

УДК 541.44/548

БИЯДЕРНЫЕ МЕТАЛЛОЦЕНЫ

Леменовский Д. А., Федин В. П.

Проведен анализ данных по методам синтеза и химическим превращениям *бис*-металлоценовых комплексов переходных элементов IV—VI групп периодической системы. Основное внимание удалено выявлению общих закономерностей строения и превращений биядерных металлоценов, а также анализу расхождений, неоднократно возникавших в ходе исследования этих соединений.

Библиография — 117 ссылок.

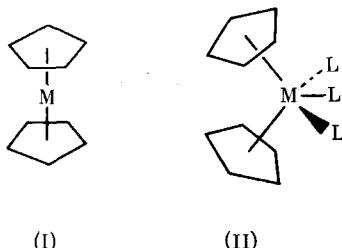
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	303
II. <i>бис</i> -Металлоценовые комплексы элементов IV группы	306
III. <i>бис</i> -Металлоценовые комплексы элементов V группы	317
IV. <i>бис</i> -Металлоценовые комплексы элементов в VI группы	322

I. ВВЕДЕНИЕ

С открытия ферроцена и получения наиболее близких его аналогов начался современный этап развития органической химии переходных и непереходных элементов. Синтез новых необычных структур резко активизировал исследования в области теории химической связи, работы по синтезу разнообразных каркасных структур, независимо от природы образующих их элементов, и бурное развитие практически всех физико-химических методов исследования, для которых эти новые соединения явились весьма благодатным объектом изучения.

Среди всего многообразия полученных в настоящее время комплексов переходных металлов с органическими лигандами карбонильные и *бис*-цикlopентадиенильные соединения продолжают сохранять свое ведущее положение. Это обусловлено, главным образом, прочностью связывания в этих соединениях лигандов с атомами переходных металлов, которая позволяет осуществлять широкий спектр превращений таких комплексов, в большинстве случаев не опасаясь полной и непредсказуемой перестройки всей лигандной сферы металла. Разнообразие химических свойств и высокая устойчивость металлоценов Cp_2M^1 , аналогов ферроцена по группе и периоду, позволили на ранних этапах развития этих исследований высказать предположения об универсальной приемлемости сэндвичевых структур (I) с параллельно расположенными Cp -кольцами для комплексов всех переходных металлов



Поэтому были предприняты многочисленные попытки получить такие соединения для всех переходных металлов. Оказалось, однако, что син-

¹ Здесь и далее для η^5 -цикlopентадиенильного лиганда принято обозначение Cp .

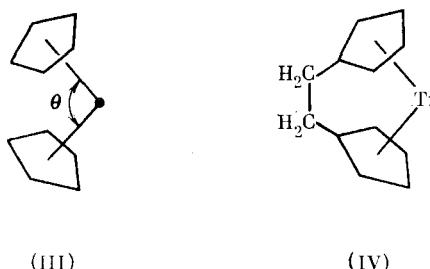
тез моноядерных гомолигандных металлоценов (I) для переходных элементов, расположенных в начале и в конце больших периодов периодической системы, не является легкой задачей; особенно ярко это проявилось во втором и третьем переходных рядах. Причина явления лежит в несоответствии для этих элементов координирующих возможностей Ср-лиганда и координационных требований атома металла, а также в резко неблагоприятном характере заполнения связывающих и разрывающих орбиталей связи металл — кольцо. Результатом является уменьшение суммарного порядка связей металл — кольцо, что облегчает искажение сэндвича и превращение его в клинообразные производные вида $\text{Cr}_2\text{ML}_{1+3}$ или в моноцикlopентадиенильные комплексы CrML_n .

В данном обзоре рассматриваются соединения элементов начала больших периодов IV, V и VI групп. Такое выделение объектов рассмотрения естественно и легко осуществимо, так как для большинства переходных металлов этих групп образуются соединения, имеющие близкие структуры; кроме того, сходны методы синтеза (комплексов) и те реакции, в которые эти производные вступают. Самой первой и самой общей структурной особенностью, которую уместно выделить уже здесь, является склонность рассматриваемых элементов к образованию гетеролигандных клинообразных производных $\text{Cr}_2\text{M}(\text{L})_{1+3}$ (II), в которых дополнительные группы L располагаются в биссекторной плоскости клинообразного сэндвича.

Из всех девяти элементов этих групп устойчивые соединения, молекулы которых представляют собой правильные сэндвичи типа (I), были выделены лишь для V и Cr (ванадоцен и хромоцен) [1, 2]. Относительно небольшие размеры атомов V и Cr позволяют цикlopентадиенильным лигандам в структурах правильных сэндвичей в основном исчерпать координационные возможности атомов металлов, практически изолировав их от возможности атаки внешними реагентами. И хотя случаи расширения координационной сферы этих элементов сверх формальной 6-ти координационной сферы в Cr_2M возможны и известны [1, 2], тем не менее молекулы Cr_2V и Cr_2Cr оказываются достаточно кинетически стабильными во многих реакционных смесях, что позволяет выделить эти комплексы в виде индивидуальных кристаллических продуктов. Что же касается остальных семи элементов — Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo и W, то строение их бис-цикlopентадиенильных комплексов оказалось многое сложнее, и полная ясность пока еще не достигнута. Все ранние упоминания о синтезах мономерных металлоценов этих элементов впоследствии не подтвердились. Наиболее интересна и поучительна история развития исследований титаноцена, изображение формулы которого в виде $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ встречается в ранних работах очень многих авторов, наряду с утверждениями, что с индивидуальным соединением именно такого строения проводились все операции.

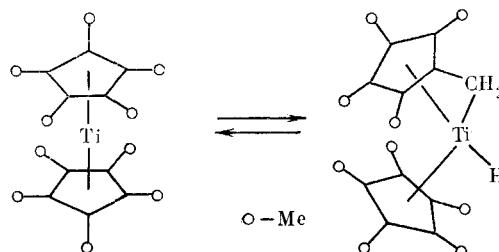
Лишь в самые последние годы были получены прямые экспериментальные подтверждения существования крайне реакционноспособных моноядерных комплексов ниобия Cr_2Nb [3], молибдена и вольфрама Cr_2Mo и Cr_2W [4] со структурой (I), аналогичной структуре ферроцена, а также соединения титана $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ti}$ [5, 6]. Однако приведенные в работах [3–6] экспериментальные подробности показывают, что на выделение чистых кристаллических образцов этих комплексов надеяться практически не приходится, так как при комнатной температуре происходит либо быстрая димеризация (комплексы Nb, Mo, W), либо изомеризация этих сэндвичей (комплекс Ti). С большой долей уверенности можно предсказать, что ситуация в случае моноядерных металлоценов других элементов IV–VI групп полностью аналогична, т. е. что в ближайшие годы прямые экспериментальные подтверждения существования, видимо, будут получены и для них. В то же время совокупность имеющихся сейчас данных практически позволяет не сомневаться в образовании моноядерных соединений типа (I) в качестве промежуточных частиц в ходе различных химических реакций производных этих элементов.

Серия теоретических работ была посвящена исследованию вопросов стереохимического и электронного строения моноядерных металлоценов в зависимости от положения центрального атома металла в переходном ряду; полный список ссылок приведен в работах [7—10]. На основании анализа характера изменения энергии трех граничных молекулярных орбиталей (МО) сэндвичевых систем в зависимости от величины угла θ , характеризующего искажение металлоценового фрагмента, был сделан вывод о предпочтительности для мономерных гомолигандных частиц структуры правильного ($\theta = 180^\circ$), а не клинообразного сэндвича.



Энергии этих граничных МО, располагающихся в биссекторной плоскости клинообразного сэндвича и являющихся преимущественно d -орбиталами (70—80%) металла, с уменьшением θ заметно возрастают. Энергии более глубоколежащих $\text{Cp}-\text{M}$ -связывающих МО с уменьшением угла θ также должны заметно повышаться. Следовательно, искажение сэндвичей требует определенных энергетических затрат. Строение всех известных мономерных металлоценов переходных элементов, в том числе и зафиксированных только при низкой температуре комплексов Cp_2Mo , Cp_2W и Cp_2Nb , находится в согласии с этим выводом.

В то же время моноядерные металлоцены элементов IV—VI групп должны оставаться отчетливо карбеноподобными (карбеноидными) комплексами, так как граничные МО (в правильном сэндвиче две вырожденные e_2 - и близкая к ним по энергии a_1 -орбитали) заполнены электронами лишь частично. Химическим подтверждением карбеноидного характера многих металлоценовых производных этих элементов является легкость протекания реакций окислительного присоединения и реакций присоединения лигандов. В соответствии с теоремой Яна—Теллера искажения структуры правильного сэндвича можно ожидать только для элементов подгруппы титана; однако это не изменит карбеноидного характера молекул, а повышение доступности металлического центра в связи с тем, что угол θ перестанет быть равным 180° , сделает образование клинообразных производных состава $\text{Cp}_2\text{M}\text{X}_{1+2}$ еще более вероятным. Экспериментальные данные, позволяющие хотя бы приблизительно судить о стереохимической конфигурации моноядерных металлоценов подгруппы титана, в настоящее время отсутствуют. Наибольшие надежды можно связывать с дальнейшими исследованиями декаметилтитаноценов [5, 6, 11, 12], для которого было доказано существование в виде гомолигандного комплекса, однако, только в равновесии с изомерным циклопентадиенилフルвенилгидридным соединением:



Перспективными являются также поиски методов синтеза титаноценофана с достаточно коротким мостиком (IV). Первое исследование [13], предпринятое в этом направлении, показало, что реакции, легко протекающие для незамещенных производных титаноцена и идущие предположительно через гомолигандный комплекс $(C_5H_5)_2Ti^{II}$, не удается осуществить для комплекса с мостиковым лигандом. При этом не удается первая стадия реакции — восстановление Ti^{IV} или Ti^{III} в Ti^{II} , с образованием комплекса (IV) как кинетически независимой частицы.

Карбеноидный характер и координационная доступность центрального атома металла для атаки внешними реагентами являются основными причинами, определяющими исчезающе низкую стабильность гомолигандных мономерных металлоценов типа (I), образованных металлами IV—VI групп. Исключение составляют комплексы Cp_2V и Cp_2Cr (см. стр. 314), содержащие металлы с наименьшим атомным радиусом. Однако и эти комплексы обладают высокой реакционной способностью: они легко превращаются в клинообразные структуры Cp_2ML_n , неустойчивы к действию кислорода и влаги воздуха. Для всех остальных металлов этих групп комплексы Cp_2ML_n являются практически единственной формой соединений, в которых присутствует металлоценовый фрагмент.

Самопроизвольное образование биядерных соединений в ходе реакций, в которых следовало бы ожидать образование мономерных металлоценов типа (I), является, пожалуй, наиболее ярким подтверждением предпочтительности клинообразных структур, где атомы металлов оказываются связанными не только с η^5 -циклопентадиенильными лигандами, но и с другими группировками. Подавляющее большинство *бис*-металлоценовых структур, полученных в настоящее время для элементов IV—VI групп, образуются в результате внедрения одного карбеноподобного металлоценового фрагмента по связям C—H лигандов второго аналогичного фрагмента.

Первые представления об ассоциированном характере металлоценов Ti , Zr , Hf , Nb , Ta , Mo и W возникли довольно давно, практически сразу же после первых попыток синтеза этих соединений в середине 50-х годов. Однако лишь спустя более чем 15 лет стали появляться первые работы с доказанным строением *бис*-металлоценовых молекул. Решающую роль при этом сыграло то, что начались исследования в этой области с привлечением необычайно высокой техники эксперимента. Низковалентные металлоценовые комплексы указанных элементов чрезвычайно чувствительны к кислороду и влаге воздуха, а иногда и к молекулярному азоту. В связи с очень высокой энергией связей M—O при работе с этими соединениями весьма узким становится круг органических растворителей, допустимых к использованию. Практически приходится ограничиваться предельными и ароматическими углеводородами и растворителями типа эфиров. Недопустимо использование хроматографических методов очистки с использованием таких носителей как окись алюминия, силикагель и других подобных соединений.

Состав полученных в настоящее время *бис*-металлоценов — производных элементов IV—VI групп, как правило, отвечает формуле $(C_{10}H_{10}M)_2$ или же отличается от такового на один, два или больше атомов водорода. Представленный ниже материал о *бис*-металлоценах расположен по группам элементов.

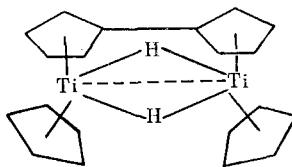
II. *Бис*-МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

1. Соединения титана

Развитие химии титаноцена проходило очень неравномерно и отличалось появлением большого числа не согласующихся между собой результатов, полученных разными авторами. Впервые о выделении темно-зеленого диамагнитного титаноцена $(C_5H_5)_2Ti$ сообщили авторы работы [14] в 1956 г. Несколько позже другие исследователи [15], пытаясь воспроизвести этот синтез, не сумели выделить комплекс такого соста-

ва, в связи с чем они высказали серьезные сомнения в существовании титаноцена. К синтезу этого металлоцена возвращались неоднократно, причем мономерный комплекс так и не был получен. В настоящее время известно описание по крайней мере пяти различных *бис*-титаноценов. С очень серьезными оговорками некоторые из них можно постараться представить как одинаковые, но и тогда число безусловно различных *бис*-титаноценов сокращается лишь до трех.

