

УДК 547.402

УСПЕХИ ХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**К. Х. Тиле*

Реактивами Гриньяра, литий- и алюминийорганическими соединениями галогениды переходных металлов обычно восстанавливаются с образованием трудно идентифицируемых продуктов восстановления. Менее полярные алкилирующие или арилирующие агенты, такие, как диалкилцинк, тетраалкилово, триалкилбор приводят к образованию определенных органических производных галогенидов переходных металлов.

В докладе обсуждаются полученные таким способом тригалогениды алкил- и арил-титана, алкилвольфрам-пентахлориды и комплексы алкилцирконийтригалогенидов, диалкилцирконий-дигалогениды и диалкилванадийхлориды.

Библиография — 14 наименований.

За последние 10—15 лет развития металлоорганической химии наибольшие успехи достигнуты в области σ -соединений переходных металлов. Новыми среди соединений этого класса являются прежде всего такие соединения, в которых, кроме σ -связанных органических групп, имеются лиганды, способные образовывать π -связи с атомами металла, как например, молекулы окиси углерода или циклопентадиенильные группы. В этом случае π -связанные лиганды обычно повышают устойчивость σ -связей металл — углерод.

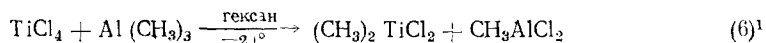
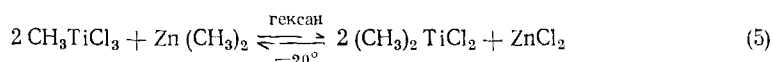
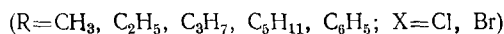
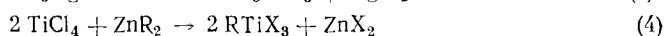
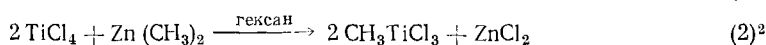
С этой точки зрения прочность связей с атомами переходного металла возрастает в большей или меньшей степени, если кроме σ -связанных алкильных или арильных групп имеются только атомы галогена, однако установить общую закономерность невозможно, так как число описанных и достаточно точно охарактеризованных органических соединений галогенидов переходных металлов пока очень мало.

Попытки алкилирования или арилирования различных галогенидов переходных металлов предпринимались прежде, еще во второй половине прошлого столетия. В качестве алкилирующих агентов применяли главным образом диалкильные и диарильные производные цинка и ртути и реактивы Гриньяра, а позднее и литийорганические соединения. В большинстве этих экспериментов не придавали должного значения тому, что ожидаемые продукты реакции очень чувствительны к влаге и воздуху. Но еще более важным оказалось то, что во всех прежних попытках не ожидали термической нестабильности органических производных переходных металлов, столь хорошо известной ныне и поэтому были получены трудноидентифицируемые продукты восстановления галогенидов переходных металлов. Однако температура разложения органических соединений переходных металлов сама по себе не может быть критерием возможности их выделения. В этом отношении полярность металл-углеродных связей в алкилирующих агентах, используемых для алкилирования галогенидов переходных металлов, является намного более важным фактором, чем это часто предполагают. Даже при самых небольших

* Доклад на V Международном конгрессе по металлоорганической химии, Москва, август 1971 г. (см. тезисы докладов, т. III, стр. 16). Перев. с англ. Э. Г. Беркович. Полный текст доклада см. J. Pure Appl. Chem., 30, № 3—4 (1972).

различиях в полярности связи можно наблюдать значительные различия в направлении реакции. Поэтому не удивительно, что соединения типа R_nMHal_m были получены только, когда удалось овладеть методикой работы без доступа воздуха. Реакции галогенидов переходных металлов с алкилирующими агентами небольшой полярности — диалкильными соединениями цинка и ртути, триалкильными производными бора и алюминия, а также тетраалкильными производными олова и свинца проводили при низкой температуре.

