

УДК 547.257.1/258.83

УСПЕХИ ХИМИИ  $\sigma$ -ПРОИЗВОДНЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ  
IV—IVб ГРУПП*Разуваев Г. А., Вышинская Л. И.*

Систематизированы литературные данные по методам синтеза и реакционной способности  $\sigma$ -производных переходных металлов  $R_nM$  и  $R_nMX_{m-n}$  ( $X=Hal, OR', asac, NR_2', R'=Me, Et, Ph, n$  — валентность металла) подгрупп Ti, V, Cr. Обсуждено влияние природы центрального атома и характера  $\sigma$ -заместителей на направления термического распада. Рассмотрены механизмы реакций внедрения по  $\sigma$ -связи переходный металл — углерод.

Библиография — 124 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1648
II. Получение $\sigma$ -производных переходных металлов	1649
III. Термический распад $\sigma$ -производных	1662
IV. Реакции внедрения по $\sigma$ -связи переходный металл — углерод	1668

## I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время химия металлорганических соединений (МОС) переходных металлов является одним из наиболее быстро и успешно развивающихся разделов координационной химии.

Начало развития химии  $\sigma$ -производных переходных металлов было связано с попытками получения соединений типа  $R_nM$  ( $R=Me, Et, Pt$ ;  $M$  — металл,  $n$  — валентность металла), которые были известны для непереходных элементов. Отрицательные результаты этих попыток дали основание Краузу и Гроссе в 1937 г. в своей подробной монографии по химии МОС высказать предположение, что переходные металлы, имеющие  $d$ -орбитали, не могут образовывать  $\sigma$ -связи с углеродом.

Однако исследования, проведенные в 50—60-х годах, показали, что производные переходных металлов  $R_nM$  ( $R=Me, Et, Ph$ ) существуют в растворах при низких температурах, а при повышении температуры разлагаются. Полученные результаты привели к ошибочному представлению о том, что  $\sigma$ -связь переходный металл — углерод является слабой и  $\sigma$ -производные вида  $R_nM$  выделить невозможно. Поэтому в то время основное внимание уделялось изучению термически стабильных комплексов  $R_nM \cdot xL$ , имеющих «стабилизирующие» лиганды, такие как  $CO, PR_3, \pi-C_5H_5$  (Cr). Существующая тогда теория стабильности  $\sigma$ -связи переходный металл — углерод предполагала, что роль этих лигандов состоит в увеличении энергии  $\sigma$ -связи. Однако последующие многочисленные экспериментальные данные и их теоретический анализ показали, что  $\sigma$ -связь переходный металл — углерод не является слабой. Уилкинсон в своем докладе на V Международном конгрессе по металлорганической химии обосновал точку зрения, общепринятую в настоящее время; термическая нестабильность  $\sigma$ -производных  $R_nM$  обусловлена их кинетической неустойчивостью, связанной с низкой энергией активации реакций разложения. Так как одним из главных путей распада является элиминирование алкена за счет переноса  $\beta$ -водорода к атому металла, соединения  $R_nM$  с  $\sigma$ -заместителями, не содержащими  $\beta$ -атомов водорода, должны быть кинетически стабильны. К таким заместителям относятся бензильные, неопентильные, триметилсилилметильные, мезитильные, метиладамантильные и др. Введение в молекулу электроотрицательных перфторалкильных или перфторфенильных  $\sigma$ -заместителей увеличивает энергию активации разложе-

ния. Кроме того, было установлено, что успешное выделение  $R_nM$  зависит от правильно выбранной методики и условий синтеза [1—4].

Опираясь на принципы кинетической стабильности, в прошедшее десятилетие были достигнуты большие успехи по выделению индивидуальных  $\sigma$ -производных переходных металлов типа  $R_nM$  или  $R_nMX_{m-n}$  ( $X=Hal, OR', асас, NR'_2$ ;  $R'$  — алкил, арил). Они, как правило, весьма чувствительны к кислороду и влаге, но в отсутствие последних длительное время могут существовать при комнатной температуре в твердом виде или в растворах без разложения.

Интенсивно исследуется реакционная способность  $\sigma$ -связи переходный металл — углерод. Особое внимание уделяется реакциям внедрения, которые реализуются во многих каталитических процессах. Часто для изучения этого типа реакций многие авторы используют не соединения  $R_nM$ , а циклопентадиенильные производные типа  $Cr_2M(\sigma-R)_z$  ( $R=Me, Ph, CH_2Ph, C_6H_5$ ;  $z=1, 2$ ), которые являются удобными объектами исследования, так как группировка  $Cr_2M$  не затрагивается в реакциях, и продукты внедрения довольно легко идентифицировать.

В настоящем обзоре будут рассмотрены последние достижения в области получения, выделения и изучения химических свойств индивидуальных  $\sigma$ -производных IV—IVб групп типа  $R_nM$  или  $R_nMX_{m-n}$  ( $R=CH_2Ph, CH_2SiMe_3, CH_2CMe_3, Mes, адме, C_6F_5$ ;  $X=Hal, OR', асас, NR'_2$ ;  $R'$  — алкил, арил;  $n$  — валентность металла,  $m>n$ )<sup>1</sup>. В некоторых случаях при обсуждении реакционной способности  $\sigma$ -связи переходный металл — углерод будут привлекаться результаты исследований  $\sigma$ -производных  $Mn, Fe, Co$  и  $Ni$ , а также  $Cr_2M(\sigma-R)_z$ .

## II. ПОЛУЧЕНИЕ $\sigma$ -ПРОИЗВОДНЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Основным методом синтеза  $\sigma$ -производных является взаимодействие солей переходных металлов с металлоорганическими соединениями  $Li, Mg, Zn$ , реже  $Hg$  и  $Al$ . Все синтезы обычно проводят при низких температурах и при тщательном исключении кислорода и влаги. Выбор растворителя оказывает заметное влияние на выход продукта. Алкилирующие агенты не всегда могут взаимно заменять друг друга. Наиболее активными алкилирующими агентами являются литийорганические соединения. С их помощью при довольно низких температурах удается получать полностью замещенные производные  $R_nM$ . Следует отметить, что при использовании литийорганических соединений необходимо строго соблюдать стехиометрию реакций, так как избыток литийорганических соединений приводит к образованию ат-комплексов, в связи с чем снижается выход и затрудняется выделение  $R_nM$  в чистом виде.

Наиболее широкое применение в качестве алкилирующих агентов получили производные магния —  $RMgHal$  и  $R_2Mg$ , вследствие их доступности. Однако при использовании  $RMgHal$  иногда наблюдается восстановление переходного металла. Это обусловлено присутствием в реакционной смеси частично растворимого  $MgCl_2$ , который образует с  $R_nM$  малостабильные комплексы. Для предотвращения этого процесса в реакционную смесь добавляется диоксан, связывающий хлорид магния в нерастворимый комплекс  $MgCl_2 \cdot diox$ . Таким путем достигается практически полное отделение  $MgCl_2$  от  $R_nM$ , который преимущественно остается в растворе. Мягкими алкилирующими агентами являются цинкорганические соединения. Они не вызывают восстановления переходного металла. Однако даже при избытке  $R_2Zn$  не наблюдается полного алкилирования  $MX_n$ . Поэтому они успешно применяются для синтеза алкил(арил)металлгалогенидов  $R_nMHal_{m-n}$  ( $n=1, 2, 3$ ;  $m=4, 5$ ).

В качестве соединений переходного металла чаще всего используют хлориды металлов и их комплексы с  $Et_2O$  или с ТГФ. В некоторых

<sup>1</sup> Mes — мезитил, адмс — адамантилметил, асас — ацетилацетонат.

случаях целесообразным оказывается использование алкоголятов металлов, которые обладают большей растворимостью в органических растворителях, чем соответствующие галогениды.

Таким образом, решающими факторами для выделения индивидуальных  $R_nM$  являются характер исходного соединения переходного металла и алкилирующего агента, стехиометрия реакции, отсутствие в реакционной смеси примесей в виде кислот Льюиса, природа растворителя. В данном обзоре указанные критерии были выбраны за основу при обсуждении различных способов синтеза  $\sigma$ -производных.

В данной главе соединения сгруппированы по типам  $\sigma$ -заместителей. В каждом разделе рассматриваются сначала соединения металлов высших валентностей IV—VII групп, а затем соединения металлов низших валентностей в той же последовательности по группам.

## 1. Получение $R_nM$

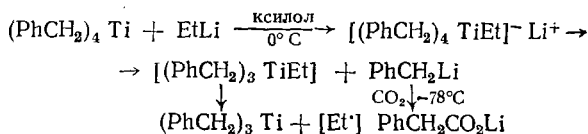
**Бензильные производные** (табл. 1). Тетрабензильные производные подгруппы титана синтезированы классическим способом — обменной реакцией хлоридов металлов с реактивом Гриньяра в эфире при низкой температуре [5, 6].

В противоположность этому, обменное взаимодействие  $VCl_4$  с  $PhCH_2MgCl$ , независимо от соотношения исходных компонентов, природы растворителя и температуры, сопровождается уменьшением валентности V [7]. Оптимальным методом синтеза  $(PhCH_2)_4V$  оказалась реакция  $VCl_4$  с  $(PhCH_2)_2Mg$  в  $Et_2O$  при  $-70^\circ C$  [8—10]. Пока не удалось получить бензильные производные Nb. Бензилирование  $NbCl_5$  ( $n=5, 4$ ) не только реактивом Гриньяра, но и  $(PhCH_2)_2M$  ( $M=Mg, Zn, Hg$ ) сопровождалось образованием комплексов низковалентного Nb [11]. Аналогично в процессе бензилирования  $TaCl_5$  с помощью  $(PhCH_2)_2Mg$  наблюдалось восстановление  $Ta(V)$  [12]. Однако при подборе условий синтеза удалось получить  $(PhCH_2)_5Ta$ . Вначале  $TaCl_5$  обрабатывают  $(PhCH_2)_2Zn$ , который не вызывает восстановления переходного металла. В результате реакции выделяется смешанное производное  $(PhCH_2)_3TaCl_2$ . Последующее замещение оставшихся атомов хлора на бензильные группы происходит под действием  $(PhCH_2)_2Mg$  в толуоле. Использование толуола и добавление диоксана позволило авторам полностью удалить  $MgCl_2$  из зоны реакции и получить  $(PhCH_2)_5Ta$  с почти количественным выходом [12].

Соединение  $(PhCH_2)_4Cr$  получено лишь в растворе и идентифицировано по спектру ЭПР [13]. Детально изучено влияние условий синтеза на получение бензильных производных Mo и W. Установлено, что тетрабензильные производные Mo и W можно выделить в результате взаимодействия хорошо растворимых в эфире  $MoCl_4 \cdot 2Et_2O$  и  $WCl_6 \cdot 2THF$  с  $(PhCH_2)_2Mg$  [14, 15].

$\sigma$ -Органические соединения трехвалентных металлов известны только для Ti, V и Cr. Объясняется это, вероятно, тем, что для остальных металлов IV—IVб групп труднодоступны исходные низковалентные производные.

Была изучена возможность получения  $(PhCH_2)_3Ti$  несколькими способами. При обменном взаимодействии  $TiCl_3 \cdot 3THF$  или  $Ti(acac)_3$  с магниорганическим соединением в  $Et_2O$  при  $-30^\circ C$  образуется  $(PhCH_2)_3Ti$ . Попытки выделения приводят к разложению соединения при  $0^\circ C$  [16, 17]. Успех был достигнут при использовании другого способа синтеза, включающего распад  $at$ -комплексов:



Однако этим способом выделить  $(PhCH_2)_3Ti$  в индивидуальном виде не

Бензильные производные  $R_nM$  ( $R=CH_2Ph$ )

ТАБЛИЦА 1

$R_nM$	Исходные соединения		Условия синтеза		Выход, %	Характеристики вещества		Ссылки
	$MX_n$	$R_nЭ$	растворитель	$t, ^\circ C$		т. пл., $^\circ C$	цвет	
$R_4Ti$	$TiCl_4$	$RMgCl$	$Et_2O$	-20	40	71	темно-красный	[5]
$R_4Zr$	$ZrCl_4$	$RMgCl$	$Et_2O$	-20	30	134	желтый	[5]
$R_4Hf$	$HfCl_4$	$RMgCl$	$Et_2O$	-90	60	114	светло-желтый	[6]
$R_4V$	$VCl_4$	$R_2Mg$	$Et_2O$	-70	25	80 <sup>a</sup>	черно-зеленый	[9, 10]
$R_5Ta$	$R_3TaCl_2$	$R_2Mg$	толуол	-70	93	— <sup>b</sup>	красный	[12]
$R_4Cr^B$	$CrCl_3 \cdot 3TG\Phi$	$RLi$	$TG\Phi + \text{бензол}$	-20	5	—	красно-коричневый	[13]
$R_4Mo$	$MoCl_4 \cdot 2Et_2O$	$R_2Mg$	$Et_2O$	-40	— <sup>d</sup>	75 <sup>r</sup>	черно-коричневый	[15]
$R_4W$	$WCl_4 \cdot 3TG\Phi$	$R_2Mg$	$Et_2O$	-20	40	90 <sup>r</sup>	красно-коричневый	[14]
$R_3Ti^B$	$R_4Ti$	$EtLi$	ксилол	0	93	—	желтый	[18]
$R_3V^B$	$VCl_3 \cdot 3TG\Phi$	$RLi$	$TG\Phi$	-70	88	—	голубой	[21]
$R_2Ti \cdot 3Et_2O$	$Cp_2TiR_2$	$RLi$	$Et_2O$	+20	40	200 <sup>r</sup>	черный	[22]

Примечания: <sup>a</sup> плавится с разложением; <sup>b</sup> т. пл. не определена; <sup>B</sup> получен в растворе; <sup>r</sup> разлагается без плавления; <sup>d</sup> выход не указан.

Неопентильные и триметилсилилметильные производные  $R_nM$ ,  $R_n'M$  ( $R=CH_2CMe_3$ ,  $R'=CH_2SiMe_3$ )

ТАБЛИЦА 2

$R_nM, R_n'M$	Исходные соединения		Условия синтеза		Выход, %	Характеристики вещества		Ссылки
	$MX_n$	$RЭ, R'Э$	растворитель	$t, ^\circ C$		цвет	т. пл., $^\circ C$	
$R_4Ti$	$TiCl_4$	$RLi$	гексан	-70	26	желтый	105 <sup>a</sup>	[24, 25]
$R_4Zr$	$ZrCl_4$	$RLi$	гексан + $Et_2O$	0	68	бесцветный	108 <sup>a</sup>	[24, 25]
$R_4Hf$	$HfCl_4$	$RLi$	гексан + $Et_2O$	0	59	бесцветный	115	[24, 25]
$R_4Cr$	$CrCl_3 \cdot 3TG\Phi$	$RMgCl$	$Et_2O$	+20	30	каштановый	110	[13]
$R_4'Ti$	$TiCl_4$	$R'MgCl$	$Et_2O$	-20	65	желтый	+1	[26]
$R_4'Zr$	$ZrCl_4$	$R'Li$	$Et_2O$	0	89	бесцветный	10	[26]
$R_4'Hf$	$HfCl_4$	$R'Li$	гексан + $Et_2O$	0	96	бесцветный	10	[26]
$R_4'V$	$VCl_4$	$R'Li$	гексан	-60	10	зеленый	42	[27]
$R_4'Cr$	$CrCl_3 \cdot 3TG\Phi$	$R'MgCl$	$Et_2O$	20	30	пурпурный	40	[27]
$R_3'Ti^B$	$R_4'Ti$	$R'Li$	толуол	0	50	желтый	—	[18]
$R_3'V \cdot TG\Phi$	$VCl_3 \cdot 3TG\Phi$	$R'MgCl$	$TG\Phi$	-60	60	фиолетовый	75	[21]
$R_2'Cr$	$CrCl_3$	$R'Li$	гексан	20	97	темно-фиолетовый	— <sup>B</sup>	[33]

Примечания: <sup>a</sup> плавится с разложением; <sup>B</sup> получен в растворе из  $R_4'Ti$  и  $EtLi$ ; <sup>B</sup> т. пл. не определена.

