens J. C. Acta Cryst., 1972, v. B80, p. 2965.
73. Donaldson J. D., Senior B. J. J. Chem. Soc., A, 1969, p. 2358.
74. Geneys P. C., Vilminot S., Cot L. Acta Cryst., 1976, v. B32, p. 3199.
75. Moore E. J., Pauling L. J. Am. Chem. Soc., 1941, v. 63, p. 1392.
76. Hofmann W. Z. Krist., 1935, B. 92, S. 161.
77. Clark J. H. R., Solomons C. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 1823.
78. Murgulescu J. C., Ivana N., Popa E., Contineany I. Rev. Roum. Chim., 1976, v. 21, p. 1115.
79. Hough E., Nicholson D. C. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, p. 1782.
80. Ewings P. F. R., Harrison P. G. Ibid., 1975, p. 1717.
81. Ewings P. F. R., Harrison P. G., Fenton D. E. Ibid., 1975, v. 821.
82. Zuckerman J. J. J. Chem. Soc., 1963, p. 1322.
83. Emeleus H. J., Zuckerman J. J. J. Organometal. Chem., 1964, v. 1, p. 328.
84. Cooks C. T., Zuckerman J. J. Inorg. Chem., 1965, v. 4, p. 592.
85. Bearden A. J., Marsh H. S., Zuckerman J. J. Ibid., 1966, v. 5, p. 1260.
86. Morrison J. S., Haendler H. M. J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, v. 29, p. 393.
87. Gsell R., Zeldin M. Ibid., 1975, v. 37, p. 1133.
88. Fenton D. E., Gould R. R., Harrison P. G., Harvey T. B., Omietanski G. M., Sze K. C.-T., Zuckerman J. J. Inorg. Chim. Acta, 1970, v. 4, p. 235.
89. Wakeshima I., Kijima I. Nippon Kagaku Kaishi, 1974, p. 536; РЖХим., 1974, 18Ж407.
90. Ewings P. F. R., Harrison P. G. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, p. 2015.
91. Donaldson J. D., Moser W., Simpson W. B. J. Chem. Soc. (Suppl.), 1964, p. 5942.
92. Donaldson J. D., Knijton J. F. J. Chem. Soc., 1964, p. 4801.
93. Donaldson J. D., Jelen A. J. Chem. Soc., A, 1968, p. 1448.
94. Donaldson J. D., Jelen A. Ibid., 1968, p. 2244.
95. Bos K. D., Budding H. A., Bulten E. J., Noltes J. G. Inorg. Nucl. Chem. Letters 1973, v. 9, p. 961.
96. Ewings P. F. R., Fenton D. E., Harrison P. G. Ibid., 1974, v. 10, p. 43.
97. Cornwell A. B., Harrison P. G. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, p. 1722.
98. Rodgers A., Stobart S. R. Inorg. Chim. Acta, 1976, v. 16, p. L13.
99. Gopinathan S., Gopinathan C., Gupta J. Indian J. Chem., 1973, v. 11, p. 1067.
100. Wakeshima I., Kijima I. Chem. Letters, 1972, v. 1, p. 325.
101. Ewings P. F. R., Harrison P. G., King T. J. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, p. 1455.
102. Uchida T., Kozawa K., Obara H. Acta Cryst., 1977, v. B33, p. 3227.
103. Bos K. D. Organic and Organometallic Chemistry of Divalent Tin. Utrecht: Drukkerij Elinwijk B. V., 1976.
104. Foley P., Zeldin M. Inorg. Chem., 1975, v. 14, p. 2264.
105. Ewings P. F. R., Harrison P. G., King T. J. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, p. 1399.
106. Hoskins B. F., Martin R. L., Rohde N. M. Austral. J. Chem., 1976, v. 29, p. 213.
107. Veith M. Z. Naturforsch., 1978, B. 33b, S. 1.
108. Veith M. Angew. Chem., 1975, B. 87, S. 287.
109. Hänssgen D., Kuna J., Ross B. Chem. Ber., 1976, B. 109, S. 1797.
110. Schaeffer C. D., Zuckerman J. J. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 7160.
111. Harrison P. G., Zuckerman J. J. Inorg. Nucl. Chem., Letters, 1969, v. 5, p. 545.
112. Du Mont W.-W., Schumann H. Angew. Chem., 1975, B. 87, S. 354.
113. Du Mont W.-W. Inorg. Chim. Acta, 1978, v. 29, p. L195.
114. Harrison P. G., Stobart S. R. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, p. 940.
115. Löwig C. Lieb. Ann., 1852, B. 84, S. 308.
116. Fischer E. O., Grubert H. Z. Naturforsch., 1956, B. 11b, S. 423.
117. Dave L. D., Evans D. F., Wilkinson G. J. Chem. Soc., 1959, p. 3684.
118. Almenningen A., Haaland A., Motzfeldt T. J. Organometal. Chem., 1967, v. 7, p. 97.
119. Александров А. Ю., Брегадзе В. И., Гольданский В. И., Захаркин Л. И., Охлобыстин О. Ю., Храпов В. В. Докл. АН СССР, 1965, т. 165, с. 583.
