

Коротеев Павел Сергеевич

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ, ТЕРМИЧЕСКИЙ
РАСПАД И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КОМПЛЕКСОВ ГЕРМИЛЕНОВ И СТАННИЛЕНОВ С
ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫХ
КОМПЛЕКСОВ Ge(IV) и Sn(IV).**

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 2005

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им.
Н.С.Курнакова Российской Академии Наук и Институте Органической Химии им.
Н.Д.Зелинского Российской Академии Наук

Научные руководители:

член-корреспондент РАН
Егоров Михаил Петрович

доктор химических наук
Доброхотова Жанна Вениаминовна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Варгафтик Михаил Натанович

кандидат химических наук, доцент
Мазо Галина Николаевна

Ведущая организация:

Институт Элементорганических
Соединений им. А.Н.Несмеянова РАН

Защита диссертации состоится «25» октября 2005 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета К 002.021.01 при Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН

Автореферат разослан « » сентября 2005г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета

кандидат химических наук, доцент



Л.И.Очертянова

2006-4
11244

3

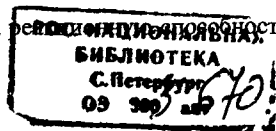
2166114

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Комплексы аналогов карбенов (силиленов, гермиленов, станиленов, плумбиленов) с карбонилами металлов $((\text{CO})_n\text{M}=\text{EX}_2 \text{ E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})$ – сравнительно новый тип соединений. Впервые полученные около тридцати лет назад, они представляли интерес как с точки зрения координационной химии переходных металлов, поскольку был открыт новый класс лигандов, так и с точки зрения химии аналогов карбенов, поскольку был найден новый способ стабилизации и, возможно, модификации химических свойств этих нестабильных частиц. Однако, в течение долгого времени эти соединения оставались мало исследованными – были изучены лишь реакции замещения у атома аналога углерода и присоединение четвертичных аммониевых солей с понижением порядка связи элемент – переходный металл, в то время как для свободных аналогов карбенов и их комплексов с основаниями Льюиса известны реакции внедрения в связи, присоединение к кратным связям, а также окислительно-восстановительные процессы. Спектроскопические исследования обсуждаемых комплексов также ограничивались лишь характеристикой полос поглощения карбонильной части молекулы в ИК-области. Не исследовались и термические превращения этих комплексов, которые могли бы приводить к материалам с необычными физико-химическими свойствами (интерметаллидам, в частности), синтез которых другими методами затруднен или невозможен, и открыть, таким образом, перспективы для их практического применения.

Цель работы: исследование влияния комплексообразования с переходным металлом на реакционную способность карбеноподобных частиц, исследование процессов термоллиза комплексов карбеноидов с переходными металлами и потенциальных предшественников аналогов карбенов, исследование спектральных характеристик комплексов GeCl_2 и SnCl_2 с карбонилами металлов.

Научная новизна и практическая значимость работы. Впервые структурно охарактеризованы комплексы дихлоргермилена с карбонилами Cr и W, $(\text{CO})_5\text{CrGeCl}_2 \cdot \text{THF}$, $(\text{CO})_5\text{WGeCl}_2 \cdot \text{THF}$. Впервые получен и структурно охарактеризован диазид бис-ацетилацетонатогермания (IV) – потенциальный предшественник бис-ацетилацетонатогермилена. Установлено активирующее влияние комплексообразования с переходным металлом на реакционную способность дихлор-



гермилена и дихлорстаннилена в редокс-процессах, в реакциях внедрения в связь C-Cl, а также по отношению к ненасыщенным субстратам. Впервые исследованы процессы термоллиза 11-ти комплексов гермиленов и станниленов с карбонилами переходных металлов, двух комплексов Sn (IV) с $\text{Mo}(\text{CO})_5$ и $\text{W}(\text{CO})_5$, четырех ацетилацетонатных комплексов Ge (IV) и Sn (IV) – потенциальных предшественников аналогов карбенов. Методами колебательной и электронной спектроскопии исследованы комплексы дихлоргермилена и дихлорстаннилена с карбонилами переходных металлов $(\text{CO})_5\text{MECl}_2\cdot\text{THF}$, $\text{E}=\text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$. Подтвержден частичный кратный характер связи $\text{M}=\text{E}$; установлено, что частота валентного колебания $\text{M}-\text{E}$ не является характеристической.

Установлено, что исследованные комплексы способны служить предшественниками материалов с ценными физико-химическими свойствами. Результаты структурных исследований, наряду с термодинамическими характеристиками могут быть полезны в качестве справочных данных.

На защиту выносятся следующие положения:

- Результаты исследования влияния комплексообразования с переходным металлом на реакционную способность дихлоргермилена и дихлорстаннилена.
- Результаты определения молекулярных структур комплексов $(\text{Acac})_2\text{Ge}(\text{N}_3)_2$, $(\text{CO})_5\text{CrGeCl}_2\cdot\text{THF}$, $(\text{CO})_5\text{WGeCl}_2\cdot\text{THF}$ методом PCA.
- Разработка синтеза ранее не описанных комплексов $(\text{Acac})_2\text{Ge}(\text{N}_3)_2$ и $(\text{Acac})_2\text{SnCl}(\text{N}_3)$.
- Результаты исследования процессов термоллиза комплексов $(\text{CO})_5\text{MECl}_2\cdot\text{THF}$, $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $(\text{CO})_5\text{MSnX}_2\cdot\text{THF}$, $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$, $\text{X} = \text{Acac}, \text{SCN}$ и $(\text{Acac})_2\text{EY}_2$, $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{N}_3$
- Результаты определения стандартных термодинамических функций образования комплексов $(\text{CO})_5\text{MECl}_2\cdot\text{THF}$, $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$
- Результаты исследования комплексов $(\text{CO})_5\text{MECl}_2\cdot\text{THF}$, $\text{E}=\text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$, методами колебательной и электронной спектроскопии.

Апробация работы Материалы исследований докладывались на Шестой международной конференции «Химия карбенов и родственных интермедиатов» (Санкт-Петербург, 1998), Школе-конференции «Органическая химия на пороге XXI века» (Москва, 1999), на III Разуваевских чтениях (Нижний Новгород, 2000),

на XX международной конференции по координационной химии (Ростов-на-Дону, 2001), на XX международной конференции по металлоорганической химии (Корфу, Греция, 2002), на Международной конференции «Новые идеи в координационной и металлоорганической химии. Взгляд из 21 века» (Нижний Новгород 2002), на XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Киев, 2003), на IV Всероссийской конференции по химии кластеров (Иваново, 2004), на Третьем международном симпозиуме «Молекулярный дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур» (Казань, 2004).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 3 статьи и 8 тезисов докладов на международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 153 страницах печатного текста и содержит 26 схем, 18 таблиц и 25 рисунков. Список цитируемой литературы включает 237 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность диссертационной работы.

Литературный обзор состоит из двух частей. В первой части обобщены сведения о стабилизации аналогов карбенов методами комплексообразования и о химических свойствах различных комплексов аналогов карбенов. Вторая часть посвящена методам изучения процессов термоллиза комплексных и металлоорганических соединений.

Экспериментальная часть содержит методики исследования реакций комплексов аналогов карбенов, получения новых ацетилацетонатных комплексов Ge и Sn, исследования процессов термоллиза изучаемых комплексов. В ней описаны приборы, используемые для проведения физико-химических исследований. Спектры ЯМР снимались на приборе «Bruker AC 200» (200 МГц); масс- и хромато-масс-спектры (электронный удар, 70 эВ) – на приборе «Finnigan MAT INCOS» (колонок RSL-200, 30 м × 0,25 мм)¹. КР-спектры снимали на лазерном спектрометре T64000 с возбуждением линией 514.5 нм Ar⁺ лазера². Магнитное поведение продукта разложения комплекса (CO)₅WGeCl₂·THF в температурном интервале 20-300 К исследовали на магнитометре «SQUID MPMS-59 Quantum Design»³. Ди-

фракционные эксперименты выполнены на дифрактометре "Bruker AXS SMART 1000"⁴. Термораспад исследуемых соединений изучали методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии на модулях DSC-20 и TG-50 термоанализатора TA-3000 фирмы «Mettler».