Наиболее стабильной (термически) формой титаноцена является фульваленгидридный комплекс μ -(η^5 : η^5 -C₁₀H₈)- μ (H₂)-(η-C₅H₅)₂Ti₂:



(V)

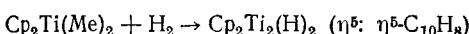
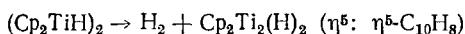
Впервые возможность реализации такой структуры была высказана в 1970 г. в работе [16]. В доказательство этой структуры важную роль сыграл анализ масс-спектров [16, 17] и ИК-спектров [17, 18]. В ИК-спектре комплекс характеризуется интенсивным поглощением, связанным с колебанием связи металл — гидрид при 1230 см⁻¹. Важная информация получена также при рентгеноструктурном исследовании некоторых продуктов химического превращения стабильного *бис*-титаноцена. Решающим, однако, было исследование спектров ЯМР ¹³C, выполненное в 1974 г. [19].

Таким образом, прошло более 15 лет от момента первой публикации о синтезе титаноцена до выяснения его строения. Примерно столько же времени потребовалось для того, чтобы определить необходимые экспериментальные условия его успешного синтеза. В частности, совершенно непременным является продолжительное нагревание реакционной смеси или, лучше всего, возгонка продукта реакции при температурах ~200–220° С. При соблюдении этого требования синтез *бис*-титаноцена (V) может быть осуществлен при восстановлении титаноцендихлорида различными восстановителями, а также при термическом разложении титангидридных комплексов.

бис-Титаноцен (V) получается при восстановлении Cp₂TiCl₂ натрием в толуоле при нагревании до 50° С; для завершения реакции требуется 4 дня [18]. Быстро происходит восстановление титаноцендихлорида натрием в присутствии катализитических [20] или эквимолярных [21] количеств нафтилина. Недавно появились работы [17, 22], в которых для восстановления был использован LiAlH₄. Стабильный *бис*-титаноцен получается при проведении реакции при температурах выше 100° С в среде циклоолефинов или ароматических растворителей.



Стабильный *бис*-титаноцен получается также при нагревании выше 170° С димерного титаноценгидрида (Cp₂TiH)₂ [28] или при гидрировании диметильного производного титаноцена в растворах [24].

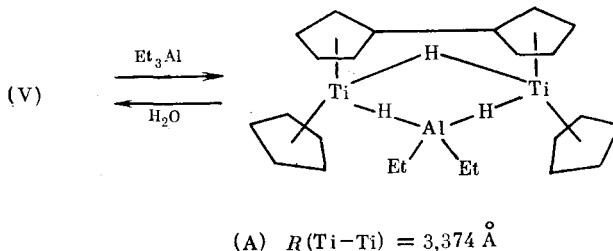


Последняя реакция идет, по-видимому, через промежуточное образование гидридного комплекса (Cp₂TiH)₂, который в условиях реакции разлагается, образуя стабильный *бис*-титаноцен; результат, однако, сильно зависит от условий ее проведения (см. ниже).

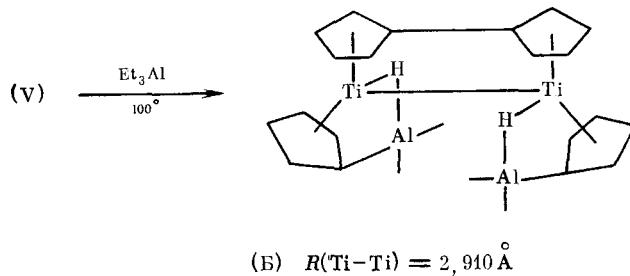
Химические свойства *бис*-титаноцена (V) изучены достаточно подробно. Строение продуктов его реакций с HCl, H₂O и Et₃Al установлено

рентгеноструктурным методом. Во всех этих реакциях биядерная фульваленовая структура сохраняется.

При взаимодействии стабильного *bis*-титаноцена с триэтилалюминием в мягких условиях (25°C) получен фульваленгидридный комплекс [25], при гидролизе которого в мягких условиях регенерируется *bis*-титаноцен (V).



При проведении этой реакции в более жестких условиях (100°C) получен другой фульваленовый комплекс [25–27].



Большое различие в величине расстояния $\text{Ti}-\text{Ti}$ в структурах полученных соединений (A) и (B), являющихся производными одного и того же исходного комплекса (V), несколько неожиданно. Однако эта разница практически целиком является следствием того, что стереохимические требования мостиковых групп $\text{Ti}-\text{H}-\text{Al}-\text{C}_{\text{cp}}$ и $\text{Ti}-\text{H}-\text{Al}-\text{H}-\text{Ti}$ различны в двух этих комплексах. Наличие мостикового гидридного атома водорода в первой структуре (A) не означает отсутствия прямого связывания $\text{Ti}-\text{Ti}$. В системе из трех атомов $\text{M}-\text{H}-\text{M}$ три АО (по одной от каждого атома) образуют одну сильно связывающую трехцентровую орбиталь или две разрыхляющие комбинации [28–29].

При наличии в системе только двух электронов заполненной оказывается только связывающая орбиталь. В этом случае два атома металла и водород должны располагаться по углам неравностороннего треугольника. Добавление еще пары электронов приводит к заполнению одной из разрыхляющих орбиталей, т. е. формально к образованию четырехэлектронной трехцентровой связи. В такой ситуации более выгодной оказывается либо линейная конфигурация ($\text{M}-\text{H}-\text{M}$), либо диссоциация системы с образованием $\text{M}-\text{H}$ и M . Наличие прямого $\text{M}-\text{M}$ -перекрывания в мостиковых металгидридных комплексах неоднократно подчеркивалась в литературе [28–31].

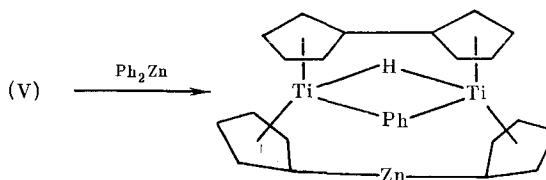
Как уже было сказано, стабильный *bis*-титаноцен реагирует с водой [14, 21, 32] и хлористым водородом [14, 17, 18, 21]. Продукты этих реакций — $\text{Cp}_2\text{Ti}_2(\mu-\text{OH})_2(\eta^5:\eta^5-\text{C}_{10}\text{H}_8)$ [32] и $\text{Cp}_2\text{Ti}_2(\mu-\text{Cl})_2(\eta^5:\eta^5-\text{C}_{10}\text{H}_8)$ [33] имеют строение биядерных фульваленовых комплексов с мостиковыми гидроксильными группами или с мостиковыми атомами хлора; строение установлено рентгеноструктурным методом. Отмечалось, что при взаимодействии стабильного *bis*-титаноцена с HCl замена мостиковых атомов водорода на мостиковые атомы хлора происходит последовательно [17]. Реакции фульваленового *bis*-титаноцена с HCl и H_2O , в которых фульваленовая структура сохраняется, а происходит только замена мостиковых атомов водорода на лиганды $\mu\text{-Cl}$ или $\mu\text{-OH}$, в

целом, аналогичны хорошо изученным реакциям моноядерных комплексов Cp_2TiX_2 и Cp_2TiX с нуклеофильными реагентами [34].

При взаимодействии *бис*-титаноцена (V) с HCl моноядерный комплекс Cp_2TiCl_2 не образуется. Этот вывод очень важен: метастабильные димеры титаноцена, которые часто получаются вместе со стабильным изомером, в отличие от последнего при реакции с HCl дают Cp_2TiCl_2 с высоким выходом. Поэтому реакция с хлористым водородом является качественной реакцией на отсутствие примеси метастабильных титаноценов в стабильном *бис*-титаноцене.

Наряду с рассмотренными выше реакциями стабильного *бис*-титаноцена, в которых строение продуктов реакций надежно установлено, известны работы, в которых строение продуктов реакций (V) нельзя считать доказанным.

При взаимодействии *бис*-титаноцена (V) с дифенилцинком получено необычное соединение $[\mu\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-}\mu\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Zn}\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-}(\mu\text{-H})\text{-}(\mu\text{-Ph})\text{Ti}_2]$, строение которого предложено на основании рассмотрения продуктов разрушения этого комплекса под действием нагревания или разнообразных химических реагентов [35]. Несомненно, что предложенная структура должна быть очень напряженной.



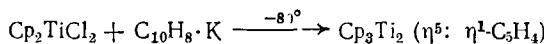
При взаимодействии стабильного *бис*-титаноцена с азотом (давление азота 4 атм) в бензole при комнатной температуре медленно (в течение трех недель) получается комплекс с азотом состава $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Ti}_2(\text{N}_2)_2$, строение которого также не установлено [36]. Комплекс с азотом при восстановлении нафталин-натрием с последующим гидролизом дает аммиак [36].

Сомнения в том, что этот комплекс действительно образуется из молекулы стабильного *бис*-титаноцена, высказаны в работе [37]. Необходимо отметить, что уже в первом сообщении, посвященном фиксации азота в мягких условиях, отмечалось, что система Cp_2TiCl_2 — восстановитель способна связывать молекулярный азот [38]. Позднее такие азотфикссирующие системы были изучены во многих работах (см., например, [36–41]). В этих системах фиксация азота проходит быстро уже при низких температурах и атмосферном давлении азота, а образование комплекса стабильного *бис*-титаноцена с азотом происходит очень медленно (если вообще происходит) [37]. Стабильный изомер *бис*-титаноцена достаточно химически инертен в реакции с азотом и, по-видимому, не является соединением, ответственным за эффективную активацию азота в системе Cp_2TiCl_2 — восстановитель.

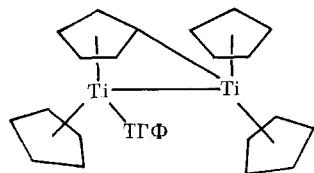
Стабильный фульваленовый *бис*-титаноцен, синтез и химические свойства которого были рассмотрены выше, является наименее реакционноспособной формой титаноценов. Наряду со стабильным *бис*-титаноценом существует несколько высокореакционноспособных, так называемых «метастабильных» *бис*-титаноценов. Метастабильные формы титаноценов существуют при температурах не выше 90° С; при нагревании до 100–110° С метастабильные титаноцены превращаются в стабильный изомер (V). По своим свойствам метастабильные титаноцены близки, но не идентичны друг другу. Не исключено также, что в дальнейшем, после соответствующей проверки полученных ранее данных, число соединений, рассматриваемых как индивидуальные, сократится.

Известно, по крайней мере, четыре различных метастабильных изомера *бис*-титаноцена: 1) «низкотемпературный титаноцен» $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{-}(\mu\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Ti}_2$; 2) «активный титаноцен» $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}]_{1-2}$; 3) «метастабильный титаноцен» $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}]_2$; 4) «черный титаноцен» $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Ti})_n$ или

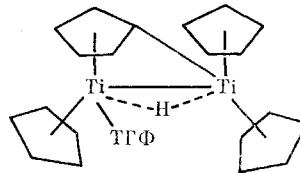
$(C_{10}H_{8-10}Ti)_n$. Строгие доказательства строения имеются только для первого из них, полученного в 1976 г. при низкотемпературном восстановлении Cp_2TiCl_2 [42]. В дальнейшем эту форму титаноцена мы будем называть «низкотемпературным титаноценом».



Полученный комплекс устойчив в атмосфере аргона при $20^\circ C$ в течение нескольких дней, но разлагается в растворах, особенно быстро в ТГФ. Строение комплекса с сольватной молекулой ТГФ установлено рентгеноструктурным методом [42]:



(VIa) $R(Ti-Ti) = 3,336 \text{ \AA}$

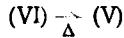


(VIb)

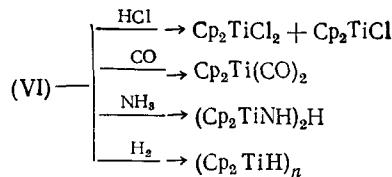
В молекуле (VIa) имеется два типа атомов титана – двухвалентный и трехвалентный титан. Частица Cp_2Ti^{II} стабилизирована за счет образования связи $Ti-Ti$ и за счет координации с молекулой ТГФ. Особенностью этой молекулы является высокая электронная ненасыщенность (31-электронный комплекс) и доступность атома Ti^{II} и связи $Ti-Ti$ для атаки различными реагентами. Эти факторы определяют более высокую реакционную способность низкотемпературного титаноцена (VIa) по сравнению с фульваленовым титаноценом (V).

Химические свойства низкотемпературного титаноцена изучены довольно подробно. В большинстве реакций происходит разрушение структуры низкотемпературного титаноцена; при этом образуются моноядерные *бис*-цикlopентадиенильные комплексы титана или фульваленовые комплексы. Сольватная молекула ТГФ может быть удалена в результате вакуумирования растворов комплекса в октане. На основании ИК-спектральных данных считают, что структура комплекса при этом сохраняется. По мнению авторов [42], легкость образования несольватированного комплекса является одной из причин, объясняющих его высокую реакционную способность по отношению к таким соединениям как CO , N_2 , H_2 , олефины и др.

При нагревании до $110^\circ C$ низкотемпературный титаноцен медленно превращается в фульваленовый комплекс (V) (выход 40%) [43].



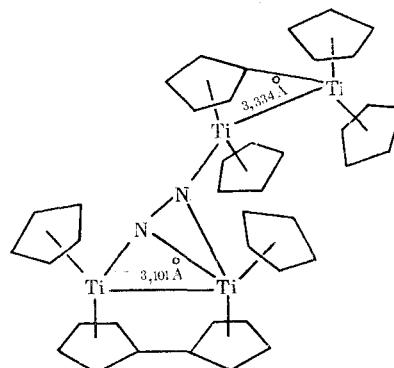
Легко и с высокими выходами протекают реакции (VI) с хлористым водородом, окисью углерода, аммиаком и водородом [43, 44].



В отличие от стабильного *бис*-титаноцена (V), низкотемпературный титаноцен (VI) активен в реакциях гидрирования и изомеризации непредельных соединений. Так, (VI) является катализатором превращения этилена в этан и бутадиен-1,3 [45].