120. Rudolph R. W., Chowdhry V. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 248.
121. Rudolph R. W., Voorhees R. L., Cochy R. E. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 3351.
122. Wong K.-S., Grimes R. N. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 2053.
123. Davidson J. D., Lappert M. F. Chem. Commun., 1973, p. 317.
124. Cotton J. D., Davidson P. J., Goldberg D. E., Lappert M. F., Thomas K. M. Ibid, 1974, p. 893.

125. Goldberg D. E., Harris D. H., Lappert M. F., Thomas K. M. Ibid, 1976, p. 261.
126. Zuckerman J. J. Adv. Organometal. Chem., 1970, v. 9, p. 21.
127. Goldanskii V. I., Herber R. H. Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy, New York: Acad. Press, 1968.
128. Herber R. H. Scientific American, 1971, v. 225, p. 86.
129. Bancroft G. M., Platt R. H. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1972, v. 15, p. 59.
130. Cotton J. D., Davidson P. J., Lappert M. F., Donaldson J. D., Silver J. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, p. 2286.
131. Harrison P. G., Zuckerman J. J. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 6885.
132. Bos K. D., Bulten E. J., Noltes J. G. J. Organometal. Chem., 1972, v. 39, p. C52.
133. Zuckerman J. J. J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, v. 29, p. 219L.
134. Гольданский В. И., Рочев В. Я., Храпов В. В. Докл. АН СССР, 1964, т. 156, с. 909.
135. Neumann W. P., König K. Lieb. Ann., 1964, B. 677, S. 1; 12.
136. Brown T. L., Morgan G. L. Inorg. Chem., 1963, v. 2, p. 736.
137. Ritter H.-P., Neumann W. P. J. Organometal. Chem., 1973, v. 56, p. 199.
138. Neumann W. P., Pedain J. Lieb. Ann., 1964, B. 672, S. 34.
139. Olson D. H., Rundle R. E. Inorg. Chem., 1963, v. 2, p. 1310.
140. Fenton D. E., Zuckerman J. J. Ibid., 1969, v. 8, p. 1771.
141. Cordey-Hayes M. In: Chemical Application of Mössbauer Spectroscopy, New York: Acad. Press, 1968, p. 317.
142. Micklitz H., Barrett P. H. Appl. Phys. Letters, 1972, v. 20, p. 387.
143. Du Mont W.-W., Kroth H.-J. Angew. Chem., 1977, B. 89, S. 832.
144. Petz W. J. Organometal. Chem., 1979, v. 165, p. 199.
145. Kuivila H. G., Sawyer A. K., Armour A. G. J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 1426.
146. Kuno K., Kobayashi K., Kawanisi M., Kozima S., Hitomi T. J. Organometal. Chem., 1977, v. 137, p. 349.
147. Якубович А. Я., Макаров С. К., Гинзбург В. А., Гаврилов Г. И., Меркулова Е. Н. Докл. АН СССР, 1950, т. 72, с. 69.
148. Beg M. A. A., Clark H. C. Chem. Ind., 1962, p. 140.
149. Neumann W. P., Schwarz A. Angew. Chem., 1975, B. 87, S. 844.
150. Cotton J. D., Davidson P. J., Lappert M. F. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, p. 2275.
151. Harrison P. G. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1972, v. 2, p. 555.
152. Ewings P. F. R., Harrison P. G. Inorg. Chim. Acta, 1976, v. 18, p. 165.
153. Bos K. D., Bulten E. J., Noltes J. G. J. Organometal. Chem., 1974, v. 67, p. C13.
154. Richards J. A., Harrison P. G. Ibid., 1974, v. 64, p. C3.
155. Cornwell A. B., Cornwell C.-A., Harrison P. G. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, p. 1612.
156. Neumann W. P., Grugel C., Schriewer M. Abstracts of IX Int. Conf. on Organometallic Chemistry, Dijon (France), 1979, p. A46.
157. Нефедов О. М., Колесников С. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 201.
158. Нефедов О. М., Колесников С. П., Шейченко В. И., Шейнкер Ю. Н. Докл. АН СССР, 1965, т. 162, с. 589.
159. Bulten E. J., van den Hurk J. W. G. J. Organometal. Chem., 1978, v. 162, p. 161.
160. Burley J. W., Hutton R. E., Oakes V. Chem. Commun., 1976, p. 803.
161. Hutton R. E., Oakes V. Adv. Chem. Ser. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 157, p. 123.
162. Hutton R. E., Burley J. W., Oakes V. J. Organometal. Chem., 1978, v. 156, p. 369.
163. Burley J. W., Hope P., Hutton R. E., Groenenboom C. J. Ibid., 1979, v. 170, p. 21.
164. Von Werner K., Blank H., Yasufuku K. Ibid., 1979, v. 165, p. 187.
165. Пат. ГДР 135910 (1979); РЖХим., 1980, 4Н116.
166. Pfeiffer P., Heller J. Ber., 1904, B. 37, S. 4618.
167. Пат. Нидерл. 6506444 (1965); С. А., 1966, v. 64, 11251.
168. Пат. США 3519667 (1970); РЖХим., 1971, 8Н82.
169. Англ. пат. 1079641 (1967); РЖХим., 1968, 21Н133.
170. Англ. пат. 1146435 (1968); РЖХим., 1969, 22Н143.
171. Англ. пат. 1064178 (1967); С. А., 1967, v. 67, 43924.
172. Lutz W., Sundermeyer W., Towae W. Z. anorg. allgem. Chem., 1978, B. 444, S. 21.
173. Kirkerud T., Klaeboe P., Øye H. A. J. Inorg. Nucl. Chem., 1979, v. 41, p. 189.
174. Пат. ФРГ 2228855 (1973); С. А., 1973, v. 78, 97810.
175. Bulten E. J. J. Organometal. Chem., 1975, v. 97, p. 167.
176. Степина Э. М., Кочергин В. П., Купцова Т. С., Ширяев В. И., Миронов В. Ф. Деп. ОНИИТЭХИМ (г. Черкасы) № 1566 (1978); РЖХим., 1978, 7С75.