удалось;  $(\text{PhCH}_2)_3\text{Ti}$  получен только в виде растворов в ароматических углеводородах [18, 19].

Бензилирование  $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{TГФ}$  или  $\text{V}(\text{асас})_3$  с помощью  $\text{PhCH}_2\text{MgCl}$ ,  $(\text{PhCH}_2)_2\text{Mg}$  и  $(\text{PhCH}_2)_3\text{Al}$  в  $\text{Et}_2\text{O}$  не проходит до конца [17, 20]. Реакция  $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{TГФ}$  с тремя молями  $\text{PhCH}_2\text{Li}$  в ТГФ приводит к полному обмену атомов хлора на бензильные группы. Однако выделить  $(\text{PhCH}_2)_3\text{V}$  в индивидуальном виде не удалось: при  $0^\circ\text{C}$  соединение в растворе быстро разлагается [21].

Попытки получения  $(\text{PhCH}_2)_3\text{Cr}$  также до сих пор оставались безуспешными [17].

Из бензильных соединений двухвалентных металлов к настоящему времени выделено только  $(\text{PhCH}_2)_2\text{Ti} \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$ , которое получается при распаде ат-комплекса, образующегося из  $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$  и  $\text{PhCH}_2\text{Li}$  [22]. Комплекс  $(\text{PhCH}_2)_2\text{Ti} \cdot 3\text{diox}$  получен в результате окислительно-восстановительной симметризации бензильных производных Ti (III) [23].

Неопентильные и триметилсилилметильные производные (табл. 2). Эти заместители относятся к одному типу  $\text{CH}_2\text{ЭMe}_3$  ( $\text{Э}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) и являются более объемистыми по сравнению с бензильными.

Неопентильные производные подгруппы Ti получают обменной реакцией галогенидов металлов  $\text{MCl}_4$  с  $\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{Li}$  [24, 25]. Триметилсилилметильные производные подгруппы Ti образуются в результате взаимодействия  $\text{MCl}_4$  как с реактивом Гриньяра, так и с литийорганическими соединениями. Установлено, что для  $\text{ZrCl}_4$  и  $\text{HfCl}_4$  лучшим алкилирующим агентом является  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ . Высокий выход  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{M}$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) достигается при 5%-ном избытке  $\text{MCl}_4$ . При точном соотношении исходных компонентов 1:4 в реакционной смеси возникают трудно разделяемые комплексы  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{M} \cdot (\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Mg}$ , а при более чем 5%-ном избытке  $\text{MCl}_4$  образуются стабильные соединения  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{MCl}$  [26].

Из неопентильных и триметилсилилметильных производных подгруппы V выделен только  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{V}$  [27]. Установлено, что препятствия для получения производных Nb и Ta обусловлены стерическими факторами. При попытках синтеза  $(\text{Me}_3\text{ЭCH}_2)_5\text{M}$  были выделены алкилиденные или алкилидиновые комплексы этих металлов [25, 28, 29]. Удалось получить соединение  $\text{Me}_3\text{Ta}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ , так как в его молекуле вокруг атома Ta наряду с группами  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$  располагаются малые по объему метильные заместители [30].

Для металлов подгруппы Cr наблюдаются практически те же закономерности, что и для металлов подгруппы V. Взаимодействие растворимого в эфире  $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{TГФ}$  с четырьмя эквивалентами  $\text{Me}_3\text{ЭCH}_2\text{MgCl}$  ( $\text{Э}=\text{C}, \text{Si}$ ) в одинаковых условиях дает с одним и тем же выходом тетразамещенные производные  $(\text{Me}_3\text{ЭCH}_2)_4\text{Cr}$  ( $\text{Э}=\text{C}, \text{Si}$ ) [13, 27]. Галогениды молибдена и вольфрама,  $\text{MoCl}_5$  и  $\text{WCl}_6$ , в результате взаимодействия с  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$  в  $\text{Et}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$  дают димерные мостиковые комплексы  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_6\text{M}_2$  [27]. Аналогичный комплекс с неопентильными лигандами получен из  $\text{MoCl}_5$  и  $\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{Li}$  в  $\text{Et}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$  [25];  $\text{WCl}_6$  после обмена всех атомов хлора на неопентильные группы с помощью  $\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{Li}$  дает карбиновый комплекс  $(\text{Me}_3\text{CCH}_2)_3\text{W} \cdot (\equiv\text{C}-\text{CMe}_3)$  [31].

Для трехвалентных Ti и V осуществлен синтез триметилсилилметильных производных. Соединение  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{Ti}$  получено в растворе толуола при распаде ат-комплекса  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{TiEt}]^-\text{Li}^+$  [18].

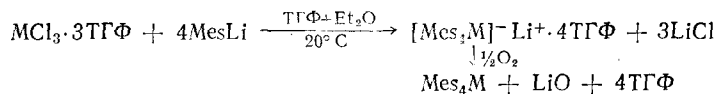
При алкилировании  $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{TГФ}$  действием  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$  выделен в индивидуальном состоянии устойчивый при комнатной температуре комплекс  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{V} \cdot \text{TГФ}$  [21]. Установлено, что успешное алкилирование  $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{TГФ}$  зависит от природы растворителя и температуры.

Значительная стабилизация трехвалентных состояний достигается при использовании заместителей  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ . Реакцией  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}] \cdot \text{Li}$  с суспензией  $\text{MCl}_3$  в  $\text{Et}_2\text{O}$  при  $-60^\circ\text{C}$  получены с низким выходом производные  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{M}$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$ ) [32]. На примере V на-

блюдается интересный факт — координационное число металла зависит от объема заместителя: трехкоординационные соединения образуются с объемистым заместителем  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]$ , а в случае менее объемистого заместителя  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$  выделяются четырехкоординационные производные.

Среди производных двухвалентных металлов IV—IVб групп к настоящему времени описан только  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Cr}$ . В то время как из  $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{TГФ}$  под действием избытка  $\text{RLi}$  или  $\text{RMgCl}$  ( $\text{R}=\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CH}_2\text{ЭMe}_3$ ) получаются производные четырехвалентного хрома  $\text{R}_4\text{Cr}$  [13, 27], при взаимодействии  $\text{CrCl}_3$  с недостатком  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$  наблюдается образование  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Cr}$ ; механизм реакции не установлен [33].

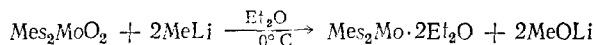
*Мезитильные производные* (табл. 3). Тетрамезитильные производные не удается получить обычным обменным взаимодействием галогенидов металлов с реактивом Гриньяра или  $\text{RLi}$ . Ввиду большого объема лиганда в этих реакциях замещаются только три атома хлора, даже при избытке арилирующих агентов. Был разработан оригинальный метод синтеза, заключающийся в окислении ат-комплексов трехвалентных металлов, которые при тщательном подборе условий окисления дают производные четырехвалентных металлов [34—37]:



Таким способом удалось получить производные Ti, Cr, V, Mo. Трудности получения тетрамезитильных соединений Zr, Hf, Nb, Ta, W связаны с тем, что исходные  $\text{MCl}_3$  в настоящее время труднодоступны.

Мезитильные производные трехвалентных металлов получены для V и Cr. К сожалению, не описано попыток синтеза  $\text{Mes}_3\text{Ti}$ , хотя при получении  $\text{Mes}_4\text{Ti}$  мезитилированию подвергался  $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{TГФ}$  [34]. Выделен  $\text{Mes}_3\text{V}$  в индивидуальном состоянии по реакции  $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{TГФ}$  с тремя молями  $\text{MesMgBr}$ , но не с  $\text{MesLi}$ , так как при взаимодействии с последним предпочтительнее образуется ат-комплекс V (III), чем нейтральное соединение [38, 39]. Легкодоступным оказывается  $\text{Mes}_3\text{Cr} \cdot \text{TГФ}$ , который благодаря особенностям мезитильной группы не способен превращаться в ареновый комплекс [40]. По этой же причине удалось получить и исследовать  $\sigma$ -мезитильные производные Cr (II).

Комплекс  $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot 3\text{TГФ}$  получается из безводного  $\text{CrCl}_2$  и  $\text{MesMgBr}$  [41]. Интересно, что  $\text{Mes}_2\text{Cr}$  может давать комплексы с координационными числами от 3 до 5. Если пятикоординационный комплекс  $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot 3\text{TГФ}$  растворить в гексане при  $20^\circ\text{C}$ , то через 15—20 мин цвет раствора изменится от фиолетового до зеленого, и выпадет зеленый осадок состава  $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot \text{TГФ}$ . Три молекулы координированного ТГФ легко замещаются на одну молекулу бидентатного лиганда бипиридила с образованием темно-голубых кристаллов четырехкоординационного комплекса хрома  $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot \text{dipy}$  [41]. Неожиданным оказалось получение  $\text{Mes}_2\text{Mo}$ ; авторы работы [42] считают, что при взаимодействии  $\text{Mes}_2\text{MoO}_2$  с  $\text{MeLi}$  происходит восстановление



Однако аналитически не было определено изменение валентности Mo, и свойства этого соединения не изучены.

*Адамантилметильные производные* (табл. 3). Большим объемом обладает 1-адамантилметильный (adme) лиганд. Установлено, что пералкильные соединения  $\text{R}_n\text{M}$  с этим лигандом разлагаются при температурах выше  $100^\circ\text{C}$ . Для получения  $(\text{adme})_4\text{M}$ , ( $\text{M}=\text{Ti}$ , V, Cr) в качестве исходных соединений переходных металлов были использованы не галогениды, а алкоксиды (применение  $\text{MCl}_4$  приводит к чрезвычайно малому выходу конечных продуктов). Использование растворимых про-

ТАБЛИЦА 3

Мезитильные, 1-метиладамантильные и пентафторфенильные производные ( $R = \text{Mes}$ ;  $R' = 1\text{-adme}$ ;  $R'' = \text{C}_6\text{F}_5$ )

$R_n\text{M}$ , $R'_n\text{M}$ , $R''_n\text{M}$	Исходные соединения		Условия синтеза		Выход, %	Характеристики вещества		Ссылки
	$\text{MX}_n$	реагент	растворитель	$t$ , °C		цвет	т. разл. °C	
$R_4\text{Ti}$	$[\text{R}_4\text{Ti}]\text{Li}$	$\text{O}_2$	—	20	— <sup>a</sup>	хромово-желтый	159	[34]
$R_4\text{V}$	$[\text{R}_4\text{V}]\text{Li}$	$\text{O}_2$	$\text{Et}_2\text{O} + \text{ТГФ}$	20	90	темно-красный	152	[35]
$R_4\text{Cr}$	$[\text{R}_4\text{Cr}]\text{Li}$	$\text{O}_2$	$\text{Et}_2\text{O}$	20	56	темно-коричневый	110	[36]
$R_4\text{Mo}$	$[\text{R}_4\text{Mo}]\text{Li}$	$\text{O}_2$	$\text{Et}_2\text{O}$	20	90	черно-зеленый	276	[37]
$R_3\text{V} \cdot \text{ТГФ}$	$\text{VCl}_3 \cdot 3\text{ТГФ}$	$\text{RMgBr}$	$\text{ТГФ}$	—30	45	синий	125	[39]
$R_3\text{Cr} \cdot 3\text{ТГФ}$	$\text{CrCl}_3$	$\text{RMgBr}$	$\text{ТГФ}$	—20	a	темно-голубой	80	[40]
$R_2\text{Cr} \cdot 3\text{ТГФ}$	$\text{CrCl}_2$	$\text{RMgBr}$	$\text{ТГФ}$	0	25	фиолетовый	50	[41]
$R_4'\text{Ti}$	$\text{Ti}(\text{OPr-изо})_4$	$\text{R}'\text{Li}$	$\text{ПЭФ}$	—20	60	желтый	145	[43]
$R_4'\text{Zr}$	$\text{ZrCl}_4$	$\text{R}'\text{MgBr}$	$\text{Et}_2\text{O}$	—50	39	кремовый	130	[43]
$R_4'\text{V}$	$\text{V}(\text{OPr-изо})_4$	$\text{R}'\text{Li}$	$\text{ПЭФ}$	—60	54	сине-зеленый	80	[43]
$R_4'\text{Cr}$	$\text{Cr}(\text{OBu-трет})_4$	$\text{R}'\text{Li}$	$\text{ПЭФ}$	—60	45	каштановый	164	[43]
$R_4''\text{Ti} \cdot \text{Et}_2\text{O}$	$\text{TiCl}_4$	$\text{R}''\text{MgBr}$	$\text{Et}_2\text{O} + \text{гексан}$	—70	30	оранжевый	119	[44]
$R_4''\text{Zr} \cdot \text{Et}_2\text{O}$	$\text{ZrCl}_4$	$\text{R}''\text{Li}$	$\text{Et}_2\text{O} + \text{гексан}$	—70	73	желтый	100 <sup>b</sup>	[45]
$R_4''\text{V} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$	$\text{VCl}_4$	$\text{R}''\text{Li}$	$\text{Et}_2\text{O} + \text{гексан}$	—70	70	фиолетовый	220 <sup>b</sup>	[46]
$R_3''\text{Ti} \cdot 3\text{ТГФ}$	$\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{ТГФ}$	$\text{R}''\text{MgBr}$	$\text{ТГФ}$	0	45	темно-зеленый	122 <sup>b</sup>	[48]
$R_3''\text{V} \cdot \text{ТГФ}$	$\text{VCl}_3 \cdot 3\text{ТГФ}$	$\text{R}''\text{Li}$	$\text{ТГФ}$	—70	85	коричневый	10	[21]

Примечания: <sup>a</sup> выход не указан; <sup>b</sup> плавится с разложением; ПЭФ — петролейный эфир.

изводных  $M(OR)_4$  позволило провести реакции в предельных углеводородах при низких температурах.

Из системы  $Ti(OR\text{-}изо)_4 + 4(adme)Li$  в петролейном эфире при  $+20^\circ C$  кристаллизуется в аналитически чистом виде  $(adme)_4Ti$  [43]. Ввиду сложности получения исходного реагента  $Zr(OR\text{-}изо)_4$  для синтеза  $(adme)_4Zr$  был использован  $ZrCl_4$ . В связи с этим для выделения в индивидуальном состоянии соединения  $(adme)_4Zr$ , полученного из  $ZrCl_4$  и  $(adme)MgBr$ , требуется многократная перекристаллизация для освобождения от примеси галоидных солей  $Mg$  [43].

Обработка  $V(OR\text{-}изо)_4$  избытком  $(adme)Li$  дает ожидаемый продукт  $(adme)_4V$  [43]. Попытки получения перадамантилметильных производных  $Nb$  и  $Ta$  окончились неудачей, единственной причиной которой являются стерические трудности при расположении пяти объемистых групп вокруг атомов  $Nb$  и  $Ta$ . Обработка  $Nb(OBu\text{-}трет)_5$  избытком  $admeLi$  приводила к образованию смеси ди- и триалкилированных продуктов. При взаимодействии  $TaCl_5$  с  $(adme)MgBr$  в  $Et_2O$  замещаются только три атома хлора с образованием  $(adme)_3TaCl_2$  [43].

**Пентафторфенильные производные** (табл. 3). Эти производные термически значительно устойчивее фенильных соединений. В то время как производные  $Ph_nM$  ( $M=Ti, Zr, V$ ) не могут быть выделены в индивидуальном состоянии, соответствующие пентафторфенильные соединения стабильны при нагревании до  $100^\circ C$  и выше.