Более высокая реакционная способность низкотемпературного титаноцена по сравнению со стабильным *бис*-титаноценом особенно ярко проявляется в реакции с молекулярным азотом. Низкотемпературный титаноцен (VI) реагирует с азотом уже при $-80^\circ C$ с образованием тет-

биядерного комплекса с мостиковой молекулой N_2 [46]; строение соединения установлено рентгеноструктурным методом.



Обращает на себя внимание, что в этой молекуле азотным мостиком объединены два структурно различных *бис*-титаноценовых фрагмента: один подобен низкотемпературному димеру, другой аналогичен молекуле стабильного *бис*-титаноцена. Обсуждая ИК-спектры этого комплекса и сравнивая их с данными для других комплексов с молекулярным азотом, авторы [46] высказали интересную мысль о том, что необычайно сильное понижение частоты колебания связи $N-N$ в некоторых из таких комплексов, в том числе и в рассматриваемом соединении, где $\nu^{14}N^{14}N = 1282 \text{ см}^{-1}$ или $\nu^{15}N^{15}N = 1240 \text{ см}^{-1}$, обусловлено координацией в них молекулы азота одновременно с тремя атомами металла.

Необходимо отметить еще два существенных факта. Во-первых, в биядерном фульваленовом фрагменте молекулы при сохранении связывания $N-N$ ($R(N-N) = 1,302 \text{ \AA}$) связи $Ti-N$ и $Ti-Ti$ не имеют возможности расположиться в одной плоскости, близкой к биссекторной плоскости клинообразных сэндвичей, как этого требует теория и стереохимические особенности структуры клинообразных сэндвичей. Таким образом, этот фрагмент молекулы должен быть сильно напряжен. Во-вторых, достаточно нетривиален сам факт исключительно легкого преобразования структуры низкотемпературного титаноцена с мостиковым лигандом $\mu\text{-}(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)$ в структуру фульваленового типа, особенно учитывая приведенные выше соображения о напряженности образующегося фрагмента $Ti(N_2)Ti$, а также то, что в отсутствие молекулы N_2 превращение низкотемпературного титаноцена (VI) в фульваленовый (V) требует значительно более жестких условий (температура $\sim 100^\circ$) и протекает со значительно меньшей скоростью.

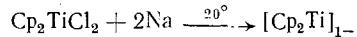
Явление предпочтительного превращения биядерных металлоценовых структур с мостиковыми лигандами $\mu\text{-}(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)$ в биядерные структуры с мостиковым фульваленовым лигандом $\mu\text{-}(\eta^5:\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8)$ подробно изучено на примере ниобиеновых систем (см. ниже). Независимо от того, по какому механизму происходят такие реакции, эти структурные превращения биядерных комплексов всегда сопровождают процесс замещения металл-гидридных атомов на другие элементы, способные значительно более эффективно играть роль мостиковых лигандов; в первую очередь, это атомы галогенов, серы, кислорода, азота и др. Одной из движущих сил этих реакций, несомненно, является энергетический выигрыш, связанный с образованием мостиковых связей $M-\mathcal{E}-M$ (где $\mathcal{E}=\text{Hal, O, S, N}$ и др.).

Заканчивая рассмотрение имеющихся данных о строении и свойствах низкотемпературного титаноцена, мы остановимся еще на некоторых фактах. Хотя по целому ряду соображений предложенная структура (VIa) является более предпочтительной, однако, полностью не удается пока отбросить возможность присутствия в молекуле еще одного мостикового атома — гидридного (атомы водорода не были локализованы при рентгеноструктурном исследовании), т. е. реализации структуры (VIb).

Было установлено, что при взаимодействии низкотемпературного титаноцена с HD получается смесь газов (H_2+HD+D_2), а при реакции с иодистым метилом образуется метан [43]. Кроме того, имеются несоответствия между различными спектральными свойствами низкотемпературного титаноцена. Предположение о существовании мостикового атома водорода согласуется с тем фактом, что в ИК-спектрах даже очень чистых образцов низкотемпературного димера всегда имеется интенсивное поглощениe при 1230 cm^{-1} . Наличие этой полосы не может быть объяснено (как это высказано в работе [42]) присутствием примеси стабильного *бис*-титаноцена, так как по другим оценкам количество этой примеси не может превышать нескольких процентов. Возможно, мостиковый атом водорода присутствует в самой молекуле (VI). С другой стороны, парамагнетизм низкотемпературного *бис*-титаноцена хорошо согласуется со структурой без мостикового атома водорода. Однако заключение о парамагнитном характере комплекса сделано не на основании исследования спектров ЭПР или прямого измерения величины магнитного момента, а только исходя из изменения положения сигналов циклопентадиенильных колец в ПМР-спектрах с изменением температуры [42].

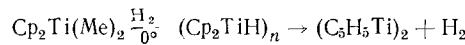
Перейдем к рассмотрению других метастабильных *бис*-титаноценов. В отличие от соединения (VI), полученного в [42], о попытках установить их точное строение не сообщалось.

Авторы работы [47] исследовали постадийное восстановление Cp_2TiCl_2 натрием в толуоле; контроль за ходом процесса осуществлялся по видимым и ИК-спектрам. Было установлено, что последовательно образуются разные продукты, которые могут быть выделены; один из этих продуктов авторы рассматривают как «активный титаноцен» [47]²



Для этого комплекса отсутствуют данные элементного анализа, указания критериев чистоты и индивидуальности, а также не установлены реакции, достаточно тонкие, чтобы помочь выяснить его строение. Тем не менее установлено, что комплекс $[Cp_2Ti]_{1-}$ метастабилен и при длительном перемешивании в растворах с натрием или при нагревании до 100°C превращается в стабильный *бис*-титаноцен. Свойства соединения описаны в [47] чрезвычайно кратко. Так, сообщается, что реакция с HCl приводит к Cp_2TiCl_2 , а при взаимодействии с CO получается $Cp_2Ti(CO)_2$. Комплекс катализирует гидрирование олефинов при атмосферном давлении водорода и способен образовывать комплекс с азотом, предположительно состава $Cp_2Ti-N=N-TiCp_2$.

В 1971 г. в результате медленного самопроизвольного разложения суспензии серо-зеленого полимерного гидрида $(Cp_2TiH)_x$ ³ в толуоле был получен высокоактивный титаноценовый комплекс, названный «метастабильным титаноценом» [11, 23]. Процесс протекает с выделением водорода.

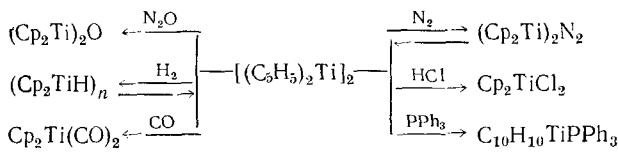


Комплекс этот интенсивно-темного цвета с зеленоватым оттенком; измерение молекулярного веса показало, что он димерен и предположительно имеет состав $C_{20}H_{20}Ti_2$. Измерение магнитной восприимчивости показало, что соединение парамагнитно. Комплекс не могли выделить из раствора в кристаллическом состоянии, в связи с чем не был проведен анализ его элементного состава; неизвестно, присутствует ли в растворе одно или несколько соединений. Отметим, что точно так же отсутствуют окончательные доказательства строения и индивидуальности исходного полимерного гидрида $(Cp_2TiH)_n$.

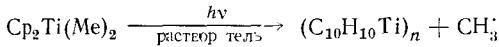
² Упоминается о восстановлении Cp_2TiCl_2 амальгамой натрия и сплавом Na/K [48—51]; строение продуктов реакций не установлено.

³ Полимерный гидрид $(Cp_2TiH)_x$ характеризуется интенсивным поглощением группы $Ti-H$ при 1140 cm^{-1} в отличие от димерного гидрида $(Cp_2TiH)_2$, в спектре которого полоса поглощения $Ti-H$ лежит при 1450 cm^{-1} [12, 23].

Химические свойства этого *бис*-титаноцена изучены достаточно подробно; все приведенные ниже реакции протекают легко и с высокими выходами [11, 23, 52].



Обращает на себя внимание, что реакции всех описанных выше метастабильных титаноценов с HCl и CO протекают одинаково. Аналогично реагирует с перечисленными реагентами и так называемый «черный титаноцен», полученный при фотолизе диметилтитаноцена [53].



Сами авторы [53] первоначально предположили, что полученный ими черный титаноцен аналогичен метастабильному титаноцену, полученному в [11, 23]. Однако в отличие от последнего, черный титаноцен диамагнетен, и в спектрах ПМР его растворов имеются сигналы Ср-протонов (правда, уширенные). Строение комплекса подробно не обсуждалось, существует также неясность в отношении его состава ($[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Ti}]_2$ или $[\text{C}_{10}\text{H}_{9-10}\text{Ti}]_2$). Комплекс значительно менее летуч, чем стабильный *бис*-титаноцен. Неожиданным оказалось то, что его взаимодействие с молекулярным азотом приводит к образованию соединения, окрашенного в темно-красный цвет. В более поздней работе [54] те же авторы сообщили о выделении очень близкого, но не идентичного соединения при реакции фотохимического разложения Cp_2TiPh_2 [54]. Однако почти одновременно было высказано предположение [55], что черный титаноцен по сути является полимерным $[\text{Cp}_2\text{TiH}]_n$.

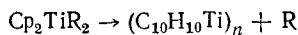
Все четыре рассмотренных выше метастабильных титаноцена активны в реакциях с молекулярным азотом. Описаны комплексы различного состава; установлено, что действие на эти комплексы восстановителей и последующий гидролиз приводят к выделению аммиака или гидразина. Подробный анализ этих исследований дан в работе [37], авторы которой активно работают в этой области в последнее время⁴. Для нас же сейчас важны только те сведения, которые позволяют сравнить метастабильные титаноцены между собой. В частности, «метастабильный титаноцен» [11, 23] напоминает по своим свойствам «низкотемпературный титаноцен» [42]. Есть сходство и в их реакциях с H_2 , N_2 , HCl и CO ; близки, хотя и не идентичны, их ИК-спектры и спектры их продуктов с H_2 и N_2 . Оба соединения дают аддукты с тетрагидрофураном [12, 42, 43]. Можно предположить также, что идентичным с «низкотемпературным титаноценом» является и «активный титаноцен» [47]. Сходны ИК- и УФ-спектральные характеристики как исходного комплекса, так и соединений с азотом. По цели же ряду других характеристик, рассмотренных выше, эти соединения не совпадают друг с другом или не могут быть сравнены. Наибольшая неясность существует в отношении «черного титаноцена» [53]. Все сообщенные характеристики его отличаются от таковых для других изомеров *бис*-титаноценов.

В заключение уместно еще раз напомнить, что метастабильные *бис*-титаноцены — высокореакционноспособные соединения, и это в ряде слу-

⁴ Укажем, что большинство азотсодержащих комплексов титаноценов и их производных, строение которых тем или иным способом установлено достаточно надежно, являются биядерными соединениями. Однако биядерность структур обеспечивается именно и только лишь за счет 1,2-бидентатности N_2 -лиганды; при этом образуется длинный $\text{Ti}—\text{N}—\text{N}—\text{Ti}$ -мостик. Рассмотрение такого способа образования биядерных структур выходит за рамки данного обзора, тем более, что синтез практически всегда осуществляется из моноядерных титановых соединений. Такие структуры мало отличаются от других мостиковых структур с протяженными би- или полидентатными лигандами вида $\text{M}—\text{L}—\text{L}—\text{M}$.

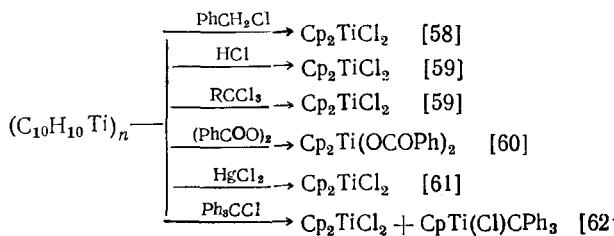
чаев могло привести к методическим просчетам в постановке опытов и, как следствие, к неточной интерпретации некоторых результатов.

Титаноцены, близкие по своей природе к рассмотренным выше метастабильным комплексам, были получены также в работах, посвященных изучению термического разложения производных титаноцена вида Cp_2TiR_2 , где R – органическая или элементоорганическая группировка. Разложение комплексов Cp_2TiR_2 проводят в зависимости от радикалов при комнатной температуре ($R = CH_2Ph$ [56], $SnEt_3$, $GeEt_3$, $SiEt_3$ [57]) или при нагревании до $70-90^\circ C$ ($R = Me$, Ph [58, 59]). Первоначально полагали, что во всех случаях термолиз протекает одинаково:



В результате реакций образуются высокореакционноспособные титаноцены, содержащие или не содержащие сольватные молекулы ТГФ. Возможное строение комплексов не обсуждалось, формулы соединений (Cp_2Ti и $Cp_2Ti \cdot TG\Phi$) были предложены в основном на основании микронализитического определения содержания в них металла.

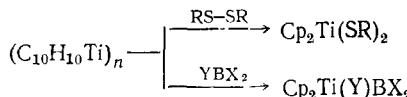
Для полученных таким образом титаноценов были осуществлены следующие реакции [58–62]:



Все эти реакции с реагентами, склонными взаимодействовать по типу окислительного присоединения, проходят легко; во всех реакциях образуются однотипные моноядерные производные титаноцена. Выходы продуктов часто высокие.

Более поздние исследования процессов термического разложения производных титаноцена Cp_2TiR_2 показали, однако, что вслед за отрывом радикалов R от молекул Cp_2TiR_2 происходит гидридный сдвиг из циклопентадиенильного кольца к атому титана [63]; таким образом, строение продуктов реакции несомненно сложнее, чем Cp_2Ti или $Cp_2Ti \cdot TG\Phi$, хотя и остается пока не установленным.