177. Bulten E. J., Gruter H. F. M., Martens H. F. J. Organometal. Chem., 1976, v. 117, p. 329.
178. Миронов В. Ф., Ширяев В. И., Кочергин В. П. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 715.
179. Ширяев В. И., Кочергин В. П., Поливанов А. Н., Слюсаренко Т. Ф., Кисин А. В., Миронов В. Ф. Там же, 1978, т. 48, с. 844.
180. Миронов В. Ф., Ширяев В. И., Янков В. В., Гладченко А. Ф., Наумов А. Д. Там же, 1974, т. 44, с. 806.
181. Миронов В. Ф., Ширяев В. И., Степина Э. М., Янков В. В., Кочергин В. П. Там же, 1975, т. 45, с. 2448.
182. Ширяев В. И., Кочергин В. П., Степина Э. М., Купцова Т. С., Протасов Е. М., Кисин А. В., Миронов В. Ф. Там же, 1977, т. 47, с. 1751.
183. Кочергин В. П., Ширяев В. И., Махалкина Л. В., Миронов В. Ф. Деп. ОНИИТЭХИМ (г. Черкасы), № 1034 (1976); РЖХим., 1977, 4С476.
184. Gynane M. J. S., Lappert M. F., Miles S. J., Power P. P. Chem. Commun., 1976, p. 256.
185. Gynane M. J. S., Lappert M. F., Miles S. J., Power P. P. Ibid., 1978, p. 192.

186. *Albert H.-J., Schroer U. J. Organometal. Chem.*, 1973, v. 60, p. C6.
187. *Bos K. D., Bulten E. J., Noltes J. G. Ibid.*, 1975, v. 99, p. 397.
188. *Schroer U., Neumann W. P. Angew. Chem. Int. Ed.*, 1975, v. 14, p. 246.
189. *Бычков В. Т., Вязанкин Н. С. Ж. общ. химии*, 1965, т. 35, с. 687.
190. *Sisido K., Kozima S., Isibasi T. J. Organometal. Chem.*, 1967, v. 10, p. 439.
191. *Sisido K., Miyajima T., Nabika K., Kozima S. Ibid.*, 1968, v. 11, p. 281.
192. *Kozima S., Kobayashi K., Kawajisi M. Bull. Chem. Soc. Japan*, 1976, v. 49, p. 2837.
193. *Kobayashi K., Kuno K., Kawajisi M., Kozima S. Ibid.*, 1977, v. 50, p. 1357.
194. *Gynane M. J. S., Lappert M. F., Miles S. J., Carty A. J., Taylor N. J. J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, p. 2009.
195. *Wakeshima I., Kijima I. J. Organometal. Chem.*, 1974, v. 76, p. 37.
196. *Devaud M. Ibid.*, 1977, v. 141, p. 371.
197. *Магомедов Г. К.-И., Морозова Л. В. Тезисы докл. I Всесоюзн. конф. по металлоорганической химии. М.*, 1979, с. 125.
198. *Tchakirian A., Lesbre M., Lewinsohn M. Compt. rend.*, 1936, v. 202C, p. 138.
199. *Gilman H., Leeper R. W. J. Org. Chem.*, 1951, v. 16, p. 466.
200. Заявка ФРГ 2425770 (1975); РЖХим., 1976, 17Н130.
201. *Devaud M., Madec M. C. J. Organometal. Chem.*, 1975, v. 93, p. 85.
202. *Ширяев В. И., Степина Э. М., Миронов В. Ф. В сб.: Элементоорганические соединения, вып. 3. М.: Тр. ГНИИХТЭОС*, 1976, с. 8.
203. *Bradley D. C. Chem. Brit.*, 1975, v. 11, p. 393.
204. *Harrison P. G., Zuckerman J. J. J. Am. Chem. Soc.*, 1970, v. 92, p. 2577.
205. *Smith A. C., Rochow E. G. Ibid.*, 1953, v. 75, p. 4103.
206. *Поздеев В. В., Помещиков В. Д. См. [197]*, с. 108.
207. *Kramer A. V., Osborn J. A. J. Am. Chem. Soc.*, 1974, v. 96, p. 7832.
208. *Wong P. K., Lau K. S. Y., Stille J. K. Ibid.*, 1974, v. 96, p. 5956.
209. *Lau K. S. Y., Fries P. W., Stille J. K. Ibid.*, 1974, v. 96, p. 4983.
210. *Wittig G., Meyer F. I., Lange G. Lieb. Ann.*, 1951, B. 571, S. 167.
211. *Harrison P. G., Zuckerman J. J., Noltes J. G. J. Organometal. Chem.*, 1971, v. 31, p. C23.
212. *Gilman H., Cartledge F. K. Ibid.*, 1966, v. 5, p. 48.
213. *Wells W. L., Brown T. L. Ibid.*, 1968, v. 11, p. 271.
214. *Nesmejanow A. N., Kozeschkow K. A. Ber.*, 1930, B. 63, S. 2496.
215. *Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Корольков В. В. Докл. АН СССР*, 1973, т. 209, с. 305; 1113.
216. *Несмеянов А. Н., Качешков К. А., Пузырева В. П. Ж. общ. химии*, 1937, т. 7, с. 118.
217. *Милов А. Г., Охлобыстин О. Ю. Там же*, 1978, т. 48, с. 1186.
218. *Несмеянов А. Н., Толстая Т. П., Корольков В. В. Докл. АН СССР*, 1978, т. 241, с. 1103.