Соединение  $(C_6F_5)_4Ti$  выделяется в виде шестикординатного комплекса  $(C_6F_5)_4Ti \cdot 2Et_2O$  в результате реакции обмена  $TiCl_4$  с  $C_6F_5MgBr$  [44]. Для соли циркония лучшим алкилирующим агентом является  $C_6F_5Li$ . В отличие от соединения  $Ti$ ,  $\sigma$ -производное  $Zr$  выделяется в виде пятикоординатного комплекса  $(C_6F_5)_4Zr \cdot Et_2O$  [45].

Взаимодействие  $VCl_4$  с  $C_6F_5Li$  приводит к образованию комплекса  $(C_6F_5)_4V \cdot 2Et_2O$  [46]. Имеется краткое сообщение (без описания экспериментальных условий) о получении светочувствительного и летучего соединения  $(C_6F_5)_4Nb$  [47].

Пентафторфенильные производные  $(C_6F_5)_3Ti \cdot 3TGF$  и  $(C_6F_5)_3V \cdot TGF$  синтезированы по реакции  $MCl_3 \cdot 3TGF$  с  $C_6F_5MgBr$  или  $C_6F_5Li$ . Авторы данного обзора установили, что для успешного выделения соединений большую роль играют условия реакций: использование в качестве растворителя ТГФ, оптимальный интервал температур от  $0$  до  $+5^\circ C$ , порядок прибавления реагентов (необходимо галогенид переходного металла добавлять к реактиву Гриньяра) [21, 48].

## 2. Получение алкил(арил)металлгалогенидов

Основной метод синтеза органических металлгалогенидов — взаимодействие галогенидов переходных металлов с алкилирующими (ариллирующими) агентами при различном соотношении исходных компонентов. Важность получения соединений вида  $R_nMHal_{m-n}$  связана с тем, что они могут быть использованы для синтеза других классов веществ.

**Бензильные производные** (табл. 4). Возможность получения бензил-металлгалогенидов обменным взаимодействием  $MCl_4$  с  $PhCH_2MgCl$  изучалась на примере  $Ti$ . Реакция  $TiCl_4$  с различным количеством  $PhCH_2MgCl$  в  $Et_2O$  при  $-20^\circ C$  приводит к восстановлению  $Ti$  и образованию дибензила [49]. Поэтому были использованы другие способы синтеза бензилтитан- и бензилцирконийгалогенидов. Недавно был предложен оригинальный электрохимический метод синтеза комплексов дибензилметаллдигалогенидов с дипиридилем или ацетонитрилом общего вида  $(PhCH_2)_2MHal_2 \cdot L$  ( $M=Ti, Zr, Hf$ ;  $Hal=Cl, Br, I$ ;  $L=dipy, 2MeCN$ ) [51]. Он заключается в химическом окислении металлов подгруппы  $Ti$  в электролитической ячейке, содержащей  $PhCH_2Hal$ , и ацетонитрил или  $\alpha, \alpha$ -дипиридил. Реакции осуществляются в растворе при постоянном токе  $30$  мА ( $25$  В). Процесс заканчивается осаждением указанных выше нерастворимых комплексов.



Бензилметаллгалогениды  $R_nMnH_{m-n}$  ( $R=CH_2Ph$ ;  $n=1, 2, 3$ ;  $m=4, 5$ )

ТАБЛИЦА 4

Бензилметаллгалогенид	Исходные соединения		Условия синтеза		Выход, %	Характеристики вещества		Ссылки
	$R_nM$	реагент	растворитель	$t, ^\circ C$		цвет	т. пл., $^\circ C$	
$R_3TiF$	$R_4Ti$	$BF_3$ (газ)	толуол	-10	40	красно-коричневый	100 <sup>a</sup>	[5]
$R_3TiCl$	$R_4Ti$	$HCl$ (газ)	толуол	-10	86	красно-коричневый	100 <sup>a</sup>	[5]
$R_3TiBr$	$R_4Ti$	$HBr$ (газ)	толуол	-10	89	красный	100 <sup>a</sup>	[5]
$R_3TiI$	$R_4Ti$	$I_2$	толуол	-20	70	темно-красный	— <sup>b</sup>	[50]
$R_2TiBr_2$	$R_4Ti$	$TiBr_3$	толуол	-10	60	красный	80	[5]
$R_3ZrCl$	$R_4Zr$	$HCl$ (газ)	толуол	-10	80	желтый	89	[5]
$R_2ZrCl_2$	$R_4Zr$	$HCl$ (газ)	толуол	-10	60	оранжево-желтый	60 <sup>b</sup>	[5]
$R_3TaCl_2 \cdot dipy$	$TaCl_5$	$R_2Zn$	толуол	20	55	оранжевый	— <sup>b</sup>	[12]
$R_2TaCl_3 \cdot dipy$	$TaCl_5$	$R_2Zn$	ПЭФ	-50	— <sup>г</sup>	коричневый	110	[10]
$R_3TaCl_2$	$TaCl_5$	$R_2Zn$	гексан	20	— <sup>г</sup>	желто-коричневый	— <sup>b</sup>	[10]
$RTaCl_4$	$TaCl_5$	$R_2Mg$	ПЭФ	20	— <sup>г</sup>	желто-коричневый	— <sup>b</sup>	[10]

Примечания: <sup>a</sup> плавится с разложением; <sup>b</sup> т. пл. не определена; <sup>в</sup> разлагается без плавления; <sup>г</sup> выход не указан.

Неопентил- и триметилсилилметилметаллгалогениды  $R_nMCl_{m-n}$  ( $R=CH_2CMe_3$ ;  $R'=CH_2SiMe_3$ ;  $n=1, 2, 3, 4$ ;  $m=4, 5$ )

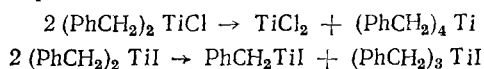
ТАБЛИЦА 5

Алкилметаллгалогенид	Исходные соединения		Условия синтеза		Выход, %	Характеристики вещества		Ссылки
	$MCl_n$	$R_n\Delta, R'_n\Delta$	растворитель	$t, ^\circ C$		цвет	т. пл., $^\circ C$	
$R_2'TiCl_2$	$TiCl_4$	$R'Li$	гексан	-3	14	красно-коричневый	—(65/1,5 мм) <sup>a</sup>	[53]
$R'TiCl_3$	$TiCl_4$	$R'MgCl$	гексан + $Et_2O$	-20	40	красно-оранжевый	—(45/1,5 мм) <sup>a</sup>	[53]
$R_2ZrCl_2 \cdot PMe_3$	$ZrCl_4$	$RLi$	$Et_2O + PMe_3$	20	90	желтый	50 <sup>b</sup>	[54]
$[(Me_3Si)_2CH]_3ZrCl$	$ZrCl_4$	$(Me_3Si)_2CHLi$	$Et_2O$	20	45	бесцветный	— <sup>в</sup>	[32]
$[(Me_3Si)_2CH]_3HfCl$	$HfCl_4$	$(Me_3Si)_2CHLi$	$Et_2O$	20	53	бесцветный	— <sup>в</sup>	[32]
$R_4TaCl$	$TaCl_5$	$RLi$	пентан	-78	— <sup>г</sup>	желтый	25 <sup>д</sup>	[28]
$R_3TaCl_2$	$TaCl_5$	$R_2Zn$	пентан	20	85	желтый	—(110/1 мм) <sup>e</sup>	[28]
$R_2TaCl_3$	$TaCl_5$	$R_2Zn$	толуол	20	г	желтый	25 <sup>д</sup>	[28]
$RTaCl_4$	$TaCl_5$	$R_2Zn$	толуол	20	92	желтый	25 <sup>д</sup>	[56]
$R_3'TaCl_2$	$TaCl_5$	$R_2'Zn$	$Et_2O$	0	77	желтый	68	[55]
$R_2'TaCl_3$	$TaCl_5$	$R_2'Zn$	$Et_2O$	10	74	желтый	70	[55]
$R'TaCl_4$	$TaCl_5$	$R_2'Zn$	$Et_2O$	20	65	желтый	59	[55]
$R_3NbCl_2$	$NbCl_3$	$R_2Mg$	$Et_2O$	20	35	оранжевый	70 <sup>д</sup>	[28]
$R_2NbCl_3$	$NbCl_3$	$R_2Zn$	пентан	20	80	красно-оранжевый	25 <sup>д</sup>	[57]
$R_3NbCl_2$	$NbCl_3$	$R_2'Zn$	$Et_2O$	-10	53	оранжево-красный	70	[55]

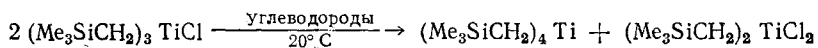
Примечания: <sup>a</sup> жидкость, указана т. кип.; <sup>b</sup> разлагается в бензоле; <sup>в</sup> т. пл. не определена; <sup>г</sup> выход не указан; <sup>д</sup> плавится с разложением; <sup>е</sup> т. сублимации.

Бензилванадий(IV)галогениды и бензилниобий(V, IV)галогениды в индивидуальном состоянии не выделены, так как они разлагаются в реакционном растворе в момент образования [7, 52]. Оказалось возможным выделение некоторых бензилтанталгалогенидов в результате реакций обмена [10, 12].

Вопросу получения и изучения реакционной способности бензилтитан(III)галогенидов в последнее время уделяется особое внимание, так как считается, что подобные производные Ti (III) входят в состав активных центров различных каталитических систем на основе титан-органических соединений. При получении  $(\text{PhCH}_2)_n\text{TiHal}_{3-n}$  был использован способ замещения бензильных групп в  $(\text{PhCH}_2)_3\text{Ti}$  на галоген под действием HCl или  $\text{I}_2$ . Реакцию  $(\text{PhCH}_2)_3\text{Ti}$  с газообразным HCl (в соотношениях 1:1 и 1:2) проводили в *o*-ксилоле при  $-20^\circ$ . Взаимодействие  $(\text{PhCH}_2)_3\text{Ti}$  с  $\text{I}_2$  в толуоле при  $-20^\circ\text{C}$  дает продукты различной степени алкилирования, в зависимости от соотношения исходных компонентов [19]. Установлено, что бензилтитан(III)галогениды в растворе при повышении температуры до  $20^\circ\text{C}$  количественно подвергаются реакции окислительно-восстановительного диспропорционирования. Однако состав продуктов диспропорционирования изменяется при переходе от хлоридов к иодидам:



*Триметилсилилметильные и неопентильные производные* (табл. 5). Для получения  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_n\text{TiCl}_{4-n}$  ( $n=1, 2, 3$ ) была использована реакция обмена  $\text{TiCl}_4$  с  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$  или  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ , которая в зависимости от соотношения исходных компонентов привела к выделению  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{TiCl}_3$  и  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{TiCl}_2$  [53]. Попытки синтеза  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\cdot\text{TiCl}$  не увенчались успехом, так как это соединение легко диспропорционирует в растворах [53]:



Триалкилметаллгалогениды, не подвергающиеся диспропорционированию, были получены с использованием объемистого заместителя  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ . Обменная реакция  $\text{MCl}_4$  даже с избытком  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}] \cdot \text{Li}$  всегда приводит к выделению  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{MCl}$  ( $\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}$ ). При попытках получения аналогичного соединения титана наблюдалось восстановление с образованием  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{Ti}$  [32]. Недавно получены неопентилцирконийхлориды [54]; реакция  $\text{ZrCl}_4$  с двумя молями  $\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{Li}$  в  $\text{Et}_2\text{O}$  дает  $(\text{Me}_3\text{CCH}_2)_2\text{ZrCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  в виде масла, а кристаллические продукты выделяются при комплексообразовании с фосфинами и аминами. В работе [54] исследуются пути, по которым симметричный  $(\text{Me}_3\text{CCH}_2)_2\text{ZrCl}_2$  превращается в моно- или тринеопентилцирконийхлорид.

Показано, что триметилсилилметилванадий(IV)галогениды, так же как  $(\text{PhCH}_2)_n\text{VCl}_{4-n}$ , нестабильны в растворе и разлагаются с образованием комплексов низковалентного ванадия [21].

Цинкорганические соединения с успехом применяются для выделения целого ряда производных типа  $(\text{Me}_3\text{ЭCH}_2)_n\text{MCl}_{5-n}$  ( $\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{Э}=\text{C}, \text{Si}$ ;  $n=1, 2, 3, 4$ ). С помощью цинкорганических соединений оказалось возможным последовательно замещать атомы хлора в  $\text{MCl}_5$  на группы  $\text{Me}_3\text{ЭCH}_2$  [28, 55—57]. Для металлов IVб группы выделен лишь комплекс молибдена состава  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{MoCl} \cdot \text{PMe}_3$  [58].

По аналогии с  $(\text{PhCH}_2)_n\text{TiCl}_{3-n}$ , были изучены пути получения  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_n\text{TiCl}_{3-n}$ . Установлено, что они существуют в растворах при температурах не выше  $-5^\circ\text{C}$ . При попытках их выделения всегда наблюдалось окислительно-восстановительное диспропорционирование до соединений Ti (II) и Ti (IV) [59, 60].

*Мезитильные производные* (табл. 6). В настоящее время описаны попытки получения мезитилметаллгалогенидов для Ti (IV), Nb (V),

ТАБЛИЦА 6

Мезитил- и пентафторфенилметаллгалогениды  $R_nMCl_{m-n}$  ( $R = \text{Mes}$ ;  $R' = \text{C}_6\text{F}_5$ ; ( $n = 1, 2, 3$ ;  $m = 4, 5$ ))

Арилметаллгалогенид	Исходные соединения		Условия синтеза		Выход, %	Характеристики вещества		Ссылки
	$MCl_n$	$R_n\text{Э}, R'_n\text{Э}$	растворитель	$t, ^\circ\text{C}$		цвет	т. пл., $^\circ\text{C}$	
$\text{RTiCl}_3$	$\text{TiCl}_4$	$\text{R}_2\text{Zn}$	пентан	20	56	красно-оранжевый	82	[61]
$\text{RTiBr}_3$	$\text{TiBr}_4$	$\text{R}_2\text{Zn}$	пентан	20	74	красный	62	[61]
$\text{R}_3\text{NbCl}_2$	$\text{R}_2\text{NbCl}_3$	$\text{RLi}$	толуол	20	10	оранжевый	— <sup>а</sup>	[62]
$\text{R}_2\text{NbCl}_3$	$\text{NbCl}_5$	$\text{R}_2\text{Zn}$	толуол	20	84	красный	— <sup>а</sup>	[62]
$\text{RNbCl}_4$	$\text{NbCl}_5$	$\text{R}_2\text{Zn}$	пентан	20	85	темно-красный	25 <sup>б</sup>	[62]
$\text{R}_3\text{TaCl}_2$	$\text{R}_2\text{TaCl}_3$	$\text{RLi}$	толуол	20	74	желтый	— <sup>а</sup>	[62]
$\text{R}_2\text{TaCl}_3$	$\text{TaCl}_5$	$\text{R}_2\text{Zn}$	толуол	20	74	оранжевый	— <sup>а</sup>	[62]
$\text{RTaCl}_4$	$\text{TaCl}_5$	$\text{R}_2\text{Zn}$	пентан	20	93	оранжево-красный	25 <sup>в</sup>	[62]
$\text{RVCl}_2 \cdot 2\text{TГФ}$	$\text{VCl}_3 \cdot 3\text{TГФ}$	$\text{RMgBr}$	ТГФ	—30	36	коричнево-желтый	91 <sup>б</sup>	[65]
$\text{R}_3'\text{VCl} \cdot \text{TГФ}$	$\text{VCl}_4$	$\text{R}'\text{Li}$	гексан	—70	70	красно-фиолетовый	200 <sup>б</sup>	[63]
$\text{R}_2'\text{VCl}_2 \cdot \text{TГФ}$	$\text{VCl}_4$	$\text{R}_4'\text{V}$	ТГФ	—70	57	красный	220 <sup>б</sup>	[63]
$\text{R}'\text{VCl}_3 \cdot \text{TГФ}$	$\text{VCl}_4$	$\text{R}_4'\text{V}$	ТГФ	—70	54	малиновый	125	[63]

Примечания: <sup>а</sup> т. пл. не определена; <sup>б</sup> разлагается без плавления; <sup>в</sup> устойчив при 25° С.

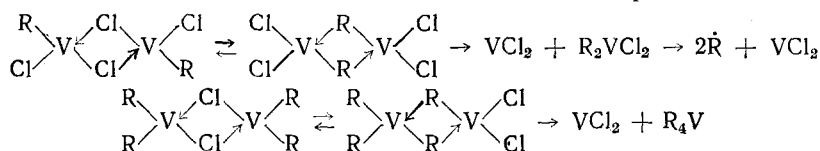
Ta (V) и V(III). Наилучшим арилирующим агентом оказывается  $\text{Mes}_2\text{Zn}$ . Взаимодействие  $\text{TiCl}_4$  с  $\text{Mes}_2\text{Zn}$  в соотношении 2:1 дает  $\text{MesTiCl}_3$  [61].

При реакции  $\text{MCl}_5$  ( $\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$ ) с  $\text{Mes}_2\text{Zn}$  в зависимости от соотношения исходных компонентов можно так же, как в случае заместителей  $\text{Me}_3\text{ЭСН}_2$ , последовательно замещать атомы хлора на группы  $\text{Mes}$ . Таким способом получены  $\text{MesMCl}_4$  и  $\text{Mes}_2\text{MCl}_3$  [62]. Замещение третьего атома хлора на мезитильную группу возможно с использованием  $\text{MesLi}$ . Установлено, что термическая устойчивость мезитилметаллхлоридов уменьшается с увеличением степени арилирования. Так,  $\text{MesTaCl}_4$  сублимируется без признаков разложения,  $\text{MesNbCl}_4$  разлагается в твердом виде при  $25^\circ\text{C}$  за несколько дней, а  $\text{Mes}_2\text{NbCl}_3$  в этих условиях разлагается быстрее монозамещенного продукта;  $\text{Mes}_3\text{TaCl}_2$  и  $\text{Mes}_3\text{NbCl}_2$  всегда содержат продукты распада [62].

**Пентафторфенильные производные** (см. табл. 6). По сравнению с другими соединениями,  $\sigma\text{-C}_6\text{F}_5$ -замещенные производные исследованы довольно слабо. В настоящее время изучена серия пентафторфенилметаллхлоридов подгруппы V [63].

Реакции  $\text{MCl}_5$  ( $\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$ ) с  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$  в различных соотношениях (от 1:3 до 1:6) в гексане при  $-78^\circ\text{C}$  дают твердые продукты переменного состава  $(\text{C}_6\text{F}_5)_n\text{MCl}_{5-n}$ , где  $n=2,3$ ; молекулярная масса — промежуточная между мономером и димером [64].

Было проведено подробное исследование с целью получения алкилванадий(III)хлоридов  $\text{R}_n\text{VCl}_{3-n}$  ( $n=1,2$ ) с различными по характеру заместителями ( $\text{R}=\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ,  $\text{Mes}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ). Для этого было изучено обменное взаимодействие  $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{ТГФ}$  с  $\text{RMgCl}$  в соотношениях 1:1 и 1:2 в  $\text{Et}_2\text{O}$  или  $\text{ТГФ}$ , а также реакции  $\text{R}_3\text{V} \cdot \text{ТГФ}$  ( $\text{R}=\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) с газообразным  $\text{HCl}$  [21]. Попытки выделения  $\text{RVCl}_2$  и  $\text{R}_2\text{VCl}$  были безуспешны. Установлено, что указанные производные в растворах при  $0^\circ\text{C}$  подвергаются окислительно-восстановительному диспропорционированию. Этот процесс проходит через стадию образования промежуточных биядерных комплексов, в которых наблюдается обмен атомов хлора на лиганды R. Состав продуктов диспропорционирования определяется соотношением количества R и Cl в исходных реагентах  $\text{R}_n\text{VCl}_{3-n}$ .



Очевидно, при использовании объемистого лиганда, обладающего структурной жесткостью, может, с одной стороны, стабилизироваться мономерная форма, а с другой — затрудняться обмен атома хлора на лиганд R в биядерном комплексе, который впоследствии распадается. Таким требованиям отвечает мезитильный лиганд. И действительно, в результате обменной реакции  $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{ТГФ}$  с  $\text{MesMgBr}$  в  $\text{ТГФ}$  при низкой температуре выделено индивидуальное соединение  $\text{MesVCl}_2 \cdot 2\text{ТГФ}$ , вполне стабильное при нагревании до  $100^\circ\text{C}$  [65].

### 3. Получение $\text{R}_m\text{MX}_{m-n}$ ( $\text{X}=\text{OR}'$ , асас, $\text{NR}_2'$ ; $m=3, 4, 5$ ; $n=1, 2, 3$ )

Термическая устойчивость соединений этого типа обусловлена не только особенностями рассматриваемых в данном обзоре  $\sigma$ -заместителей, но и свойствами групп X. Алкоксипроизводные термически устойчивы благодаря образованию димеров, так как группы  $\text{R}'\text{O}$  склонны к ассоциации. Ацетилацетонатная группа с металлом дает внутримолекулярный хелат. Группа  $\text{R}_2'\text{N}$  способствует координационной насыщенности металла в молекуле. Кроме того, повышение термической стабильности наблюдается при использовании объемистых амидных групп. Специфические особенности указанных групп  $\text{OR}'$ ,  $\text{NR}_2'$  и асас обуславливают выделение индивидуальных соединений, содержащих метильные, этильные и фенильные группы (табл. 7, 8).

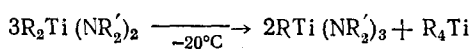
Получены соединения  $\text{RTi}(\text{OPr-изо})_3$  ( $\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_5$ ) и  $\text{R}_2\text{Ti}(\text{OEt})_2$  ( $\text{R}=\text{CH}_2\text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_{11}$ ); они существуют в виде димеров [5, 66, 67, 68]. Дифеноксиды являются мономерами, и их термическая стабильность определяется в значительной степени природой  $\sigma$ -заместителя. Производное  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Ti}(\text{OPh})_2$  устойчиво до  $100^\circ\text{C}$ , в то время как аналогичное диметильное соединение быстро разлагается в растворе при  $20^\circ\text{C}$  [69].

Исследования по синтезу  $(\text{PhCH}_2)_3\text{TiOEt}$ ,  $\text{RV}(\text{OR}')_3$  и  $\text{R}_3\text{VOR}'$  показали, что они легко симметризируются [5, 70]. Термически стабильными оказались  $\text{R}_2\text{V}(\text{OR}')_2$ , которые были получены тремя различными способами [70, 71] (табл. 7).

Ацетилацетонатные производные исследованы на примере соединений  $\text{Zr}$  и  $\text{V}$  (табл. 7). В то время как  $(\text{PhCH}_2)_2\text{Zr}(\text{acac})_2$  является достаточно устойчивым соединением,  $\text{R}_2\text{V}(\text{acac})_2$ , а также  $\text{RV}(\text{acac})_3$  подвергаются в растворах восстановительному элиминированию [72, 73]. Производные  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{Zr}(\text{acac})$  и  $\text{R}_3\text{V}(\text{acac})$  легко симметризируются. В случае ванадиевых соединений было проведено систематическое исследование по получению и изучению свойств смешанных  $\sigma$ -производных вида  $\text{R}_n\text{VX}_{m-n}$  ( $\text{R}=\text{CH}_2\text{Ph}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{X}=\text{Cl}, \text{OBu-трет}, \text{acac}$ ;  $n=1, 2, 3$ ;  $m=3, 4$ ). Установлено, что соединения  $\text{RVX}_3$ ,  $\text{RVX}_2$  и  $\text{R}_2\text{VX}_2$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{acac}$ ), независимо от природы  $\sigma$ -заместителя в  $\text{Et}_2\text{O}$  подвергаются восстановительному распаду [21]. Исключение составляют  $\text{RTi} \cdot (\text{OBu-трет})_3$  и  $\text{R}_2\text{V}(\text{OBu-трет})_2$ , что обусловлено большим объемом и малой электроотрицательностью трет-бутоксигруппы. Производные  $\text{RVX}_3$  симметризируются, а  $\text{RVX}_2$  подвергаются окислительно-восстановительному диспропорционированию в растворах (независимо от природы  $\text{X}$  и  $\text{R}$ ), которое проходит через стадию образования промежуточных биядерных комплексов.

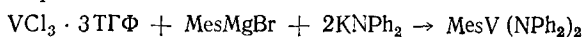
Если в реакционной смеси присутствуют агенты, препятствующие образованию биядерных комплексов и стабилизирующие мономерную форму, то выделяются устойчивые продукты, например, соединения  $\text{RV}(\text{acac})_2 \cdot \text{ТГФ}$ , стабилизированные образованием мономерного шестикоординационного комплекса, так как ацетилацетонатная группа является  $\eta^2$ -лигандом.

При изучении серии алкиламидных производных  $\text{Ti}$  было установлено, что термическая стабильность соединений уменьшается в ряду:  $\text{RTi}(\text{NR}_2')_3 > \text{R}_3\text{TiNR}_2' > \text{R}_2\text{Ti}(\text{NR}_2')_2$ . Оказалось, что в отличие от  $\text{R}_2\text{TiX}_2$  ( $\text{X}=\text{Hal}, \text{OR}$ ) соединения  $\text{R}_2\text{Ti}(\text{NR}_2')_2$  легко подвергаются дисмутации [74, 75]:



Стабилизация симметричных соединений была достигнута при использовании жестко закрепленных или объемистых лигандов (см. табл. 8). Как показал рентгеноструктурный анализ  $\text{MeHf}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ , группы  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$  расположены в пространстве так, что полностью экранируют центральный атом от внешних воздействий [77]. Благодаря такому пространственному расположению групп  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$  термически устойчивым является даже  $\text{Et}_2\text{Hf}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (т. пл.  $65^\circ\text{C}$ ), хотя этильные производные переходных металлов из-за легкости  $\beta$ -элиминирования обычно существуют лишь при низких температурах [78, 79].

Амидные производные  $\text{V}(\text{IV})$  и  $\text{V}(\text{III})$  практически не изучены. Получено одно соединение  $\text{Mes}_3\text{VNPh}_2$  окислением соответствующего ат-комплекса  $[\text{Mes}_3\text{VNPh}_2] \cdot \text{Li}^+$  [81]. Имеется упоминание о выделении  $\text{Mes V}(\text{NPh}_2)_2$  по реакции:



Детального описания условий реакции и свойств соединений не приведено [82].

ТАБЛИЦА 7

Алкоксипроизводные  $R_nM(OR')_{4-n}$  и ацетилацетонаты  $R_nM(acac)_{3-n}$ 

Производное	Исходные соединения		Условия синтеза		Выход, %	Характеристики вещества		Ссылки
	$MX_n$	реагент	растворитель	$t$ , °C		цвет	т. разл., °C	
$(PhCH_2)_2Ti(OEt)_2$	$(PhCH_2)_4Ti$	EtOH	бензол	+5	70	красно-оранжевый	110	[5]
$(Me_3SiCH_2)_2Ti(OPh)_2$	$Cl_2Ti(OPh)_2$	$R_2Mg$	$Et_2O$	-70	20	желтый	100	[69]
$C_6F_5Ti(OPr-изо)_3$	$ClTi(OPr-изо)_3$	$C_6F_5Li$	$Et_2O$	-70	17	бесцветный	135	[67]
$(PhCH_2)_2V(OBu-трет)_2$	$(PhCH_2)_4V$	$трет-BuOH$	гексан	-10	43	зеленый	152	[70]
$(Me_3SiCH_2)_2V(OBu-трет)_2$	$Cl_2V(OBu-трет)_2$	$RMgCl$	$Et_2O$	-70	20	сине-зеленый	148	[71]
$Me_2S_2V(OBu-трет)_2$	$V(OBu-трет)_4$	$RMgBr$	$Et_2O$	-70	80	зеленый	176	[71]
$(C_6F_5)_2V(OBu-трет)_2$	$(C_6F_5)_4V$	$трет-BuOH$	$Et_2O$	-70	87	темно-зеленый	179	[71]
$(PhCH_2)_2Zr(acac)_2$	$(PhCH_2)_4Zr$	$(acac)H$	$Et_2O$	-40	71	желтый	125	[72]
$(PhCH_2)V(acac)_2 \cdot TGF$	$V(acac)_3$	$RMgCl$	$TGF$	-50	80	красно-коричневый	100	[73]
$(Me_3SiCH_2)V(acac)_2 \cdot TGF$	$V(acac)_3$	$RMgCl$	$TGF$	-50	80	красно-коричневый	112	[73]
$(C_6F_5)V(acac)_2 \cdot TGF$	$V(acac)_3$	$RMgBr$	$TGF$	-50	80	красно-коричневый	128	[73]
$(PhCH_2)Cr(acac)_2$	$Cr(acac)_3$	$RMgCl$	$Et_2O$	-70	15	желто-зеленый	0	[17]

ТАБЛИЦА 8

Амидопроизводные  $R_nM(NR_2'')_{4-n}$  и  $R_n'M(NR_2'')_{4-n}$  ( $R=CH_2Ph$ ,  $R'=CH_2SiMe_3$ )

Производное	Исходные соединения		Условия синтеза		Выход, %	Характеристики вещества		Ссылки
	$MX_n$	реагент	растворитель	$t$ , °C		цвет	т. пл., °C	
$R_3TiNEt_2$	$Br_3TiNEt_2$	$RMgCl$	$Et_2O$	-20	87	красный	10 <sup>a</sup>	[75]
$R_2Ti(NEt_2)_2$	$Br_2Ti(NEt_2)_2$	$RMgCl$	$Et_2O$	-20	38	красный	-10 <sup>b</sup>	[75]
$R_1Ti(NEt_2)_3$	$BrTi(NEt_2)_3$	$RMgCl$	$Et_2O$	-20	78	красно-оранжевый	13	[75]
$R_2TiPip_2$	$Br_2TiPip_2$	$RMgCl$	$Et_2O$	-20	87	красный	20 <sup>a</sup>	[75]
$R_2Ti(CTS)_2$	$Br_2Ti(CTS)_2$	$RMgCl$	$ПЭФ$	-10	68	красный	131	[76]
$R_2'Ti(NEt_2)_2$	$Br_2Ti(NEt_2)_2$	$R'MgCl$	$Et_2O$	-20	84	желто-оранжевый	0 <sup>b</sup>	[75]
$R'Ti(NEt_2)_3$	$BrTi(NEt_2)_3$	$R'MgCl$	$Et_2O$	-20	91	желтый	0 <sup>a</sup>	[75]
$R_2Zr(NPh_2)_2$	$R_4Zr$	$Ph_2NH$	бензол	+20	50	желтый	— <sup>b</sup>	[80]
$R_2'Hi[N(SiMe_3)_2]_2$	$Cl_2Hi[N(SiMe_3)_2]_2$	$R'MgCl$	$Et_2O$	0	89	бесцветный	91	[78]
$Me_3VNPPh_2$	$[Mes_3VNPPh_2]Li$	$O_2$	—	+20	84	черный	124	[81]

Примечания: <sup>a</sup> с разложением; <sup>b</sup> разлагается в растворе; <sup>c</sup> т. пл. не определена. Pip — пиперидил, CTS — октаметил-2,4,6-трисила-1,3,5-триазааццелокс-1-ил.

### III. ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД $\sigma$ -ПРОИЗВОДНЫХ

Задачей исследования термического распада индивидуальных  $\sigma$ -производных  $R_nM$  и  $R_nMX_{m-n}$  является установление общих закономерностей этого процесса в зависимости от электронной конфигурации, координационных возможностей центрального атома и условий распада.

Была предпринята попытка теоретического обоснования направленного распада с помощью анализа корреляции между группами симметрии валентных орбиталей атомов металла в исходном  $\sigma$ -комплексе и в продуктах его термоллиза. На основании этих корреляций комплексы металлов с электронной конфигурацией  $d^3-d^8$  должны подвергаться восстановительному элиминированию. Для комплексов с электронной конфигурацией  $d^0$ —[Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV)],  $d^1$ ,  $d^2$  [V(IV), Cr(IV), Ti(III), V(III)] восстановительное элиминирование запрещено и реализуется гомолиз  $\sigma$ -связи [83]. Экспериментальные результаты, полученные различными авторами, хорошо согласуются с этими теоретическими представлениями.

Установлено, что восстановительное элиминирование наблюдается при термоллизе неофильных комплексов Cr(III) ( $d^3$ -система), Mn(II), Fe(III) ( $d^5$ -система), Fe(II), Co(III) ( $d^6$ -система), Co(II) ( $d^7$ -система), Ni(II) ( $d^8$ -система) и приводит к выделению бинеофила, а также к уменьшению валентности центрального атома [84].

Процессы элиминирования многообразны. Кроме восстановительного элиминирования распад комплексов осуществляется с помощью  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -гидридного элиминирования.

Классическими соединениями, которые распадаются путем  $\alpha$ -элиминирования, являются  $\sigma$ -производные Nb и Ta. Изучение кинетики термораспада  $(PhCH_2)_5Ta$  в бензоле при 40° С в присутствии инициатора (азобис-изобутиронитрил) или ингибитора (гальвиноксил) показало, что при разложении  $(PhCH_2)_5Ta$  не имеет места гомолиз связи  $M-C$  с образованием свободных радикалов [85]. Авторы считают, что распад  $(PhCH_2)_5Ta$  происходит путем внутри- или межмолекулярного  $\alpha$ -гидридного элиминирования с образованием толуола и алкилиденновых комплексов пятивалентного тантала. Однако выделить индивидуальное соединение в данном случае не удалось. Термически стабильным оказался неопентиленовый комплекс  $(Me_3CCH_2)_3Ta(CH_3CMe_3)$  [28]. Аналогичный комплекс Nb неустойчив. Авторы [28] постулируют образование комплекса Ta через распад короткоживущего  $(Me_3CCH_2)_5Ta$ , молекулы которого имеют структуру тригональной бипирамиды. В ней относительно более кислый  $\alpha$ -протон от экваториального алкильного  $\alpha$ -атома углерода переходит к относительно более нуклеофильному аксиальному алкильному  $\alpha$ -углероду. В результате происходит перестройка структуры, сопровождающаяся выделением  $Me_4C$  и образованием конечного псевдотетраэдрического комплекса. Работы Широка [12, 28, 85] позволяют считать, что распад всех пятикоординационных комплексов Nb(V) и Ta(V) осуществляется путем  $\alpha$ -элиминирования с образованием четырехкоординационных алкилиденновых комплексов формально пентавалентных Nb и Ta [28].

Процесс  $\alpha$ -элиминирования является доминирующим при распаде алкилметаллгалогенидов молибдена и вольфрама  $R_nMHal_{m-n}$  ( $R = CH_2Ph$ ,  $CH_2SiMe_3$ ). Фактором, благоприятствующим такому направлению реакции, служит возможность стабилизации карбенов при координации с молибденом и вольфрамом. Главными доказательствами, подтверждающими отщепление  $\alpha$ -водорода, являются следующие факты: во-первых, при распаде  $(Me_3SiCH_2)_nMHal_{m-n}$  в среде дейтерированных растворителей образующийся  $Me_4Si$  не содержит атомов дейтерия; во-вторых, при разложении тяжелой водой сухих остатков после распада выделяются значительные количества  $Me_3SiCHD_2$  и  $PhCHD_2$  [86–88].

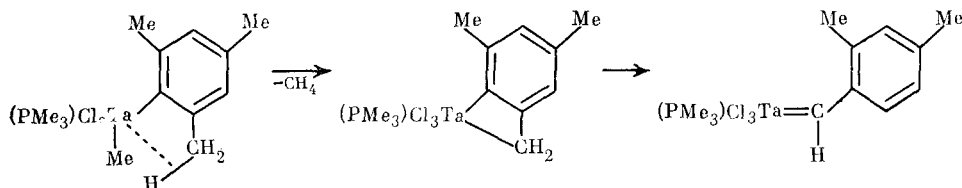
При разложении  $Me_3(Me)TaCl_3 \cdot PMe_3$  в толуоле при 45° С или  $Me_3(Me)TaBr_3 \cdot PMe_3$  в  $CHCl_3$  при 25° С связь  $Me-Ta$  расщепляется гомолитически, и  $CH_4$  образуется за счет отрыва  $\gamma$ -водорода от группы

Термолиз бензильных и триметилсилилметильных производных Ti, Zr, V

Соединение	Условия распада ( <i>t</i> , °C)	Количество RH, моль/моль МОС	Ссылка
(PhCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Ti	твердый (100)	2,2	[89, 90]
(PhCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Ti	в гептане (100)	2,5	[5]
(PhCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Zr	твердый (135)	2,5	[90]
(PhCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Zr	в октане (100)	2,5	[5]
(PhCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Zr	в толуоле (100)	2,5	[5]
(PhCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> V·2Et <sub>2</sub> O	твердый <sup>a</sup> (80)	2,4	[91]
(PhCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> V·2Et <sub>2</sub> O	в бензоле (80)	3,8	[91]
(PhCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> V·2Et <sub>2</sub> O	в эфире (80)	3,8	[91]
(PhCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> V·ТГФ	в ТГФ (0)	2,8	[91]
(Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> V	твердый (95)	2,8	[91]
(Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> V	в бензоле (90)	2,8	[91]
(Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> V	в ТГФ (90)	2,8	[91]
(Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> V·ТГФ	твердый <sup>a</sup> (75)	1,9	[91]
(Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> V·ТГФ	в гексане (75)	2,0	[91]
(Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> V·ТГФ	в эфире (75)	2,0	[91]

Примечания: <sup>a</sup> распад проводился в квазипроточной системе, позволяющей удалять отщепляющийся игоид из зоны реакции.

Mes. Данные спектров ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C позволили установить образование замещенных бензилиденовых комплексов и предложить схему γ-элиминирования [62]:



В настоящее время считается общепринятым, что распад σ-производных Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mo, W сопровождается гомолизом σ-связи. При термолизе бензильных производных (PhCH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>M (M=Ti, Zr, Hf, V, Mo, W) в твердом виде и в растворах выделяется в основном толуол. Наряду с ним обнаружены незначительные количества дибензила, бензола, дифенилметана, метана и этана. Металлсодержащими продуктами термораспада являются темные нелетучие пирофорные вещества, содержащие металл в низковалентном состоянии. К сожалению, количественные данные получены только для Ti, Zr, V [5, 89, 90, 91] (табл. 9).

Триметилсилилметильные и неопентильные соединения подгрупп Ti и V распадаются, давая единственный летучий продукт Me<sub>4</sub>Э (Э=C, Si). Детального исследования термолиза (Me<sub>3</sub>ЭCH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>M (M=Ti, Zr, Hf) до сих пор не проведено. Установлено, что термолиз триметилсилилметильных производных V(IV) и V(III) в различных условиях приводит к образованию черных пирофорных остатков, содержащих низковалентный V [91].

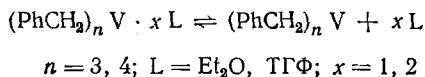
В литературе практически нет количественных данных о термолизе мезитильных производных. Отмечается высокая термическая стабильность соединений Mes<sub>3</sub>M (M=Ti, V, Cr, Mo), которые распадаются выше 100° C [34—37]. В результате распада образуются в основном мезитилен, а также небольшие количества ксилола, толуола и димезитила. Например, при распаде Mes<sub>3</sub>Ti соотношение продуктов MesH : Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> : MeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> : Mes<sub>2</sub>=100 : 0,1 : 10 : 4,7 [92]. Распад Mes<sub>3</sub>V·ТГФ сопровождается отщеплением ТГФ, а затем происходит отрыв свыше 90% σ-заместителей. Продуктами распада являются мезитилен, ксилол, толуол, димезитил в соотношении 100 : 6,3 : 2,3 : 6,3 [93].



Итак, первой стадией термоллиза, независимо от валентности центрального атома, является гомолиз  $\sigma$ -связи  $R-M$ . Если соединение имеет координированный лиганд, то чаще всего распад начинается с отщепления молекулы лиганда. С помощью физико-химических методов установлено, что оторвавшиеся  $\sigma$ -заместители не становятся свободными радикалами. Следовательно, их дальнейшие превращения происходят в клетке внутри- или межмолекулярным путем. Продуктами превращений гомолитических частиц являются RH. Источниками водорода могут быть: 1) группы R, связанные с металлом; 2) лиганды, координированные на центральном атоме; 3) молекулы растворителя.

Установлено, что при распаде  $Me_3SiCH_2$ -производных  $Me_4Si$  образуется только путем внутри- или межмолекулярного отщепления атома водорода от групп R, связанных с центральным атомом. Ни координированные лиганды, ни молекулы растворителя не являются источниками водорода. Вероятно, после отщепления ТГФ на первой стадии термоллиза  $(Me_3SiCH_2)_3V \cdot TGF$  происходит перестройка структуры с образованием димера  $[(Me_3SiCH_2)_6V_2]$ . Большой объем групп  $Me_3SiCH_2$  и малый радиус атома V делают труднодоступной координацию его с ТГФ или  $Et_2O$  в димере, а также в  $(Me_3SiCH_2)_4V$  [91, 94].

Бензильные производные в твердом виде распадаются по той же схеме, что и  $Me_3SiCH_2$ -производные, а в растворах наблюдается отличие. Так как группы  $PhCH_2$  имеют меньший объем, чем лиганды  $Me_3SiCH_2$ , то они не препятствуют координации молекул ТГФ или  $Et_2O$  на ванадии. Хотя термоллиз комплексов  $(PhCH_2)_4V \cdot 2Et_2O$  и  $(PhCH_2)_3V \cdot TGF$  начинается с потери координированного лиганда, но в растворах существует подвижное равновесие:



Наличие обратимой реакции делает возможной замену лиганда на молекулу координирующегося растворителя, который в свою очередь является донором водорода. Следовательно, при распаде в растворах источниками водорода для образования RH могут быть как группы R, связанные с металлом, так и молекулы координированного лиганда. Существование двух направлений подтверждается количественным выходом толуола и анализом твердого остатка. При распаде ванадийорганических соединений твердый остаток содержит фрагменты  $V-OR$ , возникающие за счет вторичных кислородсодержащих радикалов эфира. При исследовании термораспада  $(PhCH_2)_4V \cdot 2Et_2O$  в *изо*- $Pr_2O$  методом ЭПР было зафиксировано образование промежуточного производного  $(PhCH_2)_2V(OR-iso)_2$ .

При термоллизе бензильных соединений Ti и Zr в углеводородах растворитель не принимает участия в образовании RH. Это подтверждается данными распада  $(PhCH_2)_4Zr$  в  $C_6D_5CD_3$ , в результате которого не образуется  $PhCH_2D$ . При термоллизе эквимольной смеси  $(PhCH_2)_4Ti + (C_6D_5CD_3)_4Ti$  в гептане образуется толуол с различной степенью дейтерирования. Это указывает на существование межмолекулярного пути отщепления водорода. К сожалению, не изучен детально распад  $(PhCH_2)_4M$  ( $M = Ti, Zr$ ) в координирующихся растворителях ( $Et_2O$ , ТГФ), поэтому трудно сделать общий вывод о влиянии природы растворителя на пути образования RH.

Влияние природы  $\sigma$ -заместителя и характера растворителя четко проявляется при термоллизе пентафторфенильных производных Ti и V [48, 91, 95] (табл. 10). Соединения титана разлагаются без плавления в интервале температур 120—130° С, а соединения ванадия — при 205—220° С. Термограммы комплексов титана показывают, что вначале отщепляются координированные лиганды. В противоположность этому, термограммы комплексов ванадия не имеют пиков, соответствующих отщеплению ТГФ. Отличие в распаде на первой стадии определяет и разницу в дальнейших направлениях распада.

Продукты распада  $(C_6F_5)_n M \cdot xL$  [48, 91, 95]

ТАБЛИЦА 10

Соединение	Т. разл., °C	Условия распада		Продукты распада, моль/моль $R_n M$				
		растворитель	t, °C	$C_6F_5H$	$(C_6F_5)_2$	$C_6F_4-C_6F_6$	$(C_6F_5)_3$	$MX_n$
$(C_6F_5)_4Ti \cdot 2Et_2O$	130	ТГФ	90	0,20	—	—	1,02	$TiF_4 + TiF_3$
$(C_6F_5)_4Ti \cdot 2Et_2O$	130	бензол	100	0,20	0,10	2,80	—	$TiF_4 + TiF_3$
$(C_6F_5)_3Ti \cdot 3ТГФ$	122	твердый <sup>a</sup>	130	—	—	—	0,81	$TiF_3$
$(C_6F_5)_3Ti \cdot 3ТГФ$	122	ТГФ	90	0,83	—	—	0,63	$F_2TiOR$
$(C_6F_5)_3Ti \cdot 3ТГФ$	122	бензол	90	0,70	—	1,83	—	$F_2TiOR$
$(C_6F_5)_4V \cdot 2ТГФ$	205	$Et_2O$	90	0,70	0,10	—	—	$(C_6F_5)_3V \cdot ТГФ$
$(C_6F_5)_4V \cdot 2ТГФ$	205	$Вu_2O$	140	0,65	0,10	—	1,03	$VF_3 \cdot ТГФ$
$(C_6F_5)_4V \cdot 2ТГФ$	205	бензол	140	0,77	0,10	2,83	—	$VF_3 \cdot ТГФ$
$(C_6F_5)_3V \cdot ТГФ$	220	$Вu_2O$	140	—	—	—	0,96	$VF_3 \cdot ТГФ$
$(C_6F_5)_3V \cdot ТГФ$	220	бензол	140	—	—	2,93	—	$VF_3 \cdot ТГФ$

Примечания: а) распад в квазипроточной системе, количество ТГФ 2,75 моля/моль  $(C_6F_5)_3Ti \cdot 3ТГФ$ . Прочерк означает, что данного соединения в продуктах распада не обнаружено.

Продукты распада  $R_n VX_{m-n}$  [7, 63, 96]

ТАБЛИЦА 11

Соединение	Условия распада		Продукты распада, моль/моль $R_n VX_{m-n}$		
	растворитель	t, °C	RH	R—R	V-содержащий продукт (выход)
$PhCH_2VCl_3$	$Et_2O$	—18	—	0,45	$VCl_3$ (0,95)
$(PhCH_2)_2VCl_2$	$Et_2O$	—18	—	0,90	$VCl_2$ (0,94)
$(PhCH_2)_3VCl$	$Et_2O$	20	—	0,50	$R_4V + VCl_2$ (0,40+0,45)
$(Me_3SiCH_2)_3VCl$	$Et_2O$	20	0,80	—	$R_4V + VCl_2$ (0,46+0,45)
$C_6F_5VCl_3 \cdot ТГФ$	$Et_2O$	20	0,10	0,45	$VCl_3$ (0,90)
$(C_6F_5)_2VCl_2 \cdot ТГФ$	$Et_2O$	20	0,40	0,80	$VCl_2$ (0,90)
$(C_6F_5)_3VCl \cdot ТГФ^a)$	$Вu_2O$	140	0,67	0,33	$VF_3 + VCl_2$ (0,60+0,33)
$Me_2V(OBu-трет)_2$	$Et_2O$	90	0,94	—	$V(III) + V(II)$ (0,75+0,15)
$Me_2V(OBu-трет)_2$	гептан	90	0,90	—	$V(III) + V(II)$ (0,75+0,15)
$(PhCH_2)_2V(OBu-трет)_2$	$Et_2O$	90	0,80	—	$V(III) + V(II)$ (0,75+0,15)
$(PhCH_2)_2V(OBu-трет)_2$	гептан	90	0,70	—	$V(III) + V(II)$ (0,75+0,15)
$Me_3SiCH_2V(OBu-трет)_2 \cdot ClMgOBu-трет$	твердый <sup>б)</sup>	200	0,89	—	окислы $V(IV)$ (0,99)

Примечания: а) найден  $(C_6F_5)_3V$  в количестве 0,60 моля/моль  $(C_6F_5)_3VCl \cdot ТГФ$ ; б) термоллиз в квазипроточной системе с удалением продуктов из зоны реакции; найдены *изо*- $C_4H_8$  (0,45 моля), *изо*- $C_4H_6$  (1,95 моля) и *трет*- $ВuOH$  (0,38 моля). Прочерк означает, что данного соединения в продуктах распада не обнаружено.

В соединениях с лигандами  $C_6F_5$  имеется возможность взаимодействия неподеленной пары электронов атома фтора в *орто*-положении с *d*-орбиталью металла. В комплексах  $(C_6F_5)_4Ti \cdot 2Et_2O$ ,  $(C_6F_5)_3Ti \cdot 3TGF$  и  $(C_6F_5)_4V \cdot 2TGF$  центральный атом координационно-насыщен, поэтому дополнительной координации фтора на металл вначале не происходит. Экспериментальные данные показывают, что в случае производного титана сначала отрываются координированные лиганды  $Et_2O$  или  $TGF$ , а в случае ванадия — одна из групп  $C_6F_5$ . После этого, вероятно, происходит перестройка координационной сферы центрального атома, связанная с тем, что вакантные места октаэдрической конфигурации занимают атомы фтора. Эта дополнительная координация ослабляет как связь  $C-F_{ortho}$ , так и связь  $C-M$ . Поэтому при термоллизе расщепляются обе связи, что сопровождается переходом фтора к атому металла и образованием фторидов металлов. Фторированный лиганд отщепляется в виде тетрафтордегидробензола, причем пути дальнейших превращений  $C_6F_4$  зависят только от природы растворителя. С эфирами  $C_6F_4$  не реагирует и тримеризуется, а с бензолом вступает во взаимодействие по типу диенового синтеза с образованием 5,6,7,8-тетрафторбензобицикло[2,2,2]октатриена.

При термоллизе  $(C_6F_5)_4V \cdot 2TGF$  отщепившиеся от ванадия группы  $C_6F_5$  превращаются в основном в  $C_6F_5H$  за счет отрыва водорода от координированных молекул  $TGF$ . Небольшая часть групп  $C_6F_5$  димеризуется. Образование небольших количеств  $C_6F_5H$  при распаде  $(C_6F_5)_4Ti \cdot 2Et_2O$  показывает, что наряду с потерей координированных лигандов происходит частичный гомолиз  $\sigma$ -связи  $C_6F_5-Ti$ . Соединение  $(C_6F_5)_3Ti \cdot 3TGF$  при термораспаде в растворах остается координационно-насыщенным, поэтому на первой стадии в данных условиях наблюдается отщепление группы  $C_6F_5$ , которая превращается в  $C_6F_5H$  за счет отрыва водорода от  $TGF$ . В результате в октаэдрической конфигурации образуется два вакантных места, которые занимают атомы фтора из двух оставшихся  $C_6F_5$ -групп. Последующий распад приводит к отщеплению двух групп  $C_6F_4$  и переходу двух атомов фтора на титан. Однако вместо  $TiF_2$  выделяется  $F_2Ti(OR)$ , так как образующаяся за счет распада дегидрированного  $TGF$  алкоксигруппа присоединяется к титану. В  $(C_6H_5)_3V \cdot TGF$  возможно расширение координационной сферы до октаэдра благодаря координации фтора на ванадий. В связи с этим при распаде  $(C_6F_5)_3V \cdot TGF$  отрывается не группа  $C_6F_5$ , а  $C_6F_4$ , и образуется  $VF_3 \cdot TGF$ .

Таким образом, направление термического распада пентафторфенильных производных определяется электронной конфигурацией центрального атома и возможностями перестройки координационной сферы в процессе распада.

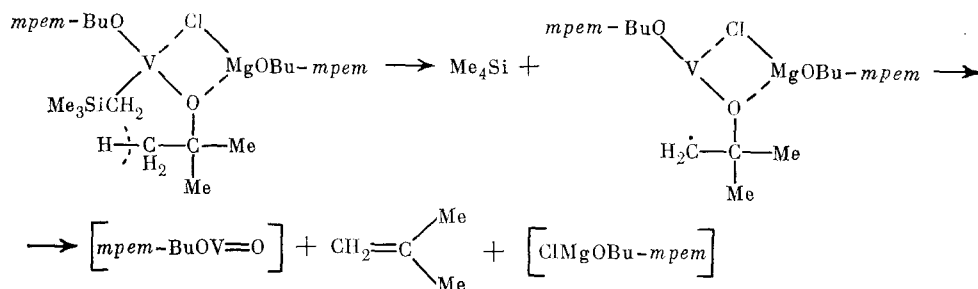
В последнее время появились работы по изучению термораспада смешанных соединений формулы  $R_nMX_{m-n}$  [7, 63, 96]. Они интересны с той точки зрения, что позволяют проследить влияние второго заместителя на направление реакции. В сопоставимых условиях был исследован распад галогенпроизводных  $R_nVCl_{4-n}$ , имеющих различные по характеру заместители (табл. 11). Продукты распада  $R_3VCl$  свидетельствуют о том, что сначала наблюдается симметризация по уравнению:



Когда  $R=CH_2Ph$ ,  $CH_2SiMe_3$ , соответствующие продукты  $R_4V$  в условиях эксперимента не разлагаются и могут быть выделены из реакционной смеси. Другой продукт симметризации —  $R_2VCl_2$  — подвергается распаду. Комплекс  $(C_6F_5)_3VCl \cdot TGF$  тоже сначала подвергается симметризации, но так как он разлагается при  $198^\circ C$ , а  $(C_6F_5)_4V \cdot 2TGF$  — при  $205^\circ C$ , то в данном случае процессы накладываются друг на друга и получается смесь продуктов распада обоих соединений.

Исследование влияния группы *трет*-BuO на процесс распада алкилванадийалкоксидов (см. табл. 11) позволило установить, что реакция начинается с гомолиза  $\sigma$ -связи  $V-C$ . При высоких температурах (выше

200° С) расщепляются связи V—O и C—O. Надо отметить, что V(ОBu-трет)<sub>3</sub> распадается при 150° С, а V(ОBu-трет)<sub>4</sub>—при 164° С. Количества RH, выделившиеся при распаде R<sub>2</sub>V(ОBu-трет)<sub>2</sub>, показывают, что источником водорода служат соседние лиганды R. Подтверждением этого факта может служить выделение значительных количеств CD<sub>4</sub> при распаде (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>V(ОBu-трет)<sub>2</sub>. Образование Me<sub>4</sub>Si и дальнейшие превращения можно представить схемой:



Температура распада определяет состав конечных ванадийсодержащих продуктов. При температуре ниже 100° С образуется смесь алкоксидов, а при 200° С — смесь оксидов ванадия.

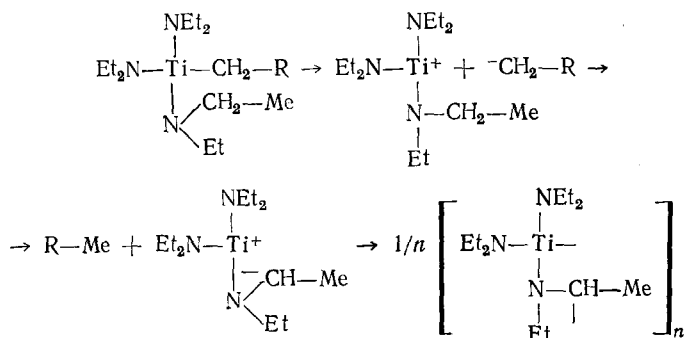
Термолиз соединений (RCH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Ti(NR'<sub>2</sub>)<sub>4-n</sub> (n=1, 2, 3; R=Ph, SiMe<sub>3</sub>; R'=Me, Et), независимое от природы R и R', приводит к выделению 1 моля RH на каждую группу RCH<sub>2</sub>. Титан во всех случаях остается четырехвалентным [75] (табл. 12). Авторы [75] предложили ионный ме-

ТАБЛИЦА 12

Продукты распада (RCH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Ti(NR'<sub>2</sub>)<sub>4-n</sub> в твердом виде [75]

Соединение	Т. расп., °С	RH, моль
(PhCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Ti(NEt <sub>2</sub> )	80	2,2
(PhCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ti(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	80	1,5
(PhCH <sub>2</sub> )Ti(NEt <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	140	0,8
(PhCH <sub>2</sub> )Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	105	0,8
(Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ti(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	90	1,5
(Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> )Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	90	0,9
(Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> )Ti(NEt <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	130	0,9

ханизм распада с участием β-водорода групп NR<sub>2</sub>:



С ионным механизмом распада согласуются данные по термолизу соединений, имеющих объемистые амидные группы [76]. На механизм распада алкиламидных соединений существенное влияние оказывает наличие алкиламидной группы, а не характер σ-заместителя.

#### IV. РЕАКЦИИ ВНЕДРЕНИЯ ПО $\sigma$ -СВЯЗИ ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ—УГЛЕРОД

Реакции  $\sigma$ -производных переходных металлов с кислотами, спиртами, галогенами, галогеноводородами, солями металлов изучены довольно подробно. Многочисленные исследования позволили установить, что направление указанных реакций не зависит от природы центрального атома — во всех случаях расщепляется  $\sigma$ -связь М—С. Присутствие в молекуле объемистых  $\sigma$ -лигандов, таких как адамантильные, норборнильные, мезитильные, замедляет расщепление, но направление реакции не изменяется.

В настоящее время все большее число работ по химии органических соединений переходных металлов посвящается изучению реакций внедрения, которые описываются общей схемой:



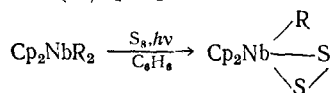
Известно большое число таких реакций, так как внедряться по  $\sigma$ -связи М—С могут многие одноатомные и многоатомные молекулы. Направление реакции определяется, с одной стороны, природой  $\sigma$ -связи переходный металл — углерод, а с другой — свойствами внедряющихся молекул.

##### 1. Реакции с кислородом, серой, селеном

Практически все  $\sigma$ -производные переходных металлов чувствительны к действию  $O_2$ . Многие соединения самовозгораются на воздухе. Однако если вещество содержит объемистые заместители, которые экранируют центральный атом от координации с кислородом, то оно обычно устойчиво к окислению. Действительно,  $Mes_4M$  и  $(adme)_4M$  не окисляются на воздухе.

Известно, что органические соединения непереходных металлов окисляются по радикальному механизму с образованием, в зависимости от условий, перекисей или алкоколятов соответствующих металлов. О механизме окисления органических соединений переходных металлов в настоящее время имеются лишь предварительные данные. Окисление  $(Me_3SiCH_2)_4Ti(Zr)$  или  $(PhCH_2)_4Zr(Hf)$  проходит с большой скоростью при  $-78^\circ C$ . Например, в результате окисления  $(PhCH_2)_4Hf$  в толуоле за три минуты количественно образуется  $(PhCH_2O)_4Hf$ . В присутствии избытка пиридина начальная скорость окисления  $(PhCH_2)_4Zr(Hf)$  уменьшается, при этом поглощается (при  $-78^\circ C$ ) один моль кислорода и выделяется  $(PhCH_2)_2Hf(OCH_2Ph)_2 \cdot Py$  [97, 98]. Авторы предполагают, что на первой стадии окисления образуются металлоорганические перекиси, которые либо перегруппировываются, либо реагируют с другой молекулой металлоорганического соединения, давая в конечном итоге алкоколяты.

Внедрение элементарной серы и селена по  $\sigma$ -связи переходный металл — углерод описаны лишь на двух примерах. В отличие от соединений  $RMgX$ , которые при взаимодействии с  $S_8$  и Se дают соответствующие меркаптаны и селеноспирты,  $Cp_2NbR_2$  ( $R=Me$ ,  $\alpha$ -тиенил) при облучении УФ-светом в бензоле в присутствии  $S_8$  образуют не продукты внедрения, а комплексы Nb(V) [99]:



Рентгеноструктурное исследование комплекса  $Cp_2Nb(S_2)Me$  показало, что  $S_2$  является бидентатным лигандом, причем расстояния Nb—S составляют 2,515 и 2,432 Å [100].

Аналогично реактивам Гриньяра для  $Cp_2MMe_2$  ( $M=Zr, Hf$ ) наблюдается прямое внедрение атома Se в  $\sigma$ -связь М—С. Образовавшиеся производные при кипячении в гептане с двумя эквивалентами селена дают с высоким выходом  $Cp_2M(SeMe)_2$  [101].

## 2. Реакции с окисью углерода

Многочисленные исследования в этом направлении, осуществленные в последние годы, позволили установить механизм координации и последующего внедрения молекулы СО в зависимости от природы центрального атома и характера  $\sigma$ -заместителя. Выявление этих закономерностей оказалось возможным при использовании циклопентадиенильных соединений  $\text{Cr}_2\text{M(R)X}$ ,  $\text{Cr}_2\text{TiR}$ ,  $\text{Cr}_2\text{MR}_2$ , ( $\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ;  $\text{M}=\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ;  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{OEt}$ ) [102—108]. Установлено, что первой стадией является координация молекулы СО на центральный атом. Вторичные превращения, приводящие к конечным продуктам, зависят от природы центрального атома.

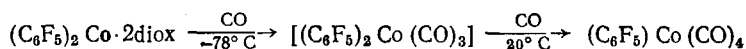
Рассмотрим, как это положение реализуется в немногих изученных реакциях соединений типа  $\text{R}_n\text{M}$  с СО. Молекула  $(\text{PhCH}_2)_4\text{Ti}$  поглощает только две молекулы СО. Наибольшее координационное число  $\text{Ti(IV)}$  равно шести, поэтому в  $(\text{PhCH}_2)_4\text{Ti}$  с центральным атомом могут координироваться только два лиганда (при аналогичной реакции СО с комплексом  $(\text{PhCH}_2)_4\text{Ti}\cdot\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ , в котором  $\text{Ti(IV)}$  имеет координационное число пять, поглощается лишь один моль СО). В ИК-спектре раствора вначале проявляются полосы поглощения при 1952 и 1873  $\text{см}^{-1}$ , характерные для координированной СО-группы; затем эти полосы исчезают, и обнаруживаются полосы при 1640 и 1635  $\text{см}^{-1}$ , принадлежащие карбонильной группе  $>\text{C}=\text{O}$ . В результате реакции выделено ацильное производное  $(\text{PhCH}_2)_2\text{Ti}(\text{COCH}_2\text{Ph})_2$ . Процесс является обратимым — при нагревании раствора наблюдается выделение СО и образование исходного соединения  $(\text{PhCH}_2)_4\text{Ti}$  [109].

В отличие от  $(\text{PhCH}_2)_4\text{Ti}$ , производное  $\text{Ti(II)}$  формулы  $(\text{PhCH}_2)_2\text{Ti}\cdot 3\text{Et}_2\text{O}$  — реагирует с СО в толуоле ( $p_{\text{CO}}=2$  ат) при 20° С медленно, причем необратимо поглощается не более 2 молей СО. Установлено, что через 5 часов поглощается 0,5 моля, через 10 часов — 1,0 моль, через 24 часа — 2,0 моля СО. Медленное внедрение осложняется вторичными реакциями, дающими сложную гамму продуктов [110].

Соединение  $(\text{PhCH}_2)_4\text{Zr}$  реагирует с СО в декалине при 22° С. Анализ Zr-содержащих продуктов показал наличие в них фрагментов —  $\text{Zr}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $-\text{Zr}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2\text{Ph}$  и др. [111].

Соединения  $\text{V(IV)}$  и  $\text{Cr(IV)}$  вида  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{M}$  и  $(\text{изо-Pr})_4\text{Cr}$  не реагируют с СО при 20° С и нормальном давлении. Это обусловлено большим объемом  $\sigma$ -заместителей, которые закрывают центральный атом и препятствуют координации с СО. Однако при давлении СО 50 ат в ТГФ из молекулы  $(\text{изо-Pr})_4\text{Cr}$  вытесняются все изопропильные группы и образуется  $\text{Cr(CO)}_6$  [27, 112].

При действии СО на комплекс молибдена  $\text{ClMo}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\cdot\text{PMe}_3$  две  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ -группы замещаются на карбонильные, причем одна из них мигрирует к координированной молекуле СО, давая  $\eta^2$ -координированную ацильную группу. На основании данных рентгеноструктурного анализа продукт карбонилирования идентифицирован как димер с шестикординационным молибденом  $\{\text{ClMo}(\text{COCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\}_2$  [58]. Комплексы  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Co}\cdot 2\text{PR}_3$  ( $\text{R}=\text{Et}$ ,  $n\text{-Bu}$ ,  $\text{Ph}$ ) обратимо присоединяют одну молекулу СО, давая пятикоординационные карбонильные комплексы  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Co}\cdot 2\text{PR}_3(\text{CO})$ . Избыток СО вызывает разложение комплексов, сопровождающееся образованием димера  $[\text{Co(CO)}_3\cdot\text{PR}_3]_2$  [113]. При действии СО на диоксанный комплекс вытесняется диоксан, а при избытке СО кобальт восстанавливается до  $\text{Co(I)}$  [113]:



При пропускании тока СО через тетрагидрофурановый раствор  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ni}\cdot 2\text{diox}$  в течение 8—10 ч при 20° С наблюдается изменение цвета раствора, а ИК-спектры показывают наличие координированной группы СО. Однако попытки выделить карбонильный комплекс привели только к продукту распада —  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  [114] (табл. 13).

Продукты реакций  $R_nM$  с  $CO_2$  и  $CO$  ( $p=1$  ат)

Исходное соединение	Реагент	Условия реакции			Продукты реакции	Выход, %	Ссылки
		растворитель	t, °C	время, ч			
$(PhCH_2)_2Ti \cdot 3Et_2O$	$CO_2$	ТГФ	20	24	$(PhCH_2CO_2)_2Ti \cdot 3Et_2O$	99	[110]
$(PhCH_2)_4V \cdot 2Et_2O$	$CO_2$	пентан	0	96	$V(OCOCH_2Ph)_2$	95	[24]
$(PhCH_2)_4V \cdot 2Et_2O$	$CO_2$	$Et_2O$	-20	2	$V(OCOCH_2Ph)_3$	99	[24]
$(C_6F_5)_4V \cdot 2Et_2O$	$CO_2$	ТГФ	20	150	$V(OCOC_6F_5)_3$	95	[24]
$(C_6F_5)_3V \cdot ТГФ$	$CO_2$	ТГФ	20	150	$V(OCOC_6F_5)_3$	96	[21]
$(Me_3SiCH_2)_3V \cdot ТГФ$	$CO_2$	ТГФ	-20	3	$V(OCOCH_2SiMe_3)_3$	83	[24]
$Me_2Ni \cdot dipy$	$CO_2$	бензол	80	15	$Ni(OCOMe)_2 \cdot dipy$	90	[117]
$Et_2Ni \cdot dipy$	$CO_2$	бензол	50	15	$Ni(OCOEt)_2 \cdot dipy$	52	[117]
$Et_2Ni[N(SiMe_3)_2]_2$	$CO_2$	пентан	20	24	$Et_2Ni[OCON(SiMe_3)_2]_2$	90	[78]
$(PhCH_2)_4Ti$	$CO$	пентан	-50	-6	$(PhCH_2)_2Ti(COCH_2Ph)_2$	80	[109]
$(изо-Pr)_4Cr$	$CO$	ТГФ	20 <sup>a</sup>	-6	$Cr(CO)_6$	66	[112]
$ClMo(CH_2SiMe_3)_3 \cdot PMe_3$	$CO$	ПЭФ	20	-6	$[ClMo(COCH_2SiMe_3) \cdot (CO)_2(PMe_3)]_2$	99	[58]
$(C_6F_5)_2Co \cdot 2diox$	$CO$	гексан	20	-6	$(C_6F_5)_2Co(CO)_4$	60	[113]

Примечания: а)  $p_{CO} = 50$  ат; б) время не указано.

### 3. Реакции с двуокисью углерода

Литий- и магнийорганические соединения, являющиеся источниками карбанионов, легко реагируют с различными электрофильными реагентами, в частности, с  $CO_2$ . Эту реакцию можно формально представить как внедрение карбонильной группы по связи металл — углерод. В результате образуются карбоксилаты лития или магния, которые после гидролиза дают соответствующие карбоновые кислоты.

Систематические исследования внедрения  $CO_2$  по  $\sigma$ -связи переходный металл — углерод в производных вида  $R_nM$  начаты совсем недавно. Найдено, что соединения  $(PhCH_2)_4M$  ( $M=Ti, Zr$ ) необратимо и медленно поглощают при  $20^\circ C$  ( $p_{CO_2}=13$  ат) два моля  $CO_2$  на 1 г-атом металла. Это обусловлено, как и в случае внедрения  $CO$ , координационными возможностями  $Ti(IV)$  и  $Zr(IV)$ . Гидролиз продуктов реакции в обоих случаях дает  $PhCH_2COOH$ , а также  $(PhCH_2)_3COH$ , как результат вторичных реакций [5]. Комплекс  $(C_6F_5)_4Ti \cdot 2Et_2O$  не реагирует с  $CO_2$  при  $20^\circ C$  и  $p_{CO_2}=2$  ат [44].

Производные  $R_3Ti$  ( $R=CH_2Ph, CH_2SiMe_3$ ) в толуоле при  $-70^\circ C$  и  $p_{CO_2}=1$  ат не карбоксилируются под действием газообразной  $CO_2$  [21, 48]. Внедрения  $CO_2$  по связи  $Ti-C_6F_5$  в  $(C_6F_5)_3Ti$  не наблюдалось и при  $20^\circ C$  ( $p_{CO_2}=2$  ат) [48].

Обнаружено, что  $(PhCH_2)_2Ti \cdot 3Et_2O$  при  $20^\circ C$  ( $p_{CO_2}=1$  ат) за сутки необратимо поглощает два моля  $CO_2$  с образованием комплекса  $(PhCH_2CO_2)_2Ti \cdot 3Et_2O$ . Анализ ИК-спектра показал, что карбоксилатная группа в нем имеет  $\eta^1$ -координацию [110].

Детально изучен характер взаимодействия  $CO_2$  с рядом соединений  $V(IV)$  и  $V(III)$ :  $(Me_3SiCH_2)_4V$ ,  $R_4V \cdot 2ТГФ$  ( $R=CH_2Ph, C_6F_5$ ),  $R_3V \cdot ТГФ$  ( $R=CH_2SiMe_3, C_6F_5$ ) [21]. Соединения  $(Me_3SiCH_2)_4V$  и  $[(Me_3Si)CH]_3V$ , в которых центральный атом экранирован, не поглощают  $CO_2$  [21, 32]. Комплексы  $(PhCH_2)_4V \cdot 2Et_2O$  и  $R_3V \cdot ТГФ$  ( $R=CH_2Ph, CH_2SiMe_3$ ) поглощают  $CO_2$  при  $-20^\circ C$ , в то время как  $(C_6F_5)_4V \cdot 2Et_2O$  и  $(C_6F_5)_3V \cdot ТГФ$  реагируют с  $CO_2$  медленно при  $+20^\circ C$ .

Как показывают экспериментальные данные, в начале реакции молекула  $CO_2$  координируется с атомом V, что сопровождается вытеснением лигандов  $Et_2O$  или  $ТГФ$ . Далее  $\sigma$ -заместитель мигрирует к атому углерода с образованием карбоксилата. Было изучено постадийное внедрение  $CO_2$  в производные  $V(IV)$  и  $V(III)$ , а также превращения образующихся карбоксилатов, которые ведут себя аналогично рассмотренным выше смешанным соединениям  $R_nVX_{m-n}$  [21]. В результате карбоксилирования исследуемых соединений избытком газообразной  $CO_2$

выделяется  $V(OCOR)_3$ . Анализ ИК-спектров показывает, что карбоксилатная группа в этих соединениях имеет  $\eta^2$ -координацию (см. табл. 13). Реакционная способность по отношению к  $CO_2$  остальных  $\sigma$ -производных, описанных выше в гл. II, не исследовалась. В литературе имеются единичные примеры внедрения  $CO_2$  по  $\sigma$ -связям  $M-C$  в комплексах металлов ( $M=Mn, Fe, Ni$ ). Например,  $[R_3Mn]-Li^+$  и  $R_3MnMgCl$  при реакции с  $CO_2$  ( $20^\circ C$ , 2 ч) после гидролиза дают  $RCO_2H$  ( $R=Ph, Mes$ ) с количественным выходом [115]. Комплекс  $(Me_3P)(H)Fe(CH_2PMe_2)$  реагирует с  $CO_2$  в ТГФ при  $20^\circ C$ , давая обычный продукт внедрения по связи  $Fe-C$  [116]. Производные никеля  $R_2Ni \cdot dipu$  ( $F=Me, Et$ ) легко поглощают два моля  $CO_2$  с образованием карбоксилатов  $(RCO_2)_2Ni \cdot dipu$  [117].

Таким образом, полученные к настоящему времени результаты показывают, что общий характер реакций с  $CO_2$  одинаков для органических соединений  $Li, Mg$  и производных переходных металлов  $R_nM$ . Следует отметить, что реакционная способность  $\sigma$ -связи переходный металл — углерод зависит от природы и валентности металла, а также от характера  $\sigma$ -заместителя.

На примере  $Et_2Hf[N(SiMe_3)_2]_2$  было показано, что при наличии в молекуле двух связей  $M-C$  и  $M-N$  внедрение  $CO_2$  проходит по связи  $M-N$  с образованием  $Et_2Hf[OCN(SiMe_3)_2]_2$  [78, 118].

#### 4. Реакции с альдегидами и кетонами

Присоединение литий- и магнийорганических соединений к карбонильной группе альдегидов и кетонов является одной из важнейших реакций в органическом синтезе. Исследование подобных реакций для комплексов переходных металлов только начинается.

Обнаружено, что  $(PhCH_2)_4Ti$  легко взаимодействует с одним или двумя эквивалентами кетонов (ацетон, бензофенон), давая после гидролиза соответствующие третичные спирты; избыток кетонов остается непрореагировавшим [119]. В результате реакции  $(PhCH_2)_2Ti \cdot 3Et_2O$  с указанными кетонами образуются алкоголяты  $Ti[OCR_2(CH_2Ph)]_2$  ( $R=Me, Ph$ ), не содержащие координационно-связанного эфира [110].

В случае соединений типа  $R_nTi(OR')_{4-n}$  реакционная способность по отношению к карбонильным соединениям меньше, чем для  $R_nTi$ . Например,  $(PhCH_2)_2Ti(OMe)_2$  не реагирует с ацетоном;  $PhTi(OPr-изо)_3$  с  $PhCO$  при кипячении в  $Et_2O$  в течение 7 ч дает после гидролиза 19%  $Ph_3CONH$ . При  $20^\circ C$  соединение  $PhTi(OPr-изо)_3$  реагирует только с альдегидами [66, 120, 121]. Проведенные исследования показали, что соединения  $RTi(OPr-изо)_3$  ( $R=V, Ph$ ) являются более селективными реагентами по отношению к карбонильным соединениям, чем соответствующие литийорганические соединения [120—122]. В отличие от  $PhTi(OPr-изо)_3$ ,  $MeTi(OR')_3$  реагирует с различными кетонами [120, 123].

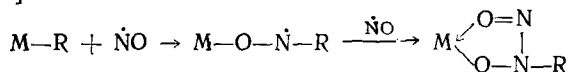
Соединение  $(PhCH_2)_4V$ , так же как и  $(PhCH_2)_4Ti$ , реагирует только с двумя молями ацетона, образуя  $(PhCH_2)_2V[OC(Me)_2CH_2Ph]_2$ . Известные производные  $R_2V(OBu-трет)_2$  не реагируют с ацетоном даже при нагревании [21].

Данные, полученные для соединений  $Ti$  и  $V$ , позволяют предложить общую схему реакций. На первой стадии реакции, аналогично литий- и магнийорганическим соединениям, происходит координация кислорода с металлом. Образующиеся алкоксигруппы имеют большой объем и, кроме того, склонны к ассоциации. Эти факты обуславливают экранирование центрального атома, так что координирование по отношению к нему других молекул кетона становится практически невозможным. Пространственными эффектами вызвана инертность соединений  $R_2M(OR')_2$  ( $M=Ti, V$ ) и  $PhTi(OPr-изо)_3$  по отношению к кетонам. Объемистые алкоксигруппы вытесняют координационно-связанные молекулы  $Et_2O$  в  $(PhCH_2)_2Ti \cdot 3Et_2O$  на стадии образования алкоголятов.

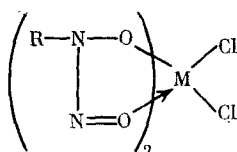


## 5. Реакции с окисью азота

Направление реакции с NO обусловлено природой самой NO, которая является радикалом. Реакции с диамагнитными комплексами приводят к образованию N-алкил-N-нитрогидроксиламинатных производных [124]:

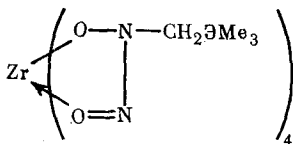


Соединения  $R_2MCl_2$  ( $R=CH_2CMe_3$ ,  $CH_2SiMe_3$ ,  $M=Ti$ ,  $Zr$ ) в петролейном эфире при  $0^\circ C$  поглощают четыре моля NO и дают октаэдрические комплексы:



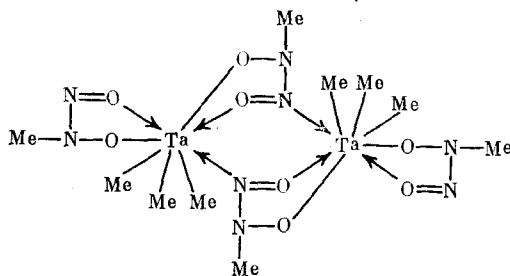
Анализ ИК-спектров этих комплексов указывает на *цис*-расположение атомов Cl относительно атома металла, а также на  $\eta^2$ -координацию двух групп ON(R)NO. Соединение  $(Me_3CCH_2)_3TiCl$  поглощает шесть молей NO, а  $(Me_3SiCH_2)_4Ti$  — восемь молей NO. Так как Ti образует только шестикординатные комплексы, то, вероятно, группы ON(R)NO в молекулах комплексов не равноценны; например,  $Ti[ON(CH_2SiMe_3)NO]_4$  имеет две хелатные и две монодентатные группы.

При взаимодействии  $(Me_3\text{Э}CH_2)_4Zr$  ( $\text{Э}=C, Si$ ) с NO образуются мономерные, устойчивые на воздухе восьмикординатные комплексы:



Наблюдаемая разница в структуре продуктов для соединений Ti и Zr обусловлена различными координационными возможностями этих атомов.

Восьмикординатные комплексы образуются в результате реакции  $Me_5Nb$  или  $Me_5Ta$  с NO. Однако природа центрального атома определяет возможность реализации различных структур для этих металлов. Найдено, что  $Me_5Nb$  дает мономерный комплекс  $Me_2Nb[ON(Me) \cdot NO]_2$  с эквивалентными хелатными лигандами. Из  $Me_5Ta$  образуется димерный комплекс, которому на основании ИК- и ЯМР-спектров приписывают структуру:



Парамагнитные комплексы переходных металлов с неспаренным электроном на атоме металла в результате реакции с NO дают оксипроизводные металлов и азометан [124]. Предположение о том, что начальной стадией реакций парамагнитных комплексов с NO является ко-

ординация молекулы NO по отношению к атому переходного металла, подтверждается выделением комплекса  $[(Me_3Si)_2CH]_3CrNO$ , в котором объемистые лиганды препятствуют дальнейшим превращениям [32].

\* \*  
\*

Как следует из анализа результатов проведенных исследований, в настоящее время достигнут значительный прогресс в химии термически стабильных  $\sigma$ -производных переходных металлов. Обширный комплекс работ по изучению свойств соединений  $R_nM$  и  $R_nMX_{m-n}$  внес определенный вклад в развитие теоретической элементоорганической химии. Интенсивно ведущиеся исследования в этом направлении открывают широкие перспективы для практического использования  $\sigma$ -производных в области металлокомплексного катализа, создания биологически активных препаратов, разработки новых способов получения защитных покрытий путем распада металлоорганических соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Cotton P. A. Chem. Rev., 1955, v. 55, p. 551.
2. Davidson J., Lappert M. F., Pearce R. Ibid., 1976, v. 76, p. 219.
3. Schrock R. R., Parshall G. W. Ibid., 1976, v. 76, p. 243.
4. Уилкинсон Г. ЖВХО им. Менделеева, 1972, т. 17, с. 377.
5. Zucchini U., Albizzati E., Giannini U. J. Organometal. Chem., 1971, v. 26, p. 357.
6. Felten J. J., Anderson W. P. Ibid., 1972, v. 36, p. 87.
7. Латыева В. Н., Тинева А. Н., Дроботенко В. В. Труды по химии и хим. технологии. Горьк. гос. ун-т, 1973, вып. 2, с. 35.
8. Разуваев Г. А., Латыева В. Н., Линева А. Н., Дроботенко В. В. Докл. АН СССР, 1973, т. 208, с. 876.
9. Razuvayev G. A., Latyaeva V. N., Vyshinskaja L. I., Linyova A. N., Drobotenko V. V., Cherkasov V. K. J. Organometal. Chem., 1975, v. 93, p. 113.
10. Köhler E., Jacob K., Thiele K.-H. Z. anorg. allgem. Chem., 1976, B. 421, S. 129.
11. Jacob K. Z. Chem., 1976, B. 16, S. 196.
12. Schrock R. R. J. Organometal. Chem., 1976, v. 122, p. 209.
13. Mowat W., Shortland A. J., Hill N. J., Wilkinson G. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, p. 770.
14. Thiele K.-H., Russek A., Opitz R., Mohai B., Brüser W. Z. anorg. allgem. Chem., 1975, B. 412, S. 11.
15. Thiele K.-H., Opitz R., Köhler E. Ibid., 1977, B. 435, S. 45.
16. Thiele K.-H., Schafer W. Ibid., 1970, B. 379, S. 63.
17. Jacob K., Thiele K.-H., Dimitrov V. Ibid., 1978, B. 447, S. 136.
18. Бейлин С. И., Гольштейн С. Б., Долгопосок Б. А., Крапивин А. М., Тинякова Е. И., Гузман И. Ш., Бондаренко Г. Н. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, с. 99.
19. Афиногенова Л. Л., Гузман И. Ш., Тинякова Е. И., Долгопосок Б. А. Там же, 1980, т. 252, с. 1408.
20. Jacob K. Z. Chem., 1978, B. 18, S. 227.
21. Razuvayev G. A., Latyaeva V. N., Vyshinskaya L. I., Drobotenko V. V. J. Organometal. Chem., 1981, v. 208, p. 169.
22. Razuvayev G. A., Latyaeva V. N., Vasil'eva G. A., Vyshinskaya L. I. Synth. Inorg. and Metalorg. Chem., 1972, v. 2, p. 33.
23. Thiele K.-H., Röder A., Mörke W. Z. anorg. allgem. Chem., 1978, B. 441, S. 13.
24. Davidson P. J., Lappert M. F., Pearce R. J. Organometal. Chem., 1973, v. 57, p. 269.
25. Mowat W., Wilkinson G. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, p. 1126.
26. Collier M. R., Lappert M. F., Pearce P. Ibid., 1973, p. 445.
27. Mowat W., Shortland A., Yagupsky G., Hill N. J., Yagupsky M., Wilkinson G. Ibid., 1972, p. 533.
28. Schrock R. R., Fellmann J. D. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 3359.
29. Hug F., Mowat W., Skapaki A. C., Wilkinson G. Chem. Commun., 1971, p. 1477.
30. Santini-Scampucci C., Riess J. G. J. Organometal. Chem., 1980, v. 187, p. 331.
31. Clark D. N., Schrock R. R. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 6774.
32. Barker G. K., Lappert M. F., Howard I. A. K. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1978, p. 734.
33. Гавриленко И. Ф., Стефановская Н. Н., Тинякова Е. И., Долгопосок Б. А. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 1354.
34. Seidel W., Bürger I. Z. Chem., 1977, B. 17, S. 185.
35. Seidel W., Kreisel G. Ibid., 1976, B. 16, S. 115.
36. Seidel W., Bürger I. Z. anorg. allgem. Chem., 1976, B. 426, S. 155.
37. Seidel W., Bürger I. J. Organometal. Chem., 1979, v. 171, p. C45.
38. Kreisel G., Scholz P., Seidel W. Z. anorg. allgem. Chem., 1980, B. 460, S. 51.
39. Seidel W., Kreisel G. Z. Chem., 1974, B. 14, S. 25.
40. Stolze G. J. Organometal. Chem., 1966, v. 6, p. 383.

41. Stolze G., Hähle J. Ibid., 1967, v. 7, p. 301.
42. Heyn B., Hoffmann R. Z. Chem., 1976, B. 16, S. 195.
43. Bochmann M., Wilkinson G., Young G. B. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1980, p. 1879.
44. Разуваев Г. А., Латяева В. Н., Кулякова Г. А., Малькова Г. Я. Докл. АН СССР, 1970, т. 191, с. 620.
45. Латяева В. Н., Линева А. Н., Шаталин Е. Н., Разуваев Г. А. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 931.
46. Разуваев Г. А., Latyaeva V. N., Linyova A. N., Spiridonova N. N. J. Organometal. Chem., 1972, v. 46, p. C13.
47. Kinsella E., Smith V. B., Massey A. G. Ibid., 1972, v. 34, p. 181.
48. Разуваев Г. А., Вышинская Л. И., Тимошенко С. Я. Ж. общ. химии, 1981, № 51, с. 2004.
49. Boustany K. S., Bernauer K., Jacot-Guillarmod A. Helv. Chim. Acta, 1967, v. 50, p. 1080.
50. Гузман И. Ш., Шараев О. К., Тинякова Е. Н., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 208, с. 856.
51. Said F. F., Tuck D. G. Canad. J. Chem., 1980, v. 58, p. 1673.
52. Jacob K. Z. Chem., 1974, B. 14, S. 364.
53. Бейлин С. И., Бондаренко Г. Н., Вдовин В. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1974, т. 218, с. 1347.
54. Wengrovius J. H., Schrock R. R. J. Organometal. Chem., 1981, v. 205, p. 319.
55. Moorhouse S., Wilkinson G. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, p. 2187.
56. Wood C. D., McLain S. J., Schrock R. R. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 3210.
57. Schrock R. R., Messerle L. W., Wood C. D., Guggenberger L. J. Ibid., 1978, v. 100, p. 3793.
58. Carmona Guzman E., Wilkinson G., Rogers R. D., Hunter W. E., Zavorotco M. J., Atwood J. L. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1980, p. 229.
59. Венедиктова Н. А., Кропачева Е. Н., Смирнова Л. А., Вышинская Л. И., Тимошенко С. Я. Высокомолек. соед., 1980, т. 22А, с. 977.
60. Бейлин С. И., Гольштейн С. Б., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 229, с. 351.
61. Seidel W., Riesenberger E. Z. Chem., 1980, B. 20, S. 450.
62. Sharp P. R., Astruc D., Schrock R. R. J. Organometal. Chem., 1979, v. 182, p. 477.
63. Разуваев Г. А., Вышинская Л. И., Дроботенко В. В. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 1535.
64. Jamieson G., Lindell W. F. Inorg. Chim. Acta, 1978, v. 28, p. 113.
65. Seidel W., Kreisel G. Z. anorg. allgem. Chem., 1977, B. 435, S. 153.
66. Herman D. F., Nelson W. K. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 3977.
67. Rausch M. D., Cordon H. B. J. Organometal. Chem., 1974, v. 74, p. 85.
68. Weber J.-B., Porret J., Jacot-Guillarmod A. Helv. Chim. Acta, 1978, v. 61, p. 2949.
69. Flamini A., Cole-Hamilton D. J., Wilkinson G. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1978, p. 454.
70. Разуваев Г. А., Латяева В. Н., Дроботенко В. В., Линева А. Н., Вышинская Л. И., Черкасов В. К. J. Organometal. Chem., 1977, v. 131, p. 43.
71. Разуваев Г. А., Баулин А. А., Вышинская Л. И., Иванчев С. С., Латяева В. Н., Бабаина Е. В., Дроботенко В. В. Авт. свид. СССР. 738656 (1978); Бюлл. изобр., 1980, № 21, с. 34.
72. Разуваев Г. А., Вышинская Л. И., Рабинович А. М. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 1665.
73. Разуваев Г. А., Латяева В. Н., Вышинская Л. И., Дроботенко В. В. Докл. АН СССР, 1979, т. 245, с. 1397.
74. Burger H., Neese H.-J. J. Organometal. Chem., 1969, v. 20, p. 129.
75. Burger H., Kluess C. Ibid., 1976, v. 108, p. 69.
76. Brauer D. J., Burger H., Wiegel K. Ibid., 1978, v. 150, p. 215.
77. Andersen R. A. Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 1724.
78. Andersen R. A. Ibid., 1979, v. 18, p. 2928.
79. Andersen R. A. J. Organometal. Chem., 1980, v. 192, p. 189.
80. Fröhlich H.-O., Keiser S. Z. Chem., 1975, B. 15, S. 30.
81. Kreisel G., Seidel W. Z. anorg. allgem. Chem., 1981, B. 478, S. 106.
82. Fröhlich H.-O., Märkisch U. Z. Chem., 1976, B. 16, S. 82.
83. Akermark B., Ljungqvist A. J. Organometal. Chem., 1979, v. 182, p. 47.
84. Akermark B., Ljungqvist A. Ibid., 1979, v. 182, p. 59.
85. Malatesta V., Ingold K. U., Schrock R. R. Ibid. 1978, v. 152, p. C53.
86. Кершенбаум И. А., Гребеняк Л. Н., Орешкин И. А., Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Докл. АН СССР, 1978, т. 238, с. 359.
87. Смирнов С. А., Орешкин И. А., Заикин В. Г., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1979, т. 245, с. 1400.
88. Черезова Л. С., Яковлев В. А., Долгоплоск Б. А. Там же, 1980, т. 245, с. 1400.
89. Jacob K., Thiele K.-H., Keilberg Ch., Kiebuhr R. Z. anorg. allgem. Chem., 1975, B. 415, S. 109.
90. Thiele K.-H., Köhler E., Adler B. J. Organometal. Chem., 1973, v. 50, p. 153.
91. Разуваев Г. А., Вышинская Л. И., Дроботенко В. В., Латяева В. Н. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, с. 127.
92. Разуваев Г. А., Латяева В. Н., Кулякова Г. А., Марьин В. П. Труды по химии и хим. технологии. Горьк. гос. ун-т, 1973, вып. 4, с. 35.
93. Seidel W., Kreisel G. Z. anorg. allgem. Chem., 1977, B. 435, S. 146.

94. Горелик В. М., Багдасарьян А. Х., Долгопоск Б. А. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 321.
95. Лятяева В. Н., Вышинская Л. И., Кулякова Г. А. Химия элементоорганич. соедин. Горьк. гос. ун-та, 1979, вып. 7, с. 71.
96. Лятяева В. Н., Дроботенко В. В., Линева А. Н., Вышинская Л. И., Малькова Г. Я. Там же, 1977, вып. 5, с. 100.
97. Brindley P. B., Hardson J. C. J. Organometal. Chem., 1974, v. 65, p. 57.
98. Brindley P. B., Scotton M. F. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1981, p. 419.
99. Ольдекон Ю. А., Книжников В. А. Изв. АН БССР, Сер. хим., 1979, № 5, с. 78.
100. Mercier R., Douglade J., Amaudrut J., Sala-Pala J., Guerschals J. Acta Crystallogr., 1980, v. 36, p. 2986.
101. Gautheron B., Tainturier G., Meunier Ph. J. Organometal. Chem., 1981, v. 209, p. C49.
102. Fachinetti G., Floriani C., Stoeckli-Evans H. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, p. 2297.
103. Erker G., Rosenfeldt F. J. Organometal. Chem., 1980, v. 188, p. C1.
104. Fachinetti G., Floriani C., Tochi C. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, p. 1947.
105. Marsella J. A., Moloy K. G., Caulton K. G. J. Organometal Chem., 1980, v. 201, p. 389.
106. Rausch M. D., Boon W. H. Ibid., 1977, v. 141, p. 299.
107. Dormond A., Dahchour A. Ibid., 1980, v. 193, p. 321.
108. De Boer E. J. M., Ten Cate L. C., Staring A. G. J., Teuben J. H. Ibid., 1979, v. 181, p. 61.
109. Röder A., Thiele K.-H., Paliy G., Marko L. Ibid., 1980, v. 199, p. C31.
110. Разуваев Г. А., Вышинская Л. И., Васильева Г. А., Малышева А. В., Рабинович А. М. Ж. общ. химии, 1982, т. 52, с. 1338.
111. Attridge C. J., Dobbe R., Maddock S. J. J. Organometal. Chem., 1973, v. 57, p. C55.
112. Müller J., Holzinger W. Z. Naturforsch., 1978, B. 33b, S. 1309.
113. Royo P., Vazquez A. J. Organometal. Chem., 1981, v. 205, p. 223.
114. Arcas A., Royo P. Inorg. Chim. Acta, 1978, v. 31, p. 97.
115. Friour G., Cahiez G., Alexakis A., Normant J. F. Bull. Soc. chim. France, 1979, p. 515.
116. Karsch H. H. Chem. Ber., 1977, B. 110, S. 2213.
117. Yamamoto T., Yamamoto A. Chem. Letters, 1978, p. 615.
118. Blandy C., Choukroom R., Gervais D. Abstracts of VIII. Int. Conf. on Organometallic Chemistry, Kyoto (Japan), 1977, 1A50.
119. Causse J., Tabacchi R., Jacot-Guillarmod A. Helv. Chim. Acta, 1972, v. 55, p. 1560.
120. Reetz M. T., Steibach R., Westermann J., Peter R. Angew. Chem., 1980, B. 92, S. 1044.
121. Reetz M. T. Ibid., 1982, B. 94, S. 133.
122. Weidmann B., Widler L., Olivero A. G., Maycock C. D., Scebach D. Helv. Chim. Acta, 1981, v. 64, p. 357.
123. Blandy G., Gervais D. Inorg. Chim. Acta, 1981, v. 52, p. 79.
124. Middleton R. A., Wilkinson G. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1980, p. 1888.

Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском госуниверситете