Были осуществлены также реакции титаноценов, полученных восстановлением Cp_2TiCl_2 , с дисульфидами, диселенидами [64] и галогенидами бора [65].



К сожалению, в этих работах отсутствуют сведения, позволяющие определить, с титаноценами какого типа и качества работали авторы; не исключено, что они имели дело со смесью изомеров.

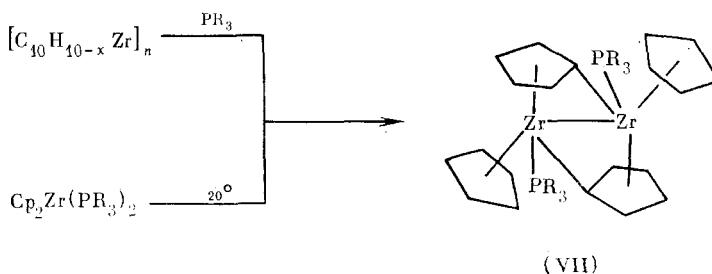
2. Соединения циркония и гафния

бис-Металлоцены циркония и гафния изучены гораздо меньше, чем соответствующие производные титана. Возрастание атомного радиуса при переходе от титана ($1,45 \text{ \AA}$) к цирконию и гафнию ($\approx 1,60 \text{ \AA}$) при одинаковом строении внешних электронных уровней (d^2s^2 или d^4) приводит к расширению координационных возможностей при переходе от Ti к Zr и Hf; в этом же ряду уменьшаются потенциалы ионизации атомов. В соответствии с этим соединения вида Cp_2MX_2 оказываются более устойчивыми для тяжелых элементов. Отмечено также, что диалкильные и диарильные соединения цирконоцена и гафноцена Cp_2MR_2 , где

$R = Alk, Ar$ гораздо более термически устойчивы, чем соответствующие соединения титана [66].

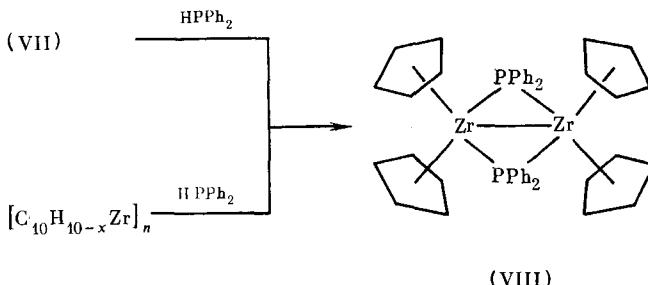
Методы, которые использовали при получении металлоценов Zr и Hf в целом аналогичны тем, которые применялись при синтезе *бис*-титаноценов. Были исследованы реакции восстановления дигалогенидов Cp_2MCl_2 [20, 25, 67, 68], процессы термического разложения диалкильных соединений $Cp_2M(Alk)_2$ и алкилгидридных комплексов [53, 69, 70], а также процессы восстановительного расщепления диметилметаллоценов $Cp_2M(Me)_2$ под действием триэтилгидридов олова и германия [71]. Все реакции приводили к близким, но не идентичным соединениям. Попытки получить удовлетворительные для целей рентгеноструктурного исследования кристаллы успехом не увенчались. Предположение о совпадении структур цирконоцена и гафноцена со структурой стабильного *бис*-титаноцена серезного подтверждения не получило.

Большинство исследований проводили на примере производных циркония. Однако имеющихся в настоящее время данных недостаточно, чтобы этим соединениям с достаточной уверенностью можно было бы приписать конкретную структуру. Нет также надежных оснований считать эти соединения химически индивидуальными (хотя вполне естественно, что при анализе их превращений обсуждение ведется с позиций их индивидуальности). В ИК-спектрах выделенных цирконоценов отмечается наличие интенсивной полосы поглощения в области $1250-1300 \text{ см}^{-1}$, которая исчезает даже при кратковременном контакте соединений с воздухом. Эта полоса находится в области, характерной для мостиковых фрагментов Zr—H—Zr [70, 72]. Большая ширина ее, вероятней всего, обусловлена неопределенным олигомерным характером структур, что приводит к неэквивалентности кристаллохимического окружения гидридных атомов. В растворах соединения циркония неустойчивы и медленно выделяют нерастворимые полимеры. Найдено [70, 73, 74], что цирконоцены, полученные различными способами, реагируют с фосфинами (PM_2Ph и PPh_2Me) при $50-60^\circ$, образуя биядерные цирконоценовые комплексы $[Cp_2(\mu-C_5H_4)_2Zr_2(PR_3)_2]$ с выходами 30–50%; процесс сопровождается выделением водорода. Именно наличие этой легко протекающей реакции является основным возражением против предположения об аналогичности структуры цирконоцена структуре стабильного *бис*-титаноцена (V).



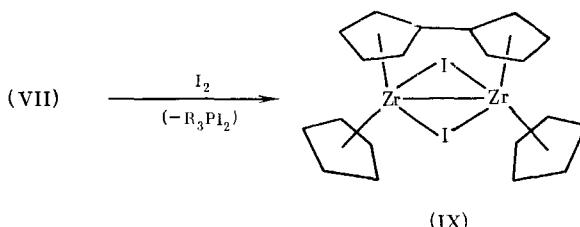
К такому же *бис*-цирконоцен-*бис*-фосфиновому продукту с высоким выходом приводит термическое разложение моноядерных цирконоценофосфиновых комплексов $Cp_2Zr(PR_3)_2$ [73, 74]. Строение комплекса (VII) предложено на основании исследования его спектров ЯМР. Как показано ниже (с. 316), этот комплекс можно рассматривать как своеобразный структурный и электронный аналог *бис*-нибоцена (XIV).

Действие на соединение (VII) дифенилфосфина Ph_2Ph , содержащего подвижный атом водорода, приводит к очень легкому расщеплению σ -связей Zr—C и образованию биядерного фосфидного комплекса (VIII), циклопентадиенильные лиганды которого имеют в качестве заместителей лишь атомы водорода [74]. Эта реакция, однако, не является однозначной, так как помимо (VIII) образуется и комплекс $[(C_5H_4)_2Cp_2Zr \cdot (PhPh_2)_2]_n$.



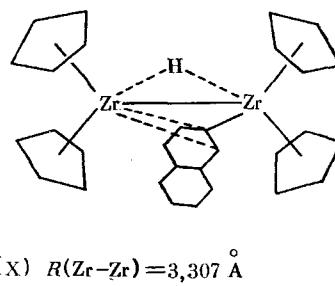
Комплекс (VIII)⁵ образуется также при действии Ph_2PH на олигомерные цирконоцены.

Единственный пример биядерного фульвалентного производного цирконоцена — это продукт (IX), полученный при действии на (VII) иода при температуре ниже -50° . Комплекс (VIII) диамагнитен, в растворах слабо ассоциирован, по данным спектров ЯМР ^1H и ^{13}C имеет структуру, аналогичную фульваленовому *bis*-титаноцену (V) [74].



Следует предполагать, что, как и в (V), в комплексе (IX) должна присутствовать прямая связь металл — металл.

В заключение раздела упомянем о недавно опубликованной работе [76], где предпринята попытка синтеза мономерного цирконоцена низкотемпературным восстановлением Cp_2ZrCl_2 под действием нафталин-калия в ТГФ при -80° . Реакция привела к неожиданному биядерному комплексу (X) с мостиковыми β -нафтильным радикалом и гидридным водородом



$$(X) R(\text{Zr-Zr}) = 3,307 \text{ \AA}$$

Присутствие гидридного водорода показано методом спектроскопии ЯМР ^1H и химическими методами. При комнатной температуре комплекс (X) медленно разлагается, давая не установленные продукты. Обработка комплекса HCl дает Cp_2ZrCl_2 и смесь гидрированных нафтилов ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}$; $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$; C_{10}H_8). Сравнение свойств соединения (X) и «низкотемпературного» *bis*-титаноцена как катализаторов гидрирования показало, что эффективность (X) в этой реакции несравненно ниже [76].

Что касается химии *bis*-металлоцелевых комплексов элементов IV группы, следует также отметить, что в последние годы появляется все больше работ, в которых исследуются превращения соединений, содержащих $\eta\text{-C}_5\text{Me}_5$ -лиганды вместо $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ -лигандов. Как было установлено, атомы водорода метильных групп принимают непосредственное

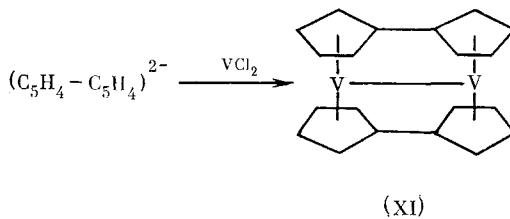
⁵ Ранее такие комплексы были получены из Cp_2ZrCl_2 и LiPR_2 [75].

участие во многих реакциях этих металлоценовых производных, однако образующиеся соединения, как правило, моноядерны и структуры их не имеют ничего общего с рассмотренными выше. Именно по этой причине указанный материал не рассматривается нами; большинство работ обобщено в обзоре [37].

III. *бис*-МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЭЛЕМЕНТОВ V ГРУППЫ

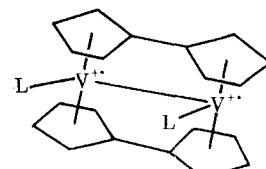
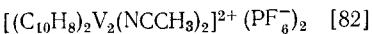
Многочисленные биядерные металлоценовые производные сравнительно легко получаются для тяжелых элементов пятой группы периодической системы — ниобия и тантала. В то же время для ванадия образования *бис*-металлоценовых комплексов в результате объединения моноядерных молекул до сих пор не наблюдалось. Такие простые соединения ванадия как Cp_2V [1, 77], Cp_2VR [1, 78, 79], Cp_2VX [1, 80] и Cp_2VR_2 [1, 81] мономерны и в растворах, и в кристаллическом состоянии, и даже в жестких условиях не претерпевают превращения в биядерные структуры. Одна из важнейших причин этого заключается в сильном координационном экранировании небольшого по размерам атома ванадия. Видимо, крайне невыгодными энергетически становятся все реакции, механизмы которых включали бы стадию существенного расширения координационной сферы металла. Реакции, не включающие такую стадию, протекают легко, и приводят к комплексам с типичными для ванадия координационными числами.

Известна лишь одна работа, посвященная синтезу *бис*-металлоценовых производных ванадия [82, 83]. Ключевым соединением в этом исследовании является *бис*(фульвален)диванадий. Синтез его с высоким выходом осуществлен из соли ванадия VCl_2 и фульваленового дианиона $(\text{C}_5\text{H}_4 - \text{C}_5\text{H}_4)^{2-}$.



Как и в случае монованадоценовых комплексов, координационные возможности атома металла в этом соединении в существенной степени исчерпаны. Соответственно химические свойства комплекса (XII) не имеют ничего общего с тем, что наблюдалось в ряду Ti, Zr, Hf.

бис(Фульвален)диванадий (XII) и его дикарбонильное производное $(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2\text{V}_2(\text{CO})_2$ диамагнитны [83], в отличие от родственных комплексов мономерного ванадоцена. Полученные из них моно- и дикатионные соединения $[(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2\text{V}_2]^{n+}$, где $n=1, 2$, и $[(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2\text{V}_2\text{L}_2]^{n+}$, где $n=1, 2$; $\text{L}=\text{CO}, \text{NCCH}_3$, также либо диамагнитны, либо имеют малые значения магнитной восприимчивости, что резко отличает их от родственных производных моноядерного ванадоцена. Для дикатионного аддукта



(XII) $R(\text{V}-\text{V})=3,329 \text{ \AA}$

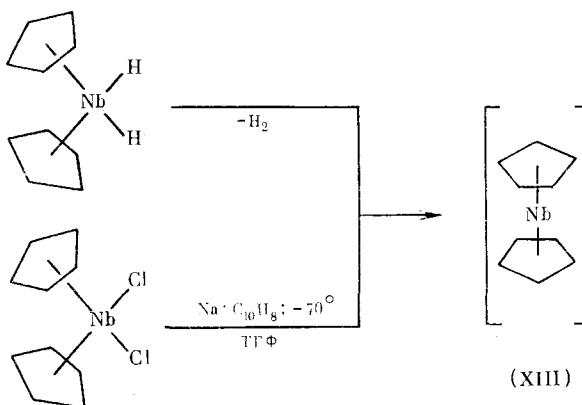
проведено рентгеноструктурное исследование. Данные кристаллографи-

ческого исследования (XII), а также [83] анализ электронных спектров поглощения и магнитного поведения других биядерных комплексов соответствуют наличию прямого связывающего взаимодействия между атомами ванадия.

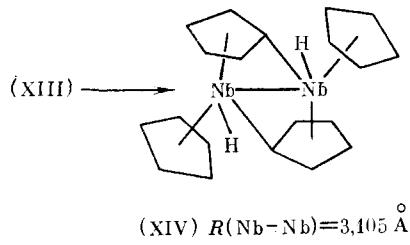
Аналогичные *бис*-фульваленовые соединения для элементов второго и третьего переходных рядов как в V, так и в рассмотренной выше IV группе неизвестны.

Для производных ниobia (данных о соединениях тантала очень мало [84]) наблюдается другая картина. Имеются многочисленные черты сходства в строении и закономерностях превращений *бис*-металлоценовых соединений Ti, Zr, Hf, Nb, Ta (и, как будет показано далее, Mo и W). Однако первое, что обращает на себя внимание, заключается в том, что биядерные соединения легко образуются при попытках синтеза моноядерных металлоценов. Наблюдающиеся структурные и химические различия между изолигандными биядерными комплексами разных металлов достаточно просто и однозначно связаны с электронной конфигурацией атомов этих металлов, имеющих, в зависимости от группы, разное число собственных валентных электронов.