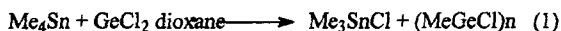
Обсуждение результатов состоит из трех частей:

I. Реакционная способность комплексов аналогов карбенов с переходными металлами.

I.1 Окислительно-восстановительные реакции комплексов аналогов карбенов.

I.1.a) Взаимодействие комплексов диалогермиленов и диалостаниленов с R_4E ($R = Me, Ph$; $E = Si, Ge, Sn$).

Известно [В. Фомина, Н.И. Шевердина, Р.Н. и др, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, (1976), 1663], что тетрагалогениды германия и олова в жестких условиях вступают в реакцию с тетраалкил- и тетраарилгерманами (станнанами). Нами исследована реакционная способность комплексов $GeCl_2$ dioxane (1), комплекса $(CO)_5W=GeCl_2 \cdot THF$ (2), а также полимерного дихлорстанилена $SnCl_2$ (3) и комплекса $(CO)_5W=SnCl_2 \cdot THF$ (4) в реакциях с тетраметил- и тетрафенилпроизводными Si, Ge и Sn. Реакция комплекса 1 с Me_4Sn завершается в течение суток и с количественным выходом приводит к образованию Me_3SnCl и $(MeGeCl)_n$ ($MeCN$, 20 °C):



Реакция (1) легко протекает как в ацетонитриле, так и в других растворителях ($CHCl_3$, бензол), причем ее скорость ограничивается лишь растворимостью комплекса 1. В аналогичных условиях Me_4Ge и Me_4Si не взаимодействуют с 1. Дихлорстанилен также реагирует с Me_4Sn с образованием Me_3SnCl и Sn, причем для завершения реакции требуются более жесткие условия: нагревание до 60°C (в THF) или многочасовое ультразвуковое облучение (в C_6H_6).

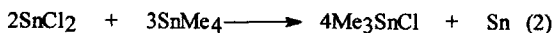
¹ Масс-спектры снимались к.х.н. В.А.Королевым в ИОХ РАН.

² КР-спектральные исследования были выполнены д.х.н. Л.А.Лейтес и д.ф.н. С.С.Букаловым в ИНЭОС РАН.

³ Магнетохимические исследования выполнены д.х.н. В.Н.Икорским в Международном томографическом центре СО РАН (г. Новосибирск).

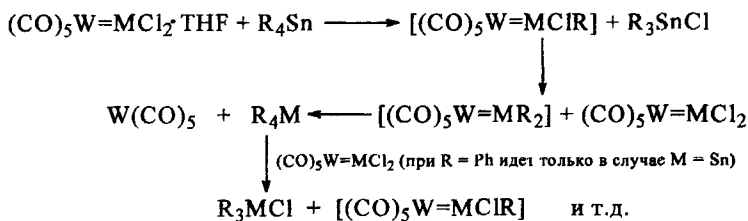
⁴ Рентгеноструктурные исследования выполнены д.х.н. С.Е.Нефедовым в Центре структурных исследований (ИНЭОС РАН).

Продуктами реакции являются Me_3SnCl и Sn . Взаимодействие протекает согласно уравнению:



Соединения **1** и **3** в тех же условиях не реагируют с Me_4Si и Me_4Ge , в которых связь элемент-углерод значительно прочнее, чем в Me_4Sn . Не наблюдается также взаимодействия **1** (**3**) и с Ph_4Sn , даже в жестких условиях (THF, 100°C , запаянная ампула), что можно объяснить большей прочностью связи атома Sn с sp^2 -гибридизованным атомом C (средние энтальпии разрыва связей $\text{Sn}-\text{C}$ в SnR_4 составляют 259 кДж/моль ($\text{R} = \text{Ph}$) и 222 кДж/моль ($\text{R} = \text{Me}$)).

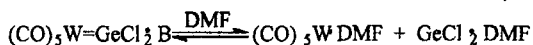
С целью изучения влияния комплексобразования с переходными металлами на взаимодействие GeCl_2 и SnCl_2 с Me_4E ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$), были изучены реакции комплексов **2** и **4** с R_4E ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$; $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$). Соединения **2** и **4** легко взаимодействуют с Me_4Sn в среде MeCN , CHCl_3 или THF при комнатной температуре. Летучими продуктами реакции (согласно данным ЯМР ^1H -спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии) являются Me_3SnCl , Me_3GeCl и Me_4Ge в случае комплекса **2**, и Me_3SnCl в случае комплекса **4**. Кроме того, наблюдается выпадение желтого осадка, ИК- и масс-спектры которого идентичны спектрам $\text{W}(\text{CO})_6$. Комплексы $(\text{CO})_5\text{W}=\text{MCl}_2 \cdot \text{THF}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$), в отличие от **1** и **3**, взаимодействуют с Ph_4Sn , причем для завершения реакции требуется трое суток (C_6H_6 , 20°C). В случае комплекса **2** продуктами реакции (согласно данным масс-спектрологии и ТСХ) являются Ph_3GeCl , Ph_4Ge и Ph_3SnCl . В случае реакции комплекса **4** ее продуктом является Ph_3SnCl . Можно предложить следующую схему этих реакций:



$\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}; \text{R} = \text{Me}, \text{Ph}.$

Одна из стадий этой схемы - реакция **2** с Me_4Ge - была экспериментально доказана. Оказалось, что в отличие от **1**, комплекс **2** быстро реагирует с Me_4Ge (MeCN , 20°C). Летучими продуктами реакции оказались Me_3GeCl (основной продукт) и Me_2GeCl_2 . Комплекс **4** не взаимодействует с Me_4Ge , что свидетельствует о более низкой электрофильности SnCl_2 , входящего в его состав, по сравнению с электрофильностью GeCl_2 в комплексе **2**.

Таким образом, дихлоргермилен и дихлорстаннилен, находящиеся в координационной сфере переходного металла, способны играть роль электрофильных агентов в реакциях с субстратами, по отношению к которым не связанные с металлом GeCl_2 и SnCl_2 инертны. Об электроноакцепторном влиянии фрагмента $(\text{CO})_5\text{W}$ свидетельствует и обнаруженная нами необычная зависимость скорости протекания реакции комплекса **2** с Me_4Sn от природы растворителя (DMF , MeCN , THF , CHCl_3). Ранее проведенные электрохимические исследования [М.Р. Егоров, А.А. Васова at all. *J. Organometal Chem.* (1999), 574, 279] показали, что в полярном сильно координирующем растворителе (DMF) происходит сольволитическая диссоциация комплекса $(\text{CO})_5\text{W}=\text{GeCl}_2\text{B}$ с разрывом связи $\text{W}-\text{Ge}$:



Очевидно, в полярных координирующих растворителях реакционной молекулой является сольватированный дихлоргермилен, не связанный с электроноакцепторным фрагментом $(\text{CO})_5\text{W}$. Поскольку электрофильность гермиленового центра в GeCl_2B ниже, чем в $(\text{CO})_5\text{W}=\text{GeCl}_2\text{B}$, следует ожидать замедления реакции последнего с Me_4Sn в таких растворителях, что и наблюдалось экспериментально.

1.1.6 Взаимодействие комплексов аналогов карбенов с Et_3SiH и Et_3GeH .

Была обнаружена необычная окислительно-восстановительная реакция **1** и **3** с Et_3SiH и Et_3GeH . Оказалось, что взаимодействие **1**, **3**, а также SnI_2 с триэтилсиланом приводит исключительно к $\text{Et}_3\text{SiSiEt}_3$. При этом наблюдается выделение HCl в виде газа, GeCl_2 превращается в субхлориды германия $(\text{GeCl})_x$, SnI_2 – в сульфиды, а SnCl_2 – в Sn . Взаимодействие **1** или SnI_2 с Et_3GeH протекает по-иному и с количественным выходом приводит к Et_3GeX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$). Показано, что комплексы **2** и **4** быстро взаимодействуют с двумя эквивалентами Et_3SiH или Et_3GeH

(C₆D₆, 20 °C, 2-5 мин), причем эти реакции сопровождаются выделением газа (HCl) и восстановлением E(II) до металла. В случае комплекса **4** единственным кремнийсодержащим продуктом является Et₃SiSiEt₃. Взаимодействие Et₃SiH с **2** приводит к смеси Et₃SiCl и Et₃SiSiEt₃ в соотношении 1:2. Реакции **2** и **4** с Et₃GeH приводят к Et₃GeCl, образования гексаэтилдигермана не наблюдается. В ходе взаимодействия с Et₃MH (M=Si, Ge) происходит деструкция комплексов (CO)₅W=EC₂ THF, одним из продуктов которой (согласно данным хромато-масс-спектрометрии) является W(CO)₆.