219. *Harris D. H., Lappert M. F. Chem. Commun.*, 1974, p. 895.
220. *Magatti C. V., Giering W. P. J. Organometal. Chem.*, 1974, v. 73, p. 85.
221. *Cotton J. D., Morris G. A. Ibid.*, 1978, v. 145, p. 245.
222. *Cotton J. D. Ibid.*, 1978, v. 159, p. 465.
223. *Gaidis J. M. J. Org. Chem.*, 1970, v. 35, p. 2811.
224. *Kettle S. F. A. J. Chem. Soc.*, 1959, p. 2936.
225. *Kraus C. A., Greer W. N. J. Am. Chem. Soc.*, 1925, v. 47, p. 2568.
226. *Kerk van der G. J. M. Ann. New York Acad. Sci.*, 1974, v. 239, p. 244.
227. *Grugel C., Neumann W. P., Seifert P. Tetrahedron Letters*, 1977, p. 2205.
228. *Arnold D. P., Cuthbertson M. J., Wells P. R. J. Organometal. Chem.*, 1980, v. 184, p. 39.
229. *Bregadze V. I., Kappel V. Ts., Godovikov N. N. Ibid.*, 1978, v. 157, p. C1.
230. *Barrett P. F., Jacobs W. J. Canad. J. Chem.*, 1972, v. 50, p. 972.
231. *Bonati F., Wilkinson G. J. Chem. Soc.*, 1964, p. 179.
232. *Hackett P., Manning A. R. J. Organometal. Chem.*, 1972, v. 34, p. C15.
233. *Patmore D. J., Graham W. A. G. Inorg. Chem.*, 1966, v. 5, p. 1405.
234. *Cornwell A. B., Harrison P. G. J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, p. 1608.
235. *Bonati F., Cenini S., Morelli D., Ugo R. Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1965, v. 1, p. 107.
236. *Bonati F., Cenini S., Morelli D., Ugo R. J. Chem. Soc., A*, 1966, p. 1052.
237. *Bird S. R. A., Donaldson J. D., Holding A. F. Le C., Cenini S., Ratcliffe B. Inorg. Chim. Acta*, 1974, v. 8, p. 149.
238. *Patmore D. J., Graham W. A. G. Inorg. Chem.*, 1968, v. 7, p. 771.
239. *Barrett P. F., Fox A., March R. E. Canad. J. Chem.*, 1977, v. 55, p. 2279.
240. *Hackett P., Manning A. R. J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, p. 2434.
241. *Hoyano J., Patmore D. J., Graham W. A. G. Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1968, v. 4, p. 201.
242. *Несмеянов А. Н., Анисимов К. Н., Колобова Н. Е., Хандожко В. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1969, с. 1950.
243. *Haupt H.-J., Hoffmann R. Z. anorg. allgem. Chem.*, 1977, B. 429, S. 162.
244. *Лисицин А. С., Данилюк А. Ф., Романенко А. В., Булгакова Л. И., Мамаева Е. К., Кузнецов В. Л., Ермаков Ю. И. См. [197]*, с. 254.
245. *Cotton J. D., Trewin A.-M. J. Organometal. Chem.*, 1976, v. 117, p. C7.
246. *Herber R. H., Goscinny J. Inorg. Chem.*, 1968, v. 7, p. 1293.
247. *Bird S. R. A., Donaldson J. D., Holding A. F. Le C., Senior B. J., Tricker M. J. J. Chem. Soc., A*, 1971, p. 1616.
248. *Schmid G., Etzrodt G. J. Organometal. Chem.*, 1977, v. 131, p. 477.
249. *Hoff C. D., Connolly J. W. Ibid.*, 1978, v. 148, p. 127.
250. *Bonati F., Cenini S., Ugo R. J. Chem. Soc., A*, 1967, p. 932.

251. *Jutzi P., Kohl F. J. Organometal. Chem.*, 1979, v. 164, p. 141.
252. *Hackett P., Manning A. R. J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, p. 1487.
253. *Kuivila H. G., Jakusik E. R. J. Org. Chem.*, 1961, v. 26, p. 1430.
254. *Manning A. R. Chem. Commun.*, 1966, p. 906.
255. *Parish R. V., Rowbotham P. J. J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, p. 37.
256. *Mays M. J., Prater B. E. J. Chem. Soc., A*, 1969, p. 2525.
257. *Kruck T., Ehler K., Molls W., Schless M. Z. anorg. allgem. Chem.*, 1975, B. 414, S. 277.
258. *Hackett P., Manning A. R. J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, p. 2257.
259. *Ogino K., Brown T. L. Inorg. Chem.*, 1971, v. 10, p. 517.
260. *Mason R., Robertson G. B., Whimp P. O., White D. A. Chem. Commun.*, 1968, p. 1655.
261. *Губин С. П., Рубежов А. З., Ворончихина Л. И., Несмеянов А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1972, с. 1368.
262. *Кукушкин Ю. Н., Антонов П. Г., Митрохина Л. Н., Седова Г. Н., Ионин Б. И. Ж. неорган. химии*, 1978, т. 23, с. 1028.
263. *Lindsey R. V., Parshall G. W., Stolberg M. G. J. Am. Chem. Soc.*, 1965, v. 87, p. 658.
264. *Baird M. C. J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1967, v. 29, p. 367.
265. *Pregosin P. S., Sze S. N. Helv. Chim. Acta*, 1978, v. 61, p. 1848.
266. *Карасев А. Н., Колобова Н. Е., Полак Л. С., Шпинель В. С., Анисимов К. Н. Теор. экспер. химия*, 1966, т. 2, с. 126.