Так же, как и элементы IV группы, Nb и Ta не образуют устойчивых при комнатной температуре гомолигандных моноядерных металлоценов вида Cp_2M . Однако при низких температурах ниобиевый комплекс именно такого состава удается зафиксировать в растворах с помощью спектроскопии ЭПР [85–87]. Возможно, в этом факте проявляется объективно меньшая реакционная способность моноядерных металлоценов V группы, обусловленная их меньшей электронодефицитностью.



Мономерный ниобоцен (XIII) сравнительно устойчив лишь при температуре ниже -60°C ; повышение температуры ведет к быстрому и легкому его превращению в *бис*-ниобоцен (XIV) [85, 86].



Эта реакция имеет второй порядок по мономерному комплексу и является пока единственным известным примером, прямо подтверждающим возможность образования рассматриваемых *бис*-металлоценов путем димеризации мономерных гомолигандных металлоценов $(\eta\text{-Cp})_2\text{M}$ [86]. По существу это реакция окислительного присоединения, протекающая с участием C–H-связей другого ниобоценового фрагмента⁶. Кроме того,

⁶ Отметим, что известны и другие реакции окислительного присоединения для соединения (XIII), не имеющие, однако, отношения к теме данного обзора [3].

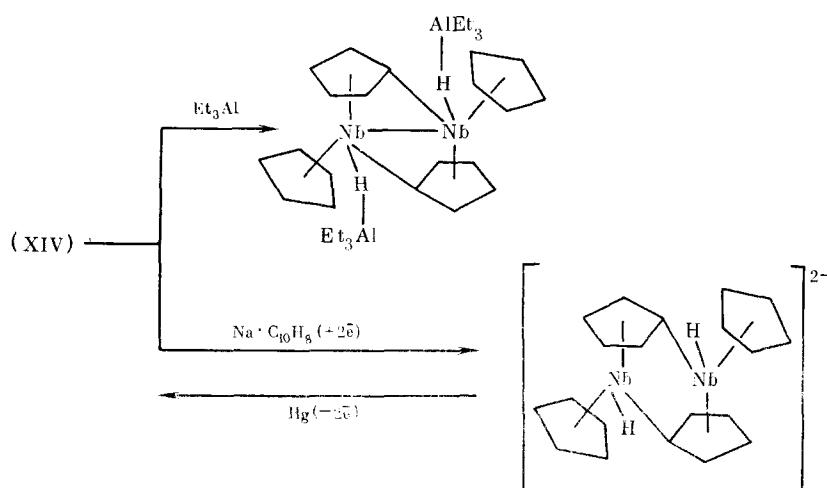
в (XIV) реализуется связь Nb—Nb, образование которой происходит несмотря на то, что результирующая структура оказывается стерически сильно напряженной. В целом, в (XIV) для атомов ниобия выполняется правило эффективного атомного номера и эти атомы, таким образом, используют в связывании все свои координационные и валентные возможности.

Отметим, что *бис*-ниобоцен (XIV) был первым среди биядерных металлоценовых комплексов элементов IV—VI групп, для которого структура и биядерная природа были установлены прямым исследованием [88, 89]. Именно после этих публикаций началось быстрое переосмысление и перепроверка всех ранних работ, в которых для элементов IV—VI групп необоснованно постулировалось образование координационно- и электронодефицитных моноядерных комплексов.

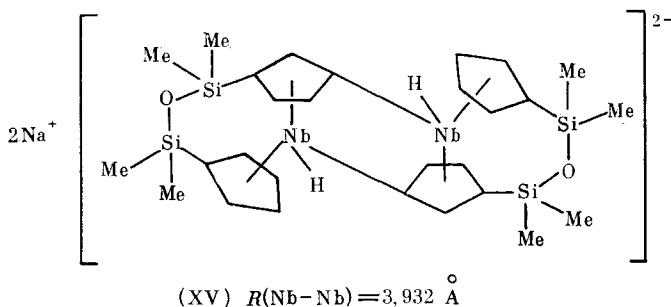
Структура *бис*-ниобоцен (XIV) имеет определенные черты сходства с «низкотемпературным» *бис*-титаноценом (VI). Однако в отличие от (VI) *бис*-ниобоцен (XIV) термически вполне стабилен, и даже при длительном нагревании до 200—250° не происходит его изомеризации в комплекс с фульваленовым лигандом аналогичный (V). Объяснение такого различия в поведении соединений (VI) и (XIV) состоит в том, что для *бис*-ниобоцен (XIV) прямая термическая перегруппировка в фульваленовый димер $[(Cp)_2(C_5H_4—C_5H_4)Nb_2(H)_2]$ невыгодна вследствие проигрыша в суммарной энергии связывания. Однако, как показано в наших последних работах (см. дополнение стр. 329), легко осуществляется непрямое, двухстадийное превращение (XIV) в такой фульваленовый комплекс; промежуточно при этом синтезируется биядерное галогенсодержащее производное.

Большинство реакций *бис*-ниобоцен (XIV), так же как и производных подгруппы титана, являются многоцентровыми и затрагивают всю систему σ -связей (т. е. связи σ -M—M, σ -M—C и σ -M—H) центрального фрагмента этого соединения. В целом это не удивительно, так как такие фрагменты молекул представляют собой не что иное как гетероядерные кластеры, для которых перестройка одновременно большого числа химических связей есть обычное явление. Локальные превращения, затрагивающие один атом или одну связь, при этом не исключаются, однако резко сокращается круг реагентов, способных осуществить такие реакции.

Лишь для двух превращений *бис*-ниобоцен (XIV) отмечено, что не происходит изменения природы лигандных группировок. Так, взаимодействие (XIV) с Et_3Al протекает только по гидридным атомам Nb—H и превращает их в мостиковые Nb—H—Al [90]. Действие же на (XIV) сильных доноров электронов приводит к образованию дианионных комплексов [91]. В последнем случае количественно протекает и обратное превращение.

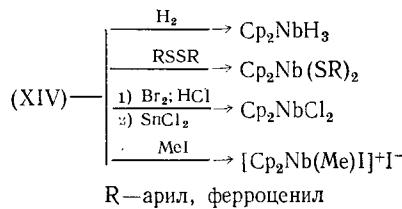


Динатриевая соль силилзамещенного *бис*-ниобоценена исследована рентгеноструктурным методом [91].



По сравнению с нейтральным *бис*-ниобоценом соответствующие дианионные комплексы (XV) характеризуются существенно большими межатомными расстояниями $M \dots M$, которые уже нельзя рассматривать как связь металл – металл. Как следствие этого, в структуре дианионов практически отсутствуют стерические напряжения. Дополнительные электроны поступают, таким образом, на разрыхляющую σ_{MM}^* молекулярную орбиталь. Этот вывод однозначно подтверждается исследованием электронных спектров нейтральных и анионных комплексов [91].

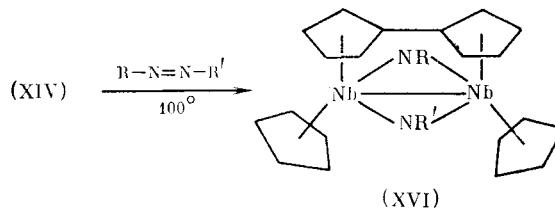
Одним из самых характерных многоцентровых превращений *бис*-ниобоценена (XIV) является легкий распад на моноядерные производные Cp_2NbX_2 . Эти реакции протекают быстро, гладко и выходы конечных продуктов весьма велики [3, 84].



Следует особо отметить, что продукты этих реакций не содержат иных, кроме водорода, заместителей в циклопентадиенильных кольцах. С подобным фактом мы уже сталкивались на примере отдельных превращений комплексов (VI) и (VII), однако в связи с малочисленностью имевшихся наблюдений и малыми выходами конечных соединений таким реакциям не могло быть придано серьезное значение. Результаты, полученные для *бис*-ниобоценена, показывают, что эти превращения носят закономерный характер. Механизм их в настоящее время неизвестен. Главное, что надлежит установить – могут ли быть выявлены, а затем проведены как самостоятельные реакции, отдельные стадии этих процессов (см. дополнение, с. 329).

Другим типом многоцентровых реакций *бис*-ниобоценена являются такие, которые приводят к биядерным комплексам с фульваленовым лигандом. Как уже отмечалось выше при обсуждении комплексов титаноценов с молекулярным азотом (см. с. 325), таким перегруппировкам в сильнейшей степени способствует наличие в координационной сфере металла атомов, способных выступать в качестве эффективных мостиковых лигандов; обычно это атомы галогенов, кислорода, серы, азота.

Этот подход был целенаправленно и широко использован для получения фульваленовых производных ниобия. Так, взаимодействие (XIV) с ароматическими азосоединениями привело к фульваленовым комплексам с двумя мостиковыми нитреновыми лигандами [92]:

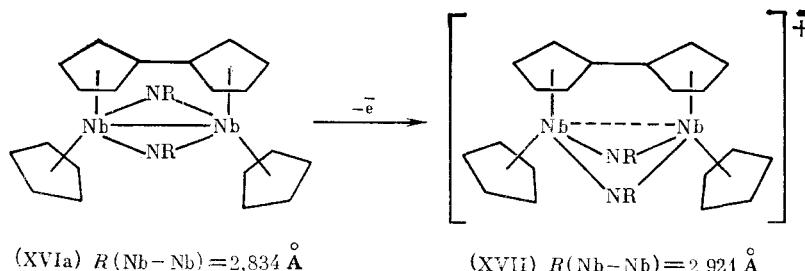


- a) $R=R'=\text{Ph, C}_6\text{H}_4\text{Me, C}_6\text{H}_4\text{OMe;}$
 6) $R=\text{Ph, } R'=\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe,}$

Использование несимметричного азопроизводного позволило получить соединение с двумя разными нитреновыми лигандами.

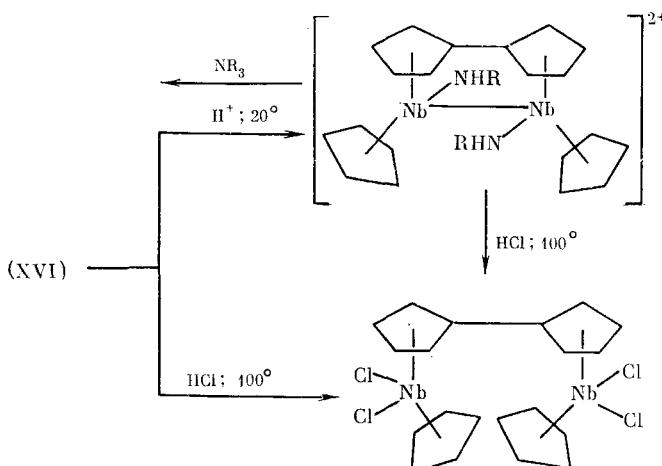
Комплексы (XVI) оказались очень интересным объектом для спектрального, структурного и химического исследования [93, 94]. Наличие прямой связи металл — металл и стереохимическая и электронная насыщенность координационной сферы атомов металлов определяют все особенности их строения и поведения. Это единственные из всех рассматриваемых в данном обзоре биядерные металлоценовые комплексы, которые вполне устойчивы на воздухе, даже при повышенных (250°) температурах. Соединения выдерживают хроматографическую очистку на Al_2O_3 и легко возгоняются в вакууме.

Одноэлектронное окисление фульваленинитреновых комплексов (XVI) протекает количественно под действием солей ферроцения, солей ртути и серебра, а также кислорода воздуха в кислой среде [94]. В результате синтезирован целый ряд устойчивых на воздухе солей с комплексными катион-радикалами (XVII).



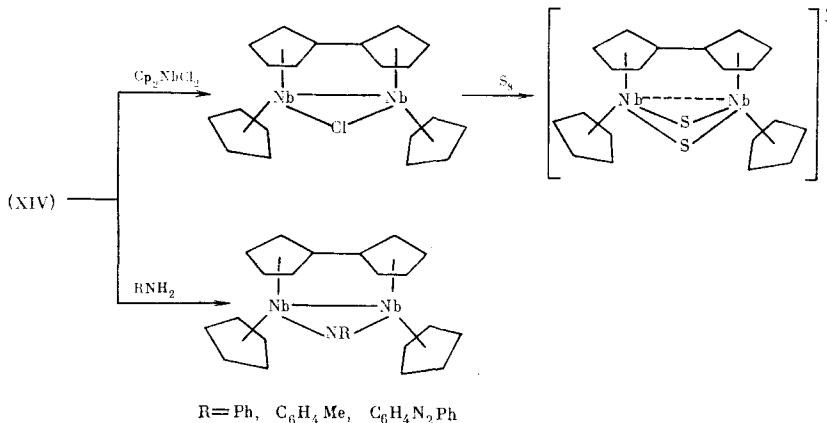
Сравнение структур и электронных спектров комплексов (XVI) и (XVII) позволило установить, что электрон удаляется со связи металл — металл [94].

Протонирование соединения (XVI) разбавленными растворами сильных кислот в мягких условиях превращает их в дикватионные комплексы с терминальными азотсодержащими лигандами; этот процесс обратим.



В жестких условиях ($\approx 100^\circ$) в присутствии избытка кислоты и анионов, являющихся сильными нуклеофилами, нитреновые лиганды отщепляются необратимо [93].

Исходя из *бис*-ниобоцена XIV, получен и другой ряд биядерных фульваленовых комплексов — соединения с одним мостиковым гетеролигандом. Получены два типа таких соединений: диамагнитные, с одним мостиковым нитреновым двухэлектронодонорным лигандом [95], и парамагнитные, с мостиковым атомом галогена — трехэлектронодонорным лигандом [96, 97].



Хлорсодержащий одномостиковый комплекс под действием элементарной серы превращается в дисульфидный катион-радикальный комплекс, являющийся аналогом катион-радикальных динитреновых соединений (XVII) [98].

