

УДК 547.257.1/258.83

УСПЕХИ ХИМИИ σ -ПРОИЗВОДНЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

IV—IV_b ГРУПП

Разуваев Г. А., Вышинская Л. И.

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

Библиография — 124 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1648
II. Получение σ -производных переходных металлов	1649
III. Термический распад σ -производных	1662
IV. Реакции внедрения по σ -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 σ -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 σ -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 σ -связь переходный металл — углерод является слабой и σ -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 , $\pi-C_5H_5$ (Cp). Существующая тогда теория стабильности σ -связи переходный металл — углерод предполагала, что роль этих лигандов состоит в увеличении энергии σ -связи. Однако последующие многочисленные экспериментальные данные и их теоретический анализ показали, что σ -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 σ -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 β -водорода к атому металла, соединения R_nM с σ -заместителями, не содержащими β -атомов водорода, должны быть кинетически стабильны. К таким заместителям относятся бензильные, неопентильные, триметилсилиметильные, мезитильные, метиладамантильные и др. Введение в молекулу электроотрицательных перфторалкильных или перфторфенильных σ -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 σ -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 σ -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 цикlopентадиенильные производные типа $Cp_2M(\sigma-R)_z$ ($R=Me, Ph, CH_2Ph, C_6H_5; z=1, 2$), которые являются удобными объектами исследования, так как группировка Cp_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 σ -производных IV—IV β групп типа R_nM или R_nMX_{m-n} ($R=CH_2Ph, CH_2SiMe_3, CH_2CMe_3, Mes, adme, C_6F_5; X=Hal, OR', асас, NR_2'; R' — алкил, арил; n — валентность металла, m>n$)¹. В некоторых случаях при обсуждении реакционной способности σ -связи переходный металл — углерод будут привлекаться результаты исследований σ -производных Mn, Fe, Co и Ni, а также $Cp_2M(\sigma-R)_z$.

II. ПОЛУЧЕНИЕ σ -ПРОИЗВОДНЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Основным методом синтеза σ -производных является взаимодействие солей переходных металлов с металлогорганическими 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 аг-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 малоустойчивые 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

¹ Mes — мезитил, adme — адамантиметил, 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 σ -производных.

В данной главе соединения сгруппированы по типам σ -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

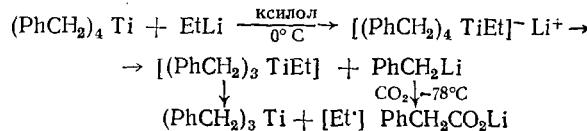
Бензильные производные (табл. 1). Тетрабензильные производные подгруппы титана синтезированы классическим способом — обменной реакцией хлоридов металлов с реагентом Гриньяра в эфире при низкой температуре [5, 6].

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 $NbCl_n$ ($n=5, 4$) не только реагентом 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 $WCl_4 \cdot 2TGF$ с $(PhCH_2)_2Mg$ [14, 15].

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

Была изучена возможность получения $(PhCH_2)_3Ti$ несколькими способами. При обменном взаимодействии $TiCl_3 \cdot 3TGF$ или $Ti(acac)_3$ с магнийорганическим 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 ат-комплексов:



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

ТАБЛИЦА 1

Бензильные производные R_nM ($R = CH_2Ph$)

R_nM	Исходные соединения		Условия синтеза		Выход, %	Характеристики вещества		Ссылки
	MX_n	$R_n\Theta$	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 ^a	черно-зеленый	[9, 10]
R_5Ta	R_3TaCl_2	R_2Mg	толуол	-70	93	— ^b	красный	[12]
R_4Cr^b	$CrCl_3 \cdot 3TG\Phi$	RLi	$TG\Phi + бензол$	-20	5	—	красно-коричневый	[13]
R_4Mo	$MoCl_4 \cdot 2Et_2O$	R_2Mg	Et_2O	-40	— ^d	75 ^c	черно-коричневый	[15]
R_4W	$WCl_4 \cdot 3TG\Phi$	R_2Mg	Et_2O	-20	40	90 ^c	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 ^c	черный	[22]

Прическил: ^a плавится с разложением; ^b т. пл. не определена; ^c получен в растворе; ^d разлагается без плавления; ^d выход не указан.

Неопентильные и trimетилсилилметильные 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	$R\Theta$, $R'\Theta$	растворитель	$t, ^\circ C$		цвет	т. пл., $^\circ C$	
R_4Ti	$TiCl_4$	RLi	гексан	-70	26	желтый	105 ^a	[24, 25]
R_4Zr	$ZrCl_4$	RLi	гексан+ Et_2O	0	68	бесцветный	108 ^a	[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	— ^b	[33]

Примечания: ^a плавится с разложением; ^b получен в растворе из $R_4'Ti$ и $EtLi$; ^c т. пл. не определена.

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

Бензилирование $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{TGF}$ или V(acac)_3 с помощью PhCH_2MgCl , $(\text{PhCH}_2)_2\text{Mg}$ и $(\text{PhCH}_2)_3\text{Al}$ в Et_2O не проходит до конца [17, 20]. Реакция $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{TGF}$ с тремя молями PhCH_2Li 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°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 at-комплекса, образующегося из $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ и PhCH_2Li [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 получаются обменной реакцией галогенидов металлов MCl_4 с $\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{Li}$ [24, 25]. Триметилсилилметильные производные подгруппы Ti образуются в результате взаимодействия MCl_4 как с реагентом Гриньяра, так и с литийорганическими соединениями. Установлено, что для ZrCl_4 и 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 MCl_4 . При точном соотношении исходных компонентов 1:4 в реакционной смеси возникают трудно разделимые 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 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 алкилиденовые 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 Me_3SiCH_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 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{TGF}$ 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, MoCl_5 и WCl_5 , в результате взаимодействия с $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ в Et_2O при 20°C дают димерные мостиковые комплексы $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_6\text{M}_2$ [27]. Аналогичный комплекс с неопентильными лигандами получен из MoCl_5 и $\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{Li}$ в Et_2O при 20°C [25]; WCl_6 после обмена всех атомов хлора на неопентильные группы с помощью $\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{Li}$ дает карбиноальный 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 at-комплекса $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{TiEt}] \cdot \text{Li}^+$ [18].

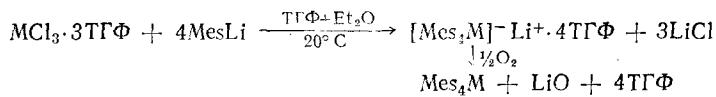
При алкилировании $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{TGF}$ действием $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ выделен в индивидуальном состоянии устойчивый при комнатной температуре комплекс $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{V} \cdot \text{TGF}$ [21]. Установлено, что успешное алкилирование $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{TGF}$ 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 MCl_3 в Et_2O при -60°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-

блудается 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 Me_3SiCH_2 выделяются четырехкоординационные производные.

Среди производных двухвалентных металлов IV—IV δ групп к настоящему времени описан только $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Cr}$. В то время как из $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{TGF}$ под действием избытка RLi или RMgCl ($\text{R}=\text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{CH}_2\text{ЭMe}_3$) получаются производные четырехвалентного хрома R_4Cr [13, 27], при взаимодействии 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].

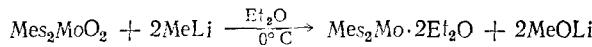
Мезитильные производные (табл. 3). Тетрамезитильные производные не удается получить обычным обменным взаимодействием галогенидов металлов с реагентом Гриньара или RLi . Ввиду большого объема лиганда в этих реакциях замещаются только три атома хлора, даже при избытке арилирующих агентов. Был разработан оригинальный метод синтеза, заключающийся в окислении at -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 MCl_3 в настоящее время труднодоступны.

Мезитильные производные трехвалентных металлов получены для V и Cr. К сожалению, не описано попыток синтеза Mes_3Ti , хотя при получении Mes_3Ti мезитилированию подвергался $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{TGF}$ [34]. Выделен Mes_3V в индивидуальном состоянии по реакции $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{TGF}$ с тремя молями MesMgBr , но не с MesLi , так как при взаимодействии с последним предпочтительнее образуется at -комплекс V (III), чем нейтральное соединение [38, 39]. Легкодоступным оказывается $\text{Mes}_3\text{Cr} \cdot \text{TGF}$, который благодаря особенностям мезитильной группы не способен превращаться в ареновый комплекс [40]. По этой же причине удалось получить и исследовать σ -мезитильные производные Cr (II).

Комплекс $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot 3\text{TGF}$ получается из безводного CrCl_2 и MesMgBr [41]. Интересно, что Mes_2Cr может давать комплексы с координационными числами от 3 до 5. Если пятикоординационный комплекс $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot 3\text{TGF}$ растворить в гексане при 20°C , то через 15—20 мин цвет раствора изменится от фиолетового до зеленого, и выпадет зеленый осадок состава $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot \text{TGF}$. Три молекулы координированного TGF 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 Mes_2Mo ; авторы работы [42] считают, что при взаимодействии Mes_2MoO_2 с MeLi происходит восстановление



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

Адамантиметильные производные (табл. 3). Большим объемом обладает 1-адамантиметильный (adme) лиганд. Установлено, что пералкильные соединения R_nM с этим лигандом разлагаются при температурах выше 100°C . Для получения $(\text{adme})_4\text{M}$, ($\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$) в качестве исходных соединений переходных металлов были использованы не галогениды, а аллоксиды (применение MCl_4 приводит к чрезвычайно малому выходу конечных продуктов). Использование растворимых про-

ТАБЛИЦА 3

Мезитильные, 1-метиладамантильные и пентафтторфенильные производные ($R=Mes$; $R'=1-adme$; $R''=C_6F_5$)

R_nM, R'_nM, R''_nM	Исходные соединения		Условия синтеза		Выход, %	Характеристики вещества		Ссылки
	MX_n	реагент	растворитель	$t, ^\circ C$		цвет	т. разл. $^\circ C$	
R_4Ti	$[R_4Ti]Li$	O_2	—	20	— ^a	хромово-желтый	159	[34]
R_4V	$[R_4V]Li$	O_2	Et_2O+TGF	20	90	темно-красный	152	[35]
R_4Cr	$[R_4Cr]Li$	O_2	Et_2O	20	56	темно-коричневый	110	[36]
R_4Mo	$[R_4Mo]Li$	O_2	Et_2O	20	90	черно-зеленый	276	[37]
$R_3V \cdot TGF$	$VCl_3 \cdot 3TGF$	$RMgBr$	TGF	—30	45	синий	125	[39]
$R_3Cr \cdot 3TGF$	$CrCl_3$	$RMgBr$	TGF	—20	а	темно-голубой	80	[40]
$R_2Cr \cdot 3TGF$	$CrCl_2$	$RMgBr$	TGF	0	25	фиолетовый	50	[41]
$R_4'Ti$	$Ti(OPr-изо)_4$	$R'Li$	$\Pi\mathcal{E}F$	—20	60	желтый	145	[43]
$R_4'Zr$	$ZrCl_4$	$R'MgBr$	Et_2O	—50	39	кремовый	130	[43]
$R_4'V$	$V(OPr-изо)_4$	$R'Li$	$\Pi\mathcal{E}F$	—60	54	сине-зеленый	80	[43]
$R_4'Cr$	$Cr(OBu-транс)_4$	$R'Li$	$\Pi\mathcal{E}F$	—60	45	каштановый	164	[43]
$R_4''Ti \cdot Et_2O$	$TiCl_4$	$R''MgBr$	$Et_2O+гексан$	—70	30	оранжевый	119	[44]
$R_4''Zr \cdot Et_2O$	$ZrCl_4$	$R''Li$	$Et_2O+гексан$	—70	73	желтый	100 ^b	[45]
$R_4''V \cdot 2Et_2O$	VCl_4	$R''Li$	$Et_2O+гексан$	—70	70	фиолетовый	220 ^b	[46]
$R_3''Ti \cdot 3TGF$	$TiCl_3 \cdot 3TGF$	$R''MgBr$	TGF	0	45	темно-зеленый	122 ^b	[48]
$R_3''V \cdot TGF$	$VCl_3 \cdot 3TGF$	$R''Li$	TGF	—70	85	коричневый	10	[21]

Приимечания: ^a выход не указан; ^b плавится с разложением; $\Pi\mathcal{E}F$ — петролейный эфир.

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

Из системы $Ti(OPr\text{-изо})_4 + 4(adme)Li$ в петролейном эфире при $+20^\circ C$ кристаллизуется в аналитически чистом виде $(adme)_4Ti$ [43]. Ввиду сложности получения исходного реагента $Zr(OPr\text{-изо})_4$ 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 $V(OPr\text{-изо})_4$ 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].

Пентафторменильные производные (табл. 3). Эти производные термически значительно устойчивее фенильных соединений. В то время как производные Ph_4M ($M = Ti, Zr, V$) не могут быть выделены в индивидуальном состоянии, соответствующие пентафторменильные соединения стабильны при нагревании до $100^\circ C$ и выше.

Соединение $(C_6F_5)_4Ti$ выделяется в виде шестикоординационного 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 , σ -производное Zr выделяется в виде пятоикоординационного 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].

Пентафторменильные производные $(C_6F_5)_3Ti \cdot 3TG\Phi$ и $(C_6F_5)_3V \cdot TG\Phi$ синтезированы по реакции $MCl_3 \cdot 3TG\Phi$ 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 $TG\Phi$, оптимальный интервал температур от 0 до $+5^\circ C$, порядок прибавления реагентов (необходимо галогенид переходного металла добавлять к реагенту Гриньара) [21, 48].

2. Получение алкил(арил)металлгалогенидов

Основной метод синтеза органических металлгалогенидов — взаимодействие галогенидов переходных металлов с алкилирующими (арилирующими) 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 бензильметаллгалогенидов 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 дibenзила [49]. Поэтому были использованы другие способы синтеза бензилтитан- и бензилцирконийгалогенидов. Недавно был предложен оригинальный электрохимический метод синтеза комплексов дibenзилметаллдигалогенидов с дипиридилом 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 α,α -дипиридил. Реакции осуществляются в растворе при постоянном токе 30 мА (25 В). Процесс заканчивается осаждением указанных выше нерастворимых комплексов.

ТАБЛИЦА 4

165

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 ^a	[5]
R_3TiCl	R_4Ti	HCl (газ)	толуол	-10	86	красно-коричневый	100 ^a	[5]
R_3TiBr	R_4Ti	HBr (газ)	толуол	-10	89	красный	100 ^a	[5]
R_3TiI	R_4Ti	I_2	толуол	-20	70	темно-красный	- ^b	[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 ^b	[5]
$R_3TaCl_2 \cdot dipy$	$TaCl_5$	R_2Zn	толуол	20	55	оранжевый	- ^b	[12]
$R_2TaCl_3 \cdot dipy$	$TaCl_5$	R_2Zn	$P\bar{E}F$	-50	- ^c	коричневый	110	[10]
R_3TaCl_2	$TaCl_5$	R_2Zn	гексан	20	- ^c	желто-коричневый	- ^b	[10]
$RTaCl_4$	$TaCl_5$	R_2Mg	$P\bar{E}F$	20	- ^c	желто-коричневый	- ^b	[10]

Примечания: ^a плавится с разложением; ^b т. пл. не определена; ^c разлагается без плавления; ^d выход не указан.

Неопентил- и триметилсилилметилметаллгалогениды R_nMCl_{m-n} ($R = CH_2CMe$; $R' = CH_2SiMe_3$; $n = 1, 2, 3, 4$; $m = 4, 5$)

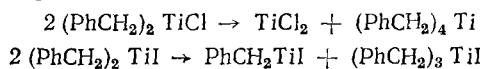
ТАБЛИЦА 5

Алкилметаллгалогенид	Исходные соединения		Условия синтеза		Выход, %	Характеристики вещества		Ссылки
	MCl_n	$R_n\varnothing, R'_n\varnothing$	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) ^a	[53]
$R'TiCl_3$	$TiCl_4$	$R'MgCl$	гексан + Et_2O	-20	40	красно-оранжевый	-(45/1,5 мм) ^a	[53]
$R_2ZrCl_2 \cdot PMe_3$	$ZrCl_4$	RLi	$Et_2O + PMe_3$	20	90	желтый	50 ^b	[54]
$[(Me_3Si)_2CH]_3ZrCl$	$ZrCl_4$	$(Me_3Si)_2CHLi$	Et_2O	20	45	бесцветный	- ^b	[32]
$[(Me_3Si)_2CH]_3HfCl$	$HfCl_4$	$(Me_3Si)_2CHLi$	Et_2O	20	53	бесцветный	- ^b	[32]
R_4TaCl	$TaCl_5$	RLi	пентан	-78	- ^c	желтый	25 ^d	[28]
R_3TaCl_2	$TaCl_5$	R_2Zn	пентан	20	85	желтый	-(110/1 мм) ^e	[28]
R_2TaCl_3	$TaCl_5$	R_2Zn	толуол	20	- ^c	желтый	25 ^d	[28]
$RTaCl_4$	$TaCl_5$	R_2Zn	толуол	20	92	желтый	25 ^d	[56]
R_3TaCl_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 ^d	[28]
R_2NbCl_3	$NbCl_3$	R_2Zn	пентан	20	80	красно-оранжевый	25 ^d	[57]
R_3NbCl_2	$NbCl_3$	$R_2'Zn$	Et_2O	-10	53	оранжево-красный	70	[55]

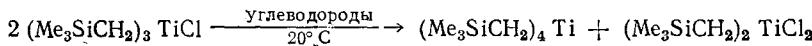
Примечания: ^a жидкость, указана т. кип.; ^b разлагается в бензоле; ^c т. пл. не определена; ^d выход не указан; ^e т. плавится с разложением; ^f т. сублимации.

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 бензилтиан(III)галогенидов в последнее время уделяется особое внимание, так как считается, что подобные производные Ti (III) входят в состав активных центров различных катализитических 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 I₂. Реакцию $(\text{PhCH}_2)_3\text{Ti}$ с газообразным HCl (в соотношениях 1:1 и 1:2) проводили в о-ксилоле при —20°. Взаимодействие $(\text{PhCH}_2)_3\text{Ti}$ с I₂ в толуоле при —20° С дает продукты различной степени алкилирования, в зависимости от соотношения исходных компонентов [19]. Установлено, что бензилтиан(III)галогениды в растворе при повышении температуры до 20° С 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 TiCl₄ с Me₃SiCH₂MgCl или Me₃SiCH₂Li, которая в зависимости от соотношения исходных компонентов привела к выделению Me₃SiCH₂TiCl₃ и $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{TiCl}_2$ [53]. Попытки синтеза $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{TiCl}$ не увенчались успехом, так как это соединение легко диспропорционирует в растворах [53]:



Триалкилметаллгалогениды, не подвергающиеся диспропорционированию, были получены с использованием объемистого заместителя (Me₃Si)₂CH. Обменная реакция MCl₄ даже с избытком [(Me₃Si)₂CH]₂Li всегда приводит к выделению [(Me₃Si)₂CH]₃MCl (M=Zr, Hf). При попытках получения аналогичного соединения титана наблюдалось восстановление с образованием [(Me₃Si)₂CH]₃Ti [32]. Недавно получены неопентилцирконийхлориды [54]; реакция ZrCl₄ с двумя молями Me₃CCH₂Li в Et₂O дает (Me₃CCH₂)₂ZrCl₂·Et₂O в виде масла, а кристаллические продукты выделяются при комплексообразовании с фосфинами и аминами. В работе [54] исследуются пути, по которым симметричный (Me₃CCH₂)₂ZrCl₂ 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 $(\text{Me}_3\text{ЭCH}_2)_n\text{MCl}_{5-n}$ (M=Nb, Ta; Э=C, Si; $n=1, 2, 3, 4$). С помощью цинкорганических соединений оказалось возможным последовательно замещать атомы хлора в MCl₅ на группы Me₃ЭCH₂ [28, 55—57]. Для металлов IVB группы выделен лишь комплекс молибдена состава $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{MoCl}\cdot\text{PMo}_3$ [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° С. 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} ($R=Mes$; $R'=C_6F_5$; $(n=1, 2, 3; m=4, 5)$)

Арилметаллгалогенид	Исходные соединения		Условия синтеза		Выход, %	Характеристики вещества		Ссылки
	MCl_n	$R_n\Theta, R'_n\Theta$	растворитель	$t, ^\circ C$		цвет	т. пл., $^\circ C$	
$RTiCl_3$	$TiCl_4$	R_2Zn	пентан	20	56	красно-оранжевый	82	[61]
$RTiBr_3$	$TiBr_4$	R_2Zn	пентан	20	74	красный	62	[61]
R_3NbCl_2	R_2NbCl_3	RLi	толуол	20	10	оранжевый	— ^a	[62]
R_2NbCl_3	$NbCl_5$	R_2Zn	толуол	20	84	красный	— ^a	[62]
$RNbCl_4$	$NbCl_5$	R_2Zn	пентан	20	85	темно-красный	25 ^b	[62]
R_3TaCl_2	R_2TaCl_3	RLi	толуол	20	74	желтый	— ^a	[62]
R_2TaCl_3	$TaCl_5$	R_2Zn	толуол	20	74	оранжевый	— ^a	[62]
$RTaCl_4$	$TaCl_5$	R_2Zn	пентан	20	93	оранжево-красный	25 ^b	[62]
$RVCl_2 \cdot 2TG\Phi$	$VCl_3 \cdot 3TG\Phi$	$RMgBr$	$TG\Phi$	—30	36	коричнево-желтый	91 ^b	[65]
$R_3'VCl \cdot TG\Phi$	VCl_4	$R'L_i$	гексан	—70	70	красно-фиолетовый	200 ^b	[63]
$R_2'VCl_2 \cdot TG\Phi$	VCl_4	$R_4'V$	$TG\Phi$	—70	57	красный	220 ^b	[63]
$R'VCl_3 \cdot TG\Phi$	VCl_4	$R_4'V$	$TG\Phi$	—70	54	малиновый	125	[63]

Примечания: ^a т. пл. не определена; ^b разлагается без плавления; ^b устойчив при 25° С.

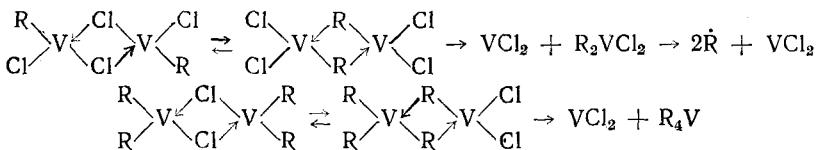
Ta (V) и V(III). Наилучшим арилирующим агентом оказывается Mes_2Zn . Взаимодействие TiCl_4 с Mes_2Zn в соотношении 2:1 дает MesTiCl_3 [61].

При реакции MCl_5 ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$) с Mes_2Zn в зависимости от соотношения исходных компонентов можно так же, как в случае заместителей $\text{Me}_3\text{ЭCH}_2$, последовательно замещать атомы хлора на группы Mes. Таким способом получены MesMCl_4 и Mes_2MCl_3 [62]. Замещение третьего атома хлора на мезитильную группу возможно с использованием MesLi . Установлено, что термическая устойчивость мезитилметаллхлоридов уменьшается с увеличением степени арилирования. Так, MesTaCl_4 сублимируется без признаков разложения, MesNbCl_4 разлагается в твердом виде при 25°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 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°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 $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{TGF}$ с RMgCl в соотношениях 1:1 и 1:2 в Et_2O или TGF , а также реакции $\text{R}_3\text{V} \cdot \text{TGF}$ ($\text{R}=\text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) с газообразным HCl [21]. Попытки выделения RVCl_2 и R_2VCl были безуспешны. Установлено, что указанные производные в растворах при 0°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 $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{TGF}$ с MesMgBr в TGF при низкой температуре выделено индивидуальное соединение $\text{MesVCl}_2 \cdot 2\text{TGF}$, вполне стабильное при нагревании до 100°C [65].

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

Термическая устойчивость соединений этого типа обусловлена не только особенностями рассматриваемых в данном обзоре σ -заместителей, но и свойствами групп X. Аллоксипроизводные 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 OR' , NR_2' и acac обуславливают выделение индивидуальных соединений, содержащих метильные, этильные и фенильные группы (табл. 7, 8).

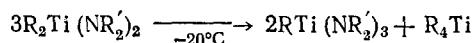
Получены соединения $RTi(OPr\text{-изо})_3$ ($R=Me, Ph, C_6H_5$) и $R_2Ti(OEt)_2$ ($R=CH_2Ph, C_6H_{11}$); они существуют в виде димеров [5, 66, 67, 68]. Дифеноксиды являются мономерами, и их термическая стабильность определяется в значительной степени природой σ -заместителя. Производное $(Me_3SiCH_2)_2Ti(OPh)_2$ устойчиво до $100^\circ C$, в то время как аналогичное диметильное соединение быстро разлагается в растворе при $20^\circ C$ [69].

Исследования по синтезу $(PhCH_2)_3TiOEt$, $RV(OR')_3$ и R_3VOR' показали, что они легко симметризуются [5, 70]. Термически стабильными оказались $R_2V(OR')_2$, которые были получены тремя различными способами [70, 71] (табл. 7).

Ацетилацетонатные производные исследованы на примере соединений Zr и V (табл. 7). В то время как $(PhCH_2)_2Zr(acac)_2$ является достаточно устойчивым соединением, $R_2V(acac)_2$, а также $RV(acac)_3$ подвергаются в растворах восстановительному элиминированию [72, 73]. Производные $(Me_3SiCH_2)_3Zr(acac)$ и $R_3V(acac)$ легко симметризуются. В случае ванадиевых соединений было проведено систематическое исследование по получению и изучению свойств смешанных σ -производных вида R_nVX_{m-n} ($R=CH_2Ph, CH_2SiMe_3, C_6H_5; X=Cl, OBu\text{-трет}, acac; n=1, 2, 3; m=3, 4$). Установлено, что соединения RVX_3 , RVX_2 и R_2VX_2 ($X=Cl, acac$), независимо от природы σ -заместителя в Et_2O подвергаются восстановительному распаду [21]. Исключение составляют $RTi\cdot(OBu\text{-трет})_3$ и $R_2V(OBu\text{-трет})_2$, что обусловлено большим объемом и малой электротрицательностью трет-бутоксигруппы. Производные RVX_3 симметризуются, а RVX_2 подвергаются окислительно-восстановительному диспропорционированию в растворах (независимо от природы X и R), которое проходит через стадию образования промежуточных биядерных комплексов.

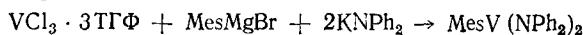
Если в реакционной смеси присутствуют агенты, препятствующие образованию биядерных комплексов и стабилизирующие мономерную форму, то выделяются устойчивые продукты, например, соединения $RV(acac)_2\cdotTG\Phi$, стабилизированные образованием мономерного шестикоординационного комплекса, так как ацетилацетонатная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

При изучении серии алкиламидных производных Ti было установлено, что термическая стабильность соединений уменьшается в ряду: $RTi(NR'_2)_3 > R_3TiNR'_2 > R_2Ti(NR'_2)_2$. Оказалось, что в отличие от R_2TiX_2 ($X=Hal, OR$) соединения $R_2Ti(NR'_2)_2$ легко подвергаются дисмутации [74, 75]:



Стабилизация симметричных соединений была достигнута при использовании жестко закрепленных или объемистых лигандов (см. табл. 8). Как показал рентгеноструктурный анализ $MeHf[N(SiMe_3)_2]_3$, группы $(Me_3Si)_2N$ расположены в пространстве так, что полностью экранируют центральный атом от внешних воздействий [77]. Благодаря такому пространственному расположению групп $(Me_3Si)_2N$ термически устойчивым является даже $Et_2Hf[N(SiMe_3)_2]_2$ (т. пл. $65^\circ C$), хотя этильные производные переходных металлов из-за легкости β -элиминирования обычно существуют лишь при низких температурах [78, 79].

Амидные производные V(IV) и V(III) практически не изучены. Получено одно соединение Mes_3VNPh_2 окислением соответствующего атакомплекса $[Mes_3VNPh_2]\text{-Li}^+$ [81]. Имеется упоминание о выделении $MesV(NPh_2)_2$ по реакции:



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

ТАБЛИЦА 7

Аллоксипроизводные $R_nM(OR')_{4-n}$ и ацетилацетонаты $R_nM(acac)_{m-n}$

Производное	Исходные соединения		Условия синтеза		Выход, %	Характеристики вещества		Ссылки
	MX_n	реагент	растворитель	$t, ^\circ C$		цвет	т. разл., $^\circ C$	
$(PhCH_2)_2Ti(OEt)_2$	$(PhCH_2)_2Ti(OEt)_2$	EtOH	бензол	+5	70	красно-оранжевый	110	[5]
$(Me_3SiCH_2)_2Ti(OPh)_2$	$Cl_2Ti(OPr-изо)_2$	R_2Mg	Et_2O	-70	20	желтый	100	[69]
$C_6F_5Ti(OPr-изо)_3$	$Cl_2Ti(OPr-изо)_3$	C_6F_5Li	Et_2O	-70	17	бесцветный	135	[67]
$(PhCH_2)_2V(OBu-трет)_2$	$(PhCH_2)_2V$	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]
$Mes_2V(OBu-трет)_2$	$V(OBu-трет)_4$	$RMgBr$	Et_2O	-70	80	зеленый	176	[71]
$(C_6F_5)_2V(OBu-трет)_2$	$(C_6F_5)_2V$	трет-BuOH	Et_2O	-70	87	темно-зеленый	179	[71]
$(PhCH_2)_2Zr(acac)_2$	$(PhCH_2)_2Zr$	(acac)H	Et_2O	-40	71	желтый	125	[72]
$(PhCH_2)_2V(acac)_2 \cdot TG\Phi$	$V(acac)_3$	$RMgCl$	$TG\Phi$	-50	80	красно-коричневый	100	[73]
$(Me_3SiCH_2)V(acac)_2 \cdot TG\Phi$	$V(acac)_3$	$RMgCl$	$TG\Phi$	-50	80	красно-коричневый	112	[73]
$(C_6F_5)V(acac)_2 \cdot TG\Phi$	$V(acac)_3$	$RMgBr$	$TG\Phi$	-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	$t, ^\circ C$		цвет	т. пл., $^\circ C$	
R_3TiNEt_2	Br_3TiNEt_2	$RMgCl$	Et_2O	-20	87	красный	10 ^a	[75]
$R_2Ti(NEt_2)_2$	$Br_2Ti(NEt_2)_2$	$RMgCl$	Et_2O	-20	38	красный	-10 ^b	[75]
$RTi(NEt_2)_3$	$BrTi(NEt_2)_3$	$RMgCl$	Et_2O	-20	78	красно-оранжевый	13	[75]
R_2TiPip_2	Br_2TiPip_2	$RMgCl$	Et_2O	-20	87	красный	20 ^a	[75]
$R_2Ti(CTS)_2$	$Br_2Ti(CTS)_2$	$RMgCl$	$\Pi\varnothing\Phi$	-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 ^b	[75]
$R'Ti(NEt_2)_3$	$BrTi(NEt_2)_3$	$R'MgCl$	Et_2O	-20	91	желтый	0 ^a	[75]
$R_2Zr(NPh_2)_2$	R_2Zr	Ph_2NH	бензол	+20	50	желтый	- ^b	[80]
$R_2'Hf[N(SiMe_3)_2]_2$	$Cl_2Hf[N(SiMe_3)_2]_2$	$R'MgCl$	Et_2O	0	89	бесцветный	91	[78]
Mes_3VNPh_2	$[Mes_3VNPh_2]Li$	O_2	—	+20	84	черный	124	[81]

Приимечания: ^a с разложением; ^b разлагается в растворе; ^b т. пл. не определена. Pip — пищеридил, CTS — октаметил-2,4,6-триазасициклогекс-1-ил.

III. ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД σ -ПРОИЗВОДНЫХ

Задачей исследования термического распада индивидуальных σ -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 направлений распада с помощью анализа корреляций между группами симметрии валентных орбиталей атомов металла в исходном σ -комплексе и в продуктах его термолиза. 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 σ -связи [83]. Экспериментальные результаты, полученные различными авторами, хорошо согласуются с этими теоретическими представлениями.

Установлено, что восстановительное элиминирование наблюдается при термолизе неофильтных комплексов Cr(III) (d^3 -система), Mn(II), Fe(III) (d^3 -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 α -, β - и γ -гидридного элиминирования.

Классическими соединениями, которые распадаются путем α -элиминирования, являются σ -производные Nb и Ta. Изучение кинетики термического распада $(PhCH_2)_5Ta$ в бензole при $40^\circ C$ в присутствии инициатора (азобис-изобутиронитрил) или ингибитора (галвиноксила) 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 α -гидридного элиминирования с образованием толуола и алкилиденовых комплексов пятивалентного tantalа. Однако выделить индивидуальное соединение в данном случае не удалось. Термически стабильным оказался неопентилиденовый комплекс $(Me_3CCH_2)_3Ta(CHCMe_3)$ [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 α -протон от экваториального алкильного α -атома углерода переходит к относительно более нуклеофильному аксиальному алкильному α -углероду. В результате происходит перестройка структуры, сопровождающаяся выделением Me_4C и образованием конечного псевдотетраэдрического комплекса. Работы Шрока [12, 28, 85] позволяют считать, что распад всех пятивалентных комплексов Nb(V) и Ta(V) осуществляется путем α -элиминирования с образованием четырехкоординационных алкилиденовых комплексов формально пятивалентных Nb и Ta [28].

Процесс α -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 α -водорода, являются следующие факты: во-первых, при распаде $(Me_3SiCH_2)_nMHal_{m-n}$ в средедейтерированных растворителей образующийся Me_3Si не содержит атомовдейтерия; во-вторых, при разложении тяжелой водой сухих остатков после распада выделяются значительные количества Me_3SiCHD_2 и $PhCHD_2$ [86—88].

При разложении $Mes(Me)TaCl_3 \cdot PMe_3$ в толуоле при $45^\circ C$ или $Mes(Me)TaBr_3 \cdot PMe_3$ в $CHCl_3$ при $25^\circ C$ связь Me—Ta расщепляется гомолитически, и CH_4 образуется за счет отрыва γ -водорода от группы

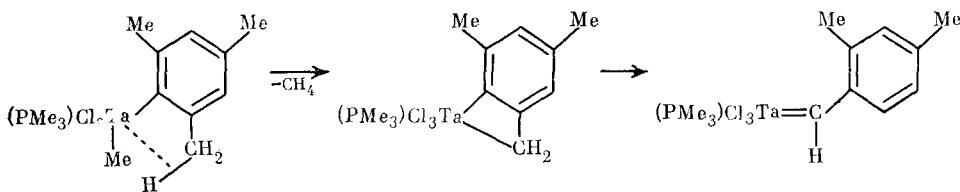
ТАБЛИЦА 9

Термолиз бензильных и триметилсилилметильных производных Ti, Zr, V

Соединение	Условия распада (t, °C)	Количество RH, моль/моль МОС	Ссылки
$(\text{PhCH}_2)_4\text{Ti}$	твёрдый (100)	2,2	[89, 90]
$(\text{PhCH}_2)_4\text{Ti}$	в гептане (100)	2,5	[5]
$(\text{PhCH}_2)_4\text{Zr}$	твёрдый (135)	2,5	[90]
$(\text{PhCH}_2)_4\text{Zr}$	в октане (100)	2,5	[5]
$(\text{PhCH}_2)_4\text{Zr}$	в толуоле (100)	2,5	[5]
$(\text{PhCH}_2)_4\text{V} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$	твёрдый ^a (80)	2,4	[91]
$(\text{PhCH}_2)_4\text{V} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$	в бензоле (80)	3,8	[91]
$(\text{PhCH}_2)_4\text{V} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$	в эфире (80)	3,8	[91]
$(\text{PhCH}_2)_3\text{V} \cdot \text{TГФ}$	в ТГФ (0)	2,8	[91]
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{V}$	твёрдый (95)	2,8	[91]
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{V}$	в бензоле (90)	2,8	[91]
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{V}$	в ТГФ (90)	2,8	[91]
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{V} \cdot \text{TГФ}$	твёрдый ^a (75)	1,9	[91]
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{V} \cdot \text{TГФ}$	в гексане (75)	2,0	[91]
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{V} \cdot \text{TГФ}$	в эфире (75)	2,0	[91]

Примечания: ^a распад проводился в квазипроточной системе, позволяющей удалять отщепляющийся ингредиент из зоны реакции.

Mes. Данные спектров ЯМР ¹H и ¹³C 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 $(\text{PhCH}_2)_4\text{M}$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Mo}, \text{W}$) в твердом виде и в растворах выделяется в основном толуол. Наряду с ним обнаружены незначительные количества дibenзила, бензола, дифенилметана, метана и этиана. Металлодержащими 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).

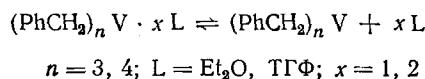
Триметилсилилметильные и неопентильные соединения подгрупп Ti и V распадаются, давая единственный летучий продукт Me_3E ($\text{E}=\text{C}, \text{Si}$). Детального исследования термолиза $(\text{Me}_3\text{ECH}_2)_4\text{M}$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) до сих пор не проведено. Установлено, 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_4M ($\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}$), которые распадаются выше 100° С [34—37]. В результате распада образуются в основном мезитилен, а также небольшие количества ксиола, толуола и димезитила. Например, при распаде Mes_4Ti соотношение продуктов $\text{MesH} : \text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_4 : \text{MeC}_6\text{H}_5 : \text{Mes}_2 = 100 : 0,1 : 10 : 4,7$ [92]. Распад $\text{Mes}_4\text{V} \cdot \text{TГФ}$ сопровождается отщеплением ТГФ, а затем происходит отрыв свыше 90% σ -заместителей. Продуктами распада являются мезитилен, ксиол, толуол, димезитил в соотношении 100 : 6,3 : 2,3 : 6,3 [93].

Итак, первой стадией термолиза, независимо от валентности центрального атома, является гомолиз σ -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 σ -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 термолиза $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{V} \cdot \text{TGF}$ происходит перестройка структуры с образованием димера $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_6\text{V}_2]$. 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 $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{V}$ [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 термолиз комплексов $(\text{PhCH}_2)_4\text{V} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ и $(\text{PhCH}_2)_3\text{V} \cdot \text{TGF}$ 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 $(\text{PhCH}_2)_4\text{V} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ в изо- Pr_2O методом ЭПР было зафиксировано образование промежуточного производного $(\text{PhCH}_2)_2\text{V}(\text{OPr-изо})_2$.

При термолизе бензильных соединений Ti и Zr в углеводородах растворитель не принимает участия в образовании RH. Это подтверждается данными распада $(\text{PhCH}_2)_4\text{Zr}$ в $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, в результате которого не образуется PhCH_2D . При термолизе эквимолярной смеси $(\text{PhCH}_2)_4\text{Ti} + (\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_2)_4\text{Ti}$ в гептане образуется толуол с различной степенью дегидрирования. Это указывает на существование межмолекулярного пути отщепления водорода. К сожалению, не изучен детально распад $(\text{PhCH}_2)_4\text{M}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) в координирующихся растворителях (Et_2O , ТГФ), поэтому трудно сделать общий вывод о влиянии природы растворителя на пути образования RH.

Влияние природы σ -заместителя и характера растворителя четко проявляется при термолизе пентафторфенильных производных Ti и V [48, 91, 95] (табл. 10). Соединения титана разлагаются без плавления в интервале температур 120–130°C, а соединения ванадия — при 205–220°C. 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 $(C_6F_5)_nM \cdot xL$ [48, 91, 95]

ТАБЛИЦА 10

Соединение	Т. разл., °C	Условия распада		Продукты распада, моль/моль R_nM				
		растворитель	t , °C	C_6F_5H	$(C_6F_5)_2$	$C_6F_4-C_6F_6$	$(C_6F_4)_3$	MX_n
$(C_6F_5)_4Ti \cdot 2Et_2O$	130	TГФ	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	—	$TiF_4 + TiF_3$
$(C_6F_5)_3Ti \cdot 3TГФ$	122	твердый ^a	130	—	—	—	0,81	TiF_3
$(C_6F_5)_3Ti \cdot 3TГФ$	122	TГФ	90	0,83	—	—	0,63	F_2TiOR
$(C_6F_5)_3Ti \cdot 3TГФ$	122	бензол	90	0,70	—	1,83	—	F_2TiOR
$(C_6F_5)_4V \cdot 2TГФ$	205	Et_2O	90	0,70	0,10	—	—	$(C_6F_5)_3V \cdot TГФ$
$(C_6F_5)_4V \cdot 2TГФ$	205	Bu_2O	140	0,65	0,10	—	1,03	$VF_3 \cdot TГФ$
$(C_6F_5)_4V \cdot 2TГФ$	205	бензол	140	0,77	0,10	2,83	—	$VF_3 \cdot TГФ$
$(C_6F_5)_3V \cdot TГФ$	220	Bu_2O	140	—	—	—	0,96	$VF_3 \cdot TГФ$
$(C_6F_5)_3V \cdot TГФ$	220	бензол	140	—	—	2,93	—	$VF_3 \cdot TГФ$

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

Продукты распада R_nVX_{m-n} [7, 63, 96]

ТАБЛИЦА 11

Соединение	Условия распада		Продукты распада, моль/моль R_nVX_{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)
$C_6F_5VCl_3 \cdot TГФ$	Et_2O	20	0,10	0,45	VCl_3 (0,90)
$(C_6F_5)_2VCl_2 \cdot TГФ$	Et_2O	20	0,40	0,80	VCl_2 (0,90)
$(C_6F_5)_3VCl \cdot TГФa$	Bu_2O	140	0,67	0,33	$VF_3 + VCl_2$ (0,60+0,33)
$Me_2V(OBu\text{-}трет})_2$	Et_2O	90	0,94	—	$V(III) + V(II)$ (0,75+0,15)
$Me_2V(OBu\text{-}трет})_2$	гептан	90	0,90	—	$V(III) + V(II)$ (0,75+0,15)
$(PhCH_2)_2V(OBu\text{-}трет})_2$	Et_2O	90	0,80	—	$V(III) + V(II)$ (0,75+0,15)
$(PhCH_2)_2V(OBu\text{-}трет})_2$	гептан	90	0,70	—	$V(III) + V(II)$ (0,75+0,15)
$Me_3SiCH_2V(OBu\text{-}трет})_2 \cdot ClMgOBu\text{-}трет$	твердый ^b	200	0,89	—	окислы $V(IV)$ (0,99)

Примечания: а) найден $(C_6F_4)_3$ в количестве 0,60 моля/моль $(C_6F_5)_3VCl \cdot TГФ$; б) термолиз в квазипроточной системе с удалением продуктов из зоны реакции; найдены изо- C_4H_{10} (0,45 моля), изо- C_4H_8 (1,95 моля) и *трет*- Bu_3OH (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 *ортоположении* с *d*-орбиталью металла. В комплексах $(C_6F_5)_4Ti \cdot 2Et_2O$, $(C_6F_5)_3Ti \cdot 3TG\Phi$ и $(C_6F_5)_4V \cdot 2TG\Phi$ 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 $TG\Phi$, 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 $C-F_{\text{орт}}$, так и связь $C-M$. Поэтому при термализации 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 термализации $(C_6F_5)_4V \cdot 2TG\Phi$ отщепившиеся от ванадия группы C_6F_5 превращаются в основном в C_6F_5H за счет отрыва водорода от координированных молекул $TG\Phi$. 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 σ -связи C_6F_5-Ti . Соединение $(C_6F_5)_3Ti \cdot 3TG\Phi$ 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 $TG\Phi$. В результате в октаэдрической конфигурации образуются 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 $TG\Phi$ аллоксигруппа присоединяется к титану. В $(C_6H_5)_3V \cdot TG\Phi$ возможно расширение координационной сферы до октаэдра благодаря координации фтора на ванадий. В связи с этим при распаде $(C_6F_5)_3V \cdot TG\Phi$ отрывается не группа C_6F_5 , а C_6F_4 , и образуется $VF_3 \cdot TG\Phi$.

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

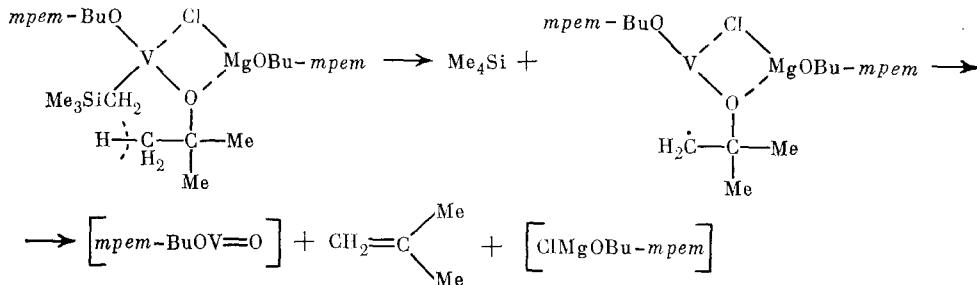
В последнее время появились работы по изучению термораспада смешанных соединений формулы R_nMX_{m-n} [7, 63, 96]. Они интересны с той точки зрения, что позволяют проследить влияние второго заместителя на направление реакции. В сопоставимых условиях был исследован распад галогенпроизводных R_nVCl_{4-n} , 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 $(C_6F_5)_3VCl \cdot TG\Phi$ тоже сначала подвергается симметризации, но так как он разлагается при $198^\circ C$, а $(C_6F_5)_4V \cdot 2TG\Phi$ — при $205^\circ C$, то в данном случае процессы накладываются друг на друга и получается смесь продуктов распада обоих соединений.

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

200° С) расщепляются связи V—O и C—O. Надо отметить, что V(OBu-*тет*)₃ распадается при 150° С, а V(OBu-*тет*)₄—при 164° С. Количество RH, выделившиеся при распаде R₂V(OBu-*тет*)₂, показывают, что источником водорода служат соседние лиганды R. Подтверждением этого факта может служить выделение значительных количеств CD₄ при распаде (CD₃)₂V(OBu-*тет*)₂. Образование Me₄Si и дальнейшие превращения можно представить схемой:



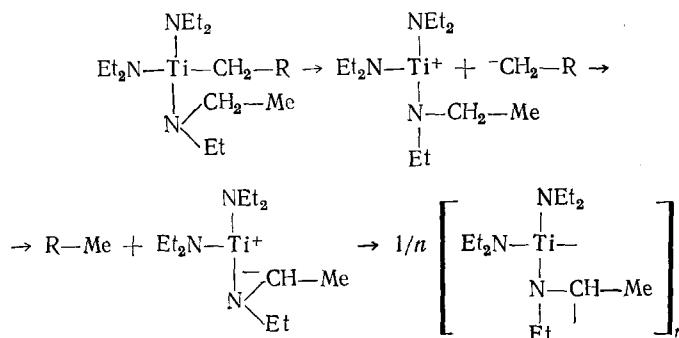
Температура распада определяет состав конечных ванадийсодержащих продуктов. При температуре ниже 100° С образуется смесь алко-ксидов, а при 200° С — смесь оксидов ванадия.

Термолиз соединений (RCH₂)_nTi(NR'₂)_{4-n} (*n*=1, 2, 3; R=Ph, SiMe₃; R'=Me, Et), независимое от природы R и R', приводит к выделению 1 моля RH на каждую группу RCH₂. Титан во всех случаях остается четырехвалентным [75] (табл. 12). Авторы [75] предложили ионный ме-

ТАБЛИЦА 12
Продукты распада (RCH₂)_nTi(NR'₂)_{4-n} в твердом виде [75]

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

ханизм распада с участием β-водорода групп NR₂:

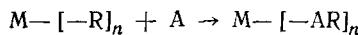


С ионным механизмом распада согласуются данные по термолизу соединений, имеющих объемистые амидные группы [76]. На механизм распада алкиламидных соединений существенное влияние оказывает наличие алкиламидной группы, а не характер σ-заместителя.

IV. РЕАКЦИИ ВНЕДРЕНИЯ ПО σ -СВЯЗИ ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ—УГЛЕРОД

Реакции σ -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 σ -связь $M—C$. Присутствие в молекуле объемистых σ -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:



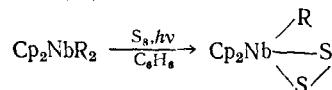
Известно большое число таких реакций, так как внедряться по σ -связи $M—C$ могут многие одноатомные и многоатомные молекулы. Направление реакции определяется, с одной стороны, природой σ -связи переходный металл — углерод, а с другой — свойствами внедряющихся молекул.

1. Реакции с кислородом, серой, селеном

Практически все σ -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 алкоголятов соответствующих металлов. О механизме окисления органических соединений переходных металлов в настоящее время имеются лишь предварительные данные. Окисление $(Me_3SiCH_2)_2Ti(Zr)$ или $(PhCH_2)_2Zr(Hf)$ проходит с большой скоростью при $-78^\circ C$. Например, в результате окисления $(PhCH_2)_2Hf$ в толуоле за три минуты количественно образуется $(PhCH_2O)_2Hf$. В присутствии избытка пиридина начальная скорость окисления $(PhCH_2)_2Zr(Hf)$ уменьшается, при этом поглощается (при $-78^\circ C$) один моль кислорода и выделяется $(PhCH_2)_2Hf(OCH_2Ph)_2$. Авторы предполагают, что на первой стадии окисления образуются металлорганические перекиси, которые либо перегруппировываются, либо реагируют с другой молекулой металлорганического соединения, давая в конечном итоге алкоголяты.

Внедрение элементарной серы и селена по σ -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 ($R=Me$, α -тиенил) при облучении УФ-светом в бензole 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 Гриньара для Cp_2MMe_2 ($M=Zr, Hf$) наблюдается прямое внедрение атома Se в σ -связь $M—C$. 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 CO в зависимости от природы центрального атома и характера σ-заместителя. Выявление этих закономерностей оказалось возможным при использовании циклопентадиенильных соединений $Cp_2M(R)X$, Cp_2TiR , Cp_2MR_2 , ($R=Me, Ph, CH_2Ph, C_6F_5$; $M=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$; $X=Cl, OEt$) [102—108]. Установлено, что первой стадией является координация молекулы CO на центральный атом. Вторичные превращения, приводящие к конечным продуктам, зависят от природы центрального атома.

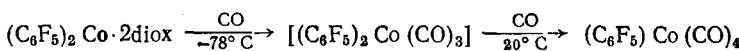
Рассмотрим, как это положение реализуется в немногих изученных реакциях соединений типа R_nM с CO. Молекула $(PhCH_2)_4Ti$ поглощает только две молекулы CO. Наибольшее координационное число Ti(IV) равно шести, поэтому в $(PhCH_2)_4Ti$ с центральным атомом могут координироваться только два лиганда (при аналогичной реакции CO с комплексом $(PhCH_2)_4Ti \cdot NH(C_6H_{11})_2$, в котором Ti(IV) имеет координационное число пять, поглощается лишь один моль CO). В ИК-спектре раствора вначале проявляются полосы поглощения при 1952 и 1873 cm^{-1} , характерные для координированной CO-группы; затем эти полосы исчезают, и обнаруживаются полосы при 1640 и 1635 cm^{-1} , принадлежащие карбонильной группе $\text{C}=\text{O}$. В результате реакции выделено ацильное производное $(PhCH_2)_2Ti(\text{COCH}_2\text{Ph})_2$. Процесс является обратимым — при нагревании раствора наблюдается выделение CO и образование исходного соединения $(PhCH_2)_4Ti$ [109].

В отличие от $(PhCH_2)_4Ti$, производное Ti(II) формулы $(PhCH_2)_2Ti \cdot 3Et_2O$ — реагирует с CO в толуоле ($p_{CO}=2$ ат) при 20° С медленно, причем необратимо поглощается не более 2 молей CO. Установлено, что через 5 часов поглощается 0,5 моля, через 10 часов — 1,0 моль, через 24 часа — 2,0 моля CO. Медленное внедрение осложняется вторичными реакциями, дающими сложную гамму продуктов [110].

Соединение $(PhCH_2)_4Zr$ реагирует с CO в декалине при 22° С. Анализ Zr-содержащих продуктов показал наличие в них фрагментов — $Zr-CO-CH_2Ph$, $-Zr-O-C-CH_2Ph$ и др. [111].

Соединения V(IV) и Cr(IV) вида $(Me_3SiCH_2)_4M$ и $(изо-Pr)_4Cr$ не реагируют с CO при 20° С и нормальном давлении. Это обусловлено большим объемом σ-заместителей, которые закрывают центральный атом и препятствуют координации с CO. Однако при давлении CO 50 ат в ТГФ из молекулы $(изо-Pr)_4Cr$ вытесняются все изопропильные группы и образуется $Cr(CO)_6$ [27, 112].

При действии CO на комплекс молибдена $ClMo(CH_2SiMe_3)_3 \cdot PMe_3$ две Me_3SiCH_2 -группы замещаются на карбонильные, причем одна из них мигрирует к координированной молекуле CO, давая η^2 -координированную ацильную группу. На основании данных рентгеноструктурного анализа продукт карбонилирования идентифицирован как димер с шестикоординационным молибденом $[ClMo(COCH_2SiMe_3)(CO)_2(PMe_3)]_2$ [58]. Комpleксы $(C_6F_5)_2Co \cdot 2PR_3$ ($R=Et, n-Bu, Ph$) обратимо присоединяют одну молекулу CO, давая пятикоординационные карбонильные комплексы $(C_6F_5)_2Co \cdot 2PR_3(CO)$. Избыток CO вызывает разложение комплексов, сопровождающееся образованием димера $[Co(CO)_3 \cdot PR_3]_2$ [113]. При действии CO на диоксановый комплекс вытесняется диоксан, а при избытке CO кобальт восстанавливается до Co(I) [113]:



При пропускании тока CO через тетрагидрофурановый раствор $(C_6F_5)_2Ni \cdot 2\text{diox}$ в течение 8—10 ч при 20° С наблюдается изменение цвета раствора, а ИК-спектры показывают наличие координированной группы CO. Однако попытки выделить карбонильный комплекс привели только к продукту распада — $(C_6F_5)_2$ [114] (табл. 13).

ТАБЛИЦА 13

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

Исходное соединение	Реагент	Условия реакций			Продукты реакции	Выход, %	Ссылки
		раст-во-ритель	$t, ^\circ C$	вре-мя, ч			
$(PhCH_2)_2Ti \cdot 3Et_2O$	CO_2	TГФ	20	24	$(PhCH_2CO_2)_2Ti \cdot 3Et_2O$	99	[110]
$(PhCH_2)_4V \cdot 2Et_2O$	CO_2	пентан	0	96	$V(OOCOCH_2Ph)_2$	95	[21]
$(PhCH_2)_4V \cdot 2Et_2O$	CO_2	Et_2O	-20	2	$V(OOCOCH_2Ph)_3$	99	[21]
$(C_6F_5)_4V \cdot 2Et_2O$	CO_2	TГФ	20	150	$V(OOC_6F_5)_3$	95	[21]
$(C_6F_5)_3V \cdot Ti$	CO_2	TГФ	20	150	$V(OOC_6F_5)_3$	96	[21]
$(Me_2SiCH_2)_3V \cdot Ti$	CO_2	TГФ	-20	3	$V(OOCOCH_2SiMe_3)_3$	83	[21]
$Me_2Ni \cdot dipy$	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]
$Et_2Hf[N(SiMe_3)_2]_2$	CO_2	пентан	20	24	$Et_2Hf[OCON(SiMe_3)_2]_2$	90	[78]
$(PhCH_2)_2Ti$	CO	пентан	-50	-6	$(PhCH_2)_2Ti(COCH_2Ph)_2$	80	[109]
$(iso-Pr)_4Cr$	CO	TГФ	20 ^a	-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: ^a) $p_{CO} = 50$ ат; ^b) 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 σ -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 η^1 -координацию [110].

Детально изучен характер взаимодействия CO_2 с рядом соединений $V(IV)$ и $V(III)$: $(Me_2SiCH_2)_4V, R_4V \cdot 2TGF$ ($R=CH_2Ph, C_6F_5$), $R_3V \cdot TGF$ ($R=CH_2SiMe_3, C_6F_5$) [21]. Соединения $(Me_2SiCH_2)_4V$ и $[(Me_2Si)_2CH]_3V$, в которых центральный атом экранирован, не поглощают CO_2 [21, 32]. Комpleксы $(PhCH_2)_4V \cdot 2Et_2O$ и $R_3V \cdot TGF$ ($R=CH_2Ph, CH_2SiMe_3$) поглощают CO_2 при $-20^\circ C$, в то время как $(C_6F_5)_4V \cdot 2Et_2O$ и $(C_6F_5)_3V \cdot TGF$ 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 TGF . Далее σ -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 η^2 -координацию (см. табл. 13). Реакционная способность по отношению к CO_2 остальных σ -производных, описанных выше в гл. II, не исследовалась. В литературе имеются единичные примеры внедрения CO_2 по σ -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 $(Me_3P)(H)Fe(CH_2PMes_2)$ реагирует с CO_2 в ТГФ при $20^\circ C$, давая обычный продукт внедрения по связи $Fe-C$ [116]. Производные никеля $R_2Ni \cdot dipy (F=Me, Et)$ легко поглощают два моля CO_2 с образованием карбоксилатов $(RCO_2)_2Ni \cdot dipy$ [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 σ -связи переходный металл — углерод зависит от природы и валентности металла, а также от характера σ -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 $Et_2Hf[OCO(N(SiMe_3)_2)]_2$ [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 непреагировавшим [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].

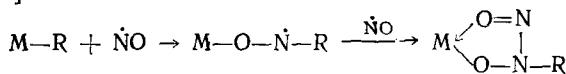
В случае соединений типа $R_nTi(OR')_{4-n}$ реакционная способность по отношению к карбонильным соединениям меньше, чем для R_nTi . Например, $(PhCH_2)_2Ti(OMe)_2$ не реагирует с ацетоном; $PhTi(OPr\text{-изо})$ с $PhCO$ при кипячении в Et_2O в течение 7 ч дает после гидролиза 19% Ph_3COH . При $20^\circ C$ соединение $PhTi(OPr\text{-изо})_3$ реагирует только с альдегидами [66, 120, 121]. Проведенные исследования показали, что соединения $RTi(OPr\text{-изо})_3$ ($R=Bu, Ph$) являются более селективными реагентами по отношению к карбонильным соединениям, чем соответствующие литийорганические соединения [120—122]. В отличие от $PhTi(OPr\text{-изо})_3, MeTi(OR')_3$ реагирует с различными кетонами [120, 123].

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

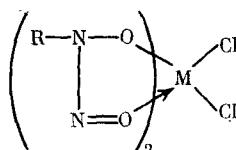
Данные, полученные для соединений Ti и V , позволяют предложить общую схему реакций. На первой стадии реакции, аналогично литий- и магнийорганическим соединениям, происходит координация кислорода с металлом. Образующиеся аллоксигруппы имеют большой объем и, кроме того, склонны к ассоциации. Эти факты 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 $PhTi(OPr\text{-изо})_3$ по отношению к кетонам. Объемистые аллоксигруппы 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-нитрозогидроксиламинатных производных [124]:

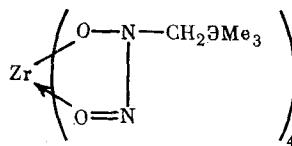


Соединения R_2MCl_2 ($R=CH_2CMe_3, CH_2SiMe_3, M=Ti, Zr$) в петролейном эфире при $0^\circ C$ поглощают четыре моля NO и дают октаэдрические комплексы:



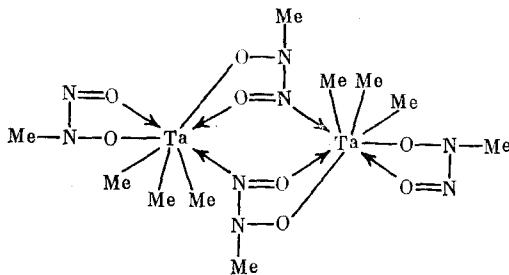
Анализ ИК-спектров этих комплексов указывает на *цис*-расположение атомов Cl относительно атома металла, а также на η^2 -координацию двух групп ON(R)NO. Соединение $(Me_3CCH_2)_2TiCl$ поглощает шесть молей NO, а $(Me_3SiCH_2)_2Ti$ — восемь молей NO. Так как Ti образует только шестикоординационные комплексы, то, вероятно, группы ON(R)NO в молекулах комплексов не равнозначны; например, $Ti[ON(CH_2SiMe_3)NO]_4$ имеет две хелатные и две монодентатные группы.

При взаимодействии $(Me_3\text{Э}CH_2)_2Zr(\text{Э}=C, Si)$ с NO образуются мономерные, устойчивые на воздухе восьмикоординационные комплексы:



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

Восьмикоординационные 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 $Me_2Nb[ON(Me)\cdot NO]_3$, 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 оксопроизводные 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 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{CrNO}$, 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 σ -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 σ -производных в области металлокомплексного катализа, создания биологически активных препаратов, разработки новых способов получения защитных покрытий путем распада металлогорганических 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. Латяева В. Н., Линева А. Н., Дроботенко В. В. Труды по химии и хим. технологии. Горьк. гос. ун-т, 1973, вып. 2, с. 35.
8. Разуваев Г. А., Латяева В. Н., Линева А. Н., Дроботенко В. В. Докл. АН СССР, 1973, т. 208, с. 876.
9. Razuvaev G. A., Latyaeva V. N., Vyshinskaya L. I., Linova 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., Долгоплоск 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., Долгоплоск Б. А. Там же, 1980, т. 252, с. 1408.
20. Jacob K. Z. Chem., 1978, B. 18, S. 227.
21. Razuvaev G. A., Latyaeva V. N., Vyshinskaya L. I., Drobotenko V. V. J. Organometal. Chem., 1981, v. 208, p. 169.
22. Razuvaev 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. 1120.
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 J. A. K. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1978, p. 734.
33. Гавриленко И. Ф., Стефановская Н. Н., Тинякова Е. И., Долгоплоск 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., Кильякова 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. Razumova G. A., 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. Boustan 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., Zaworotko 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., Riesenber 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., Бауман А. А., Вышинская Л. И., Иванчев С. С., Латяева В. Н., Бабина 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., Klüss 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. Frohlich 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. Åkermark B., Ljungqvist A. J. Organometal. Chem., 1979, v. 182, p. 47.
 84. Åkermark 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., Кильякова Г. А., Марын В. П. Труды по химии и хим. технологиям. 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., Долгоплоск Б. А. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 321.
95. Латяева В. Н., Вышинская Л. И., Килякова Г. А. Химия элементоорган. соед. Горьк. гос. ун-т, 1979, вып. 7, с. 71.
96. Латяева 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. Ольдекоп Ю. А., Книжников В. А. Изв. АН БССР, Сер. хим., 1979, № 5, с. 78.
100. Mercier R., Douglade J., Amaudrut J., Sala-Pala J., Guerchals 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., Stoekli-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., Palic G., Marko L. Ibid., 1980, v. 199, p. C31.
110. Разуваев Г. А., Вышинская Л. И., Васильева Г. А., Малишева 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, Kioto (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