В последние годы активно исследовали метилтитантрихлорид. Эти исследования, между прочим, обусловлены тем, что трихлориды алкилтитана являются важными компонентами катализаторов полимеризации Циглера — Натта. Важнейшие способы получения метилтитантрихлорида представлены ниже.



После того, как Бирман и Бештайн¹ опубликовали первое сообщение о получении метилтитантрихлорида из четыреххлористого титана и диметилалюминийхлорида, де-Врие² нашел другой способ получения этого соединения из четыреххлористого титана и диметилцинка. Кроме того, это метильное соединение можно сравнительно просто получить в растворе гексана из четыреххлористого титана и суспензии метилмагнийхлорида, не содержащего эфира³. Реакция (2) является общим методом получения алкилтитантригалогенидов. Этим способом, согласно схеме (4), кроме метильного производного можно получить либо в виде комплексов, либо индивидуальные этил-, пропил-, *n*-пентил- и особенно фенилтитантрихлорид, а также метил- и фенилтитантрибромид⁴. В этих реакциях важно строго соблюдать молярные соотношения реагентов, приведенные в уравнении (4). Например, в случае метильного соединения оказалось, что избыток диметилцинка приводит к образованию диметилтитандихлорида. Однако в отличие от ранее описанной¹ количественной реакции четыреххлористого титана с триметилалюминием, реакция (5) не идет. Диалкилтитандихлорид значительно менее устойчив, чем моноалкильные соединения, поэтому избыток диалкилцинка или слишком быстрое его прибавление к реакционной смеси приводит к заметному уменьшению выхода моноалкильного соединения.

Алкилтитантригалогениды представляют интерес в различных аспектах, и в их химии все еще имеется ряд нерешенных проблем. Например, пока недостаточно выяснена структура этих соединений, особенно в твердом состоянии. Все без исключения соединения образуют кристаллы темно-фиолетового цвета: при их растворении в алифатических углеводородах, молекулы которых неспособны к значительному взаимодействию с молекулами алкилтитантрихлорида, цвет раствора изменяется в интенсивно желтый. Далее, представляет большой интерес сравнить метильное и фенильное соединения. В то время, как метилтитантрихлорид

можно перегнать в вакууме при 30—40° в основном без разложения, фенильное соединение как в твердом состоянии, так и в растворе разлагается при температуре выше —5°. Образцы твердого вещества при этом взрываются. Эти наблюдения, указывающие на значительные различия в термической устойчивости обоих соединений, противоречат правилам стабильности титанорганических соединений, которые были установлены Германом и Нелсоном^{5,6} около 15 лет назад и часто приводятся в литературе. В связи с устойчивостью метил- и фенилтитантрихлорида очень интересно сравнить спектры поглощения обоих соединений (рис. 1).

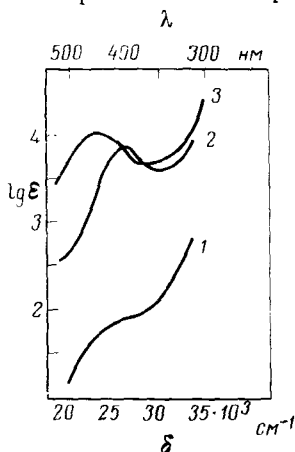


Рис. 1. УФ-спектры метилтитантрихлорида (1), фенилтитантрихлорида (2) и фенилванадийоксидхлорида (3) в гексане при 22°

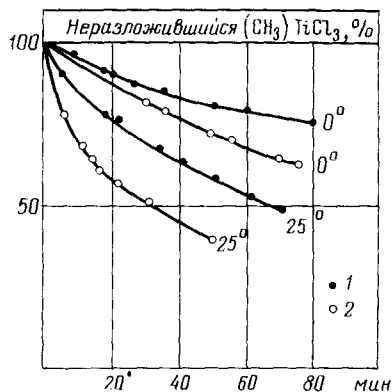


Рис. 2. Разложение метилтитантрихлорида в диэтиловом эфире (1) и тетрагидрофуране (2)

Метилтитантрихлорид дает полосу поглощения при $26\,300\text{ см}^{-1}$. Согласно, вероятно, более точным данным Дикграафа и Руссо⁷, этот пик появляется при $25\,000\text{ см}^{-1}$. Соответствующее значение ϵ равно 75. Наблюдаемая полоса поглощения вызвана $n \rightarrow \sigma^*$ -переходом, т. е. переносом электрона с Ti—C-связи на d -орбиталь атома титана, находящуюся в энергетически благоприятном положении. В спектре фенилтитантрихлорида сильная полоса наблюдается почти при том же волновом числе $27\,000\text{ см}^{-1}$. Эту полосу можно приписать процессу восстановления металла в результате аналогичного переноса электрона. Значительно более высокое значение $\epsilon = 5500$ соответствует большей вероятности такого перехода и согласуется с меньшей прочностью связи титан—углерод. Этот факт также согласуется с поведением фенильного соединения при нагревании. Для сравнения на рис. 1 приведен спектр фенилванадийоксидхлорида. Это соединение обсуждается ниже.

Другая проблема, которая пока недостаточно выяснена — это поведение σ -титанорганических соединений в реакциях с донорными молекулами. Удалось показать, что тетраметилтитан, который в чистом виде разрушается при температуре выше —60°, может быть в значительной мере стабилизирован эфирами, третичными алифатическими и ароматическими аминами и третичными фосфинами⁸ (табл. 1). В этом отношении типичными примерами являются комплексы с диоксаном, триметиламином, пиридином, бипиридилем и тетраэтиленметилдифосфином. В этих случаях оказалось возможным установить связь между термической устойчивостью и термодинамической стабильностью комплексов. При

ТАБЛИЦА 1

Комплексы тетраметилтитана

| Комплекс | Свойства |
|--|--|
| $(\text{CH}_3)_4\text{Ti} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ $(\text{CH}_3)_4\text{Ti} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ | Желтые иглы, разлагаются при -20° Желтые кристаллы, самопроизвольно разлагающиеся ниже 0° |
| $(\text{CH}_3)_4\text{Ti} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ $(\text{CH}_3)_4\text{Ti} \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_3$ $(\text{CH}_3)_4\text{Ti} \cdot 2\text{P}(\text{CH}_3)_3$ | Желтые кристаллы, разлагающиеся при 0° Желтые кристаллы, разлагающиеся при 0° Оранжевые иглы, самопроизвольно разлагающиеся при 20° |
| $(\text{CH}_3)_4\text{Ti} \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$ $(\text{CH}_3)_4\text{Ti} \cdot \text{бипиридил}$ $(\text{CH}_3)_4\text{Ti} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ | Красные кристаллы, разлагающиеся при 25° Красные кристаллы, разлагающиеся при 30° Желтые пластинки, устойчивые при комнатной температуре |
| $(\text{CH}_3)_4\text{Ti} \cdot n\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{раствор})$ $(\text{CH}_3)_4\text{Ti}$ (твердый) | Разложение при -30° Разложение при -60° |

этом термическая устойчивость характеризуется температурой, при которой наблюдается быстрое разложение соединений, сопровождающееся почернением вещества. Было обнаружено, что прочность связи между тетраметилтитаном как акцепторной молекулой и донорными молекулами заметно увеличивается с уменьшением орбитальной электроотрицательности донорных атомов лигандов. Несколько отлично ведут себя титанорганические тригалогениды при образовании комплексов. С лигандами, способными давать хелатные комплексы они образуют, в общем более стабильные аддукты. Комплексы метилтитантрихлорида в этом аспекте очень подробно исследованы Кларком с сотр.⁹ Другие алкилтитантрихлориды стабилизируются донорными молекулами, например, бипиридилом. В табл. 2 приведены свойства некоторых из этих комплексов.

Из табл. 2 видно также, что диэтиловый эфир, тетрагидрофуран или триэтиламин довольно значительно дестабилизируют метилтитантрихлорид. При использовании триэтиламина комплекс распадается в течение нескольких секунд с немедленным обесцвечиванием раствора даже при температуре -20° , однако в растворах эфира или тетрагидрофурана, дело обстояло несколько лучше (рис. 2). Как видно из рис. 2, концентрация метилтитантрихлорида в эфирном растворе при 25° уменьшается приблизительно до половины своего первоначального значения в течение часа.

ТАБЛИЦА 2

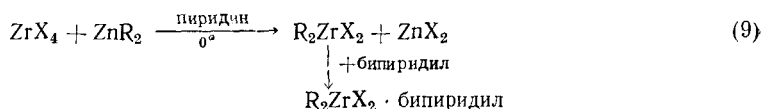
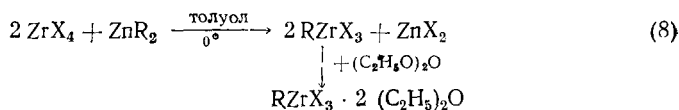
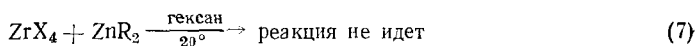
Комплексы трихлоридов метил- и фенилтитана

| Комплекс | Цвет | Температура разложения, $^\circ\text{C}$ | Ссылки на литературу |
|--|-------------------|--|----------------------|
| $\text{CH}_3\text{TiCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ | Розово-фиолетовый | 98 | 9 |
| $\text{CH}_3\text{TiCl}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | Каштановый | 103—105 | 9 |
| $\text{CH}_3\text{TiCl}_3 \cdot \text{бипиридил}$ | Красно-фиолетовый | ~ 180 | 3 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$ | Коричневый | ~ 30 | 4 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{TiCl}_3 \cdot \text{бипиридил}$ | Вино-красный | 130 | 4 |
| CH_3TiCl_3 | Фиолетовый | $\sim 40^\circ$ | |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{TiCl}_3$ | Черно-фиолетовый | -5 | |
| CH_3TiCl_3 (в растворе эфира) | Красный | >0 | |
| CH_3TiCl_3 (в растворе ТГФ) | Красный | >-20 | |

Как и следует ожидать, при более низкой температуре скорость разложения меньше.

В ТГФ, являющемся более сильным донором, разложение ускоряется. Разложению метилтитантрихлорида предшествует образование комплексов с переносом заряда. Эти комплексы удается обнаружить при температуре ниже 25° по характерным спектрам поглощения с типичными полосами переноса заряда.

Закономерности, обнаруженные в случае титанорганических соединений, можно отчасти распространить на органические соединения других переходных металлов. Так, несколько лет назад было показано, что четыреххлористый цирконий в растворе эфира при низкой температуре можно превратить в тетраметилцирконий, который чрезвычайно реакционноспособен и очень неустойчив. С другой стороны, получение алкилцирконийгалогенидов представляет значительные трудности. Это вызвано тем, что в противоположность четыреххлористому титану, который легко смешивается с полярными и неполярными растворителями, четыреххлористый или четырехбромистый цирконий почти нерастворим в углеводородах и эфирах. Далее удалось показать, что при определенных условиях реакции образуются галогениды алкилциркония состава $RZrX_3$ и R_2ZrX_2 . Однако выделить эти вещества можно только в виде комплексов с диэтиловым эфиром или бипиридилем. Подходящими алкилирующими агентами и в этом случае оказались диалкильные производные цинка. Условия этих реакций приведены на следующей схеме:



Согласно реакции (8), метилцирконийтрихлорид и трибромид можно выделить в виде эфиратов. Это вещества оранжево-красного цвета, они очень чувствительны к воздуху и разлагаются при температуре выше 50°. Отщепить молекулу эфира без одновременного полного разрушения соединений невозможно. В пиридине, более полярном растворителе, сначала образуются растворы синего цвета [см. реакцию (9)]. Из этих растворов можно выделить диметил-, диэтил-, дипропил- и дибутилцирконийдихлориды, а также диметил- и диэтилцирконийдибромиды, в виде комплексов с бипиридилем, которые также окрашены в синий цвет. Эти соединения можно хранить некоторое время при комнатной температуре без доступа воздуха (см. табл. 3). Было бы интересно подробно изучить алкилцирконийгалогениды без донорного лиганда, которые пока неизвестны. Вероятно, их можно было бы получить взаимодействием растворов тетраметилциркония с безводными галогеноводородными кислотами при низкой температуре. Этот метод недавно с успехом применил Джаннини¹¹ для получения галогенидов бензилциркония из тетрабензилциркония, хотя нужно отметить, что соединения бензилциркония намного устойчивее алкильных производных.

Несколько лет назад Ювиналл¹² сообщил о получении триметил-ниобий- и триметилтанталдихлорида из соответствующих пентахлоридов и демитилцинка. Это были первые представители алкилметаллгалогени-

ТАБЛИЦА 3

Комплексы алкилцирконийгалогенидов

| Комплекс | Свойства |
|--|---|
| $\text{CH}_3\text{ZrCl}_3 \cdot 20(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ $\text{CH}_3\text{ZrBr}_3 \cdot 20(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ $\text{R}_2\text{ZrCl}_2 \cdot \text{бипиридил}$ $(\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9)$ $\text{R}_2\text{ZrBr}_2 \cdot \text{бипиридил}$ $(\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5)$ | <p>Красные микрокристаллические порошки</p> <p>Очень чувствителен к воздуху (воспламенение) и влаге</p> <p>Нерастворим в углеводородах, эфире, ТГФ, гидролиз \rightarrow метан, т. разл. $\sim 80^\circ$</p> <p>Темно-синие кристаллы, слабочувствительны к воздуху</p> <p>Растворимы в пиридине, нерастворимы в бензоле и ТГФ</p> <p>Гидролиз \rightarrow метан</p> <p>Т. разл. $\sim 120-150^\circ$</p> |

дов элементов группы 5В. Но значительно более трудной проблемой оказалось получение галогенидов алкил- или арилванадия. Хотя этой проблемой занимаются уже несколько лет, были опубликованы только незавершенные частные наблюдения, которые к тому же иногда противоречат друг другу или трудно объяснимы.

Оксидихлорид фенилванадия уже упоминался выше по другому поводу. Каррик и Райхле^{13, 14} высказали предположение о существовании этого вещества уже несколько лет назад, а недавно было доказано его образование в растворах. Перед этим удалось получить большие количества этого вещества в кристаллическом виде из окситрихлорида ванадия и дифенилцинкка или дифенилртути в жидком пропане или пентане при пониженной температуре. По своим свойствам, важнейшие из которых приведены в табл. 4, это темно-красное вещество, до некоторой степени напоминает фенилтитантрихлорид.

ТАБЛИЦА 4

Свойства оксидихлорида фенилванадия

$\text{C}_6\text{H}_5\text{VOCl}_2$ образует темно-красные диамагнитные кристаллы

Т. пл. $8-10^\circ$ (с разложением)

Растворим в углеводородах, CCl_4 , CHCl_3

Разлагается в диэтиловом эфире при -40°

Гидролиз $\rightarrow \text{C}_6\text{H}_5$ ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$)

Термическое разложение $\rightarrow \text{C}_6\text{H}_5$ ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, (C_6H_6))

Реакция с бипиридилом $\rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{VOCl}_2 \cdot \text{бипиридил}$ (темно-синий, т. разл. 14°)

УФ-спектр: $\lambda_{\text{макс}} = 425 \text{ нм}$ ($\epsilon = 8450$)

ИК-спектр: $\nu_{\text{V=O}} 1038 \text{ см}^{-1}$

$\nu_{\text{asV-Cl}} 508 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{\text{sV-Cl}} 405 \text{ см}^{-1}$

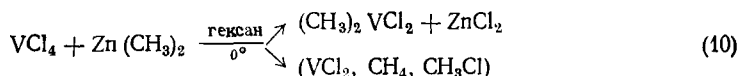
$\nu_{\text{V-C}} 545 \text{ см}^{-1}$ (?)

Так, например, это диамагнитное соединение, образующее красные кристаллы, плавится с разложением при $8-10^\circ$, большие количества вещества разлагаются внезапно и со взрывом. В результате термического разложения образуются дифенил, хлорбензол и небольшое количество бензола. При гидролизе почти количественно образуется бензол. Это фенильное производное, легко растворимое в углеводороде и четыреххлористом углероде с образованием темно-красного раствора, разрушается эфиром уже при -40° . При низкой температуре образуется синий комплекс с бипиридилом, который разлагается при 14° .

В УФ-спектре упомянутую выше сильную полосу при 425 нм ($\nu 23400 \text{ см}^{-1}$, $\epsilon 8450$) можно приписать переносу электрона со связи ванадий — углерод на d -орбиталь атома металла. Можно безошибочно

отнести почти все полосы в ИК-спектрах, полученных при низкой температуре, некоторые сомнения остаются относительно частот V—С-связей, главным образом из-за отсутствия других соединений ванадия, пригодных для сравнения.

Несколько менее определенные результаты получены при попытках алкилирования четыреххлористого ванадия. Триалкилбор в эфирном растворе восстанавливает четыреххлористый ванадий до треххлористого. Это вещество кристаллизуется из образовавшегося синего раствора с двумя или тремя молекулами эфира в зависимости от температуры кристаллизации. Природа органических групп, связанных с атомом бора, по-видимому, не влияет на направление реакции, так как эфиры треххлористого ванадия образуются при взаимодействии как с триэтилбором, так и с трибензил- и триаллилбором. Совершенно сходная картина наблюдалась при реакции тетраалкилолова с четыреххлористым ванадием, в результате реакции образуются эфиры треххлористого ванадия. Для того, чтобы исключить дестабилизацию связей ванадий—углерод под влиянием донорных молекул эфира реакцию четыреххлористого ванадия с триэтилбором провели в гексане при -50° . В результате реакции получили фиолетовое вещество с эффективным магнитным моментом 2,6 магнетона Бора, состав которого по данным анализа очень близок к составу треххлористого ванадия. Совершенно по-иному с четыреххлористым ванадием реагирует диметилцинк. Эту реакцию можно приблизительно представить схемой (10):



Наряду с алкилированием тетрахлорида ванадия всегда происходит частичное восстановление галогенидов ванадия, приводящее к преимущественному образованию двуххлористого ванадия. Вследствие этого в реакционной смеси можно обнаружить некоторое количество метана и хлористого метила. Диэтиловый эфир не взаимодействует с твердым продуктом реакции. Напротив, большую часть хлористого цинка можно удалить из твердого продукта реакции экстракцией кипящим эфиром без какого-либо разложения образовавшегося соединения ванадия. В результате получается фиолетовое вещество, очень чувствительное к воздуху, но устойчивое к нагреванию вплоть до 120° . Однако некоторая часть хлорида цинка остается в веществе, а небольшое количество эфира невозможно удалить даже в вакууме. По составу это вещество близко диметилванадийдихлориду. Гидролиз приводит к образованию метана и небольшого количества этана. Магнитный момент составляет 2,3 магнетона Бора из-за присутствия низковалентных соединений ванадия. Большая часть этих примесей нерастворима в ТГФ. Диметилванадийдихлорид, который в твердом состоянии, вероятно, является координационным полимером, в растворе находится в виде комплекса с ТГФ и осаждается в виде зеленых кристаллов. Комплексные соединения, приведенные в табл. 5, можно получить в чистом, а иногда и в кристаллическом виде при добавлении соответствующих доноров к тетрагидрофурановому раствору диметилванадийдихлорида.

Как видно из величин магнитных моментов, валентное состояние ванадия не изменяется при алкилировании.

Как видно из табл. 5, диметилванадийдихлорид чрезвычайно устойчив. Поэтому это соединение пытались использовать как исходное для синтеза тетраалкильных соединений ванадия.

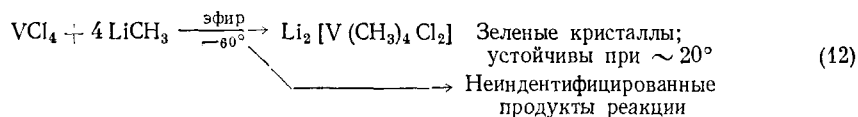
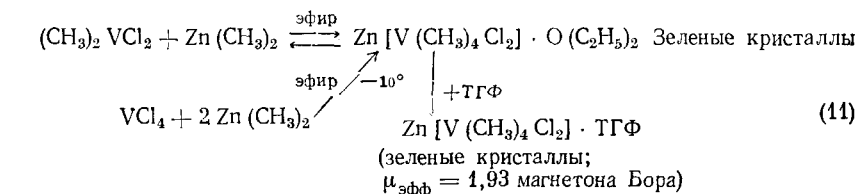
ТАБЛИЦА 5

Комплексы диметилванадийдихлорида

| Комплекс | Свойства |
|---|---|
| $(\text{CH}_3)_2\text{VCl}_2 \cdot 1,66 \text{ ТГФ}$ | Зеленые кристаллы $\mu_{\text{эфф}} = 1,72$ магнетона Бора, т. разл. 110° |
| $(\text{CH}_3)_2\text{VCl}_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$ | Фиолетовые кристаллы, т. пл. 188° |
| $(\text{CH}_3)_2\text{VCl}_2 \cdot \text{ТЕЕДА}^*$ | Темно-фиолетовое вещество, т. разл. 100° $\mu_{\text{эфф}} = 1,93$ магнетона Бора |
| $(\text{CH}_3)_2\text{VCl}_2 \cdot \text{фенантролин}$ | Темно-голубое вещество, т. разл. 180° $\mu_{\text{эфф}} = 1,77$ магнетона Бора |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{VCl}_2 \cdot \text{ТГФ}$ | Зеленые кристаллы $\mu_{\text{эфф}} = 1,98$ магнетона Бора |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{VCl}_2 \cdot \text{бипиридил}$ | Темно-голубое вещество, т. разл. 100° |

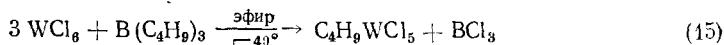
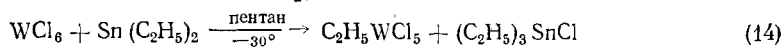
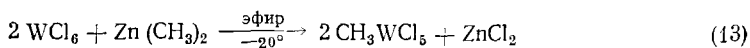
* ТЕЕДА—тетразилэтилендиамин.

Однако как показано на следующей схеме, это намерение осуществить не удалось.



Диметилванадийдихлорид реагирует с избытком диметилцинка по уравнению (11) с образованием нового зеленого соединения, содержащего эфир. Приведенный состав этого соединения не дает представления ни о структуре, ни о природе связей в нем. Если удалить растворитель, то соединение разлагается на исходные компоненты уже при комнатной температуре. То же вещество можно получить непосредственным взаимодействием избытка диметилцинка четыреххлористым ванадием в эфирном растворе. При действии ТГФ эфиры превращаются в тетрагидрофурановые аддукты, которые обладают большей термической стабильностью. На четырехвалентность ванадия указывает магнитный момент, равный 1,93 магнетона Бора. Четыреххлористый ванадий, а также диметилванадийдихлорид восстанавливаются метиллитием. Даже при комнатной температуре при реакции наблюдается образование различных газов, однако при более тщательной работе возможно получить соединение диметилванадийдихлорида с метиллитием, аналогичное комплексу с диметилцинком. Подробнее эти соединения пока не охарактеризованы. В заключение кратко обсудим реакции шестихлористого вольфрама и пятихлористого молибдена со слабыми алкилирующими агентами. Все попытки получить алкилмолибдентетрахлорид из пятихлористого молибдена с помощью триалкилбора, тетраалкилолова и диалкилцинка оказались неудачными. В эфирах и алифатических углеводородах происходило только восстановление до четырех- или треххлористого молибдена. В некоторых случаях эти соединения удалось вы-

делить в виде эфиров. Напротив, получение производных вольфрама не представило никаких особых затруднений. Условия получения алкил-вольфрампентахлоридов подробнее приведены ниже.



Метилвольфрампентахлорид осаждается из раствора шестихлористого вольфрама в диэтиловом эфире при добавлении диметилцинка [см. реакцию (13)]. Это производное вольфрама быстро разлагается при комнатной температуре, но его термическую стабильность можно повысить превращением в комплекс с пиридином или бипиридилом. Реакции типа (13) с диэтилцинком или другими далкильными производными цинка с более длинной цепью не удалось осуществить. Это вызвано, вероятно, увеличением восстановительной способности этих соединений, а не малой стабильностью ожидаемых соединений вольфрама. При действии тетраалкильных производных олова, которые являются менее полярными алкилирующими агентами, и, что поразительно, при действии триалкилбора возможно получить алкилвольфрампентахлориды с более длинными алкильными группами [реакции (14) и (15)]. Свойства этих соединений очень сходны со свойствами метильного производного, хотя термическое разложение начинается уже при -15° . Следует отметить, что во всех реакциях, которые по различным причинам приводят к восстановлению шестихлористого вольфрама в качестве продуктов восстановления, всегда получается четыреххлористый вольфрам или его комплексы. Образование пятихлористого вольфрама никогда не наблюдалось.

Полученные к настоящему времени результаты позволяют пролить некоторый свет на область химии органических производных галогенидов переходных металлов. Однако все еще остается много нерешенных проблем. Например, действительно ли моноалкильные соединения галогенидов переходных металлов d' -элементов являются особенно нестабильными, так как соединения типа RTiX_2 , RVX_3 , RMoX_4 , RWX_4 , до сих пор не получены или оказались очень неустойчивыми. Поэтому требуются дальнейшие исследования для получения более полных знаний в области химии органических соединений галогенидов переходных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Beermann, H. Bestain, *Angew. Chem.*, **71**, 618 (1959).
2. H. de Vries, *Rec. trav. chim.*, **80**, 866 (1961).
3. K. H. Thiele, K. Jacob, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **356**, 195 (1968).
4. K. H. Thiele, P. Zdunneck, D. Baumgart, Там же, **378**, 62 (1970).
5. D. F. Herman, W. K. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3882 (1953).
6. D. F. Herman, *Adv. Chem. Ser.*, **23**, 265 (1959).
7. C. Dijkgraaf, J. P. G. Rousseau, *Spektrochim. acta*, **A 25**, 1455 (1969).
8. J. Müller, K. H. Thiele, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **362**, 120 (1968).
9. R. J. H. Clark, A. J. McAlees, W. Ramsay, R. Forster, *J. Chem. Soc.*, (A), **1970**, 2026.
10. H. J. Berthold, G. Groh, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **319**, 230 (1963).
11. U. Zucchini, E. Albizzati, U. Giannini, *J. organometal. Chem.*, **26**, 357 (1970).
12. G. L. Juvinall, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4202 (1964).
13. W. L. Carrick, W. T. Reichle, F. Panella, J. J. Smith, там же, **82**, 3887 (1966).
14. W. T. Reichle, W. L. Carrick, *J. Organometal. Chem.*, **24**, 419 (1970).

Химико-технологическая высшая школа «Карл Шорлеммер»;
Отделение экспериментальной химии, Леуна — Мерзебург, ГДР