Сравнивая в целом материал по *бис*-металлоценам элементов IV и V групп, можно видеть, что для элементов IV группы в течение всего периода развития исследований преобладающие усилия были направлены на установление строения ключевых соединений. В случае V группы положение иное; строение соединений было установлено сравнительно быстро, и центр тяжести работ в основном приходится на изучение закономерностей их химических превращений.

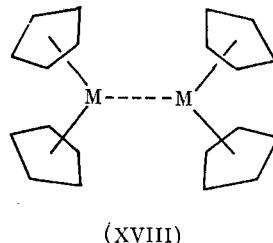
IV. *бис*-МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЭЛЕМЕНТОВ VI ГРУППЫ

Первые *бис*-металлоценовые соединения металлов VI группы были синтезированы около десяти лет назад, а наиболее интенсивные исследования ведутся в последние пять лет. Так же, как и в случае V группы, в VI группе разнообразные по строению биядерные комплексы легко образуются лишь для тяжелых элементов — Mo и W. Что же касается хрома, то для него [2], как в случае ванадия [1], образование *бис*-металлоценовых соединений оказывается вообще не характерно. Единственное исключение составляет *бис*-фульвалендихром [99], который рассмотрен ниже, после монофульваленовых производных; там же приведены данные по *бис*-фульвалендиомолибденовому соединению [100].

Мономерные гомолигандные молибденоцен и вольфрамоцен получены в 1979 г. низкотемпературным фотолизом Cp_2MH_2 и $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})$ и зафиксированы спектрально (данные ИК-спектров) в аргонной матрице при 10 К [4]. Предшествующие этой работе упоминания об образовании производных состава $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{M}$ относятся, как это теперь ясно, к соединениям, имеющим более сложное строение; либо же мономерные соединения $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{M}$ действительно образуются, но только как чрезвычайно лабильные и не фиксируемые физическими методами интермедиаты. Найдено, что при повышении температуры происходит необратимая ассоциация мономерных молибдено- и вольфрамоцена в комплексы неустановленного строения $(\text{Cp}_2\text{M})_x$, предположительно димеры [101, 102]. Возможно, эти соединения идентичны комплексам того же состава, по-

лученным ранее восстановлением Cp_2MCl_2 под действием амальгамы натрия [103, 104]. В масс-спектрах комплексов $(\text{Cp}_2\text{M})_x$, полученных восстановлением металлоцендигалогенидов, самым тяжелым является ион $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{M}_2^+$, а в ПМР-спектрах растворов этих соединений наблюдается только один сигнал от протонов незамещенных циклопентадиенильных колец [104].

Долгое время упомянутые производные являлись единственными *бис*-металлоценовыми комплексами, ассоциация в которых предположительно осуществляется лишь за счет связывания металл — металл. Сейчас аналогичные свидетельства получены и для рениецина (см. дополнение, с. 329).



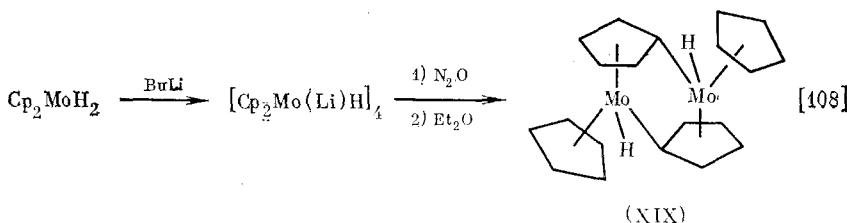
(XVIII)

Химическое поведение комплексов (XVIII) характеризуется чрезвычайно легким превращением в моноядерные производные при взаимодействии с самыми разнообразными соединениями, с которыми они реагируют как карбеноподобные частицы [103–107]. Продуктами реакций при этом являются комплексы типа $\text{Cp}_2\text{M}(\text{L})_n$ ($n=1$, когда L — двухэлектронодонорный лиганд и $n=2$, когда L — одноэлектронодонорная группа).

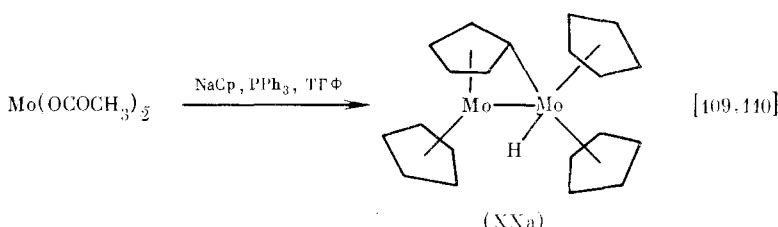
Было обращено внимание [105, 107] на то, что перегруппировка этих ассоциатов в другие *бис*-металлоцены, структуры которых включают мостиковые $\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4$ и $\eta^5:\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C}_5\text{H}_4$ лиганды, не протекает. Это удивительно потому, что значительное число соединений с такими мостиковыми группами известно и для Mo, и для W, и между этими последними комплексами очень легко осуществляются взаимные переходы.

бис-Металлоцены Mo и W с мостиковыми лигандами $\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4$ и $\eta^5:\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C}_5\text{H}_4$ изучены сейчас уже достаточно подробно. Строение этих соединений и их взаимные превращения в наиболее фундаментальных моментах следуют тем же закономерностям, которые проявились в поведении изолигандных комплексов металлов IV и V групп.

Для производных молибденоцина известны две реакции, позволяющие получать биядерные соединения с мостиковыми $\eta^5:\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$ -лигандами

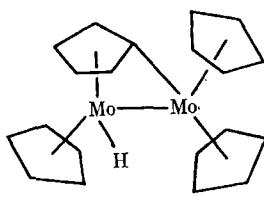


(XIX)



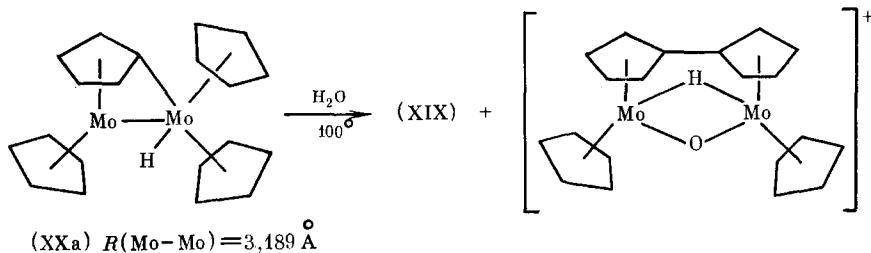
(XXa)

бис-Молибденовый комплекс (XIX) напоминает *бис*-ниобоцен (XIV), а другой (XXa) имеет сходство с «низкотемпературным» изомером *бис*-титаноцена (V). Было осуществлено также превращение (XXa) в комплекс (XIX) нагреванием суспензии (XX) при 100° в воде [110]. Как

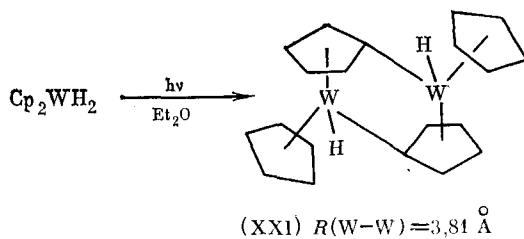


(XXб)

показано на схеме, процесс приводит к смеси двух продуктов. При этом превращение (XXa) в (XIX), видимо, протекает непосредственно в кристаллической фазе, второе же соединение образуется при взаимодействии (XX) с водой. При установлении строения комплексов использовались данные ИК-, ЯМР- и масс-спектров, а для (XXa), кроме того, было выполнено рентгеноструктурное исследование [109, 110]. Однако атомы водорода в ходе структурного исследования локализованы не были. В связи с этим принадлежность гидридного водорода, указанному атому молибдена можно считать лишь наиболее вероятной на основании совокупности спектральных и стереохимических соображений, но вовсе не окончательно доказанной. Альтернативной является структура (XXб).



бис-Вольфрамоцен (XXI) получен фотолизом вольфрамоцендигидрида в эфире, а также термолизом этого же соединения в циклогексане [111, 112]. Строение продукта доказано рентгеноструктурным исследованием [101].



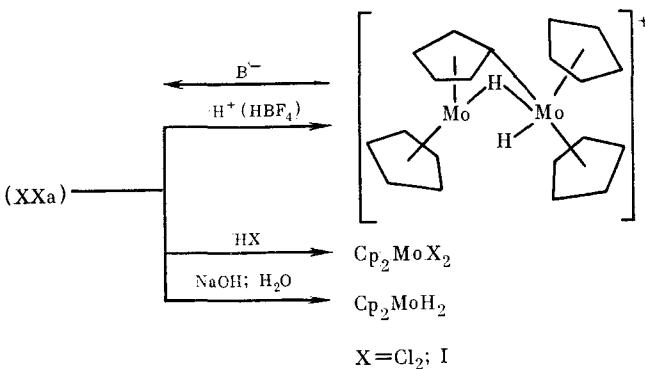
Проведение фотолиза или термолиза в присутствии тетраметилсилана привело к синтезу родственных *цикло*-, *транс*-изомерных продуктов $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{W}(\mu-\eta^5: \eta^1-\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{W}(\text{H})(\text{C}_5\text{H}_5)$ [101, 111]. Получен также метильный аналог $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{MeW}(\mu-\eta^5: \eta^1-\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{W}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{H})$ (термолизом $\text{Cp}_2\text{WH}(\text{Me})$) [112].

При обсуждении механизмов этих реакций было высказано предположение [111, 112], что все они не включают стадию образования свободных металлоценов $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$, иначе комплексы (XIX), (XX) и (XXI) должны были бы легко получаться из мономерных молибдено-

и вольфрамоценов, существование которых доказано. Полагают [101, 108–112], что к перечисленным димерам (XIX)–(XXI) приводят не свободные моноядерные металлоцены, а их высокореакционноспособные (имеющие клинообразную структуру) аддукты с молекулярным азотом (при синтезе (XIX)), с трифенилфосфином (при образовании (XXI)) или, наконец, с молекулами растворителя (при образовании (XXI)). Однако надежных экспериментальных подтверждений этим предположениям нет.

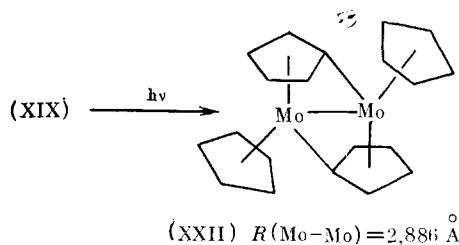
Дальнейшие химические превращения биядерных соединений с мостиковыми $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -лигандами напоминают известные превращения соответствующих *бис*-титано- и *бис*-ниобоценовых комплексов. Выявляющиеся при этом различия обусловлены увеличением числа собственных электронов на каждом атоме металла в ряду производных IV, V и VI групп элементов, иными словами, уменьшением электронодефицитности металлического центра. В соединениях Mo и W это обусловливает результирующее сокращение максимального числа возможных химических связей. Следствием такого сокращения оказывается меньшая стерическая напряженность практически всех биядерных производных Mo и W по сравнению с аналогичными изолигандными комплексами металлов IV и V групп. С этой первой особенностью прямо связана другая, заключающаяся в общем заметном снижении реакционной способности *бис*-металлоценовых соединений при переходе к производным VI группы, а также в существенном снижении для них доли многоцентровых реакций. Так, комплексы Mo и W, как правило, достаточно устойчивы к действию воды и кислот (даже при повышенных температурах), в то время как разрушение соединений Ti, Zr, Hf, Nb и Ta идет очень легко и часто сопровождается потерей цикlopентадиенильных лигандов. Значительно легче для комплексов Mo и W удается проводить реакции по отдельным связям, в первую очередь $\text{M}-\text{M}$ и $\text{M}-\text{H}$.

Комплекс (XXa) легко и обратимо протонируется. Если же при протонировании используются кислоты, анионы которых являются сильными нуклеофилами, то имеет место полное расщепление биядерной структуры [109, 110].



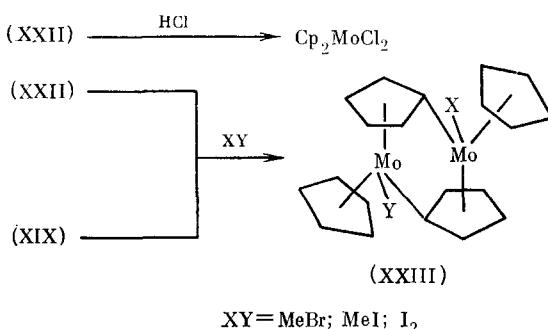
Действие водной щелочи на (XXa) привело неожиданным образом к образованию моноядерного молибденоцентригидрида [110]. По своей сути по отношению к атомам металла это, по-видимому, реакция диспропорционирования, хотя природа других металло содержащих продуктов не установлена.

Строение комплексов (XIX) и (XXI) аналогично дианионным *бис*-ниобоценовым производным (XV). Это не удивительно, так как все эти соединения содержат одинаковые лигандные группировки и изоэлектронны друг другу. С другой стороны, изоэлектронными и, видимо, изоструктурными с нейтральными *бис*-ниобоценами (XIV) должны были бы оказаться окисленные дикатионные производные *бис*-молибдено- и *бис*-вольфрамоценов (XIX) и (XXI). Процессы окисления молибдено- и вольфрамоценов, однако, не изучались. В то же время было осуществлено фотохимическое дегидрирование соединения (XIX) [102, 110, 113].