Механизм необычной реакции окислительной димеризации триэтилсилана под действием производных Ge(II) и Sn(II) до конца не ясен. Результаты ЯМР ¹H-мониторинга реакционных смесей и литературные данные о механизме окислительной электрохимической полимеризации диорганосиланов свидетельствуют о том, что ключевой стадией реакции является перенос электрона с образованием ион-радикальной пары.

Таким образом, в отличие от органилгермиленов, дигалогермилены (дигалостаннилены) и их комплексы не внедряются в связи Si-H и Ge-H; их реакции с Et₃SiH и Et₃GeH протекают как редокс-процессы и приводят к образованию продуктов окислительного сдвигания (Et₃SiSiEt₃) и/или галогенирования (Et₃SiX, Et₃GeX) E₃MH (M=Si, Ge) в зависимости от природы реагентов. В случае комплексов GeCl₂ и SnCl₂ с W(CO)₅ наблюдается более глубокое восстановление.

1.2. Взаимодействие комплексов дигалогермиленов и дигалостанниленов с ненасыщенными субстратами.

Комплексы **1** и **2** существенно отличаются по реакционной способности и в реакциях с ненасыщенными субстратами. Так, известно, что взаимодействие **1** с 2,3-диметилбутadiеном (ДМБ) с высоким выходом приводит к продукту циклоприсоединения - 1,1-дихлор-3,4-диметил-1-гермадициклопентену-3 [О.М. Нефедов, С.П. Колесников, А.И. Иоффе. *Изв. АН СССР, Сер. Хим.*, 1976, 619]. Нами показано, что реакция комплекса **2** с ДМБ протекает по-иному и приводит исключительно к германийсодержащему полимеру.

Комплекс **4** вызывает полимеризацию ДМБ в течение суток (C₆H₆, 20°C), в то время как сам по себе дихлоростаннилен (**3**) в аналогичных условиях вызывает полимеризацию лишь 7% ДМБ (ТГФ, 20°C, 1 сутки).

По-разному протекает и взаимодействие комплексов 1 и 2 с алкинами. Комплекс 1 при взаимодействии с C_2H_2 образует германийсодержащий полимер с количественным выходом. Реакция 2 с C_2H_2 протекает сложнее. При продувании C_2H_2 через раствор 2 в бензоле наблюдается его потемнение, и выпадение черного осадка полиацетилена (согласно данным масс-спектрометрии). После отделения осадка и удаления бензола, из раствора был выделен исходный комплекс 4. Реакция 2 с фенилацетиленом (C_6H_6 , $20^\circ C$) также приводит к образованию полиалкина, причем скорость реакции значительно ниже.

Присутствие металлкарбонильного фрагмента в комплексе 4 оказывает влияние и на реакции 3 с ненасыщенными субстратами, в частности, ДМБ, C_2H_2 и фенилацетиленом. При пропускании C_2H_2 через раствор 4 в ТГФ или C_6H_6 наблюдается потемнение раствора и выпадение черного осадка полиацетилена, в то время как 3 в тех же условиях вызывает лишь незначительную полимеризацию C_2H_2 . Комплекс 4 вызывает полимеризацию и фенилацетилена (ТГФ или C_6H_6 , $20^\circ C$, 3 суток), в то время как сам дихлорстанилен инертен по отношению к фенилацетилену.

1.3. Взаимодействие комплексов 2 и 4 с бензилхлоридом.

Известно [С.П. Колесников, В.И.Ширяев, О.М. Нефедов, *Изв. АН СССР, сер. Хим.*, 1966, 584], что комплекс 1 реагирует с $PhCH_2Cl$ с образованием $PhCH_2GeCl_3$, причем эта реакция протекает при температуре выше $100^\circ C$ в отсутствие растворителя. С помощью ЯМР 1H -мониторинга мы сравнили скорость реакции внедрения дихлоргермилена, входящего в состав комплексов 1 и 2, в связь C-Cl бензилхлорида. Оказалось, что скорость взаимодействия комплекса 1 с $PhCH_2Cl$ в MeCN при $20^\circ C$ незначительна: для протекания реакции в заметной степени требуется 7 дней. В то же время реакция $PhCH_2Cl$ с комплексом 2, взятых в тех же концентрациях заканчивается в течение суток. Производные олова в тех же условиях реагируют с $PhCH_2Cl$ медленнее, но и в этом случае скорость взаимодействия комплекса $SnCl_2$ с пентакарбонилем вольфрама значительно выше. Так, появление сигналов протонов CH_2 -группы продукта реакции в случае комплекса 4 в спектре ЯМР происходит уже через час после смешивания реагентов, в случае же дихлорстанилена эти сигналы становятся заметны лишь через 4 дня.

Столь значительное различие скоростей этих реакций можно объяснить существенным увеличением электрофильности аналога карбена при его комплексообразовании с $W(CO)_5$.

II. Термолиз комплексов Ge (II, IV) и Sn(II, IV).

II.1. Получение и термолиз ацетилацетонатных производных Ge(IV) и Sn(IV).

Другим направлением работы было получение потенциальных предшественников карбеноидов и исследование путей их распада. Предшественником предположительно стабильного гермилена - ацетилацетоната Ge(II) - мог бы служить диазид бис-ацетилацетонатогермания(IV) $(Acac)_2Ge(N_3)_2$ **5**, который впервые был получен нами по реакции обмена между $(Acac)_2GeCl_2$ (**6**) и NaN_3 в кипящем MeCN. Его структура однозначно доказана методом РСА (рис.1).

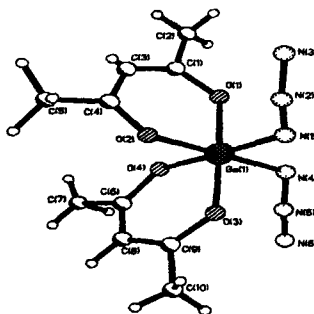
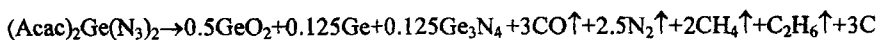
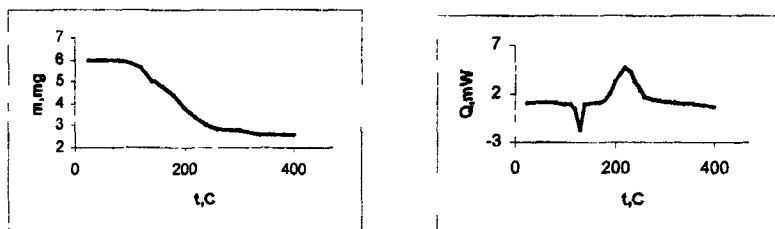


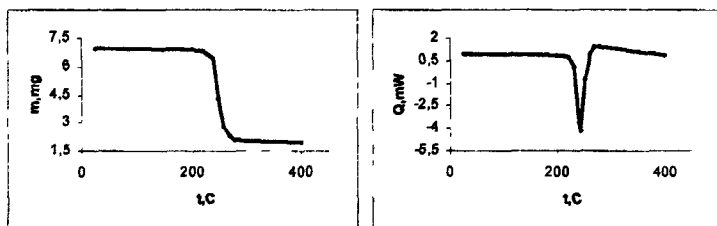
Рис. 1. Строение комплекса $(Acac)_2Ge(N_3)_2$.