267. *Cullen W. R., Sams J. R., Thompson J. A. J. Inorg. Chem.*, 1971, v. 10, p. 843.
268. *Kuhnhen H. B. J. Organometal. Chem.*, 1977, v. 129, p. 215.
269. *Brunner H., Gastinger R. G. Ibid.*, 1978, v. 145, p. 365.
270. *McAuliffe C. A., Niven I. E., Parish R. V. J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, p. 1670.
271. *Bhide S. N., Umapathy P., Sen D. N. J. Indian Chem. Soc.*, 1977, v. 54, p. 851.
272. *Masaki M., Matsunami S. Bull. Chem. Soc. Japan*, 1976, v. 49, p. 3274.
273. *Муратова А. А., Собанова О. Б., Яркова Э. Г., Храмов А. С., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии*, 1979, т. 49, с. 1903.
274. *Вязанкин Н. С., Бычков В. Т. Там же*, 1965, т. 35, с. 684.
275. *Вязанкин Н. С., Разуваев Г. А., Корнева С. П. Там же*, 1964, т. 34, с. 2787.
276. *Муратова А. А., Собанова О. Б., Яркова Э. Г., Храмов А. С., Пудовик А. Н. Там же*, 1980, т. 50, с. 280.
277. *Хмарук А. М., Пинчук А. М. Там же*, 1976, т. 46, с. 1810.
278. *Хмарук А. М., Пинчук А. М. Там же*, 1978, т. 48, с. 403.
279. *Harrison P. G., Stobart S. R. Inorg. Chim. Acta*, 1973, v. 7, p. 306.
280. *Bos A., Ogden J. S. J. Phys. Chem.*, 1973, v. 77, p. 1513.
281. *Kuivila H. G., Beumel O. F. J. Am. Chem. Soc.*, 1958, v. 80, p. 3250.
282. *Veith M., Recktenwald O., Humpfer E. Z. Naturforsch.*, 1978, B. 33b, S. 14.
283. *Veith M., Lange H., Sommer M.-L., Bachmann R. См. [156]*, p. A45.
284. *Mathiasch B. См. [156]*, p. A48.
285. *Mathiasch B., Dräger M. Angew. Chem.*, 1978, B. 90, S. 814.
286. *Blecher A., Mathiasch B. Z. Naturforsch.*, 1978, B. 33b, S. 246.
287. *Krause E., Pohland R. Ber.*, 1924, B. 57, S. 592.
288. *Dehnicke K., Ruschke P. Z. anorg. allgem. Chem.*, 1978, B. 444, S. 54.
289. *Sawyer A. K., Kuivila H. G. Chem. Ind.*, 1961, p. 260.
290. *Du Mont W.-W., Neudert B. Z. anorg. allgem. Chem.*, 1977, B. 436, S. 270.
291. *Donaldson J. D., Nicholson D. G., Senior B. J. J. Chem. Soc., A*, 1968, p. 2928.
292. *Наметкин Н. С., Кузьмин О. В., Королев В. К., Кабраков К. И., Патрикеев А. В. Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1978, с. 676.
293. *Mills O. S. Pure Appl. Chem.*, 1969, v. 20, p. 127.
294. *Fischer E. O. Ibid.*, 1972, v. 30, p. 353.
295. *Cardin D. J., Cetinkaya B., Lappert M. F. Chem. Rev.*, 1972, v. 72, p. 545.
296. *Colton F. A., Lukehart C. M. Progr. Inorg. Chem.*, 1972, v. 16, p. 487.
297. *Фишер Э. О. Успехи химии*, 1972, т. 41, с. 1161.
298. *Fischer E. O. Angew. Chem.*, 1974, B. 86, S. 651.
299. *Нефедов О. М., Дьяченко А. И., Прокофьев А. К. Успехи химии*, 1977, т. 46, с. 1787.
300. *Harrison P. G., Hubberstey P. In: Inorganic Chemistry of the Main Group Elements, v. 3, London: The Chemical Society*, 1976, p. 190.
301. *Brooks E. H., Cross R. J. Organometal. Chem. Rev., A*, 1970, v. 6, p. 227.
302. *Young J. F. Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1968, v. 11, p. 91.
303. *Ho B. Y. K., Zuckerman J. J. J. Organometal. Chem.*, 1973, v. 49, p. 1.
304. *Parish R. V. Progr. Inorg. Chem.*, 1972, v. 15, p. 101.
305. *Колобова Н. Е., Антонова А. Б., Анисимов К. Н. Успехи химии*, 1969, т. 38, с. 1802.
306. *Vyazankin N. S., Razuvaev G. A., Kruglaya O. A. Organometal. Chem. Rev., A*, 1968, v. 3, p. 323.
307. *Baird M. C. Progr. Inorg. Chem.*, 1968, v. 9, p. 1.
308. *Harrison P. G. Coord. Chem. Rev.*, 1979, v. 30, p. 137.
309. *D'Ans J., Zimmer H., Endralat E., Lübke K. Naturwiss.*, 1952, B. 39, S. 450.
310. *Gilman H., Marrs O. L., Trepka W. J., Diehl J. W. J. Org. Chem.*, 1962, v. 27, p. 1260.
311. *Blake D., Coates G. E., Tate J. M. J. Chem. Soc.*, 1961, p. 618.
312. *Creemers H. M. J. C., Noltes J. G., Kerk van der G. J. M. J. Organometal. Chem.*, 1968, v. 14, p. 217.
313. *Tombe des F. J. A., Kerk van der J. G. M., Noltes J. G. Ibid.*, 1968, v. 13, p. P9; 1972, v. 43, p. 323.
314. *Tombe des F. J. A., Kerk van der J. G. M. Ibid.*, 1973, v. 51, p. 173.
315. *Goldanskii V. I., Khrapov V. V., Stukan R. A. Organometal. Chem. Rev., A*, 1969, v. 4, p. 225.

316. *Simmons H. E., Smith R. D.* J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 4256.
317. *Blanchard E. P., Simmons H. E.* Ibid., 1964, v. 86, p. 1337.
318. *Simmons H. E., Blanchard E. P., Smith R. D.* Ibid., 1964, v. 86, p. 1347.
319. *Katz T. J., Garratt P. I.* Ibid., 1964, v. 86, p. 4876.
320. *Moss R. A., Joyce M. A., Pilkievich F. G.* Tetrahedron Letters, 1975, p. 2425.
321. *Birchall T., Dean P. A. W., Gillespie R. J.* J. Chem. Soc., A, 1971, p. 1777.
322. *Doe J., Borkett S., Harrison P. G.* J. Organometal. Chem., 1973, v. 52, p. 343.
323. *Harrison P. G., Richards J. A.* Ibid., 1976, v. 108, p. 35.
324. *Weininger M. S., Rodesiler P. F., Gash H. G., Amma E. L.* J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 2135.
325. *Auel Th., Amma E. L.* Ibid., 1968, v. 90, p. 5941.
326. *Lüth H., Amma E. L.* Ibid., 1969, v. 91, p. 7515.
327. *Weininger M. S., Rodesiler P. F., Amma E. L.* Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 751.
328. *Cornwell A. B., Harrison P. G., Richards J. A.* J. Organometal. Chem., 1976, v. 108, p. 47.
329. *Triplett K., Curtis M. D.* Inorg. Chem., 1976, v. 15, p. 431.
330. *Cornwell A. B., Harrison P. G.* J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, p. 1486.
331. *Cornwell A. B., Harrison P. G.* Ibid., 1976, p. 1054.
332. *Ewings P. F. R., Harrison P. G.* Inorg. Chim. Acta, 1978, v. 28, p. L167.
333. *Uhlig D., Behrens H., Lindner E. Z.* anorg. allgem. Chem., 1973, B. 401, S. 233.
334. *Магомедов Г. К.-И., Сыркин В. Г., Морозова Л. В.* Координац. химия, 1976, т. 2, с. 326.
335. *Магомедов Г. К.-И., Морозова Л. В., Дружкова Г. В.* Там же, 1978, т. 4, с. 1687.
336. *Магомедов Г. К.-И., Морозова Л. В., Сыркин В. Г., Блохина Е. И.* Тезисы докл. V Всесоюз. конф. по каталитическим реакциям в жидкой фазе. Алма-Ата, 1978, с. 79.
337. *Jutzi P., Steiner W.* Chem. Ber., 1976, B. 109, S. 3473.
338. *Jutzi P., Steiner W.* Angew. Chem., 1976, B. 88, S. 720.
339. *Schmid G., Welz E.* Ibid., 1977, B. 89, S. 823.
340. *Schmid G.* Ibid., 1972, B. 84, S. 1111.
341. *Schmid G., Balk H.-J.* Chem. Ber., 1970, B. 103, S. 2240.
342. *Schmid G., Boese R.* Ibid., 1972, B. 105, S. 3306.
343. *Kreissi F. R., Held W. J.* Organometal. Chem., 1975, v. 86, p. C10.
344. *Cornwell A. B., Harrison P. G., Richards J. A.* Ibid., 1974, v. 76, p. C26.
345. *Cornwell A. B., Harrison P. G.* J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, p. 2017.
346. *Marks T. J., Neumann A. R.* J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 769.
347. *Marks T. J.* Ibid., 1971, v. 93, p. 7090.
348. *Grynkewich G. W., Ho B. Y. K., Marks T. J., Tomaja D. L., Zuckerman J. J.* Inorg. Chem., 1973, v. 12, p. 2522.
349. *Du Mont W.-W.* J. Organometal. Chem., 1978, v. 153, p. C11.
350. *Du Mont W.-W.* Ibid., 1977, v. 131, p. C37.
351. *Du Mont W.-W., Neudert B.* Chem. Ber., 1978, B. 111, S. 2267.
352. *Du Mont W.-W.* См. [156], p. A41.
353. *Donaldson J. D., Knifton J. F., O'Donoghue J., Ross S. D.* Spectrochim. Acta, 1966, v. 22, p. 1173.
354. *Donaldson J. D., Laughlin D., Ross S. D., Silver J. J.* J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, p. 1985.
355. *Donaldson J. D., Silver J.* Ibid., 1973, p. 666.
356. *Donaldson J. D., Silver J., Hadjiminolis S.* Ibid., 1975, p. 1500.
357. *Barrett J., Donaldson J. D., Silver J., Siew N. P. Y.* Ibid., 1977, p. 906.
358. *Barrett J., Bird S. R. A., Donaldson J. D., Silver J. J.* J. Chem. Soc., A, 1971, p. 3105.
359. *Donaldson J. D., Senior B. J.* Ibid., 1966, p. 1798.
360. *Ефимов А. А., Сергеев П. П., Шупатов В. Т., Бондаревский С. И.* Физика твердого тела, 1970, т. 12, с. 1244.
361. *Bird S. R. A., Donaldson J. D., Ross S. D., Silver J. J.* Inorg. Nucl. Chem., 1974, v. 36, p. 934.
362. *Donaldson J. D., Knifton J. F., Ross S. D.* Spectrochim. Acta, 1965, v. 21, p. 1043.
363. *Chamberlain B. R., Moser W. J.* J. Chem. Soc., A, 1969, p. 354.
364. *Davies C. G., Donaldson J. D.* Ibid., 1968, p. 946.
365. *Bird S. R. A., Donaldson J. D., Silver J. J.* J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, p. 1950.
366. *Donaldson J. D., Knifton J. F.* J. Chem. Soc., A, 1966, p. 332.
367. *Clark R. J. H., Maresca L., Smith P. J.* Ibid., 1960, v. 2687.
368. *Goldstein M., Tok G. C.* Ibid., 1971, p. 2303.
369. *Гольданский В. И., Храпов В. В., Рочев В. Я., Сумарокова Т. Н., Сурпина Д. Э.* Докл. АН СССР, 1968, т. 183, с. 364.
370. *Барановский В. И., Сергеев В. П., Дзевецкий Б. Э.* Там же, 1969, т. 184, с. 632.
371. *Johnson M. P., Shriver D. F., Shriver S. A. J.* Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 1588.
372. *Wharf J., Shriver D. F.* J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, v. 32, p. 1831.
373. *Dilts J. A., Johnson M. P.* Inorg. Chem., 1966, v. 5, p. 2079.
374. *Donaldson J. D., Oteng R. J.* J. Chem. Soc., A, 1969, p. 2696.
375. *Akker van den M., Jellinek F. J.* Organometal. Chem., 1967, v. 10, p. P37.
376. *McArdle P. A., Manning A. R.* Chem. Commun., 1967, p. 417.
377. *Mays M. J., Sears P. L.* J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, p. 1873.
378. *Wittle J. K., Urry G.* Inorg. Chem., 1968, v. 7, p. 560.
379. *Bailar J. C., Itatani H.* Ibid., 1965, v. 4, p. 1618.
380. *Parshall G. W.* J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 704.
381. *Bonati F., Minghetti G., Boschi T., Crociani B. J.* Organometal. Chem., 1970, v. 25, p. 255.

382. *Stalick J. K., Meck D. W., Ho B. Y. K., Zuckerman J. J.* Chem. Communs, 1972, p. 630.
383. *Ruff J. K.* Inorg. Chem., 1967, v. 6, p. 1502.
384. *Ruff J. K.* Ibid., 1971, v. 10, p. 409.
385. *Kruck T., Brauer H.* Chem. Ber., 1974, B. 107, S. 262.
386. *Kruck T., Molls W. Z.* anorg. allgem. Chem., 1976, B. 420, S. 159.
387. *Kruck T., Becker F. J., Breuer H., Ehlert K., Rother W.* Ibid., 1974, B. 405, S. 95.
388. *Kruck T., Herber B.* Angew. Chem., 1969, B. 81, S. 704.
389. *Kingston J. V., Scollary G. R. J.* Chem. Soc., A, 1971, p. 3399.
390. *Kruck T., Molls W. Z.* anorg. allgem. Chem., 1975, B. 411, S. 54.
391. *Kruck T., Ehlert K., Molls W.* Ibid., 1976, B. 422, S. 59.
392. *Brezeanu M., Jitaru I.* Rev. Roum. Chim., 1976, v. 21, p. 407.
393. *Green M. L. H., Lynch A. H., Swanwick M. G. J.* Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, p. 1445.
394. *Kimura T., Miki E., Mizumachi K., Ishimori T.* Chem. Letters, 1976, p. 1325.
395. *Lindsey R. V., Parshall G. W., Stolberg U. G.* Inorg. Chem., 1966, v. 5, p. 109.
396. *Batley C. E., Bailar J. C.* Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1968, v. 4, p. 577.
397. *Young J. F., Gillard R. D., Wilkinson G. J.* Chem. Soc., 1964, p. 5176.
398. *Кукушкин Ю. Н., Антонов П. Г., Дубонос К. И., Коновалов Л. В.* Ж. неорг. химии, 1973, т. 18, с. 3017.
399. *Haupt H.-J., Huber F., Preut H. Z.* anorg. allgem. Chem., 1976, B. 422, S. 255.
400. *Наметкин Н. С., Кузьмин О. В., Королев В. К., Чернышева Т. И.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 985.
401. *Edgar K., Johnson B. F. G., Lewis J., Wild S. B. J.* Chem. Soc., A, 1968, p. 2851.
402. *Kummer R., Graham W. A. G.* Inorg. Chem., 1968, v. 7, p. 310; 523.
403. *Dominelli M., Wood E., Vasudev P., Jones C. H. W.* Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1972, v. 8, p. 1077.
404. *Takano T.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 522.
405. *Harrison P. G., Zuckerman J. J.* Inorg. Chim. Acta, 1977, v. 21, p. L3.
406. *Brice M. D., Cotton F. A. J.* Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 4529.
407. *Борунова Н. В., Фрейдлин Л. Х., Антонов П. Г., Кукушкин Ю. Н., Тринк Н. Я., Игнатов В. М., Ганеева А. Р.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2045.
408. *Mays M. J., Sears P. L. J.* Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, p. 2254.
409. *Букарев В. А.* Ж. экспер. теор. физики, 1963, т. 44, с. 249.
410. *Poulsen F. R., Rasmussen S. E.* Acta Chem. Scand., 1970, v. 24, p. 150.
411. *Stalick J. K., Corfield P. W. R., Meek D. W.* Inorg. Chem., 1973, v. 12, p. 1668.
412. *Clegg W.* Acta Cryst., 1978, v. B34, p. 278.
413. *Ziegler M. L., Sasse H.-E., Nuber B. Z.* Naturforsch., 1975, B. 30b, S. 22.
414. *Churchill M. R., Lin K.-K. G. J.* Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 76.
415. *Porta H., Powell H. M., Mawby R. J. J.* Chem. Soc., A, 1967, p. 455.
416. *Bryan R. F., Greene P. T., Melson G. A., Stokely P. F., Manning A. R.* Chem. Communs, 1969, p. 722.
417. *Onaka S.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, v. 48, p. 319.
418. *Livingston R. L., Rao C. N. R. J.* Chem. Phys., 1959, v. 30, p. 339.
419. *Woodward L. A., Taylor M. J.* J. Chem. Soc., 1962, p. 407.
420. *Shriver D. F., Johnson M. P.* Inorg. Chem., 1967, v. 6, p. 1265.
421. *Carey N. A. D., Clark H. C.* Ibid., 1968, v. 7, p. 94.
422. *Butcher F. K., Gerrard W., Mooney E. F. J.* Organometal. Chem., 1964, v. 1, p. 431.
423. *Razuvaev G. A., Shcherbakov V. I., Grigorjeva I. K., Djachkovskaya O. S.* Abstracts of X Int. Conf. on Organometallic Chemistry. Toronto, 1981, p. 250.
424. *Bigwood M. P., Corvan P. J., Zuckerman J. J.* Ibid., p. 125.
425. *Shiryaev V. I., Kochergin V. P., Mironov V. F.* Abstracts of III Int. Conf. on the Organometallic and Coordination Chemistry of Germanium, Tin and Lead. Dortmund, 1980, p. 94.
426. *Магомедов Г. К.-И., Дружкова Г. В., Басанина Т. Г., Ширяев В. И.* Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 2380.
427. *Cetinkaya B., Gümrükcü I., Lappert M. F., Atwood J. L., Rogers R. D., Zaworotko M. J. J.* Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 2088.
428. *Lappert M. F., Power P. P., Slade M. J., Hedberg L., Hedberg K., Schomaker V.* Chem. Communs, 1979, p. 369.
429. *Peters K., Weber D.* Cryst. struct. commun., 1981, v. 10, p. 1259; РЖХим., 1982, 7Б505.
430. *Mehrotra R. C., Goyal R. R., Jain N. C.* Synth. React. Inorg. Met.—Org. Chem., 1981, v. 11, p. 345.
431. *Veith M., Lange H., Recktenwald O., Sommer M.-L., Grosser M.* См. [425], p. 2.
432. *Veith M., Grosser M., Recktenwald O. J.* Organometal. Chem., 1981, v. 216, p. 27.
433. *Veith M., Grosser M. J.* Organometal. Chem., 1982, v. 229, p. 247.
434. *Gambaro A., Peruzzo V., Plazzogna G., Tagliavini G.* Ibid., 1980, v. 197, p. 45.
435. *Томоца К., Nobuo I.* Chem. Letters, 1981, v. 10, p. 1337.
436. *Сколов В. И., Сулейманов Г. З., Гусейнов Г. А., Реутов О. А.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1912.
437. *Ugon R., Laguna A., Cuenca T. J.* Organometal. Chem., 1980, v. 194, p. 271.
438. *Harrison P. G.* Ibid., 1981, v. 212, p. 183.
439. *Seyferth D., Handerson R. S., Gallagher M. K.* Ibid., 1980, v. 193, p. C75.
440. *Хмарук А. М.* Автореф. дис... на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Киев: ИОХ АН УССР, 1980.
441. *Gümrükcü I., Hudson A., Lappert M. F., Slade M. J., Power P. P.* Chem. Communs, 1980, p. 776.

442. Fortune J., Manning A. R. Inorg. Chem., 1980, v. 19, p. 2590.
443. Olmstead M., Beuner L. S., Hope H., Balch A. L. Inorg. Chim. Acta, 1979, v. 32, p. 193.
444. Юрченко Э. Н., Фоменко Л. В., Троицкая А. Д. Координац. химия, 1979, т. 5, с. 426.
445. Moriyama H., Aoki I., Shinodu S., Saito Y. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1981, p. 639.
446. Антонов П. Г., Кукушкин Ю. Н., Ануфриев В. И. Изв. вузов, химия и хим. технол., 1979, т. 22, № 2, с. 128.
447. Магомедов Г. К.-И., Морозова Л. В. Координац. химия, 1981, т. 7, с. 381.
448. Hsu C.-C., Geanangel R. A. Inorg. Chim. Acta, 1979, v. 34, p. 241.
449. Hsu C.-C., Geanangel R. A. Inorg. Chem., 1980, v. 19, p. 110.
450. Veith M., Lange H., Brüner K., Bachmann R. J. Organometal. Chem., 1981, v. 216, p. 377.
451. Petz W. Ibid., 1979, v. 165, p. 199.
452. Sosinsky B. A., Shelly J., Shong R. Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 1370.
453. Du Mont W.—W., Grenz M., Rudolph G. См. [425], p. 46.
454. Магомедов Г. К.—И., Морозова Л. В. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 2286.
455. Wakeshima I., Kijima I. Bull. Chem. Soc. Japan., 1981, v. 54, p. 2345.
456. Davies A. G., Hawari J. A.—A. J. Organometal. Chem., 1982, v. 224, p. C37.
457. Ried W., Radt W. Lieb. Ann., 1965, B. 688, S. 170.

Государственный научно-исследовательский институт
химии и технологии элементоорганических соединений,
Москва