Структура выделенного в этой реакции соединения XXII, названного авторами «дегидромолибдоценом», установлена рентгеноструктурным исследованием. Эта структура действительно напоминает строение *бис*-ниобоцен (XIV) и отличается от него отсутствием двух гидридных атомов водорода, место которых в молекуле (XXII) занимают свободные пары электронов. Это же соединение получено и из других изомерных *бис*-молибдоценов при их фотохимическом дегидрировании [111, 113]. Оказалось, что все реакции, приводящие к (XXII), весьма чувствительны к ряду факторов и на их успешное протекание сильное влияние оказывают температура, природа растворителя и наличие специфических нуклеофильных добавок (органических фосфинов и др.).

Два типа превращений осуществлено для дегидромолибдоцена (XXII) — это полное расщепление биядерной структуры и окислительная деструкция σ -связи Mo-Mo [112, 113]. Последняя реакция приводит к биядерным комплексам (XXIII), являющимся аналогами *бис*-молибдоцена (XIX). Показано, что эти же соединения (XXIII) могут быть получены непосредственно из (XIX) действием соответствующих реагентов в мягких условиях [108].



Комплекс (XXIII), в котором σ -связанными группировками Mo-X и Mo-Y являются неопентильные радикалы CH_2CMe_3 , был неожиданно получен при взаимодействии Cp_2MoCl_2 с $\text{LiCH}_2\text{CMe}_3$ [114].

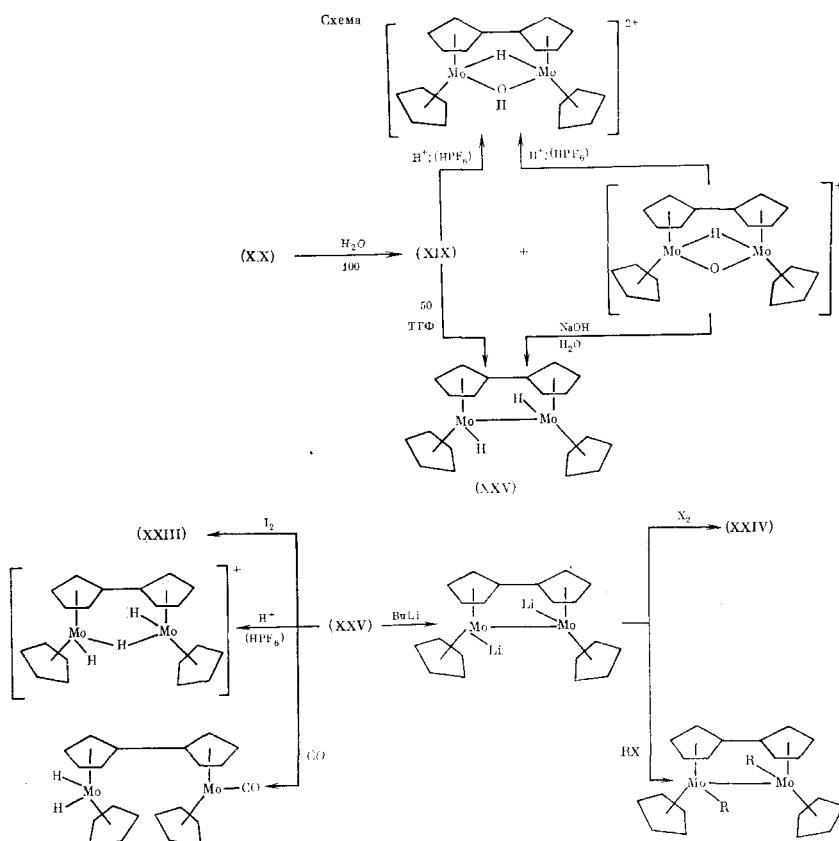
Перейдем к рассмотрению данных по биядерным фульваленовым комплексам. Так же, как это имеет место для производных металлов IV и V групп, *бис*-молибдоцены (XIX) и (XX) с мостиковыми $\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4$ -лигандами сравнительно легко вступают в термические реакции, перегруппировываясь при этом в фульваленовые биметаллические производные. Одновременная замена гидридных водородов на другие, более электроотрицательные атомы существенно ускоряет эти реакции, позволяя многим из них быстро протекать уже при комнатной температуре.

Отмечено, что образуется два типа *бис*-молибдоценовых комплексов [101, 106, 108, 110—112, 115, 116]. Чаще других образуются соединения первого типа $[(X)(Y)\text{CpMo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{MoCp}(Y)(X)]$ (XXIV). Для всех синтезированных комплексов (XXIV) известны и хорошо изучены соответствующие монометаллоценовые аналоги $\text{Cp}_2\text{Mo}(X)(Y)$. Химические свойства и физические характеристикиmono- и биядерных комплексов оказываются весьма близкими друг другу, что является следствием отсутствия взаимного влияния обоих металлических центров в (XXIV). В связи со сказанным нет смысла подробно останавливаться

на реакциях соединения (XXIV). Иное положение складывается в отношении второго типа фульваленовых *бис*-мolibеноценовых комплексов — соединений (XXV). Эти комплексы не имеют прямых аналогов среди моноядерных производных. Отличительной структурной особенностью молекулы (XXV) является присутствие прямой связи металл — металл, вследствие чего число σ -связанных групп уменьшено в них по сравнению с (XXIV) на две. Соединениям (XXV) отвечает схематическая формула

(X) $\text{CpMo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{MoCp}$ (X); группы X всегда занимают терминальное положение и не могут переходить в мостиковые, что определяется электронной и координационной насыщенностью металлических центров.

Исследованы некоторые реакции, протекающие с участием σ -связей Mo—Mo в комплексах (XXV); показано, что по сути эти превращения не отличаются от тех, которые обычно протекают для различных биядерных комплексов других переходных металлов вида $\text{L}_n\text{M—ML}_n$, не содержащих мостиковых групп. Все реакции, в которых был осуществлен переход от (XIX) и (XX) к фульваленовым производным (XXIV) и (XXV), и основные превращения последних показаны на схеме.

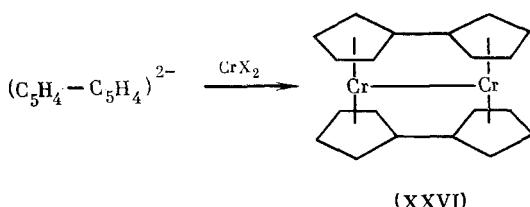


Значительно важней и интересней фотохимические реакции фульваленовых *бис*-мolibеноценов, позволяющие осуществлять обратные переходы от фульваленовых комплексов к соединениям с мостиковыми $\eta^5\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$ -лигандами. Подобные реакции для других биядерных металлоценовых соединений пока вообще не изучались.

Установлено, что фотолиз фульваленового производного (XXV) быстро протекает в толуоле в присутствии небольших добавок три-*n*-пропилfosфина; в результате образуется смесь *цис*--, *транс*-изомерных комплексов (XIX) [113]. Обнаружено также, что в присутствии свободного фосфина соединения (XXV) и (XIX) практически не могут превращаться в «дегидромолибеноцен» (XXII). В то же время комплекс (XXII) легко

образуется и из (XXV), и из (XIX) при их фотолизе при условии отсутствия фосфина в реакционной среде [112]. Механизмы этих превращений в настоящее время не ясны. Предполагается, что к «дегидромолибденоцену» (XXII) ведут такие интермедиаты, которые содержат оба гидридных водорода при одном атоме металла, т. е. включают фрагмент MoH_2 . Роль же фосфина при этом сводится к тому, что, занимая координационные места у атомов Mo (и даже, возможно, превращая некоторые из η^5 -Ср-лигандов в η^3 -связанные), он препятствует переходу гидридных атомов и образованию интермедиатов с MoH_2 -фрагментами [112, 113].

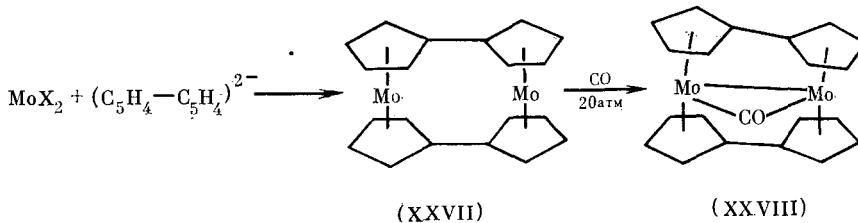
В заключение рассмотрим очень небольшой материал по соединениям, содержащим два фульваленовых лиганда. Так же, как и в случае ванадия (см. с. 317), присутствие двух жестких полидентатных лигандов резко ограничивает возможности химического преобразования таких соединений. Единственный *бис*-металлоценовый комплекс хрома — *бис*(фульвален)дихром получен прямым синтезом с использованием фульваленового лиганда и соли хрома [99].



Для комплекса (XXVI) осуществлена только одна реакция — окисление, приводящее к образованию соответствующих моно- и дикатиона.

Магнитные и спектральные характеристики соединения (XXVI) согласуются с представлением о наличии прямого перекрывания АО атомов металла, благодаря чему в основном состоянии (уже при температурах $<-50^\circ$) происходит полное спаривание электронных спинов. С повышением же температуры в молекуле происходит заселение возбужденных парамагнитных состояний [99].

Аналогичный *бис*-фульваленовый комплекс синтезирован для молибдена (XXVII); это пурпурное единственное полученное *бис*-фульваленовое производное для металлов второго переходного ряда [100].



Легкое присоединение к (XXVII) окиси углерода, приводящее к образованию (XXVIII), легко объяснить, учитывая координационные возможности молибдена и весь приведенный выше материал. Вопрос о взаимодействии металл — металл в (XXVII) и (XXVIII) подробно не анализировался, однако не исключено, что в молекуле (XXVII) имеется кратная связь металл — металл, так, в родственном этому комплексу тетрааллилдимолибдене реализуется, как считают, четверная связь металл — металл [117].

* * *

За время подготовки рукописи к печати одним из авторов обзора были получены новые данные в области строения и превращения *бис*-ниобоценовых и *бис*-титаноценовых комплексов [118–121]. Было установлено, что замена в мягких условиях уже одного терминального гидридного атома в *бис*-ниобоцене (XIV) на атом галогена ведет к образо-

ванию термически крайне нестабильных производных, имеющих, видимо, строение $Cp(H)Nb(\mu-C_5H_4)_2NbCp(Hal)$. Эти интермедиаты быстро перегруппировываются в термически стабильные фульваленовые гидридагалогенидные комплексы $\mu\text{-}(\eta^5:\eta^5\text{-}C_{10}H_8)Cp_2Nb_2(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}Hal)$ (XXIX), причем такая перегруппировка разрешена и термодинамически, и кинетически [118, 119]. Мостиковый атом галогена в (XXIX) легко замещается под действием нуклеофилов. Таким путем получены алкооксилгидридные $\mu\text{-}(\eta^5:\eta^5\text{-}C_{10}H_8)Cp_2Nb_2(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}OR)$, где $R=Me, Et$ (XXX), и дигидридный комплекс $\mu\text{-}(\eta^5:\eta^5\text{-}C_{10}H_8)Cp_2Nb_2(\mu\text{-}H)_2$ (XXXI). Последний является изомером *бис*-ниобоценена (XIV). Не исключено, что большинство описанных в литературе синтезов стабильного изомера *бис*-титаноценена (V) также идут через гидридагалогенидный фульваленовый комплекс $\mu\text{-}(\eta^5:\eta^5\text{-}C_{10}H_8)Cp_2Ti_2(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}Hal)$ (XXXII), минуя стадию образования метастабильных *бис*-титаноценов. Такой вывод согласуется с тем, что метастабильные *бис*-титаноценены превращаются в (V) обычно в более жестких условиях и выходы (V) далеки от количественных.

Для (XXX) (с $R=Et$) и (XXXII) выполнено рентгеноструктурное исследование. Строение обоих комплексов, несмотря на различную электронную конфигурацию атомов металлов, практически совпадает; расстояния металл — металл соответственно равны $R(Nb-Nb)=3,136 \text{ \AA}$ и $R(Ti-Ti)=3,126 \text{ \AA}$ [120].

Для (V) и (XXXI) проведено исследование температурной зависимости спектров ЯМР 1H [121]. Комплекс (XXXI) диамагнитен; комплекс (V) при низкой температуре ($-60^\circ C$) также диамагнитен, однако при более высоких температурах в нем заметно заселено возбужденное тройное состояние, что проявляется в соответствующем сдвиге сигналов и уширении линий.

Следует отметить также работу [122], посвященную исследованию димеров рениценена. Окислением Cp_2ReLi действием на него бензальдегида получен $(Cp_2Re)_2$. Этот комплекс дает единственный сигнал в спектре ЯМР 1H и, по-видимому, ассоциирован лишь за счет прямой связи металл — металл. Нагревание его в ацетонитриле вызывает реакцию типа диспропорционирования, при этом образуется смесь Cp_2ReH и $\mu\text{-}(\eta^5:\eta^4\text{-}C_5H_4)_2Cp_2Re_2$. Фотолиз $(Cp_2Re)_2$ приводит к образованию $\mu\text{-}(\eta^5:\eta^4\text{-}C_5H_4)CpRe(\eta^4\text{-}C_5H_6)ReCp$.

В заключение обзора следует сказать следующее. В результате работ последних лет была открыта большая новая область специфически построенных *бис*-металлоценовых комплексов элементов начала переходных рядов. Для этих комплексов были обнаружены интересные многоцентровые перегруппировки и некоторые необычные реакции. Сам факт образования *бис*-металлоценов показывает, что возникающие в ходе реакций лабильные интермедиаты весьма эффективно активируют C—H-связи органических лигандов. Выявление же закономерностей электронного строения *бис*-металлоценов позволяет сегодня не только объяснить результаты опытов, но и целенаправленно планировать синтез вполне определенных новых соединений.

Очевидно, однако, что центр тяжести исследований начинает смещаться. В ближайшие годы, по-видимому, значительно шире будут исследоваться химические свойства *бис*-металлоценов, и среди них будут выявлены интересные для прикладных областей. На очереди также синтез смешанно-металлических комплексов, химия которых будет еще богаче.