Термическое разложение комплекса **5** в твердой фазе начинается при $80 \pm 2^\circ C$ и протекает в две стадии. В температурном интервале $90-150^\circ C$ происходит плавление с разложением (рис. 2). При температуре выше $400^\circ C$ масса продукта остается неизменной. Конечным продуктом термолиза соединения **5** является смесь фаз GeO_2 , Ge и Ge_3N_4 . Анализ газообразных продуктов разложения комплекса **5** не проводился, но, тем не менее, можно предположить следующую вероятную схему процесса термораспада соединения **5**:



Рис 2. Термолиз комплекса $(\text{Asac})_2\text{Ge}(\text{N}_3)_2$.

Мы сравнили термическое разложение **5** и близкого по строению комплекса $(\text{Asac})_2\text{GeCl}_2$ (**6**), имеющего достаточно прочно связанные атомы хлора. Комплекс **6** устойчив до 200 °С. Выше он плавиться с разложением (рис. 3). Выше 470 °С масса продуктов разложения остается неизменной, а конечным продуктом разложения является смесь двух модификаций германия (тетрагональной и кубической) и диоксида германия.

Рис 3. Термолиз комплекса $(\text{Asac})_2\text{GeCl}_2$.

На основании полученных результатов была предложена одна из возможных схем процесса термического разложения **6**:



Для сравнения нами изучено термическое разложение оловянного аналога комплекса **6** - $(\text{Asac})_2\text{SnCl}_2$ (**7**). Соединение **7** термически стабильно до 180°С. Выше начинается разложение, начальный этап которого (до 215°С) сопровождается поглощением энергии, выше 225 °С с убылью массы начинается мощное выделение энергии, что обычно наблюдается при формировании новой структуры (рис.4). Процесс полностью завершается при 300°С, РФА продукта разложения показал присутствие двух модификаций олова. Состав продукта разложения также подтверждено методом ДСК.. Значительное выделение энергии при термолизе **7**, вероятно, связано с тем, что в процессе термодеструкции происходит внутримоле-

кулярное восстановление Sn(IV) – более сильного окислителя, чем Ge(IV) , под действием органических лигандов.

По реакции обмена между **7** и NaN_3 в THF, был получен комплекс $(\text{Acac})_2\text{SnCl}(\text{N}_3)$ (**8**). Строение его было подтверждено данными ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Показано, что его термическое разложение начинается при 55°C , т.е. введение азидного фрагмента значительно снижает термическую устойчивость. В интервале температур $55\text{--}150^\circ\text{C}$ соединение **8** теряет $10.0 \pm 1.0\%$ массы, что соответствует содержанию азота в комплексе. Дальнейший распад протекает в широком температурном интервале. Качественно энергетическая картина термического разложения подобна той, которую наблюдали для **7**, но все процессы протекают при более высоких температурах и в более широком температурном интервале (рис. 5).

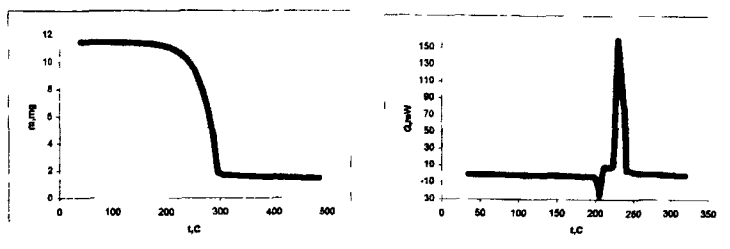


Рис 4. Термолиз комплекса $(\text{Acac})_2\text{SnCl}_2$.

По данным рентгенофазового и калориметрического анализов, продуктами разложения являются Sn и SnCl_2 .

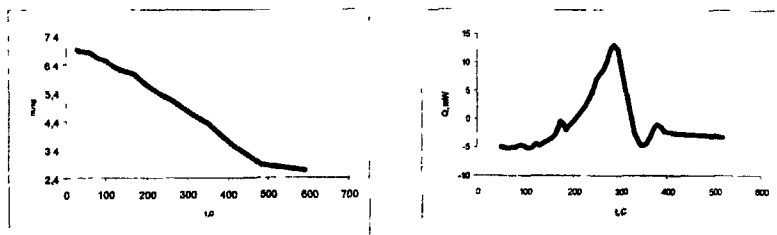


Рис 5. Термолиз комплекса $(\text{Acac})_2\text{SnCl}(\text{N}_3)$.

Для рассмотренных комплексов (**5–8**) методом ДСК были получены зависимости теплоемкости от температуры в интервале $120\text{--}330\text{ K}$. Полученные зависимости были экстраполированы к 0 K с применением метода аппроксимации, по-

звляющего рассчитывать значения абсолютных энтропий при 298 К по ограниченному участку низкотемпературной кривой $C_p(T)$. В результате получены следующие значения $S^\circ(298)$: 346.2 ± 9.5 Дж/К·моль; 351.1 ± 8.7 Дж/К·моль; 478.1 ± 11.5 Дж/К·моль; 390.5 ± 10.2 Дж/К·моль для **6**, **7**, **5** и **8**, соответственно.

II.2. Термолиз комплексов GeCl_2 и SnCl_2 с карбонилами металлов.

Полиядерные комплексы, содержащие атомы переходных металлов, представляют особенный интерес как потенциальные предшественники новых материалов. Было проведено исследование процессов термолиза металлоорганических комплексов, содержащих атомы германия и олова, ковалентно связанные с атомами различных переходных металлов, и имеющих лиганды, способные при нагревании легко покидать координационную сферу металла: $(\text{CO})_5\text{MGeCl}_2 \cdot \text{THF}$, где $\text{M}=\text{Cr}(\mathbf{9})$, $\text{Mo}(\mathbf{10})$, $\text{W}(\mathbf{2})$.

Установлено, что разложение соединений **2**, **9**, **10** протекает стадийно. Температура начала разложения повышается от Cr-содержащего комплекса **9** к W-содержащему комплексу **2**. Одновременно с началом разложения, соединения плавятся. Температура и теплота плавления возрастают от Cr- к W-содержащему соединению ($t_{\text{пл}} = 80.5 \pm 1.0^\circ\text{C}(\mathbf{9})$, $87.5 \pm 1.0^\circ\text{C}(\mathbf{10})$, $109.6 \pm 1.0^\circ\text{C}(\mathbf{2})$; $\Delta_{\text{пл}}H = 21603 \pm 40$ Дж/моль (**9**), 25555 ± 60 Дж/моль (**10**), 34036 ± 45 Дж/моль (**2**)).

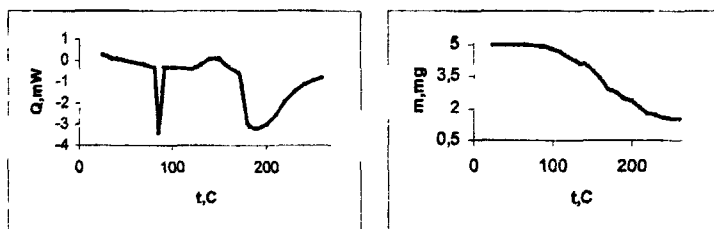


Рис.6. Термолиз комплекса $(\text{CO})_5\text{CrGeCl}_2 \cdot \text{THF}$.

Установлено, что первой стадией разложения **2**, **9**, **10** является элиминирование ТГФ, температура окончания процесса снижается от Cr- к W-содержащему соединению. Энергетическая картина дальнейшего процесса разложения для Cr-содержащего комплекса (**9**) существенно отличается от той, которая наблюдается для Mo- и W-содержащих (рис. 6, 7, 8). Температура оконча-

ния разложения уменьшается от Cr- к W-содержащему аналогам ($260 \pm 3^\circ\text{C}$ (9), $250 \pm 3^\circ\text{C}$ (10), $240 \pm 3^\circ\text{C}$ (2)).

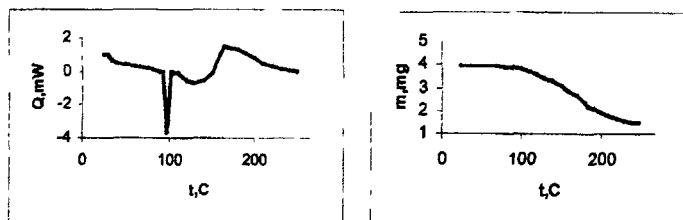


Рис. 7. Термолиз комплекса $(\text{CO})_5\text{MoGeCl}_2 \cdot \text{THF}$.

Комплексы 9, 10, 2 имеют достаточно низкие температуры плавления и разложения, что позволяет предположить возможность их использования в качестве молекулярных предшественников неорганических материалов определенного состава.

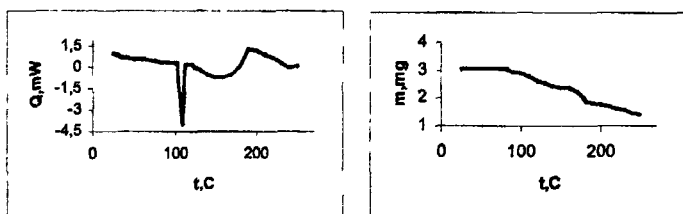
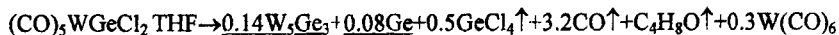
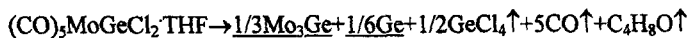
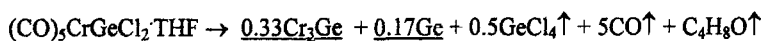


Рис. 8. Термолиз комплекса $(\text{CO})_5\text{WGeCl}_2 \cdot \text{THF}$.

Действительно, результаты исследования фазового состава твердых продуктов разложения комплексов 9, 10, 2 методом РФА показали возникновение фаз состава Cr_3Ge для 9, Mo_3Ge для 10 и W_3Ge_3 для 2.

На основании полученных результатов предложены следующие схемы процессов термораспада комплексов 9, 10 и 2



Результаты исследования магнитного поведения продуктов разложения комплекса 2 (рис.9) свидетельствуют о ферромагнитном характере взаимодействия между парамагнитными центрами, выяснение природы которых требует дальнейших исследований.

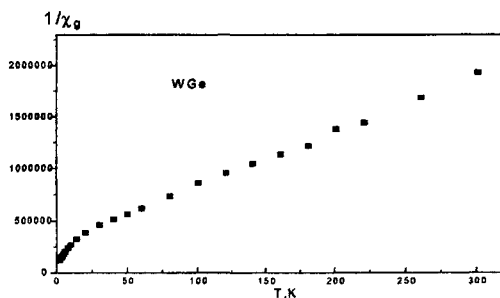


Рис. 9. Зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры продукта разложения комплекса $(\text{CO})_5\text{WGeCl}_2 \cdot \text{THF}$.

Изучение термораспада аналогичных комплексов дихлорстаннилена - $(\text{CO})_5\text{CrSnCl}_2 \cdot \text{THF}$ (11), $(\text{CO})_5\text{MoSnCl}_2 \cdot \text{THF}$ (12) и $(\text{CO})_5\text{WSnCl}_2 \cdot \text{THF}$ (4) показало, что соединения 11 и 4 являются термически более стойкими, чем германиевые аналоги, разложение их начинается при более высокой температуре, тогда как термическая устойчивость комплекса SnCl_2 с пентакарбонилем молибдена практически соизмерима с термической стойкостью комплекса с GeCl_2 .

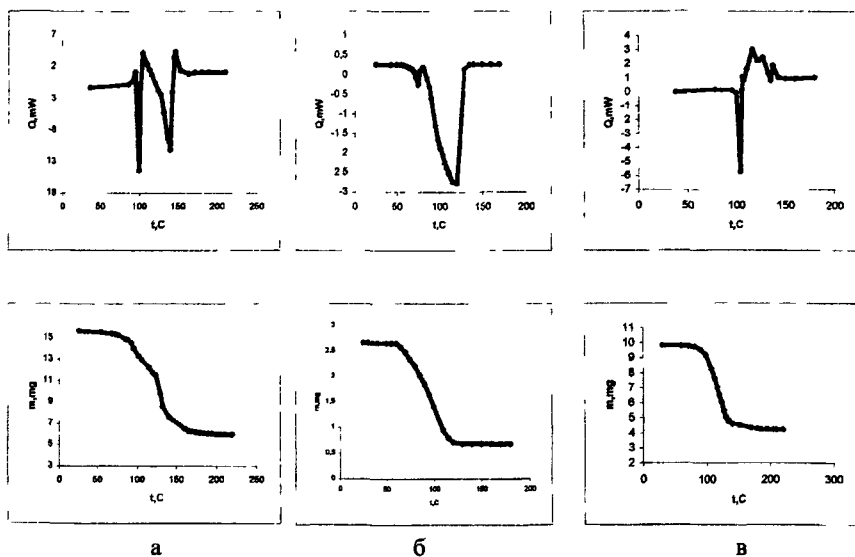
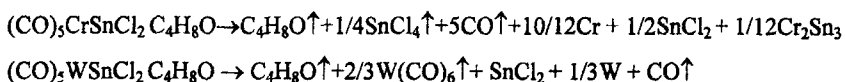
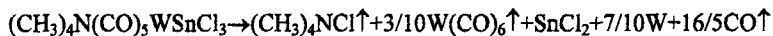


Рис 10. Термолитз комплексов $(\text{CO})_5\text{MSnCl}_2 \cdot \text{THF}$ ($\text{M} = \text{Cr}(\text{a}), \text{Mo}(\text{б}), \text{W}(\text{в})$).

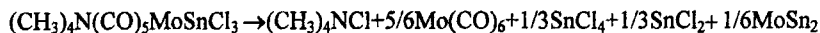
Одновременно с разложением соединения плавятся. Первой стадией разложения соединений **11**, **12**, **4** также является отщепление THF. При дальнейшем нагревании образцов комплексов **11** и **4** имеет место интенсивное уменьшение массы, которое для **4** сопровождается выделением энергии. Фазовый анализ показал, что продукт разложения **11** содержит SnCl_2 , Cr_2Sn_3 и Cr , а **4** - SnCl_2 и W . Количественное содержание Sn и SnCl_2 в продуктах разложения комплексов **4** и **11** определялось методом ДСК, а остальных фаз - методом РФА. На основании этих данных нами были составлены результирующие схемы термолитического разложения комплексов **11** и **4**:



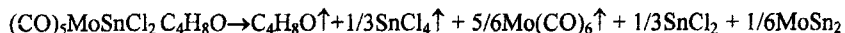
Исследовать фазовый состав продукта термораспада комплекса (**12**) не удалось. Для установления схемы процесса его разложения было проведено исследование термораспада и фазового состава продуктов разложения солей $(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{CO})_5\text{MoSnCl}_3$ (**13**) и $(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{CO})_5\text{WSnCl}_3$ (**14**). Исследование термического разложения **14** имело целью показать идентичность фазового состава его продукта разложения фазовому составу продукта разложения **4**. Установлено, что результирующая схема процесса термолитического разложения соединения **14** может быть записана в виде:



Идентичность фазового состава продуктов разложения соединений **4** и **14** позволила предположить, что результаты исследования термораспада **13** можно использовать для установления состава продукта разложения комплекса **12**. Схема разложения соединения **13** имеет вид:



Принимая во внимание потерю массы при разложении комплекса **12** и идентичность фазового состава продуктов разложения **12** и **13**, схема термолитического разложения комплекса **12** может быть:



По результатам исследования предложен следующий возможный механизм термораспада комплексов дихлоргермилена и дихлорстаннилена с карбонилами

переходных металлов VI группы: сначала отщепление стабилизирующей координированной органической молекулы, затем потеря лабильных СО-лигандов, и наконец, разрыв достаточно прочной связи $M=ECl_2$; вероятно, образующиеся при этом карбеноподобные молекулы рекомбинируют с образованием формальных димеров, что является термодинамически возможным. Однако в силу их высокой реакционной способности, в отсутствие акцепторов происходят их вторичные превращения, приводящие к образованию соответствующих продуктов разложения.

Интересно отметить существенное различие в условиях термического разложения комплексов **11**, **12**, **4** и комплекса $(CO)_2C_5H_5MnSnCl_2 \cdot THF$ (**15**), где ди-хлорстаннилен является лигандом для цикlopентадиенилдикарбонила марганца.

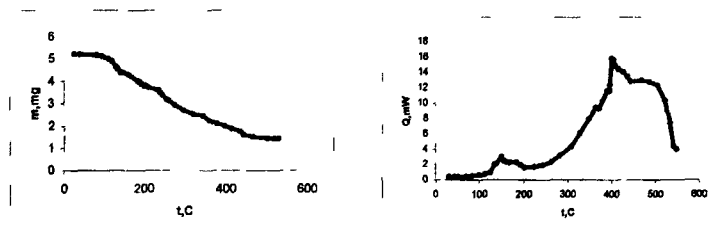


Рис 11. Термолиз комплекса $(CO)_2C_5H_5MnSnCl_2 \cdot THF$

Процесс термолиза **15** протекает в широком температурном интервале 95-535°C. Также как и для комплексов **11**, **12**, **4**, первой стадией разложения является удаление THF. Вторая стадия - удаление лабильных СО-лигандов. Следует отметить, что оба процесса сопровождаются выделением энергии, что можно объяснить присутствием в данном соединении цикlopентадиенильного лиганда. В интервале температур 250-535°C протекает дальнейшая деструкция, приводящая к образованию интерметаллида состава Mn_2Sn . Результирующая схема термодеструкции комплекса **15** имеет вид:



Для прогнозирования и описания процессов получения неорганических материалов из комплексных соединений был использован термодинамический анализ процессов разложения. Для проведения корректных термодинамических расчетов необходимо знание основных термодинамических характеристик образования соединений.

Для комплексов 9, 10, 2, 11, 4 методом ДСК определены температурные зависимости теплоемкости в интервале 113-300 К и рассчитаны значения абсолютной энтропии. Энтальпии образования изучаемых комплексов были определены по тепловым эффектам процессов термолитиза в изотермическом режиме при температурах, экспериментально установленных для каждого соединения. Расчет энтальпии образования комплекса из элементов по теплоте разложения был проведен с учетом схем процесса термического разложения и энтальпий образования из элементов всех его конечных продуктов и использовании методов сравнительного расчета.

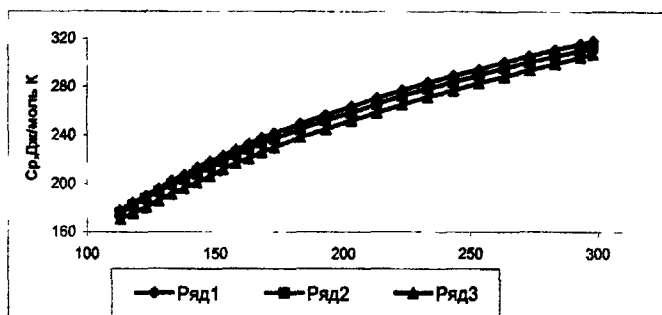


Рис. 12 Зависимость теплоемкости от температуры $(\text{CO})_5\text{MGeCl}_2 \text{ THF}$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (ряд 1), Mo (ряд 2), W (ряд 3)).

Таблица. Термодинамические характеристики комплексов $(\text{CO})_5\text{MECl}_2 \text{ THF}$

Термодинамическая функция	$(\text{CO})_5\text{MECl}_2 \text{ THF}$					
	$\text{E}=\text{Ge}$			$\text{E}=\text{Sn}$		
	Cr	Mo	W	Cr	W	Mo
$\Delta_{\text{раз}} \text{H}(500 \text{ K}),$ кДж/моль	37 ± 2	-55 ± 2	-182 ± 3	168 ± 3	-246 ± 3	
$\Delta_{\text{раз}} \text{H}(298 \text{ K}),$ кДж/моль	17 ± 3	-43 ± 3	-160 ± 7	150 ± 6	-221 ± 7	
$-\Delta_f \text{H}^\circ(298 \text{ K}),$ кДж/моль	$1084 \pm 40^{**}$ 1091^{***}	$1042 \pm 35^*$	$993 \pm 42^{**}$ 984^{***}	$1145 \pm 35^{**}$	$1068 \pm 34^*$	1103^{**}
$\text{S}^\circ(298 \text{ K}),$ Дж/моль К	324 ± 7	330 ± 10	337 ± 8	331 ± 8	342 ± 8	337 ± 9
$-\Delta_f \text{S}^\circ(298 \text{ K}),$ Дж/моль К	1172 ± 22	1171 ± 22	1168 ± 21	1146 ± 23	1144 ± 23	1145 ± 23
$-\Delta_f \text{G}^\circ(298 \text{ K}),$ кДж/моль	735 ± 32	693 ± 32	645 ± 31	803 ± 37	727 ± 36	762

* расчет по экспериментальным данным

** расчет из подобию термодинамического поведения комплексов и карбониллов

*** расчет из экспериментальных данных и оценочных данных для интерметаллидов

Таким образом, удалось впервые получить термодинамические функции образования комплексов GeCl_2 и SnCl_2 с карбонилами металлов VI группы. Для комплекса **12** был проведен также термодинамический анализ процесса термораспада; было показано, что термодинамически предпочтительной является схема с образованием интерметаллического соединения состава MoSn_2 , что было подтверждено экспериментально.

Термическое разложение $(\text{CO})_5\text{CrSn}(\text{Acac})_2$ (16**) и $(\text{CO})_5\text{WSn}(\text{Acac})_2$ (**17**).**

Для сравнения путей и продуктов разложения производных двух- и четырехвалентного германия и олова, нами был исследован термолиз комплексов $(\text{CO})_5\text{CrSn}(\text{Acac})_2$ (**16**) и $(\text{CO})_5\text{WSn}(\text{Acac})_2$ (**17**).

При нагревании оба соединения плавятся, причем одновременно с плавлением начинается разложение. Разложение протекает стадийно. Фазовый анализ продуктов разложения показал присутствие SnO и Cr_7Sn_3 (**16**), SnO и W (**17**). Полученные результаты позволили предположить следующий механизм термораспада рассматриваемых соединений. На первой стадии имеет место разрыв связей $\text{M}=\text{Sn}$ частичный (для комплекса Cr) или полный (для производного W), при этом карбопил хрома удаляется без разложения, а карбонил вольфрама с частичным разложением. На второй стадии имеет место разрушение карбенподобных молекул и формирование новых структур.

Разложение $(\text{CO})_5\text{CrSn}(\text{SCN})_2$ (18**) и $(\text{CO})_5\text{WSn}(\text{SCN})_2$ (**19**).**

Термолиз комплексов дитиоцианатостаннилена с карбонилами металлов представлял интерес как предполагаемый путь к получению и исследованию тройной системы олово-переходный металл-сера.

Характер разложения обоих соединений идентичен. Разложение **18** начинается выше 120°C , а **19** – выше 90°C . До начала потери массы для обоих соединений имеет место протекание эндотермических процессов. Вероятно, при нагревании на первом этапе имеет место разрыв связей $\text{M}=\text{Sn}$, сопровождающийся поглощением энергии. По данным термогравиметрии можно предполагать, что на первой стадии для **18** удаляется $5/6 \text{Cr}(\text{CO})_6$, для **19** имеет место разложение $\text{W}(\text{CO})_6$ и удаление CO . При нагревании выше 150°C для обоих соединений имеет место постепенное уменьшение массы. Рентгенофазовый анализ продуктов

разложения показал, что они представляют собой смесь фаз: Cr_2Sn_3 и SnS (для 18) и W и SnS (для 19).

III. Исследования структуры и спектров комплексов $(\text{CO})_5\text{M}=\text{ECl}_2\cdot\text{THF}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$.

III.1. Структура комплексов $(\text{CO})_5\text{CrGeCl}_2\cdot\text{THF}$ и $(\text{CO})_5\text{WGeCl}_2\cdot\text{THF}$.

Структуры комплексов 9 и 2 были впервые установлены методом рентгено-структурного анализа.

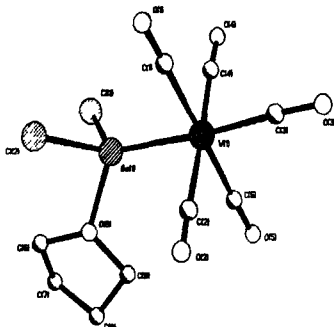
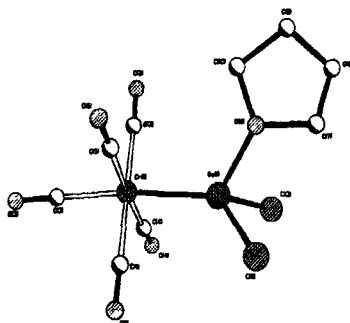


Рис.13 Структура $(\text{CO})_5\text{CrGeCl}_2\cdot\text{THF}$ Рис. 14 Структура $(\text{CO})_5\text{WGeCl}_2\cdot\text{THF}$

По данным РСА в 9 фрагмент $\text{Cr}(\text{CO})_5$ имеет прямую связь с атомом германия (2.3834(6)Å), который связан с двумя атомами хлора ($\text{Ge}-\text{Cl}(1)$ 2.1908(9)Å, $\text{Ge}-\text{Cl}(2)$ 2.1781(9)Å) и атомом кислорода молекулы ТГФ ($\text{Ge}-\text{O}(6)$ 1.968(2)Å). В 5 связь $\text{Ge}=\text{W}$ составляет 2.5335(13)Å, связи $\text{Ge}-\text{Cl}(1)$ - 2.192(3)Å, $\text{Ge}-\text{Cl}(2)$ - 2.192(4)Å, $\text{Ge}-\text{O}$ - 1.948(8)Å. В обоих комплексах атом $\text{Ge}(\text{II})$ находится в искаженном тетраэдрическом окружении.

III.2. Исследование комплексов $(\text{CO})_5\text{MECl}_2\cdot\text{THF}$, $\text{E}=\text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$, методами колебательной и электронной спектроскопии.

Целью этой работы было установление природы связи $\text{Ge}-\text{M}$, для которой неоднократно предполагался частично двойной характер. Для сравнения был изучен также ионный комплекс $[\text{NMe}_4]^+[\text{W}(\text{CO})_5\text{GeCl}_3]^-$, в котором связь $\text{Ge}-\text{W}$ заведомо ординарная. Были получены КР, ИК и УФ спектры этих соединений. Спектры КР образцов, запаянных в аргоне в стеклянные ампулы, были зарегистрированы на лазерном спектрометре Т64000 с возбуждением линией 514.5 нм Ar^+ лазера. Интерес представляют две области спектра:

1. Низкочастотная (до 500 см^{-1}), где находятся валентные и деформационные колебания связей Ge-Cl и M-C. В этой же области можно ожидать появления полосы валентного колебания связи M-Ge, ($\nu\text{M-Ge}$), относительно частоты и формы которого нет достоверных сведений. Частоты (КР и ИК) колебания ординарной связи $\nu\text{M-Ge}$ в спектрах соединений $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{M-GeMe}_3$ приведены в литературе как полосы в области $170\text{--}190\text{ см}^{-1}$ [D. J. Cardin, S. A. Keppie, M. F. Lappert, M. R. Litzow, T. R. Spalding, J. Chem. Soc. (A) (1971) 2262.].

2. Область валентных колебаний νCO $1900\text{--}2100\text{ см}^{-1}$, поскольку известно, что частоты этих колебаний чувствительны к локальной симметрии фрагмента и влиянию заместителей.

В спектрах КР комплексов $(\text{CO})_5\text{MGeCl}_2\cdot\text{THF}$ в области νMC и νGeCl наблюдаются по 5-6 достаточно интенсивных линий. В области спектра КР, где можно было ожидать появления колебания $\nu\text{M-Ge}$, наблюдаются лишь слабые линии $162, 199$ и 257 см^{-1} для M=Cr ; $152, 185$ и 252 см^{-1} для M=Mo ; $135, 184$ и 254 см^{-1} для M=W . Таким образом, ожидания увидеть колебание связи M-Ge в виде интенсивной линии КР не оправдались. Модельный расчет частот и форм нормальных колебаний фрагмента Cl_2GeMC_3 с использованием экспериментальной геометрии и феноменологического силового поля в очень грубом валентном приближении показал, что колебание νMGe должно быть характеристично, мало изменяться по частоте при переходе от W к Mo и повыситься на $\sim 15\text{ см}^{-1}$ при переходе к Cr. Поэтому на основании модельного расчета мы смогли предположительно отнести к νMGe либо ряд 185 (M=W), 184 (M=Mo), 199 см^{-1} (M=Cr), либо ряд 254 (M=W), 252 (M=Mo), 257 см^{-1} (M=Cr). Малая интенсивность этих линий в спектре КР могла бы объясняться полярностью связи, однако и в ИК спектре это колебание малоинтенсивно. Для более точного отнесения было проведено квантово-химическое исследование комплексов (метод B3LYP/LANL2DZ). Расчеты показали, что координата M-Ge «размазана» по нескольким низкочастотным колебаниям (ни в одном из них доля участия координаты MGe не превышает 50 %). Наибольший вклад координата νGeM вносит в нормальные колебания с частотами 199 (Cr), 184 (Mo) и 185 (W) см^{-1} , несколько меньший – в колебания с частотами 257 см^{-1} (Cr), 252 (Mo) и 254 (W).

Другой важный вывод, следующий из расчетов и экспериментальных данных касается частот νMCl в спектрах всех изученных комплексов. В спектрах галогенидов двухвалентных Si, Ge, Sn $\nu_{\text{M-Hal}}^s > \nu_{\text{M-Hal}}^{as}$, тогда как в спектрах четырехвалентных галогенидов всегда $\nu_{\text{M-Hal}}^{as} > \nu_{\text{M-Hal}}^s$. Эта инверсия, отражающая специфику двухвалентного состояния, наблюдается в спектрах всех изученных нами ранее и описанных в литературе комплексов аналогов карбенов с основаниями Льюиса. И в случае рассматриваемых комплексов $\nu^s\text{GeCl}$ и $\nu^{as}\text{GeCl}$ составляют 354 и 344 см^{-1} для комплекса W, 350 и 341 см^{-1} для Mo, 350 и 341 см^{-1} для Cr, частоты $\nu^s\text{SnCl}$ и $\nu^{as}\text{SnCl}$ для $(\text{CO})_5\text{WSnCl}_2 \cdot \text{THF}$ равны 342 и 316 см^{-1} и для $(\text{CO})_5\text{CrSnCl}_2 \cdot \text{THF}$ 341 и 314 см^{-1} соответственно, что говорит о сохранении фрагментом MCl_2 своего карбенового характера в этих комплексах, поскольку в спектрах сохраняется инверсия $\nu^s\text{MCl} > \nu^{as}\text{MCl}$. Результаты исследования производных $(\text{CO})_5\text{MECl}_2 \cdot \text{THF}$ позволяют нам распространить критерий различения $\text{M}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$ и $\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ не только на комплексы с основаниями Льюиса, но и на комплексы с карбонилами переходных металлов.

Колебания νCO фрагмента $\text{E-M}(\text{CO})_5$ в случае свободного вращения вокруг связи E-M должны подчиняться локальной симметрии C_{4v} , следовательно, в КР спектре должно наблюдаться 4 линии: классов 2 A_1 , B_2 и E. Если связь E-M двойная, то локальная симметрия должна понизиться, что приведет к снятию вырождения. Частоты νCO в спектрах комплексов $(\text{CO})_5\text{MGeCl}_2 \cdot \text{THF}$ $\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$ и их отнесение по типам симметрии имеются в литературе, однако эти данные недостоверны (по-видимому, были зарегистрированы только ИК спектры, в которых активны лишь колебания классов A_1 и E). Так очевидно, что к полносимметричному колебанию 4х экваториальных групп CO класса A_1 относится не слабая полоса в области 1930 см^{-1} , а самая интенсивная линия КР в обл. 1970-1990 см^{-1} . Второе полносимметричное колебание, относящееся к "осевой" группе CO, частота которого должна быть более всего подвержена влиянию лиганда L, имеет одинаковые частоты у комплексов W и Mo (2080 см^{-1}) и пониженную частоту 2069 см^{-1} для $(\text{CO})_5\text{CrGeCl}_2 \cdot \text{THF}$. Колебание класса B_1 должно быть слабым в КР, однозначно отнести его поэтому затруднительно, кандидатами являются для комплекса Cr 1953 либо 1971, либо 1985 см^{-1} , для Mo эта линия, веро-

ятно, поглощена интенсивной линией 1993 см^{-1} , для W это слабая линия 1969 см^{-1} . Наиболее информативным оказывается вырожденное колебание класса E, имеющее самую низкую частоту. В спектрах всех трех комплексов оно расщеплено в дублет с характерной величиной $\Delta\nu$ в пределах 15 см^{-1} . Отсюда можно сделать вывод о понижении симметрии фрагмента $(\text{CO})_5\text{ME}$ по сравнению с C_{4v} , что может объясняться значительной величиной барьера вращения вокруг связи E-M за счёт повышения её порядка. В спектре ионного комплекса $[\text{NMe}_4]^+[\text{W}(\text{CO})_5\text{GeCl}_3]^-$, колебание νCO класса E не расщеплено и имеет сильно пониженную частоту. И в других областях спектр КР этого соединения отличается от неионного аналога, обращают на себя внимание линии КР 158 и 215 см^{-1} – вероятно соответствующие колебаниям с преимущественным участием координаты $\nu\text{W-Ge}$. Их частоты ниже, чем для $(\text{CO})_5\text{WGeCl}_2\cdot\text{THF}$, что является косвенным указанием на понижение силовой постоянной связи. Таким образом, имеется ряд признаков двоевязности связи Ge - M в изученных комплексах.

Выводы:

1. Синтезирован и структурно охарактеризован диазид бис-ацетилацетонатогермания (IV) $(\text{Acac})_2\text{Ge}(\text{N}_3)_2$. Синтезирован и охарактеризован методами ИК- и масс-спектроскопии хлорид-азид бис-ацетилацетонатоолова (IV) $(\text{Acac})_2\text{SnCl}(\text{N}_3)$. Структурно охарактеризованы комплексы $(\text{CO})_5\text{CrGeCl}_2\cdot\text{THF}$ и $(\text{CO})_5\text{WGeCl}_2\cdot\text{THF}$.

2. Установлено значительное усиление электрофильных свойств дихлоргермилена и дихлорстаннилена при их комплексообразовании с карбонилем переходного металла, следствием чего является изменение скорости, а иногда и продуктов взаимодействия этих частиц с восстановителями, ненасыщенными субстратами и хлористым бензилом. Подтверждена сольволитическая диссоциация связи элемент-переходный металл в комплексе $(\text{CO})_5\text{WGeCl}_2\cdot\text{THF}$.

3. Исследованы процессы термоллиза ряда комплексов гермиленов и станниленов с переходными металлами, а также комплексов Ge(IV) и Sn(IV), содержащих ацетилацетонатные лиганды. Установлена стадийность распада этих комплексов, для комплексов гермиленов и станниленов с переходными металлами предложен механизм термораспада.

4. Продемонстрирована принципиальная возможность получения определенных функциональных материалов, используя подходящие кластеры - молекулярные предшественники. Показано, в частности, что комплекс $(\text{CO})_2\text{C}_3\text{H}_3\text{MnSnCl}_2\cdot\text{THF}$ может служить предшественником интерметаллида Mn_2Sn , который является единственным нелетучим продуктом его термоллиза.

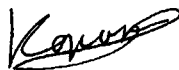
5. Впервые получены термодинамические функции образования комплексов дихлоргермилена и дихлорстаннилена с карбонилами металлов VI группы.

6. Комплексы $(\text{CO})_5\text{MECl}_2\cdot\text{THF}$, $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ исследованы методами колебательной и электронной спектроскопии, подтверждена повышенная кратность связи $\text{M}=\text{E}$; установлено, что частота валентного колебания $\text{M}-\text{E}$ не является характеристической.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. П.С.Коротеев, М.П.Егоров, О.М.Нефедов, Г.Г.Александров, С.Е.Нефедов, И.Л. Еременко. «Синтез и строение диазида бис-ацетилацетонатогермания (IV)» Известия Академии Наук, Серия Химическая, 2000, №10, с. 1825-1826.
2. К.С.Носов, П.С.Коротеев, М.П.Егоров, О.М.Нефедов. «Окислительно-восстановительные реакции дигалогенидов Ge(II) и Sn(II) с триэтилсиланом и триэтилгерманом» Известия Академии Наук, Серия Химическая, 2002, №7, 1224-1226.
3. Ж.В.Доброхотова, П.С.Коротеев, С.Е.Нефедов, А.В.Саушев, В.М.Новоторцев, М.П.Егоров. «Особенности термического разложения неорганических и металлоорганических производных Ge(IV) и Ge(II) . Термолиз $(\text{Asac})_2\text{GeX}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{N}_3$) и $(\text{CO})_5\text{MGeCl}_2\cdot\text{THF}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)» Известия Академии Наук, Серия Химическая, 2003, №8, с. 1593-1599.
4. П.С.Коротеев, А.М.Гальминас, М.П.Егоров, О.М. Нефедов. «Реакция тетраметилолова и тетраметилгермана с комплексами дихлоргермилена и GeI_2 ». Шестая международная конференция «Химия карбенов и родственных интермедиатов» Санкт-Петербург, 1998. Программа и тезисы докладов, стр. 54.
5. P.S.Koroteev, M.P.Egorov, O.M. Nefedov School-Conference for young scientists "Organometallic Chemistry towards XXIst century". "Comparison of reactivity of $\text{GeCl}_2\cdot\text{diox}$ and $(\text{CO})_5\text{WGeCl}_2\cdot\text{THF}$ complexes" Moscow, 1999. Abstracts of oral presentations and posters, p. 134.

6. P.S. Koroteev, A.V. Lalov, V.I. Faustov, M.P. Egorov, O.M. Nefedov, V.M. Novotortsev, A.V. Zabula, S.S. Bukalov, L.A. Leites "Structure, reactivity and thermal transformations of $(\text{CO})_5\text{E}=\text{GeCl}_2$ THF (E=Cr, Mo, W) complexes." Международная конференция «Металлоорганические соединения – материалы будущего тысячелетия». Нижний Новгород, 2000. Тезисы докладов, с. 86.
7. П.С. Коротеев, Ж.В. Доброхотова, С.Е. Неведов, В.М. Новоторцев., И.Л. Еременко, М.П. Егоров «Строение, реакционная способность и термораспад комплексов Ge(II) и Ge(IV)» XX международная конференция по координационной химии. Ростов-на-Дону, 2001. Тезисы докладов, с. 533.
8. V.M. Novotortsev, G.V. Dobrokhotova, P.S. Koroteev, S.E. Nefedov, M.P. Egorov, "Thermodecomposition of Ge(II) and Ge(IV) complexes and magnetic properties of decomposition products" New approaches in Coordination and Organometallic Chemistry. Нижний Новгород, 2002. Book of abstracts, p. 124.
9. М.П. Егоров, П.С. Коротеев, А.В. Саушев, Ж.В. Доброхотова, «Реакционная способность и термораспад комплексов дихлорстаннилена с карбонилами переходных металлов VI группы» Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Киев, 2003. Тезисы докладов, с. 251.
10. Коротеев П.С., Доброхотова Ж.В., Новоторцев В.М., Егоров М.П. «Реакционная способность и особенности термического разложения Sn(IV) и Sn(II)». Тезисы докладов IV Всероссийской конференции по химии кластеров «Полиядерные системы и активация малых молекул», Иваново, 2004. Тезисы докладов, с.126.
11. Доброхотова Ж.В., Коротеев П.С., Успенская И.А., Новоторцев В.М. "Термическая деструкция и термодинамические свойства комплексов Ge(IV), Sn(IV) и Sn(II)". XV Международная конференция по химической термодинамике в России, Москва, 2005. Тезисы докладов, с. 162.



Принято к исполнению 16/09/2005
Исполнено 17/09/2005

Заказ № 1049
Тираж: 150 экз.

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Варшавское ш., 36
(095) 975-78-56
(095) 747-64-70
www.autoreferat.ru

№ 16736

РНБ Русский фонд

2006-4
11274