ЛИТЕРАТУРА

- Пасынский А. А. В кн.: Методы элементоорганической химии. Подгруппа меди, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца. Лантаноиды и актиноиды, т. 1/Под ред. Несмейнова А. Н., Кочешкова К. А. М.: Наука, 1974, с. 389.
- Магомедов Г. К.-И. В кн.: Методы элементоорганической химии. Подгруппа меди, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца. Лантаноиды и актиноиды. Т. 2/Под ред. Несмейнова А. Н., Кочешкова К. А. М.: Наука, 1974, с. 477.
- Несмейнов А. Н., Леменовский Д. А., Федин В. П., Перевалова Э. Г. Докл. АН СССР, 1979, т. 245, с. 609.
- Grebenik P., Downs A. J., Green M. L. H., Perutz N. R. Chem. Commun., 1979, p. 742.
- Bercaw J. E. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 5087.
- Sanner R. D., Duggan D. M., McKenzie T. C., Marsh R. E., Bercaw J. E. Ibid., 1976, v. 98, p. 8358.
- Brintzinger H. H., Bartell L. S. Ibid., 1970, v. 92, p. 1105.
- Brintzinger H. H., Lohs L. L., Jr., Wong K. L. T. Ibid., 1975, v. 97, p. 5146.
- Mingos D. M. P. Adv. Organometal. Chem., 1977, v. 15, p. 1.
- Lauher J. W., Hoffmann R. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 1729.
- Bercaw J. E., Brintzinger H. H. Ibid., 1971, v. 93, p. 2045.
- Bercaw J. E., Marvich R. H., Bell L. G., Brintzinger H. H. Ibid., 1972, v. 94, p. 1219.
- Smith J. A., Brintzinger H. H. J. Organometal. Chem., 1981, v. 218, p. 159.
- Fischer A. K., Wilkinson G. J. Inorg. Nucl. Chem., 1956, v. 2, p. 149.
- Watt G. W., Baye L. J. Ibid., 1964, v. 26, p. 2099.
- Brintzinger H. H., Bercaw J. E. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 6182.
- Antropiusova H., Hanus V., Mach K. Trans. Met. Chem., 1978, v. 3, p. 121.
- Salzmann J.-J., Mosimann P. Helv. Chim. Acta, 1967, B. 50, S. 1831.
- Davison A., Wreford S. S. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 3017.
- Watt G. W., Drummond F. O. (Jr.). Ibid., 1970, v. 92, p. 826.
- Watt G. W., Baye L. J., Drummond F. O. (Jr.). Ibid., 1966, v. 88, p. 1138.
- Antropiusova H., Dosedlova A., Hanus V., Mach K. Trans. Met. Chem., 1981, v. 6, p. 90.
- Marvich R. H., Brintzinger H. H. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 2046.
- Clauss K., Bestian H. Ann., 1962, B. 654, S. 8.
- Guggenberger L. J., Tebbe F. N. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 7870.
- Wailes P. S., Weigold H. J. Organometal. Chem., 1970, v. 24, p. 713.
- Corradini P., Sirigu A. Inorg. Chem., 1967, v. 6, p. 601.
- Bau R., Teller R. G., Kirtley S. W., Koetzle T. F. Acc. Chem. Res., 1979, v. 12, p. 176.
- Мюттертиз Э. В кн.: Гидриды переходных металлов/Под ред. Мюттертиза Э. М.: Мир, 1975, с. 17.
- Oliver J. P. Adv. Organometal. Chem., 1977, v. 15, p. 235.
- Mason R. Pure Appl. Chem., 1973, v. 33, p. 513.
- Guggenberger L. J., Tebbe F. N. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 4137.
- Othof G. J. J. Organometal. Chem., 1977, v. 128, p. 367.
- Ногина О. В. В кн.: Методы элементоорганической химии. Подгруппа меди, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца. Лантаноиды и актиноиды, т. 1/Под ред. Несмейнова А. Н., Кочешкова К. А. М.: Наука, 1974, с. 145.
- Razuvaev G. A., Latyayeva V. N., Vishinskaya L. I., Samarina T. P. J. Organometal. Chem., 1979, v. 164, p. 41.
- Van Tamelen E. E., Fechter R. B., Schneller S. W., Boche G., Greeley R. H., Akermark B. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 1551.
- Pez G. P., Armor J. N. Adv. Organometal. Chem., 1981, v. 19, p. 1.
- Vol'pin M. E., Shur V. B. Nature, 1966, v. 209, p. 1236.
- Шилов А. Е. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 836.
- Bayer E., Schuring V., Slickstoff E. Chem. Ber., 1969, B. 102, S. 3378.
- Шилов А. Е., Шилова А. К., Квашна Е. Ф. Кинетика и катализ, 1969, т. 10, с. 1402.
- Pez G. P. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 8072.
- Pez G. P., Kwan S. C. Ibid., 1976, v. 98, p. 8079.
- Armor J. N. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 213.
- Pez G. P. Chem. Commun., 1977, p. 560.
- Pez G. P., Apgar P., Crissey R. K. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 482.
- Van Tamelen E. E., Gretney W., Klaentschi N., Miller J. S. Chem. Commun., 1972, p. 481.
- Yokogawa K., Azuma K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1965, v. 38, p. 859.
- Sonogashira K., Hagiwara N. Ibid., 1966, v. 39, p. 1178.
- Невельский Э. Я., Дьячковский Ф. С. Высокомолек. соед., 1969, т. 11Б, с. 797.
- Shikata K., Yokogawa K., Nakao S., Azuma K. Kogyo Kagaku Zassi, 1965, v. 68, p. 1248; C. A., 1963, v. 63, 16376.
- Bottomley F., Brintzinger H. H. Chem. Commun., 1978, p. 234.
- Alt H., Rausch M. D. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 5936.
- Rausch M. D., Boon W. H., Mintz E. A. J. Organometal. Chem., 1978, v. 160, p. 81.
- Peng M., Brubaker C. H. (Jr.). Inorg. Chim. Acta, 1978, v. 26, p. 231.
- Fachinetti G., Floriani C. Chem. Commun., 1972, p. 654.
- Разуваев Г. А., Вышинская Л. И., Васильева Г. А., Латяева В. Н., Тимошенко С. Я., Ермолов Н. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 2584.

58. Разуваев Г. А., Латяева В. Н., Вышинская Л. И. Докл. АН СССР, 1964, т. 159, с. 383.
59. Разуваев Г. А., Латяева В. Н., Вышинская Л. И., Килькова Г. А. Журн. орг. химии, 1966, т. 36, с. 1491.
60. Разуваев Г. А., Латяева В. Н., Вышинская Л. И. Докл. АН СССР, 1961, т. 138, с. 1126.
61. Разуваев Г. А., Латяева В. Н., Вышинская Л. И. Там же, 1960, т. 134, с. 612.
62. Разуваев Г. А., Латяева В. Н., Вышинская Л. И. Журн. орг. химии, 1965, т. 35, с. 169.
63. Bockel C. P., Teuben J. H., De Liefde Meijer H. J. J. Organometal. Chem., 1974, v. 81, p. 371.
64. Kopf H., Block B. Z. Naturforsch., 1968, B. 23b, S. 1536.
65. Schmid G., Petz W., Arloth W., Noth H. Angew. Chem., 1967, B. 79, S. 683.
66. Брайнина Э. М. В кн.: Методы элементоорганической химии. Подгруппа меди, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца. Лантаноиды и актиноиды, т. 1/Под ред. Несмиянова А. Н., Кочешкова К. А. М.: Наука, 1974, с. 320.
67. Watt C. W., Drummond F. O. (Jr.). J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 5926.
68. Wailes P. C., Weigold H. J. Organometal. Chem., 1971, v. 28, p. 91.
69. Wailes P. C., Weigold H., Bell A. P. Ibid., 1972, v. 43, p. C32.
70. Gell K. I., Schwartz J. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 3246.
71. Разуваев Г. А., Латяева В. Н., Вышинская Л. И., Васильева Г. А., Хрулева В. И., Смирнова Л. И. Докл. АН СССР, 1976, т. 231, с. 114.
72. Weigold H., Bell A. P., Willing R. I. J. Organometal. Chem., 1974, v. 73, p. C23.
73. Gell K. I., Schwartz J. Chem. Commun., 1979, p. 244.
74. Gell K. I., Harris T. V., Schwartz J. Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 481.
75. Isaleib K., Häckert H. Z. Naturforsch., 1966, B. 21b, S. 519.
76. Pez G. P., Putnik C. A., Suib S. L., Stucky G. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 6933.
77. King R. B. Organometallic Synthesis. N. Y.—L.: Acad. Press, 1965, v. 1.
78. Siegert F., De Liefde Meijer H. J. J. Organometal. Chem., 1968, v. 15, p. 131.
79. De Liefde Meijer H. J., Janssen M. J., Van der Kerk G. J. M. Rec. trav. chim., 1961, т. 80, с. 831.
80. Fischer E. O., Vigoureux S., Kuzel P. Chem. Ber., 1960, B. 93, S. 701.
81. Латяева В. Н., Линева А. Н., Разуваев Г. А. Журн. орг. химии, 1969, т. 39, с. 408.
82. Smart J. C., Pinsky B. L., Day V. W., Fredrich M. F. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 4371.
83. Smart J. C., Pinsky B. L. Ibid., 1980, v. 102, p. 1009.
84. Tebbe F. N., Parshall G. W. Ibid., 1971, v. 93, p. 3793.
85. Lemenovskii D. A., Fedin V. P. J. Organometal. Chem., 1977, v. 132, p. C11.
86. Леменовский Д. А., Федин В. П. Координац. химия, 1978, т. 4, с. 394.
87. Elson J. H., Kochi J. K. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 95, p. 1262.
88. Guggenberger L. J., Tebbe F. N. Ibid., 1971, v. 93, p. 5924.
89. Guggenberger L. J. Inorg. Chem., 1973, v. 12, p. 294.
90. Tebbe F. N. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 5412.
91. Lemenovskii D. A., Fedin V. P., Aleksandrov A. V., Slovohotov Yu. L., Struchkov Yu. T. J. Organometal. Chem., 1980, v. 201, p. 257.
92. Несмиянов А. Н., Перевалова Э. Г., Федин В. П., Словохотов Ю. Л., Стручков Ю. Т., Леменовский Д. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, с. 1141.
93. Lemenovskii D. A., Konde S. A., Perevalova E. G. J. Organometal. Chem., 1982, v. 226, p. 223.
94. Lemenovskii D. A., Fedin V. P., Slovohotov Yu. L., Struchkov Yu. T. Ibid., 1982, v. 228, p. 153.
95. Леменовский Д. А., Романенкова К., Перевалова Э. Г. Координац. химия, 1983, т. 9, с. 903.
96. Стручков Ю. Т., Словохотов Ю. Л., Яновский А. И., Федин В. П., Леменовский Д. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 1421.
97. Леменовский Д. А., Федин В. П., Словохотов Ю. Л., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. Координац. химия, 1980, т. 6, с. 882.
98. Леменовский Д. А., Цикалова М. В., Конде С. А., Перевалова Э. Г. Там же, 1983, т. 9, с. 1060.
99. Köhler F. H., Doll K. H., Prössdorf W., Müller J. Angew. Chem. Suppl., 1982, № 2, S. 283.
100. Smart J. C., Curtis J. C. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 3518.
101. Couldwell C., Prout K. Acta Crystallogr., Sect. B, 1979, v. 35, p. 335.
102. Meunier B., Prout K. Ibid., 1979, v. 35, p. 2558.
103. Thomas J. L., Brintzinger H. H. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 1386.
104. Thomas J. L. Ibid., 1973, v. 95, p. 1838.
105. Geoffroy G. L., Bradley M. G. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 2410.
106. Tang Wong Kit L., Thomas J. L., Brintzinger H. H. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 3694.
107. Berry M., Elmitt K., Green M. L. H. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1979, p. 1950.
108. Cooper N. J., Green M. L. H., Couldwell C., Prout K. Chem. Commun., 1977, p. 145.
109. Green M. L. H., Poveda M. L., Bashkin J., Prout K. Ibid., 1982, p. 30.
110. Bashkin J., Green M. L. H., Poveda M. L., Prout K. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1982, p. 2485.
111. Berry M., Davies S. G., Green M. L. H. Chem. Commun., 1978, p. 99.

112. *Berry M., Cooper N. J., Green M. L. H., Simpson S. J.* J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1980, p. 29.
113. *Barral M. del C., Green M. L. H., Jimenez R.* Ibid., 1982, p. 2495.
114. *Dives P., Ingrosso G., Lucherini A., Porzio W., Zocchi M.* Ibid., 1983, p. 967.
115. *Green M. L. H.* Pure Appl. Chem., 1978, v. 50, p. 27.
116. *Smart J. C., Curtis C.* J. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 3290.
117. *Cotton F. A., Pipal J. R.* J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 5441.
118. *Леменовский Д. А., Уразовский И. Ф., Перевалова Э. Г.* Координац. химия, 1985, т. 11, с. 1079.
119. *Lemenovskii D. A., Urazowski I. F., Nifant'ev I. E., Perevalova E. G.* J. Organometal. Chem., 1985, v. 292, p. 217.
120. *Perevalova E. G., Urazowski I. F., Lemenovskii D. A., Slovohotov Yu. L., Struchkov Yu. T.* Ibid., 1985, v. 289, p. 319.
121. *Lemenovskii D. A., Urazowski I. F., Grishin Yu. K., Roznyatovsky V. A.* Ibid., 1985, v. 290, p. 301.
122. *Pasman P., Snel J. J. M.* Ibid., 1984, v. 276, p. 387.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова.