

УДК 547.1'13+546.821+546.831+546.881

**ПРОЦЕССЫ ТЕРМО- И ФОТОРАСПАДА  
бис-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА,  
ВАНАДИЯ И ИХ АНАЛОГОВ**

*Марьин В. П., Вышинская Л. И., |Разуваев Г. А.|*

Обобщены данные по реакциям термо- и фотораспада бис-цикlopентадиенильных соединений  $Cp_2MR_n$  ( $M = Ti, Zr, Hf, V, Nb$ ). Обсуждены направления образования  $RH$ , а также перестройки бис-цикlopентадиенильной структуры при термо- и фотопреакциях. Рассмотрены процессы водородного обмена и обмена цикlopентадиенильными кольцами.

Библиография — 92 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	839
II. Термический распад соединений подгруппы титана	840
III. Термический распад соединений ванадия	851
IV. Термический распад соединений ниобия и tantalа	852
V. Фотолитический распад соединений подгрупп титана и ванадия	853
VI. Обмен цикlopентадиенильными лигандами	853
VII. Термический распад с разрывом связей металл — цикlopентадиенильное кольцо	857
	858

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Работы по термическому распаду металлоорганических соединений (МОС) появились практически одновременно с работами по их получению, что на первых порах было обусловлено изучением теоретических аспектов устойчивости связи металл — углерод. Позднее возник и практический интерес к таким исследованиям, связанный с вопросами катализа и, главным образом, с получением металлических и неорганических покрытий путем термического распада соответствующих МОС. Общим вопросам исследования механизма термического распада МОС и их практического использования для получения покрытий посвящены монографии [1, 2].

Для МОС подгрупп титана и ванадия наиболее многочисленными являются соединения двух типов: ковалентные, т. е.  $\sigma$ -алкильные или  $\sigma$ -арильные соединения и сэндвич-ковалентные, т. е.  $\pi$ -цикlopентадиенил- $\sigma$ -алкильные (арильные) комплексы. Основные закономерности термического распада ковалентных производных рассмотрены в обзоре [3].

Первые работы по термическому и фотолитическому распаду сэндвич-ковалентных соединений  $Cp_2TiR_2$  ( $R = CH_3, C_6H_5$ ) были опубликованы в конце 1960-х гг. В результате этих исследований было установлено, что при распаде  $Cp_2TiR_2$  в растворах происходит гомолитическое расщепление двух  $\sigma$ -связей  $Ti—R$ , сопровождающееся промежуточным образованием парамагнитных соединений трехвалентного титана, что было показано методом ЭПР. При проведении реакции в  $CCl_4$  возникающие радикалы реагируют с металлической ртутью. Кроме того, был обнаружен интересный факт, что распад  $Cp_2TiR_2$  инициировал радикальную полимеризацию метилметакрилата, стирола и хлористого винила. Обзор этих работ дан в работе [4].

В последующие годы исследовались различные аспекты термического распада комплексов  $Cp_2MR_n$ . С развитием химии так называемого «титаноцен» были рассмотрены процессы с участием цикlopentадиен-

нильных лигандов, приводящие к перестройке первоначальной *бис*-цикlopентадиенильной структуры соединений. Такая перестройка, вызывающая увеличение координационной ненасыщенности комплекса, открывает новые области применения этих соединений в процессах активации С—Н-связей углеводородов, фиксации молекулярного азота и в органическом синтезе.

Параллельно с изучением термического распада соединений подгруппы титана велись работы по термическому распаду сэндвич-ковалентных соединений трехвалентного ванадия  $\text{Cp}_2\text{VR}$  ( $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ). Эти исследования показали резкое различие в механизмах реакций распада производных титана и ванадия.

Первые попытки синтеза соединений четырехвалентного ванадия  $\text{Cp}_2\text{VR}_2$  окончились неудачей, что способствовало утверждению концепции о высокой лабильности таких производных. Однако в 1976 г. были получены соединения  $\text{Cp}_2\text{VR}_2$  ( $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ), а несколько позже был исследован и их распад. Полученные данные позволили сравнить реакции распада соединений титана и ванадия общей формулы  $\text{Cp}_2\text{MR}_2$ .

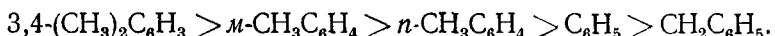
В данной работе будут обобщены результаты по термическому и фотолитическому распаду сэндвич-ковалентных соединений титана, ванадия и их аналогов общей формулы  $\text{Cp}_2\text{MR}_n$  в зависимости от природы  $\sigma$ -заместителей и переходного металла.

## II. ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД СОЕДИНЕНИЙ ПОДГРУППЫ ТИТАНА

### 1. Термическая стабильность и продукты распада

Термическая стабильность большинства соединений  $\text{Cp}_2\text{MR}_2$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) охарактеризована методом дифференциально-термического анализа (ДТА) [5–10]. На основании ДТА данных установлено, что соединения  $\text{Cp}_2\text{TiR}_2$  ( $\text{R}=\text{CH}_3, \text{Ar}$ ) распадаются экзотермически в интервале температур от 80 до 160°С. Наименьшей термической стабильностью среди указанных соединений обладает метильное производное, которое заметно распадается уже при комнатной температуре. Разница в термической стабильности арильных производных незначительна. Следует отметить, однако, повышенную стабильность соединений, содержащих метильные группы в мета-положении фенильного кольца по сравнению с  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Это вероятно, обусловлено стерическим эффектом таких лигандов, который оказывается существенным при образовании легидробензольного комплекса в условиях распада [6, 7].

Кинетическое исследование термического распада  $\text{Cp}_2\text{TiR}_2$  ( $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, 3,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) показало, что процесс разложения описывается уравнением первого порядка. Вычисленная энергия активации распада лежит в интервале 16–30 ккал/моль и уменьшается с уменьшением температуры разложения соединений  $\text{Cp}_2\text{TiR}_2$ . В зависимости от R температура разложения убывает в следующем ряду [8]:



В ряду однотипных соединений  $\text{Cp}_2\text{MR}_2$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) термическая стабильность возрастает от титана к гафнию. Наиболее стабильным из всех рассматриваемых соединений является  $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_2$  (разлагается при температуре выше 250°С) [9, 10].

Отмечено повышение стабильности *бис*-цикlopентадиенильных соединений при замещении атомов водорода на дейтерий в  $\sigma$ -заместителях у металла [7, 10]. Аналогично замещение атомов водорода на дейтерий в цикlopентадиенильных кольцах не приводит к существенному увеличению термической устойчивости этих соединений. Этот факт указывает на то, что стадия, лимитирующая скорость распада, связана с разрывом связи M—R или с отрывом атома водорода (дейтерия) от  $\sigma$ -связанной группы.

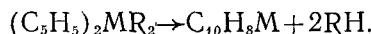
Таблица I

Термический распад соединений  $Cp_2MR_2$ 

Соединение	Условия распада	Выход RH после рас- пада $Cp_2MR_2$ , моль/моль	Выход продуктов в результате дейст- вия HCl на твер- дый остаток рас- пада $Cp_2MR_2$ , моль/моль		Сыл- ки
			RH	$Cp_2MCl_2$	
$Cp_2Ti(CH_3)_2$	Вакуум, 100° С, 15 мин	1,65	0,10	—	[6]
$Cp_2Ti(C_6H_5)_2$	Вакуум, 120° С, 60 мин	1,84	0,04	—	[7]
$Cp_2Ti(C_6H_5)_2$	Толуол, 110° С, 5 ч	1,90	0,07	—	[7]
$Cp_2Ti(m\text{-}CH_3C_6H_4)_2$	Вакуум, 134° С, 60 мин	1,88	—	—	[7]
$Cp_2Ti(n\text{-}CH_3C_6H_4)_2$	Вакуум, 125° С, 60 мин	1,98	—	—	[7]
$Cp_2Ti[3,4\text{-}(CH_3)_2C_6H_3]_2$	Вакуум, 136° С, 60 мин	1,92	—	—	[7]
$Cp_2Ti[3,4\text{-}(CH_3)_2C_6H_3]_2$	Толуол, 110° С, 5 ч	1,84	0,02	—	[7]
$Cp_2Ti(CH_2C_6H_5)_2$	Вакуум, 120° С, 60 мин	1,64	—	—	[6]
$Cp_2Zr(CH_3)_2$	Вакуум, 220° С, 30 мин	1,83	0,10	0,17	[9]
$Cp_2Zr(C_6H_5)_2$	Вакуум, 160° С, 60 мин	1,61	0,06	0,09	[9]
$Cp_2ZrH_2$	Вакуум, 230° С, 60 мин	1,55	—	Не опре- делен	[9]
$Cp_2Hf(CH_3)_2$	Вакуум, 290° С, 15 мин	1,37	0,14	0,67	[10]
$Cp_2Hf(C_6H_5)_2$	Вакуум, 200° С, 3 ч	1,30	0,32	0,50	[10]
$Cp_2Hf(C_6H_5)_2$	Толуол, 180° С, 3 ч	1,33	0,10	0,70	[10]

Показано также, что с заменой атомов водорода в цикlopентадиенильных кольцах на метильные группы стабильность сэндвич-ковалентных соединений повышается [11].

При нагревании бис-цикlopентадиенильных производных  $Cp_2MR_2$  ( $M=Ti, Zr, Hf; R=Alk, Ar$ ) в вакууме или в углеводородных растворителях при температурах распада происходит расщепление  $\sigma$ -связи  $M-R$  с выделением 1,4—1,9 молей RH (табл. 1) [6, 7, 9, 10]. Продукты димеризации практически отсутствуют для всех соединений. Формально процесс распада можно представить схемой:



В результате распада  $Cp_2MR_2$  образуется остаток, который по данным анализа имеет примерную брутто-формулу  $C_{10}H_8M$ . ИК-спектры этого остатка и его алкоголиз свидетельствуют о наличии в нем  $\eta^5$ -Ср-лигандов [6, 7, 9]. Образующиеся при распаде  $Cp_2MR_2$  ( $M=Ti, Zr, Hf$ ) металлсодержащие остатки по разному реагируют с хлористым водородом. Так, при действии HCl на титансодержащий остаток  $Cp_2TiCl_2$  не образуется, при действии его на цирконийсодержащий остаток  $Cp_2ZrCl_2$  образуется в небольших количествах, а при действии HCl на гафнийсодержащий остаток выход  $Cp_2HfCl_2$  достигает 0,7 моля на 1 моль исходного соединения. Разный выход дилюоридов металлоценов в этих реакциях указывает на различие состава образующихся металлсодержащих продуктов термического распада [10].

## 2. Направления образования RH

Одним из важных вопросов, встающих при изучении термического распада  $Cp_2MR_2$ , является вопрос об источнике атома водорода для образования RH. В качестве таких источников могут выступать цикlopентадиенильные кольца,  $\sigma$ -связанная группа или растворитель. Для того чтобы ответить на этот вопрос, были проведены исследования с использованием меченых дейтерием соединений. Дейтерий вводился либо в Ср-кольца, либо в группы R, либо применялись дейтерированные растворители.

При термическом распаде  $d_{10}\text{-}Cp_2M(CH_3)_2$  без растворителя выделяются в основном  $CH_4$ ,  $CH_3D$  и  $CH_2D_2$  (табл. 2). Распад фенильных производных  $d_{10}\text{-}Cp_2M(C_6H_5)_2$  в тех же условиях дает  $C_6H_6$ ,  $C_6H_5D$  и  $C_6H_4D_2$  (табл. 3). Эти данные однозначно указывают на то, что при распаде

Таблица 2

Термический распад в вакууме дейтерированных метильных производных подгруппы титана

Соединение	Условия распада		Изотопный состав метана, %					Ссылки
	T, °C	t, мин	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> D	CH <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	CHD <sub>3</sub>	CD <sub>4</sub>	
d <sub>10</sub> -Cp <sub>2</sub> Ti(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	90	30	54,0	41,0	4,1	0,9	—	[6]
d <sub>10</sub> -Cp <sub>2</sub> Zr(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	230	15	17,2	56,3	15,7	7,8	3,0	[9]
d <sub>10</sub> -Cp <sub>2</sub> Hf(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	290	30	48,7	33,4	14,2	2,9	0,8	[10]
{+ Cp <sub>2</sub> Hf(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> d <sub>10</sub> -Cp <sub>2</sub> Hf(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1:1)}	290	30	33,0	56,8	10,2	—	—	[10]

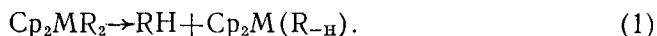
Таблица 3

Термический распад в вакууме дейтерированных фенильных производных подгруппы титана

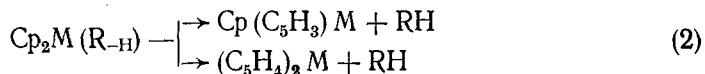
Соединение	Условия распада		Изотопный состав бензола, %						Ссылки
	T, °C	t, мин	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> D	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> D <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> D <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> D <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> HD <sub>5</sub>	
d <sub>10</sub> -Cp <sub>2</sub> Ti(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	140	60	37,7	32,1	30,2	—	—	—	[6]
Cp <sub>2</sub> Ti(C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	137	60	—	—	—	32,4	35,6	32,0	[7]
d <sub>10</sub> -Cp <sub>2</sub> Zr(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	160	30	65,7	12,7	11,0	6,0	3,2	1,0	0,4
d <sub>10</sub> -Cp <sub>2</sub> Hf(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	200	30	85,0	15,0	—	—	—	—	[10]

соединений подгруппы титана существуют два конкурентных направления образования RH — как с участием водорода Ср-колец, так и с участием водорода соседней группы R.

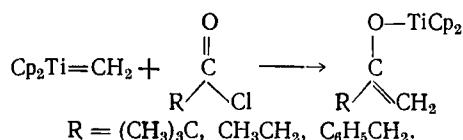
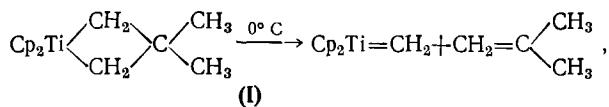
При отрыве атомов водорода от группы R внутримолекулярным путем образуются промежуточные комплексы, содержащие дегидрированные группы R, координированные на металле:



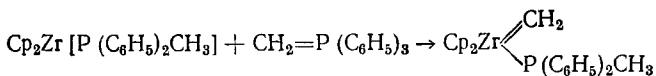
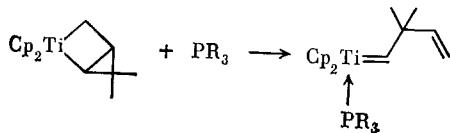
Эти комплексы в свою очередь могут распадаться с выделением RH за счет отрыва водорода от Ср- или C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-групп по реакциям (2):



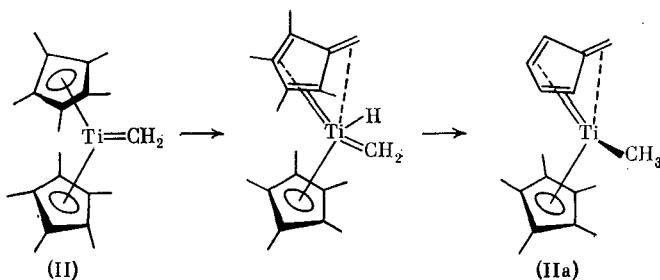
Для метильных производных  $\alpha$ -элиминирование по реакции (1) приводит к образованию карбеновых комплексов типа Cp<sub>2</sub>M=CH<sub>2</sub> (I). Теоретически рассчитаны структурные параметры комплекса (I) и родственных комплексов карбенов [12]. Реагент Тэббе, Cp<sub>2</sub>Ti=CH<sub>2</sub>·AlCl<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, является одним из примеров соединений, в которых метиленовый фрагмент стабилизирован за счет координации с металлом. Этот комплекс участвует в процессах метатезиса и используется для синтеза титанциклогубтанов [13—16] и других металлациков [17]. Метиленовый комплекс (I), который образуется при распаде титанациклогубтанов, в присутствии хлорангидридов дает стабильные титаненоляты [18, 19]:



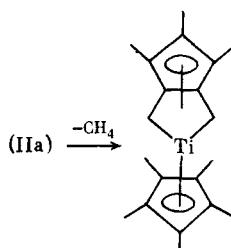
Карбеновые комплексы титаноцена и цирконоцена могут быть стабилизированы фосфинами [20, 21]:



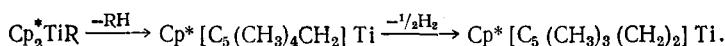
При термическом распаде пентаметилцикlopентадиенильного производного  $\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$  [ $\text{Cp}^* = \text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ] образуется метиленовый комплекс  $\text{Cp}_2^*\text{Ti}=\text{CH}_2$  (II), подобный (I). Метиленовый комплекс (II) стабилизируется за счет перехода атома водорода от метильной группы кольца к металлу и затем к метиленовой группе, в результате чего образуется комплекс (IIa) [22]:



Дальнейшее нагревание комплекса (IIa) приводит к отрыву второй метильной группы от атома металла, при этом донором водорода служит метильная группа цикlopентадиенильного кольца [23]:

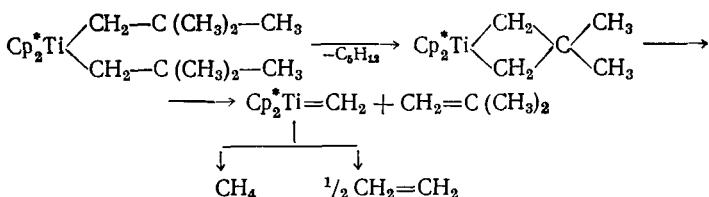


К такому же результату приводит термический распад  $\text{Cp}_2^*\text{TiR}$  [23]:



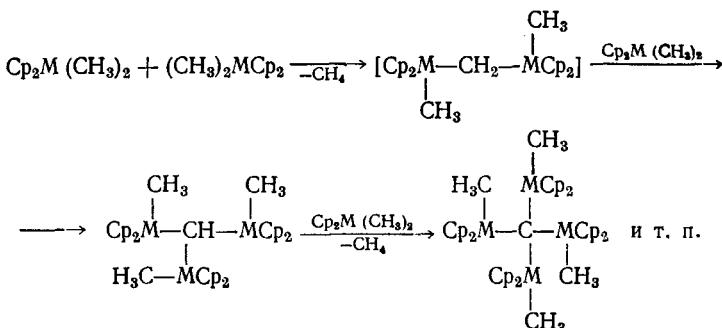
Описано получение этиленового комплекса  $\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$ , который легко реагирует с метиленциклопропаном, образуя титанацикlopентановый цикл [24].

При термическом распаде  $\text{Cp}_2^*\text{Ti}[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$  кроме  $\alpha$ -элиминирования, приводящего к выделению неопентана и карбенового комплекса  $\text{Cp}_2^*\text{Ti}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  (основной процесс), имеет место  $\gamma$ -элиминирование, резултатом которого является образование металлацикла. Расщепление связи в металлацикле дает карбеновый комплекс (II) и изобутилен. Комплекс (II) генерирует метан путем отрыва карбеном атома водорода от цикlopentадиенильных колец или от растворителя. Этилен выделяется при димеризации двух молекул карбена. Среди продуктов распада  $\text{Cp}_2^*\text{Ti}[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$  в циклогексане обнаружен незамещенный норкаран, что подтверждает существование соединения (II) [25]:



Аналогичный процесс  $\gamma$ -элиминирования с образованием металлациклов протекает при распаде ториевого комплекса  $\text{Cp}_2^*\text{Th}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  [26].

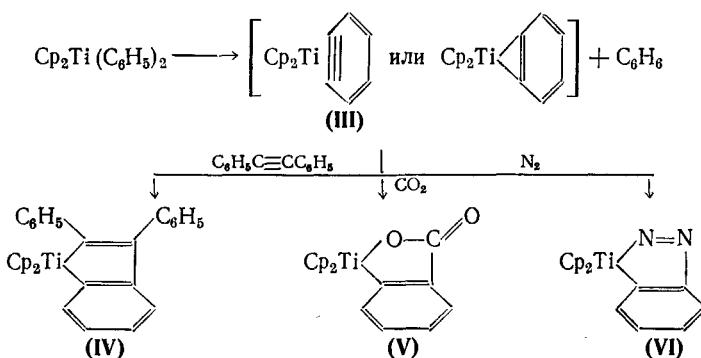
Предполагается, что для метильных производных  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) отрыв водорода от  $\sigma$ -связанного лиганда происходит и межмолекулярным путем:



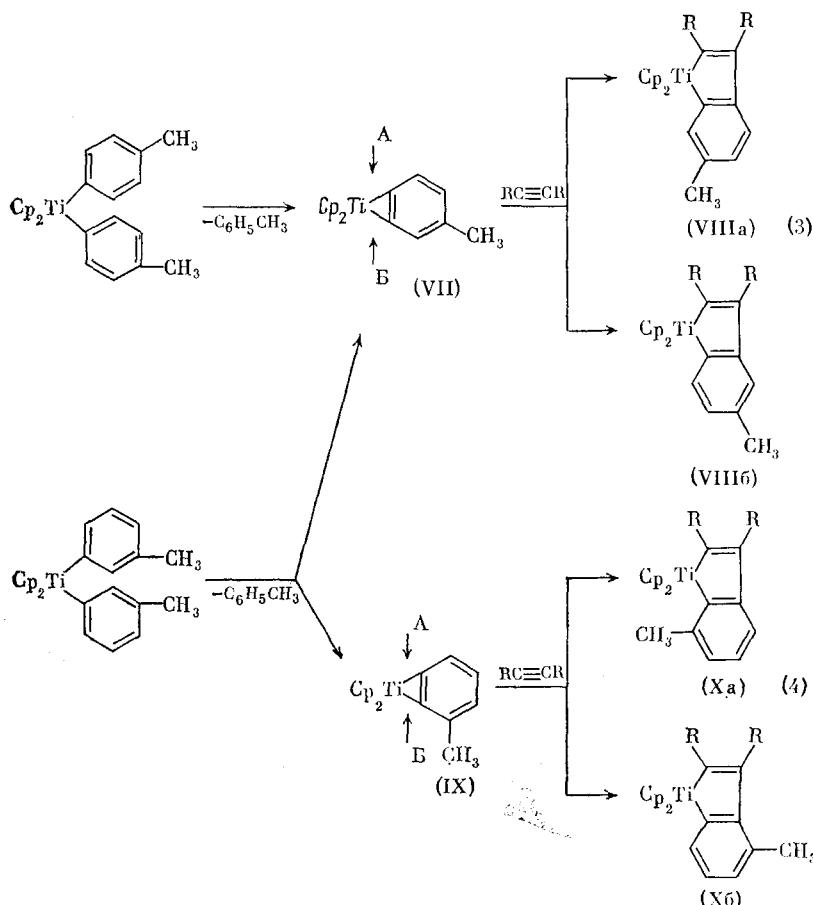
Подтверждением такого пути образования  $\text{RH}$  служит гидролиз продуктов распада  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_3)_2$  дейтерированной водой. Выделение  $\text{CH}_2\text{D}_2$ ,  $\text{CHD}_2$  и  $\text{CD}_4$  свидетельствует о присутствии в продуктах распада группировок  $[\text{M}-\text{CH}_2-\text{M}]$ ,  $[\text{M}-\text{CH}-\text{M}]$  и  $[\text{C}(\text{M})_4]$  [27].



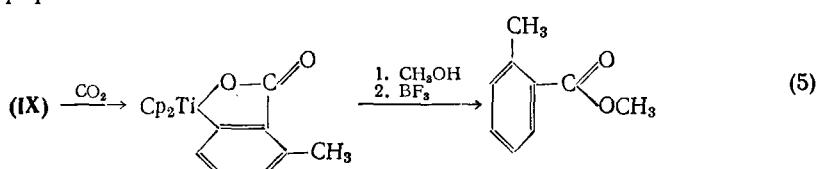
При распаде фенильных производных  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  по реакции (1) образуются бензол (за счет отрыва орто-атома водорода от соседней фенильной группы) и промежуточный комплекс (III). Такой механизм распада был подтвержден на примере распада  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  в присутствии толана,  $\text{CO}_2$  ( $80-90^\circ\text{C}$ ) и  $\text{N}_2$  ( $80-130^\circ\text{C}$ , 100 атм). Во всех трех случаях в результате распада  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  образуется промежуточный комплекс (III), который затем реагирует с указанными молекулами, давая соответственно устойчивые комплексы (IV) и (V) и нестабильный комплекс (VI) [28, 29]:



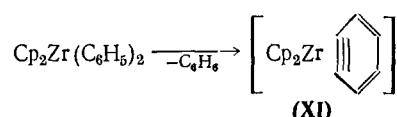
При термическом распаде арильных производных титаноцена образуются аналогичные промежуточные комплексы титана с замещенными фенильными кольцами, реакционная способность которых определяется стерическими факторами. Термолиз  $\text{Cp}_2\text{Ti}(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2$  (реакция (3)) проходит через образование промежуточного комплекса (VII), который может реагировать с ацетиленами  $\text{RC}\equiv\text{CR}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) со стороны А или Б, давая бензотитанолы (VIIIa) и (VIIIb) примерно в равных количествах [30].



При термическом распаде  $\text{Cp}_2\text{Ti}(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2$  (реакция (4)) в принципе возможно образование промежуточных комплексов (VII) и (IX). Без сомнения, стерическое влияние метильной группы, находящейся в мета-положении фенильного кольца, делает образование (IX) менее предпочтительным, чем (VII). Если бы распад  $\text{Cp}_2\text{Ti}(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2$  сопровождался образованием промежуточного комплекса (IX), то атака ацетилена была возможна только со стороны А, что привело бы к комплексу (Xa), но не (Xb) [30]. Однако в работе [31] полностью отвергается такой путь реакции, поскольку после карбоксилирования и алкоголиза в продуктах отсутствуют орто-эфиры, которые должны были бы образоваться по реакции (5), а присутствуют только пара- и мета-производные эфиров бензойной кислоты в соотношении 1 : 3.



В работах [32—36] показано, что при нагревании (70—90° С)  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  или его производных образуется промежуточный комплекс (XI).

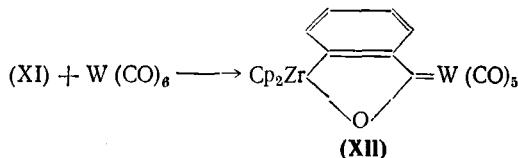


Подобные комплексы являются также промежуточными продуктами ре-

акции изомеризации соединений  $\text{Cp}_2\text{ZrAg}_2$  и реакции с растворителем — бензолом [32].

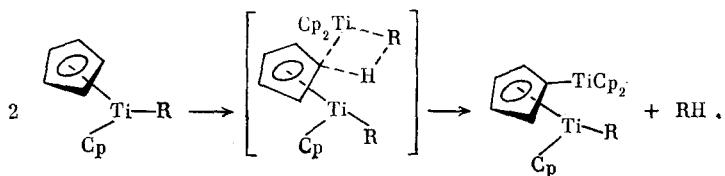
Комплекс (XI) реагирует с алкенами, давая с высоким выходом цирконаинданы [33, 34]. Взаимодействие комплекса (XI) с *цикло*- и *транс*-стильбеном протекает стереоспецифично, при этом образуются соответственно *цикло*- и *транс*-2,3-дифенил-1-цирконаинданы [33]. Показано, что при температуре выше 100°С в насыщенных углеводородах алкилцирконаинданы распадаются с выделением фенилалканов. Предполагается, что распад проходит через стадию образования фениленового комплекса путем перехода атома водорода от ароматического кольца к металлу. При термоловизе 3-бутилцирконаиндана с избытком норборнена происходит вытеснение гексена и образование цирконаинданового комплекса, содержащего норборнановый цикл [34].

В результате реакции комплекса (XI) с  $\text{W}(\text{CO})_6$  получен карбеновый комплекс (XII) [35]:



Взаимодействие комплекса (XI) с  $\text{CH}_2=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  приводит к илиду  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_5)[\text{CH}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$  [36].

Источником атомов водорода при образовании RH наряду с  $\sigma$ -связанными группами R могут быть цикlopентадиенильные лиганды. Непосредственный отрыв атомов водорода группой R от Cp-кольца требует высокой энергии активации. Такая реакция легче проходит по межмолекулярному пути, при котором Cp-кольцо металлируется титаном, как это предполагается для распада трехвалентных производных титана [5]:



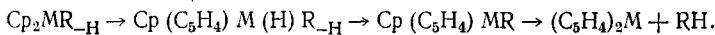
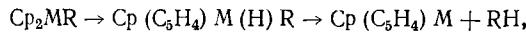
Однако более вероятно, что отрыв водорода от Cp-кольца происходит путем предварительного перехода водорода на металл. Такой переход наблюдался при действии на  $\text{Cp}_2\text{MR}_2$  ( $M=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}; R=\text{Cl}, \text{CH}_3$ ) различных восстановителей. Аналогичные процессы перехода атомов водорода на металл имеют место и при термораспаде производных  $\text{Cp}_2\text{MR}_2$  ( $M=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ). Одним из фактов, подтверждающих такой переход, является изотопный состав водорода, выделяющегося при гидролизе продуктов термораспада  $\text{Cp}_2\text{MR}_2$  (табл. 4). При действии  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$  на продукты термораспада  $d_{10}\text{-Cp}_2\text{MR}_2$  преимущественно образуется HD, а при действии  $\text{DCl}/\text{D}_2\text{O} - \text{D}_2$ . Образование HD в первом и  $\text{D}_2$  во втором случаях свидетельствует о том, что продукты распада содержат атомы дейтерия, перешедшие из Cp-лигандов на металл [10, 27].

Процесс перехода водорода на металл особенно легко протекает после отрыва одной группы R и освобождения координационного места на

Таблица 4  
Гидролиз продуктов термораспада  $d_{10}\text{-Cp}_2\text{ZrR}_2$  [27]

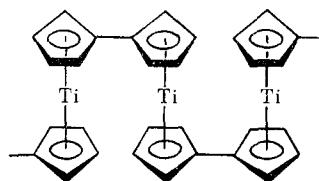
Исходное соединение	Агент	Изотопный состав водорода
$d_{10}\text{-Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$	$\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2/\text{HD}/\text{D}_2 = 1/1,3/0,1$
$d_{10}\text{-Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$ $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$	$\text{HD}/\text{D}_2 = 1/5$ $\text{H}_2/\text{HD}/\text{D}_2 = 1/1,4/0,1$

металле. Дегидрирование циклопентадиенильного кольца группой R при образовании RH может проходить по пути элиминирования RH с участием атома водорода, перешедшего на металл из Cp-кольца:

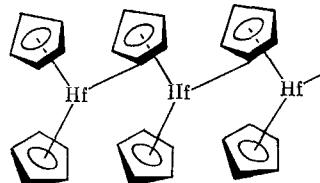


Донирование атомов водорода циклопентадиенильным кольцом для образования RH должно приводить к перестройке первоначальной *бис*-циклопентадиенильной структуры. Известно, что димерные гидридные формы «титаноцен», имеющие различную структуру, по разному реагируют с HCl. Так, «титаноцен»  $[(\eta^5-Cp)_2Ti_2(\eta^5:\eta^5-C_{10}H_8)]H_2$ , имеющий фульваленовую структуру, при реакции с HCl не дает  $Cp_2TiCl_2$  [37, 38]. Однако «титаноцен», содержащий  $\eta^5:\eta^1$ -Cp-лиганды, реагирует с HCl, образуя  $Cp_2TiCl_2$  [39].

Эти данные позволяют предположить, что и в продуктах термораспада *бис*-циклопентадиенильных производных титана существуют димерные или полимерные цепи с  $\eta^5:\eta^5$ -фульваленовыми лигандами по аналогии с фульваленовой формой «титаноцен»:



В продуктах термического распада гафниевых производных реализуется структура, аналогичная «титаноцену» с  $\eta^5:\eta^1$ -циклопентадиенильными лигандами:



Косвенным доказательством наличия такой структуры для гафниевых продуктов является действие HCl на продукт термораспада  $d_{10}-Cp_2HfR_2$ , в результате чего образуется (с выходом 70%) дихлорид гафноцена, изотопный состав которого преимущественно описывается формулой  $d_{10}-d_7-Cp_2HfCl_2$  [10]. Существование изотопных форм  $d_9$ - и  $d_8-Cp_2HfCl_2$  указывает на наличие лигандов  $(C_5D_4)$ , связанных с металлом. Форма  $d_9$  соответствует фрагментам  $(C_5D_4)(C_5D_5)Hf$ , а форма  $d_8$  — фрагментам  $(C_5D_4)_2Hf$  в продуктах распада.

Таким образом, элиминирование RH с участием атомов водорода Cp-кольца приводит к перегруппировке исходной *бис*-циклопентадиенильной структуры, характер которой определяется природой центрального атома.

### 3. Водородный обмен при термическом распаде $Cp_2MR_2$

Имеется ряд экспериментальных данных, полученных при термическом распаде дейтерированных *бис*-циклопентадиенильных соединений титана, циркония и гафния, которые указывают на водородный обмен между группами Cp и R. К ним следует отнести:

1) изменение изотопного состава метана в процессе термического распада метильных производных титана и гафния (было установлено, что с увеличением степени распада соединений (повышение температуры, увеличение длительности процесса) наблюдается увеличение доли метана, содержащего водород из Cp-кольца [10, 40, 41]);

2) образование метана, содержащего протий ( $\text{CD}_3\text{H}$ ,  $\text{CD}_2\text{H}_2$  и  $\text{CH}_3\text{D}$ ), при действии  $\text{DCl}$  на продукты термического распада  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CD}_3)_2$  и метана, содержащего дейтерий ( $\text{CD}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{H}$ ,  $\text{CDH}_3$ ), при действии  $\text{HCl}$  на продукты термического распада  $d_{10}\text{-Cp}_2\text{M}(\text{CH}_3)_2$  [10];

3) четкое доказательство водородного обмена было получено при обнаружении дейтерия в Ср-кольцах  $\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$ , образующегося при действии  $\text{HCl}$  на продукты распада  $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CD}_3)_2$  [10]:

Изотопные формы Ср-лигандов	$d_0$	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$
Содержание этих форм, %	85,3	12,3	1,5	0,7	0,2

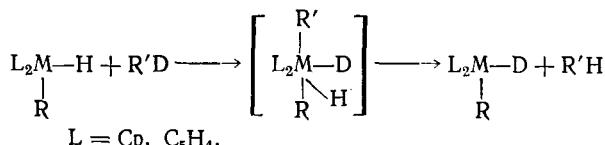
Водородный обмен между Ср- и R-группами должен предполагать две реакции — обратимый переход водорода из метильной группы к металлу (6) и быстрый обмен гидридного водорода и водорода Ср- или  $\text{C}_5\text{H}_4$ -лигандов (7):



Обмен облегчается после отрыва одной  $\sigma$ -связанной группы из-за освобождения координационного места у металла. Скорость обмена по реакциям (6) и (7) должна превышать скорость элиминирования второй метильной группы. Именно этим объясняется то, что при распаде  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_3)_2$  доля метана, содержащего водород из Ср-кольца, увеличивается с увеличением длительности реакции. После действия  $\text{HCl}$  на продукт термораспада  $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CD}_3)_2$  были выделены  $d_1-d_4\text{-Cp}_2\text{HfCl}_2$ . Эти данные свидетельствуют о наличии в продуктах распада фрагментов  $(\text{C}_5\text{H}_5)$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_3\text{D})\text{Hf}$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_3\text{D})_2\text{Hf}$  и других, содержащих один или несколько атомов дейтерия. Преимущественное содержание  $d_1\text{-Cp}_2\text{HfCl}_2$  указывает на то, что обмен затрагивает только одно кольцо [10].

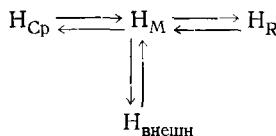
Переход атома водорода из кольца к металлу осуществляется также и межмолекулярным путем. Доказательством тому является распад  $\text{Cp}_2\text{MR}_2$  ( $\text{M}=\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ) в присутствии  $d_{10}\text{-Cp}_2\text{V}$ , где имеет место обмен Н—D между гидридными атомами  $\text{Cp}_2\text{MR}_2$  и ванадоценена. В реакции Н—D-обмена с ванадоценом участвует также продукт термораспада  $\text{Cp}_2\text{MR}_2$ . Показано, что существует подвижное равновесие, в котором участвуют атомы водорода Ср-лигандов исходного соединения, гидридные атомы водорода и дейтерий в лигандах  $\text{C}_5\text{D}_5$  ванадоценена [27].

Известно, что комплексы  $[\text{Cp}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{NbH}]_2$  и  $\text{Cp}_2\text{TaH}_3$  являются активными катализаторами Н—D-обмена в системе  $\text{D}_2-\text{C}_6\text{H}_6$  [42]. Оказалось, что и гидридные комплексы, образующиеся в процессе распада соединений  $\text{Cp}_2\text{MR}_2$ , активны в водородном обмене углеводородов. Так, установлено, что в условиях термического распада  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$  протекает водородный обмен между  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{D}_2$  [43]. Термический распад  $d_{10}\text{-Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  в присутствии метана дает метан, содержащий дейтерий. Нагревание продукта термораспада  $d_{10}\text{-Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  с  $\text{C}_6\text{H}_6$  приводит к дейтеросодержащим пропилену и пропану (табл. 5) [27]. При распаде  $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_2$  в  $\text{C}_6\text{D}_6$  обнаружен дейтерометан [10]. Предполагается, что в условиях термического распада протекает водородный обмен между гидридными атомами цикlopентадиенильного комплекса и атомами водорода углеводорода [10, 27]. Обмен проходит через стадию образования  $\sigma$ -алкильного (или  $\sigma$ -арильного) промежуточного комплекса переходного металла [44]:



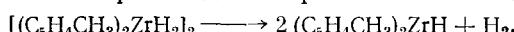
Таким образом, при термическом распаде бис-цикlopентадиенильных соединений имеет место водородный обмен между атомами водо-

рода Ср-колец, гидридными атомами, атомами водорода  $\sigma$ -связанной группы и атомами водорода углеводорода, в присутствии которого проходит распад:

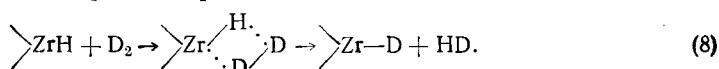


Если термораспаду подвергается соединение, содержащее алкильный заместитель в циклопентадиенильном кольце, то водородный обмен затрагивает и атомы водорода в алкильной группе. Так, на основании данных ПМР, ЭПР и изотопного анализа показано, что в процессе термолиза или фотолиза  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{ZrH}_2]_2$  в атмосфере  $\text{D}_2$  протекает Н—D-обмен между атомами водорода метильных групп и молекулярным дейтерием [45].

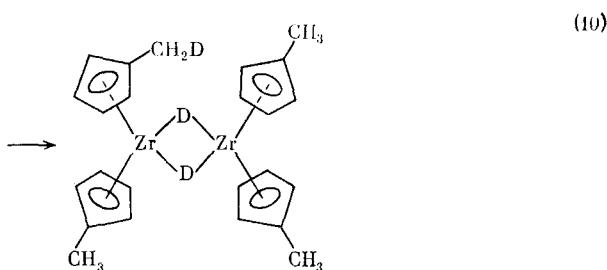
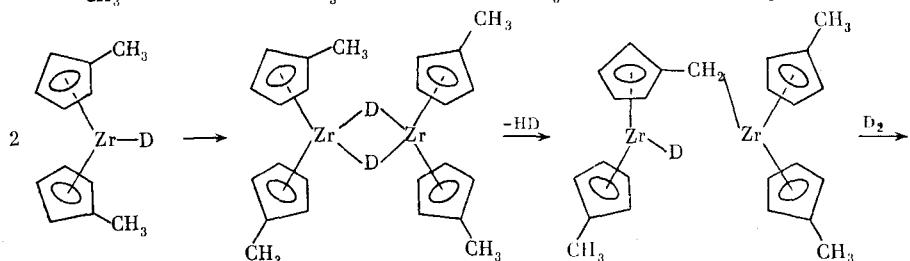
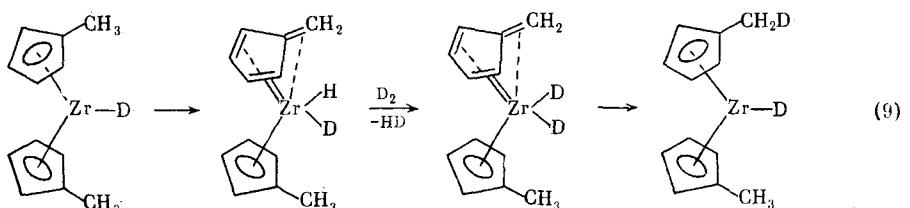
Установлено, что на первой стадии имеет место элиминирование водорода с образованием производного трехвалентного циркония:



Далее  $\text{D}_2$  обменивается с гидридными атомами. Такой обмен может протекать через четырехцентровое переходное состояние:



Предполагается, что обмен гидридного водорода с атомами водорода алкильной группы осуществляется внутримолекулярно с образованием цирконий-фульвеновых производных (реакция (9)) или межмолекулярным путем (реакция (10)):



Если заменить метильную группу в циклопентадиенильном лиганде на объемистую силильную группу  $\text{SiR}_3$ , то водородный обмен будет протекать только по реакции (8), не затрагивая циклопентадиенильные кольца гидридного комплекса [45].

Таблица 5

Термический распад  $\text{Cp}_2\text{MR}_2$  в присутствии углеводородов (по данным работ [10, 27])

Система	Условия реакции		Изотопный состав углеводородов, %
	T, °C	t, мин	
$d_{10}\text{-Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{CH}_4$	160	45	$\text{CH}_4$ 96,0 $\text{CH}_3\text{D}$ 4,0
Продукт термораспада $d_{10}\text{-Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_3\text{H}_6$	200	60	$\text{C}_3\text{H}_8$ 17,5 $\text{C}_3\text{H}_7\text{D}$ 39,5 $\text{C}_3\text{H}_6\text{D}_2$ 26,7 $\text{C}_3\text{H}_5\text{D}_3$ 16,3 $\text{C}_3\text{H}_6$ 86,3 $\text{C}_3\text{H}_5\text{D}$ 13,7
$\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_6\text{D}_6$	200	180	$\text{CH}_4$ 95,1 $\text{CH}_3\text{D}$ 4,9

#### 4. Участие растворителя в распаде $\text{Cp}_2\text{MR}_2$

Сравнение продуктов термического распада  $\text{Cp}_2\text{MR}_2$  без растворителя и в растворах углеводородов (бензол, толуол) указывает на аналогию процессов распада [6, 10]. В обоих случаях наблюдаются два направления образования RH — с участием атомов водорода Cp-капель и с участием σ-связанных групп. При термическом распаде дейтерированных  $\text{Cp}_2\text{MR}_2$  как в растворе, так и в твердом виде изотопный состав RH приблизительно одинаков. В большинстве работ по термическому распаду  $\text{Cp}_2\text{MR}_2$  в углеводородных растворителях, содержащих дейтерий, отмечается, что растворители не принимают участие в процессе образования RH [7, 40]. Обнаруженные небольшие количества RD в этом случае могут свидетельствовать о наличии водородного обмена между растворителем и RH.

Установлено участие кислородсодержащих растворителей в распаде комплексов  $\text{Cp}_2\text{MR}_2$ , что подтверждается выделением RD (например, при распаде  $\text{Cp}_2\text{MR}_2$  в  $d_8\text{-TGF}$  или  $(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$  [7, 40]), а также изменением изотопного состава RH при переходе от углеводородных растворителей к эфирам в случае термораспада дейтерированных соединений [10]. Такие растворители как TGF и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  легко образуют аддукты с различными соединениями переходных металлов. Установлено, что комплексосвязанный лиганд является дополнительным донором водорода при образовании RH.

Продукты термического распада  $\text{Cp}_2\text{MR}_2$  в хлорсодержащих растворителях, таких как  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CHCl}_3$ , отличны от продуктов распада в углеводородах (табл. 6). Термический распад  $\text{Cp}_2\text{MR}_2$  в  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  наряду с RH дает RCI и  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  с высоким выходом [10, 46].

Экспериментальные данные указывают, что термический распад  $\text{Cp}_2\text{MR}_2$  в хлорсодержащих растворителях включает стадию собственного распада соединения (как при распаде без растворителя или в угле-

Термический распад  $\text{Cp}_2\text{MR}_2$  в хлорсодержащих растворителях

Таблица 6

Соединение	Условия распада			Продукты распада, моль/моль исх. вещества				Ссылки
	раствори-тель	T, °C	t, ч	RH	RCI	$\text{Cp}_2\text{MCl}_2$	$(\text{CCl}_3)_2$	
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CHCl}_3$	70	24	1,90	Нет	0,80	Не определено	[4]
	$\text{CHCl}_3$	70	24	1,80	»	0,81	»	[4]
	$\text{CCl}_4$	80	20	1,20	0,60	0,24; 0,68	Нет $\text{Cp}_2\text{TiCl}_3$	[7]
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CHCl}_3$	150	100	1,90	0,05	0,80	»	[46]
	$\text{CCl}_4$	150	100	1,30	0,65	0,72	»	[46]
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{CHCl}_3$	150	100	1,20	0,62	0,73	»	[46]
	$\text{CCl}_4$	150	100	1,30	0,60	0,65	»	[46]
$\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{CCl}_4$	150	8	0,72	0,22	0,81	0,41; 0,39 ( $\text{CHCl}_3$ )	[10]

водородных растворителях) и стадии взаимодействия хлорсодержащего растворителя с исходным соединением и с продуктом его термораспада. Предполагается, что наряду с радикальным направлением имеет место карбеновый путь распада. Соотношение этих направлений зависит от природы металла. Доля карбенового пути незначительна для  $M=Ti, Zr$  и несколько увеличивается для  $M=Hf$  [10, 46].

### III. ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ

#### 1. Термическая стабильность и продукты распада

Термическая стабильность бис-цикlopентадиенильных соединений трехвалентного ванадия  $Cp_2VR$  ( $R=CH_3, C_2H_5, \eta\text{-}C_3H_7, \eta\text{-}C_4H_9, \eta\text{-}C_5H_{11}, CH_2C(CH_3)_3$ ) определяется природой  $\sigma$ -заместителя [47]. Наиболее стабильным является  $Cp_2VCH_3$ . Наличие  $\beta$ -атомов водорода в алкильной цепи резко снижает стабильность соединений вследствие легкости протекания элиминирования с участием этих атомов.

В ряду соединений четырехвалентного ванадия  $Cp_2VR_2$  ( $R=CH_3, C_2H_5, CH_2C_6H_5$ ) наименьшей стабильностью характеризуется бензильное производное, период полураспада которого при  $20^\circ C$  в толуоле составляет 30 мин. Наибольшей термической стабильностью обладает  $Cp_2V(CH_3)_2$ . Это соединение термически устойчиво при комнатной температуре длительное время. Распад комплекса  $Cp_2V(CH_3)_2$  по данным ДТА наблюдается при температуре выше  $122^\circ C$  с экзотермическим эффектом [48, 49]. По своей термической стабильности  $Cp_2V(CH_3)_2$  подобен монозамещенному производному  $Cp_2VCH_3$ . Замена метильной группы в  $Cp_2V(CH_3)_2$  на хлор резко снижает стабильность соединения. Смешанное производное  $Cp_2V(CH_3)Cl$  начинает распадаться при  $87^\circ C$  (по данным ДТА) [50].

Термический распад  $Cp_2VR$  ( $R=CH_3, Ar$ ),  $Cp_2V(CH_3)Cl$  и  $Cp_2V(CH_3)_2$  без растворителя и в растворах углеводородов или ТГФ приводит к отщеплению  $\sim 0,5$  моля RH в расчете на одну  $\sigma$ -связанную группу. Основными ванадийсодержащими продуктами распада этих соединений являются бис-цикlopентадиенильные соединения, выход которых составляет 0,6—0,8 моля на моль исходного соединения. Состав продуктов распада установлен масс-спектрометрическим методом. Продукты распада  $Cp_2VR$  и  $Cp_2VR_2$  представляют собой смеси ванадоцена с его замещенными  $Cp(C_5H_4R)V$  и  $(C_5H_4R)_2V$  [49, 51]. При распаде  $Cp_2V(CH_3)Cl$  образуются  $Cp_2VCl$  и его метильные замещенные [50].

На примере термического распада биэлементоорганического соединения  $Cp_2VGe(C_2H_5)_3$  установлен факт миграции объемистой элементоорганической группы в цикlopентадиенильное кольцо. В результате реакции выделено и охарактеризовано соединение  $Cp[C_5H_4Ge(C_2H_5)_3]V$  [52].

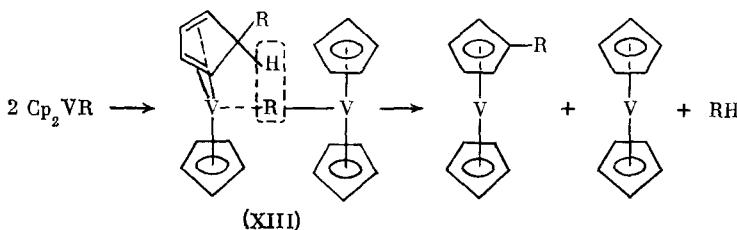
#### 2. Направления термического распада

Сравнение состава продуктов термического распада бис-цикlopентадиенильных соединений титана и ванадия показывает резкое различие направлений распада. При распаде ванадиевых соединений расщепление  $\sigma$ -связи металла — углерод происходит с сохранением сэндвичевой структуры, при этом часть  $\sigma$ -связанных групп переходит в Cp-кольцо.

При термическом распаде ванадиевых соединений, содержащих дейтерий в цикlopентадиенильных кольцах, образуются в основном RD и ванадоцены  $(C_5D_5)_2V, (RC_5D_4)(C_5D_5)V, (RC_5D_4)_2V$  [49]. Преимущественное участие Cp-кольца в качестве доноров атомов водорода для образования RH, а также высокий выход ванадоценов и его замещенных указывает, что образование RH и миграция группы R в Cp-кольцо есть звенья одного процесса.

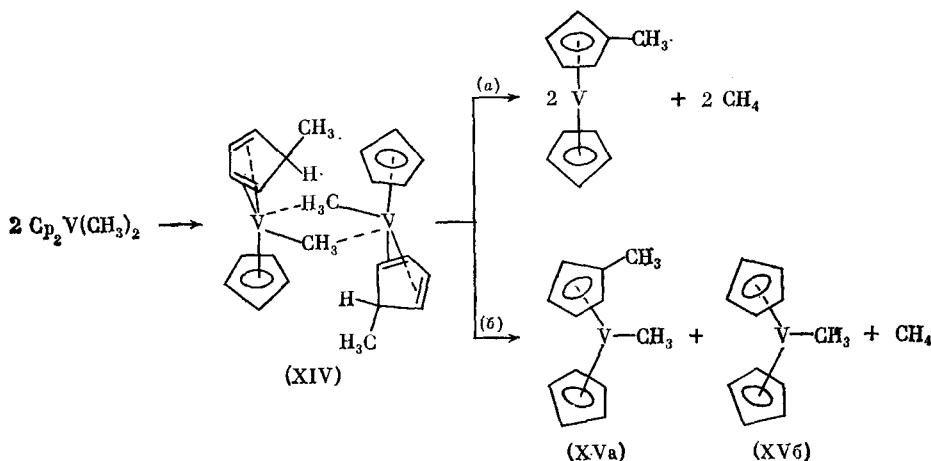
Предполагается [49, 52], что распаду  $Cp_2VR$  предшествует межмолекулярное взаимодействие, приводящее к биядерному комплексу (XIII) с  $\eta^4$ -алкил(арил)цикlopентадиеновым лигандом. Основным на-

правлением превращения комплекса (XIII) является элиминирование RH, ванадоцена и его замещенного:



Выделение небольших количеств  $\text{Cp}_2\text{R}$  указывает на существование побочного процесса превращения комплекса (XIII) по пути разрыва связи  $\text{V}-\eta^4-\text{CpR}$ .

Разложению  $\text{Cp}_2\text{V}(\text{CH}_3)_2$  предшествует образование биядерного комплекса (XIV), который затем распадается по двум направлениям [49]:



Образующиеся по пути (б)  $\sigma$ -производные в условиях реакции нестабильны и распадаются по приведенной выше схеме.

В процессе распада  $\text{Cp}_2\text{VR}_n$  также предполагается формирование промежуточных биядерных комплексов между исходными соединениями и образующимся ванадоценом. Об этом свидетельствует выделение дейтерометана при термолизе эквимольной смеси  $\text{Cp}_2\text{V}(\text{CH}_3)_n + d_{10}-\text{Cp}_2\text{V}$  и продуктов, содержащих метильные группы в дейтерированном цикlopентадиенильном кольце [49]. Существованием биядерных комплексов объясняется факт получения ди- и полиметильных замещенных ванадоценов при термолизе  $\text{Cp}_2\text{V}(\text{CH}_3)_n$  ( $n=1, 2$ ).

#### IV. ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД СОЕДИНЕНИЙ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Термический распад бис-цикlopентадиенильных соединений ниобия и тантала изучен лишь для некоторых представителей.

Соединения  $\text{Cp}_2\text{NbR}_2$  ( $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) распадаются при температурах, близких к температурам распада соединений типа  $\text{Cp}_2\text{TiR}_2$  [53]. Разложение  $\text{Cp}_2\text{NbR}_2$  приводит к отщеплению  $\sigma$ -связанных групп в виде RH (1,3—1,8 моля). При действии HCl на твердый остаток распада образуется до 10%  $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2$  [53, 54]. Указанные продукты свидетельствуют о сходстве процессов термического распада соединений ниобия и соединений подгруппы титана, но не ванадия.

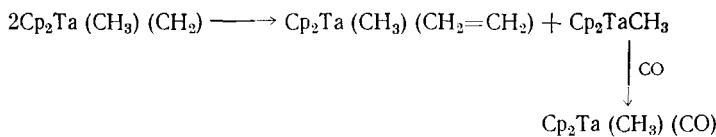
Выделение только  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$  при распаде  $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{C}_6\text{D}_5)_2$  указывает, что источником атомов водорода для образования RH являются циклопен-

тадиенильные кольца. Отрыв водорода от Cp-колец проходит преимущественно внутримолекулярно. Об этом свидетельствует термолиз эквимольной смеси  $Cp_2Nb(C_6H_5)_2$  и  $d_{10}-Cp_2Nb(C_6D_5)_2$ .

Соединение  $Cp_2Nb(C_6H_5)_2$  в отличие от титанового аналога не реагирует с толаном. Этот факт подтверждает, что при распаде ниобиевого производного не происходит отщепления водорода от соседней фенильной группы и комплекс, подобный комплексу (III), не образуется.

К сожалению, пока нет экспериментальных данных, показывающих, по какому пути происходит отрыв атомов водорода от циклопентадиенильного кольца и элиминирование RH. Однако существование гидридных производных ниobia типа  $[Cp(C_5H_4)NbH]_2$ , а также легкость перехода «нибоцена» в гидридный комплекс [55] свидетельствует о том, что, как и в случае соединений титана, элиминирование RH может проходить с участием гидридного водорода.

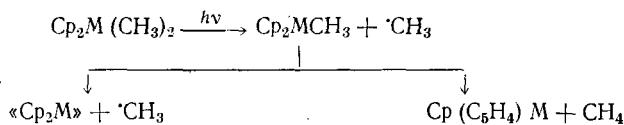
Имеется несколько примеров процессов термического распада комплексов тантала и нибия, протекающих с сохранением бис-циклопентадиенильной структуры соединений. Так, показано, что метиловый комплекс тантала  $Cp_2Ta(CH_3)(CH_2)$  медленно распадается при комнатной температуре по схеме:



При нагревании  $Cp_2Nb(C_2H_5)(C_2H_4)$  легко отщепляется этилен. Последующее  $\beta$ -элиминирование приводит к образованию  $Cp_2Nb(C_2H_4)H$  [56].

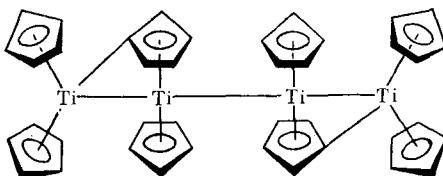
## V. ФОТОЛИТИЧЕСКИЙ РАСПАД СОЕДИНЕНИЙ ПОДГРУПП ТИТАНА И ВАНАДИЯ

Фотолитический распад бис-циклопентадиенильных соединений подгрупп титана и ванадия отличается от рассмотренных термических реакций. На основании ЭПР-исследования фотолиза метильных производных титана, циркония и гафния  $Cp_2M(CH_3)_2$  был сделан вывод, что основной стадией фотолиза является гомолитическое расщепление  $\sigma$ -связи  $M—CH_3$  с образованием промежуточных соединений трехвалентного металла, которые превращаются как по пути гомолитического разрыва второй связи  $M—CH_3$ , так и по пути внутримолекулярного элиминирования метана [57—59].

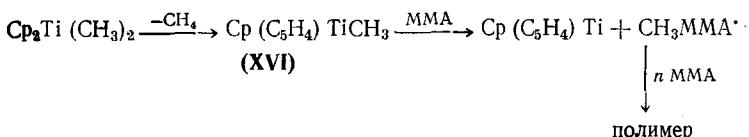


Такой ход процесса подтверждается изотопным составом метана, выделяющегося при фотолизе  $Cp_2Ti(CD_3)_2$  в  $C_6H_6$  ( $CD_3H : CD_4 = 2,5 : 1$ ) [60].

В результате фотолиза  $Cp_2M(CH_3)_2$  ( $M=Ti$ , V) образуются черные пирофорные олигомерные или полимерные продукты, содержащие как циклопентадиенильные кольца, так и фрагменты  $C_5H_4$ . Лучше всего исследован так называемый «титаноцен», получающийся при фотолизе  $Cp_2Ti(CH_3)_2$ . При действии на него газообразного  $HCl$  в качестве основного продукта образуется  $Cp_2TiCl_2$ , кроме того выделены  $CpTiCl_3$  и  $(C_5H_4Cl)_2TiCl$ . Реакция его с  $Br_2$  дает преимущественно  $CpTiBr_3$  и  $Cp_2TiBr$ , в небольших количествах получены  $Cp(C_5H_4Br)_2TiBr$  и  $Cp(C_5H_4Br)TiBr_2$ . На основании этих данных предполагается, что «титаноцен», образующийся при фотолизе, имеет следующую структуру [61]:

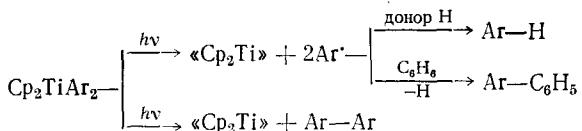


Фотолиз  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$  инициирует свободно-радикальную полимеризацию метилметакрилата. На первой стадии полимеризации образуется низковалентный комплекс (XVI) (по скрыто-радикальному механизму или путем предварительного перехода водорода из Cp-кольца к металлу). Комплекс (XVI) в присутствии метилметакрилата (ММА) генерирует радикал:



Полимер, полученный при фотолизе  $\text{Cp}_2\text{Ti}(^{14}\text{CH}_3)_2$  в метилметакрилате, содержит в среднем около одного атома  $^{14}\text{C}$  на одну цепочку. Установлено также, что атомы трития цикlopентадиенильных колец  $t_{10}\text{-Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$  в результате фотолиза входят в состав образующегося полимера [62].

В отличие от  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$  при фотолизе фенильного аналога в бензоле образуется бифенил в количестве 1,2 моля в расчете на 1 моль исходного соединения [63]. Этот факт четко показывает, что в образовании бифенила принимает участие растворитель. При фотолизе  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  в  $\text{C}_6\text{D}_6$  получено 46%  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$  и 54%  $d_5\text{-Ph}-\text{Ph}$ . При фотолизе  $\text{Cp}_2\text{Ti}(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2$  в бензоле наряду с «титаноценом» выделены также толуол (0,11 моля), 4-метилбифенил (0,11 моля) и 4,4-диметилбифенил (0,36 моля). В аналогичных условиях при фотолизе  $\text{Cp}_2\text{Ti}(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2$  получены толуол (0,35 моля), 3-метилбифенил (0,35 моля) и 3,3-диметилбифенил (0,21 моля). Приведенные данные указывают, что для фотолитического распада арильных соединений титана существуют два конкурирующих направления:



Первое направление включает гомолитическое расщепление  $\sigma$ -связи  $\text{Ti}-\text{Ar}$  и генерацию радикалов  $\text{Ar}^{\cdot}$ , которые могут отрывать атом водорода от растворителя или от Cp-кольца или же вступать в реакцию гомолитического замещения с растворителем — бензolem. Второе направление представляет собой реакцию восстановительного элиминирования, приводящую к образованию биарилов [63].

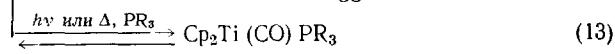
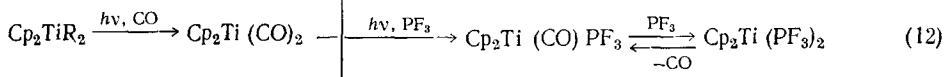
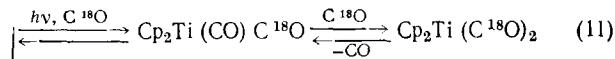
В отличие от титановых аналогов, при фотолизе диарилциркоценов доля реакции восстановительного элиминирования возрастает. Подтверждением тому служит высокий выход 4,4-диметилбифенила, образующегося при фотолизе  $\text{Cp}_2\text{Zr}(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2$  в бензоле [64].

В процессе фотолиза соединений титана и циркония не происходит образование промежуточных ариновых комплексов за счет отрыва орто-атома водорода от арильного лиганда, о чем свидетельствует отсутствие изомерных бифенилов среди продуктов реакции [64].

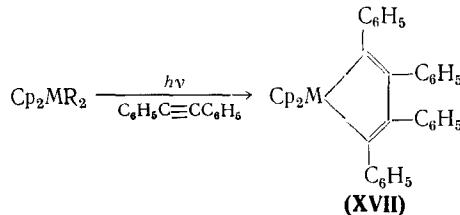
Исследование фотолиза арильных производных  $\text{Cp}_2\text{ZrAr}_2$  ( $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ) методом ЭПР показало наличие стадии гомолитического расщепления связи  $\text{Zr}-\text{Ar}$ , как и в случае распада метильных производных. Образующиеся на этой стадии соединения  $\text{Cp}_2\text{ZrAr}$  были зафиксированы в виде комплексов с фосфинами [65].

При фотолизе  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$  и  $\text{Cp}_2\text{TiAr}_2$  в присутствии CO образуется  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  с выходом 50—60% [63, 66]. Карбонильные группы в комплексе  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  способны обмениваться на молекулы газообразного оксида углерода в гексане (реакция (11)) [67]. Фотолиз  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  в присутствии избытка  $\text{PF}_3$  дает  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PF}_3)_2$  (реакция (12)).

При фотолитической или термической реакции  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  с  $\text{PR}_3$  ( $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$ ) в углеводородных растворителях образуется  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})\text{PR}_3$  (реакция (13)) [67].



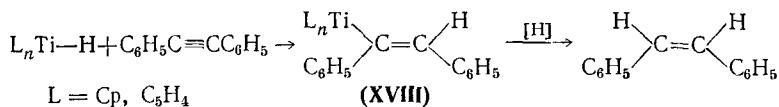
Фотолиз  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_3)_2$  и  $\text{Cp}_2\text{MAr}_2$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$ ) в присутствии дифенилацетилена приводит к металлациклам (XVII) [63, 66, 68]:



Аналогичный комплекс может быть получен при взаимодействии  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  с металлическим магнием и толаном [68, 70]. В обоих случаях на первой стадии образуется нестабильный металлоцен, который затем реагирует с алкином, что приводит к комплексу (XVII).

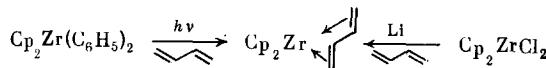
Фотолиз соединений титана и циркония отличается от термической реакции, которая приводит к образованию 1,1-бис-(цикlopентадиенил)-2,3-дифенилбензотитанола или аналогичного цирконола через промежуточный ариновый комплекс.

При фотолизе  $\text{Cp}_2\text{TiAr}_2$ , в присутствии дифенилацетилена кроме соединения (XVII) образуются органические продукты, такие как диацетилены, *цис*- и *транс*-стильбены. Стильбены получаются также и при фотолизе  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$  в присутствии дифенилацетилена, но с меньшим выходом. Образование продуктов восстановления, *цис*- и *транс*-стильбенов, указывает на присутствие в процессе фотолиза гидридных интермедиатов, которые могут образоваться путем перехода атома водорода из Cp-кольца к металлу:



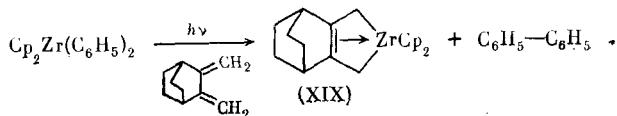
На первой стадии процесса имеет место внедрение ацетилена по связи M—H с образованием промежуточного  $\sigma$ -комплекса (XVIII), который в присутствии донора водорода дает стильбен [63].

При фотолизе  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  в присутствии *транс*-бутадиена образуется стабильный комплекс  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^4\text{-транс-CH}_2=\text{CHCH=CH}_2)$ , который может быть также получен восстановлением  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  литием в присутствии бутадиена [71]:



При облучении или нагревании раствора  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^4\text{-транс-CH}_2=\text{CHCH=CH}_2)$  в  $\text{C}_6\text{D}_6$  устанавливается равновесие между *транс*- и изомерной *цис*-формами диеновых комплексов цирконоцена [71].

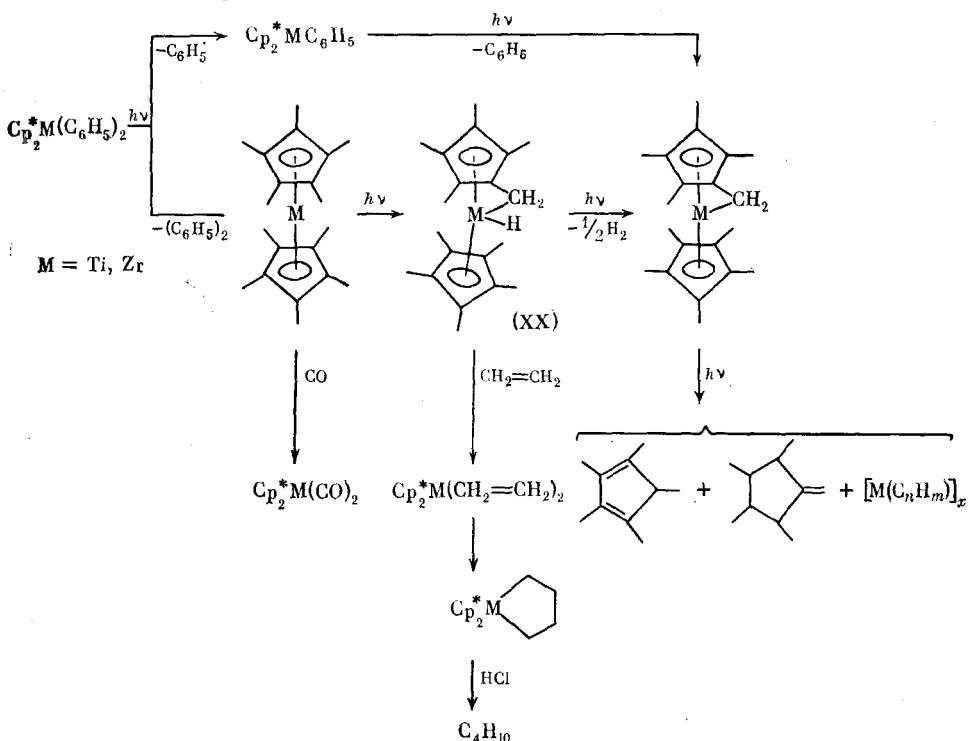
Фотолиз  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  в толуоле в присутствии 2,3-бис-(метилен)-бицикло[2.2.2]октана приводит к комплексу (XIX) с выходом 65% [72]:



Фотолиз  $\text{Cp}_2^*\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$ ) [73], так же как и незамещенных производных, проходит по двум основным направлениям: восстановительное элиминирование и гомолиз. На основании изотопного состава бифенила, образующегося при фотолизе  $\text{Cp}_2^*\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$ ) в  $\text{C}_6\text{D}_6$ , установлено, что доля восстановительного элиминирования составляет 97% для  $\text{M}=\text{Ti}$  и 25% для  $\text{M}=\text{Zr}$ .

Реакция восстановительного элиминирования  $\text{Cp}_2^*\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  приводит к нестабильному перметилметаллоцену, который путем отрыва водорода от метильной группы кольца превращается в соединение (XX). В конечном счете образуются олигомерные металлоксодержащие продукты, а также 2,3,4,5-тетраметилфульвен и пентаметилциклопентадиен.

При фотолизе перметильных производных в присутствии CO, так же, как и в случае незамещенных соединений, образуется дикарбонилметаллоцен. В присутствии этилена (35 атм,  $-20^\circ\text{C}$ ) образуется металлацикл. Гомолитическое расщепление  $\sigma$ -связи  $\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5$  осуществляется в незначительной степени даже при низких температурах. Образующиеся фенильные радикалы были зарегистрированы методом ЭПР в виде аддукта со спиновыми ловушками.



Сравнение результатов фотолиза перметильных производных титаноценов и незамещенных соединений показывает значительное возрастание доли восстановительного элиминирования с введением в Ср-кольцо метильных заместителей. Такое изменение соотношения направлений фотолиза обусловлено как стерическим влиянием объемистых метильных групп, так и отсутствием в Ср-кольцах подвижных атомов водорода, способных быть донорами водорода при гомолитическом распаде. Для циркониевого производного, имеющего больший атомный радиус

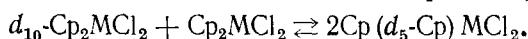
центрального атома по сравнению с титановым комплексом, стericкий эффект лигандов менее существен [73].

Фотолиз  $\text{Cp}_2\text{V}(\text{CH}_3)_n$  ( $n=1, 2$ ) и  $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CH}_3)_2$  в углеводородных растворителях приводит к расщеплению  $\sigma$ -связи металла — углерод. Основным газообразным продуктом является метан. Исследования, проведенные с соединениями, содержащими дейтерий, а также с  $\text{C}_6\text{D}_6$ , показали, что источником водорода для образования метана могут быть цикlopентадиенильные кольца, метильные группы и растворитель. В результате фотолиза бис-цикlopентадиенильная структура разрушается, о чем свидетельствует отсутствие ванадоцен в продуктах фотолиза [74].

При фотолизе  $\text{Cp}_2\text{V}(\text{CH}_3)_n$  ( $n=1, 2$ ) и  $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CH}_3)_2$  в пентане в присутствии CO образуются с низкими выходами карбонильные комплексы  $\text{CpV}(\text{CO})_4$  и  $\text{CpNb}(\text{CH}_3)(\text{CO})$  соответственно [74].

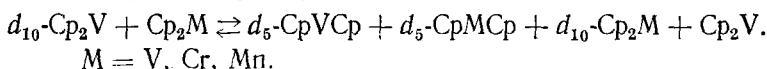
## VI. ОБМЕН ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

В условиях фотолиза в толуольном растворе дихлориды бис-цикlopентадиенильных производных титана, циркония и гафния способны обмениваться цикlopентадиенильными лигандами [75—77]:



Этот процесс является не только фотолитическим, но и термическим; скорость его возрастает с температурой.

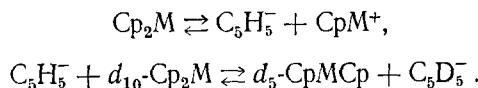
Термический обмен цикlopентадиенильными лигандами имеет место и в системе  $d_{10}\text{-Cp}_2\text{V} — \text{Cp}_2\text{M}$  [78]:



Скорость такого обмена зависит от природы металла в  $\text{Cp}_2\text{M}$  и возрастает в ряду  $\text{V} < \text{Cr} < \text{Mn}$ .

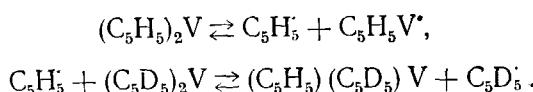
Обмен цикlopентадиенильными лигандами может проходить между металлоценами, находящимися в различном окислительном состоянии. Так, показано существование обмена в системах  $\text{Cp}_2\text{VCl} — (\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{VCl}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{V} — (\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{VCl}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{V} — (\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{VCl}$ . Скорость обмена существенно повышается при нагревании до  $70^\circ\text{C}$  [75].

Предложено несколько механизмов, объясняющих обмен Ср-лигандами в металлоценах [75, 78]. В частности, некоторая степень ионности связи в металлоценах  $\text{Cp}_2\text{M}$  ( $\text{M}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ ), проявляющаяся в реакциях с хлоридом железа, а также в быстром обмене с  $\text{LiC}_5\text{D}_5$ , указывает на возможность протекания реакции обмена по ионному пути:



Стадией, определяющей скорость обмена в постулированном механизме, является диссоциация на ионы, скорость которой прямо пропорциональна степени ионности молекул. Сравнение скоростей обмена показывает, что для соединений с более выраженным ионным характером связи обмен протекает быстрее. Так, в системах  $d_{10}\text{-Cp}_2\text{M} — \text{Cp}_2\text{M}$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ ) наблюдается более быстрый обмен в случае мангоноцена, для которого ионный характер связывания Ср-лигандов проявляется более четко.

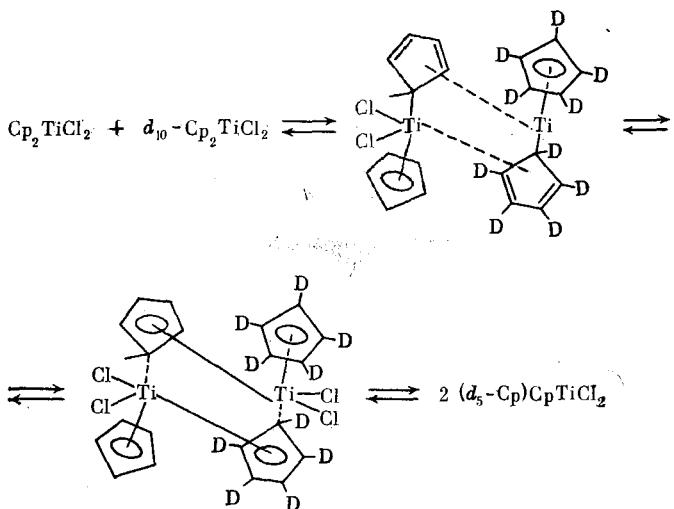
Для фотолитического обмена лигандами возможен радикальный путь:



Радикальный процесс обмена Ср-кольцами в  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  подтверждается экспериментами по фотолизу  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  методом ЭПР, где Ср-ра-

дикал был зафиксирован в виде аддукта со спиновыми ловушками [76, 80].

Наряду с радикальным механизмом обмена существует межмолекулярный мостиковый механизм, который предполагает изменение характера связывания циклопентадиенильного кольца в процессе обмена [77, 79]:



Обмен циклопентадиенильными лигандами может сопровождать термолиз соединений  $\text{Cp}_2\text{MR}_2$ . Такой процесс замечен, например, при распаде соединений  $\text{Cp}_2\text{V}(\text{CH}_3)_n$  [49].

## VII. ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД С РАЗРЫВОМ СВЯЗИ МЕТАЛЛ — ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНОЕ КОЛЬЦО

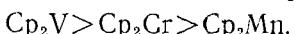
Термическое расщепление связи ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )—M протекает в более жестких условиях по сравнению с диссоциацией связи металл—углерод. Термолиз смешанных сэндвич-ковалентных производных титана и ванадия осуществляется в интервале 100—200° С. При этом доля реакций с разрывом связи M— $\text{C}_5\text{H}_5$  незначительна. Прочность этой связи подтверждается также термохимическими измерениями [81]. Величины средней энергии диссоциации связи M— $\text{C}_5\text{H}_5$  в различных соединениях титана, циркония и ванадия находятся в пределах 63—88 ккал/моль.

Проведена термодинамическая оценка энергии диссоциации связи M— $\text{C}_5\text{H}_5$  металлоценов 3d-ряда [82]. Термодинамический расчет показывает, что диссоциация, согласно уравнению



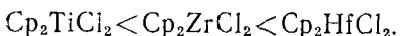
для ванадоцена возможна лишь при температуре выше 830° С ( $\Delta G < 0$ ). В реальном эксперименте термический распад металлоценов проходит при более низкой температуре (350—450° С) и не только по направлению (14).

Изучение кинетики термического распада металлоценов  $\text{Cp}_2\text{M}$  (M=V, Cr, Mn) позволило установить следующий ряд устойчивости



Термическая стабильность уменьшается параллельно уменьшению прочности связи M— $\text{C}_5\text{H}_5$  [83].

Термическая стабильность бис-цикlopентадиенилметаллхлоридов  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  (M=Ti, Zr, Hf) также зависит от природы центрального атома и увеличивается в ряду:



Наиболее подробно рассмотрен термический распад ванадоцена [84]. Пиролиз  $\text{Cp}_2\text{V}$  в статической системе ( $450$ — $520^\circ\text{C}$ ) протекает в основном с выделением водорода и циклопентадиена. Кроме указанных продуктов при пиролизе ванадоцена образуются метан, бензол и нафталин. Состав летучих продуктов зависит от температуры и длительности нагревания. Так, при низких температурах и непродолжительном нагревании наблюдается значительное образование циклопентадиена. С увеличением температуры и длительности нагревания выход  $\text{C}_5\text{H}_6$  уменьшается и основными летучими продуктами полного пиролиза ванадоцена являются водород и метан. При пиролизе  $\text{Cp}_2\text{V}$  в проточной системе ( $800$ — $900^\circ\text{C}$ ) кроме указанных продуктов образуются значительные количества ацетилена и этилена.

Приведенные данные указывают на то, что при распаде ванадоцена, наряду с реакциями расщепления связи металл—цикlopентадиенильное кольцо, наблюдается дегидрирование циклопентадиенильного кольца и разрыв C—C-связи. Первая реакция может протекать по радикальному или молекулярному путям. Радикальный путь более вероятен при проведении пиролиза при малых давлениях и в объеме реактора. В этом случае гомолиз связи приводит к образованию циклопентадиенильного радикала, который отрывает атом водорода от исходной молекулы, в результате чего выделяется  $\text{C}_5\text{H}_6$ .

При распаде по молекулярному пути циклопентадиен образуется внутри- или межмолекулярно при участии  $\text{Cp}$ -лиганда и атома водорода, предварительно перешедшего на металл из другой  $\text{Cp}$ -группы:



Эlimинирование водорода происходит или путем непосредственного разрыва C—H-связей кольца, или путем отщепления гидридного атома:



Конечными продуктами таких превращений являются полимерные образования, содержащие металл и дегидрированные кольца.

Аналогичные реакции протекают и при распаде дихлоридов  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ). Наличие прочной связи  $\text{M}-\text{Cl}$  в этих соединениях приводит к тому, что в интервале  $400$ — $800^\circ\text{C}$  основной реакцией является дегидрирование циклопентадиенильного кольца с выделением водорода [6, 85].

Следует отметить, что большая скорость реакций дегидрирования и разрыва C—C-связей кольца по сравнению со скоростью реакции диссоциации по связи  $\text{M}-\text{Cp}$  делает практически невозможным выделение чистого металла в условиях термического распада указанных соединений. Это подтверждается термохимическими данными. Вычисленные термодинамические функции ( $\Delta G, \Delta H, \Delta S$ ) для наиболее вероятно протекающих реакций показывают, что для  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  реакция, приводящая к образованию карбида, наиболее вероятна [82, 86]. Действительно при высокотемпературном ( $900^\circ\text{C}$ ) разложении  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$ ) в атмосфере водорода образуются карбиды соответствующих металлов. Карбиды титана получаются также и при высокотемпературном распаде сэндвич-ковалентных соединений  $\text{Cp}_2\text{TiR}_2$  ( $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) [85].

\* \* \*

Анализ результатов исследования термо- и фотопрерываний сэндвич-ковалентных производных подгрупп титана и ванадия позволил сделать выводы о значительной роли  $\pi$ -цикlopентадиенильных лигандов в процессе расщепления  $\sigma$ -связи металл—углерод. Процессы, протекающие при термо- и фотопрерываниях, могут рассматриваться как модельные при изучении реакций восстановления или катализа с участием этих соединений.

Во время подготовки рукописи к печати появились работы по внутримолекулярной активации C—H-связей заместителей в циклопента-

диенильных кольцах при термолизе соединений  $(C_5H_4R)_2Zr(C_6H_5)_2$  ( $R=C(CH_3)_2C_6H_5$ ) [87],  $(C_5H_3R_2)_2M(CH_3)_2$  ( $R=трет\text{-}C_4H_9$ ,  $M=Ti$ ,  $Zr$ ) [88] и  $Cp_2^*Zr(C_6H_5)_2$  [89]. Установлено, что подобная активация C—H-связей алкильных групп Cp-колец может проходить в результате низкотемпературных реакций декаметилметаллоценов [90, 91] и при диссоциативной ионизации  $(C_5H_4Alk)_2ZrCl_2$  [92].

## ЛИТЕРАТУРА

- Разуваев Г. А., Грибов Б. Г., Домрачев Г. А., Саламатин Б. А. Металлоорганические соединения в электронике. М.: Наука, 1972. 479 с.
- Грибов Б. Г., Домрачев Г. А., Жук Б. В., Каверин Б. С. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений. М.: Наука, 1981. 322 с.
- Разуваев Г. А., Вышинская Л. И. //Успехи химии. 1983. Т. 42. С. 1648.
- Разуваев Г. А., Латяева В. Н., Вышинская Л. И. //Химия и хим. технология. Горький, 1973. Вып. 2. С. 3.
- Teuben J. H. //J. Organometal. Chem. 1974. V. 69. P. 341.
- Латяева В. Н., Вышинская Л. И., Марьин В. П. //Журн. общ. химии. 1976. Т. 46. С. 628.
- Boekel C. P., Teuben J. H., Liefde Meijer H. J. //J. Organometal. Chem. 1974. V. 81. P. 371.
- Boekel C. P., Teuben J. H., Liefde Meijer H. J. //Ibid. 1975. V. 102. P. 161, 317.
- Разуваев Г. А., Вышинская Л. И., Марьин В. П. //Докл. АН СССР. 1975. Т. 225. С. 827.
- Разуваев Г. А., Мар'ин В. П., Друшков О. Н., Vishinskaya L. I. //J. Organometal. Chem. 1982. V. 231. P. 125.
- Alister D. R., Erwin D. K., Bercaw J. E. //J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 5966.
- Franci M. M., Pietro W. J., Hout R. F., Hehre W. J. //Organometallics. 1983. V. 2. P. 281.
- Tebbe F. N., Parshall G. W., Reddy G. S. //J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 3611.
- Tebbe F. N., Parshall G. W., Overall D. W. //Ibid. 1979. V. 101. P. 5074.
- Tebbe F. N., Harlow R. L. //Ibid. 1979. V. 102. P. 6149.
- McKinney R. J., Tulip T. N., Thorn D. L. et al. //Ibid. 1981. V. 103. P. 5584.
- Famili A., Farona M. F., Thanedav S. //J. Chem. Soc., Chem. Communns. 1983. P. 435.
- Still J. R., Grubbs R. H. //J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 1664.
- Brown-Wensley K. A., Buchwald S. L., Cannizzo L. et al. //Pure Appl. Chem. 1983. V. 55. P. 1733.
- Gillion L. R., Grubbs R. H. //Organometallics. 1986. V. 5. P. 791.
- Schwartz J., Gell K. L. //J. Organometal. Chem. 1980. V. 184. P. C1.
- McDade C., Green J. C., Bercaw J. E. //Organometallics. 1982. V. 1. P. 1629.
- Meetsma A., Teuben J. H. //J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 7758.
- Mashima K., Takaya H. //Organometallics. 1985. V. 4. P. 1464.
- Chang B.-H., Tung H.-S., Brubaker C. H. //Inorg. chim. acta. 1981. V. 51. P. 143.
- Bruno J. W., Mars T. J., Day V. W. //J. Organometal. Chem. 1983. V. 250. P. 237.
- Razuvaev G. A., Mar'in V. P., Andrianov Yu. A. //Ibid. 1979. V. 174. P. 67.
- Вольгин М. Е., Шур В. Б., Латяева В. Н. и др. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. С. 385.
- Shur V. B., Berkovich E. G., Volpin M. E. et al. //J. Organometal. Chem. 1982. V. 228. P. C36.
- Rausch M. D., Mintz E. A. //Ibid. 1980. V. 190. P. 65.
- Григорян М. Х., Коломников И. С., Беркович Э. Г. и др. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 1177.
- Erker G. //J. Organometal. Chem. 1977. V. 134. P. 189.
- Kropp K., Erker G. //Organometallics. 1982. V. 1. P. 1246.
- Erker G., Kropp K. //J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 3659.
- Erker G., Dorf U., Mynott R. et al. //Angew. Chem. 1985. B. 97. S. 572.
- Erker G., Czisch P., Mynott R. et al. //Organometallics. 1985. V. 4. P. 1310.
- Antropiusova H., Dosedlova A., Hanus V., Mach K. //Trans. Met. Chem. 1981. V. 6. P. 90.
- Olothof G. J. //J. Organometal. Chem. 1977. V. 128. P. 367.
- Pez G. P., Kwan S. C. //J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 8079.
- Erskine G. J., Wilson D. A., McCowan J. D. //J. Organometal. Chem. 1976. V. 114. P. 119.
- Erskine G. J., Hartgerina J., Weinberg E. L., McCowan J. D. //Ibid. 1979. V. 170. P. 51.
- Pez G. P., Kwan S. C. //J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 7079.
- Шур В. Б., Беркович Е. Г., Вольгин М. Е. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. С. 1908.
- Janowicz A. H., Bergman R. G. //J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 3929.
- Bajur C. S., Jones S. B., Peterson J. L. //Organometallics. 1985. V. 4. P. 1929.
- Разуваев Г. А., Латяева В. Н., Вышинская Л. И. и др. //Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. С. 114.
- Bouman H., Teuben J. H. //J. Organometal. Chem. 1976. V. 110. P. 327.
- Razuvaev G. A., Latyaeva V. N., Vishinskaya L. I. et al. //Ibid. 1977. V. 129. P. 169..
- Разуваев Г. А., Марьин В. П., Корнева С. П. и др. //Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. С. 626.

50. Разуваев Г. А., Вышинская Л. И., Корнева С. П. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 700.
51. Boekel C. P., Jeesma A., Teuben J. H., Liefde Meijer H. J. // J. Organometal. Chem. 1977. V. 136. P. 211.
52. Razuvaev G. A., Latyaeva V. N., Mar'in V. P. et al. // Ibid. 1982. V. 225. P. 233.
53. Boekel C. P., Teuben J. H., Liefde Meijer H. J. // Ibid. 1977. V. 128. P. 375.
54. Mauzer L. E. // Inorg. Chem. 1977. V. 16. P. 525.
55. Lemenovsky D. A., Fedin V. P. // J. Organometal. Chem. 1977. V. 132. P. C11.
56. Schrock R. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 6577.
57. Samuel E., Maillard P., Gianotti C. // J. Organometal. Chem. 1977. V. 142. P. 289.
58. Leewen P. W. N. M., Heijden H., Roobeck C. F., Frijns J. H. G. // Ibid. 1981. V. 209. P. 169.
59. Rausch M. D., Boon W. H., Alt H. G. // Ibid. 1977. V. 141. P. 299.
60. Alt H., Rausch M. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 5936.
61. Alt H. G. // Angew. Chem. 1984. B. 96. S. 752.
62. Bamford C. H., Puddephatt R. J., Slater D. M. // J. Organometal. Chem. 1978. V. 159. P. C31.
63. Rausch M. D., Boon W. H., Mintz E. A. // Ibid. 1978. V. 180. P. 81.
64. Erker G. // Ibid. 1977. V. 134. P. 189.
65. Hudson A., Lappert M. F., Pichon R. // J. Chem. Soc. Chem. Comuns. 1983. P. 374.
66. Altwood J. L., Hunter W. E., Alt H., Raucsh M. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 2454.
67. Edwards B. H., Rogers R. D., Sikora D. J. et al. // Ibid. 1983. V. 105. P. 416.
68. Skibbe W., Erker G. // J. Organometal. Chem. 1983. V. 241. P. 15.
69. Shur V. B., Berkovich E. G., Volpin M. E. et al. // Ibid. 1982. V. 228. P. C36.
70. Shur V. B., Bernadyuk S. Z., Burlakov V. V. et al. // Ibid. 1983. V. 243. P. 157.
71. Erker G., Wicher J., Engel K., Krüger C. // Chem. Ber. 1982. B. 115. S. 3300.
72. Erker G., Engel K., Krüger C. et al. // Z. Naturforsch. B. 1985. B. 40. S. 140.
73. Tung H.-S., Brubaker G. H. // Inorg. chim. acta. 1981. V. 52. P. 197.
74. Foust D. F., Rausch M. D., Samuel E. // J. Organometal. Chem. 1980. V. 193. P. 203.
75. Lee J. G. S., Brubaker C. H. // Inorg. chim. acta. 1977. V. 25. P. 181.
76. Harrigan R. W., Hammond G. S., Gray H. B. // J. Organometal. Chem. 1974. V. 81. P. 79.
77. Vitz E., Brubaker C. H. // Ibid. 1974. V. 104. P. C16. C33.
78. Марьин В. П., Дружков О. Н., Андрианов Ю. А. // Всесоюз. конф. по металлоорганической химии: Тез. докл. М.: Наука, 1979. Т. 2. С. 210.
79. Vitz E., Wagner P. J., Brubaker C. H. // J. Organometal. Chem. 1976. V. 107. P. 301.
80. Brindley P. B., Davies A. G., Hawari J. A. A. // Ibid. 1983. V. 250. P. 247.
81. Тельной В. И., Рабинович И. Б. // Успехи химии. 1977. Т. 46. С. 1337.
82. Тельной В. И., Рабинович И. Б. // Журн. прикл. химии. 1985. № 1. С. 134.
83. Dyagileva L. M., Mar'in V. P., Tsyganova E. I., Razuvaev G. A. // J. Organometal. Chem. 1979. V. 175. P. 63.
84. Разуваев Г. А., Дягилева Л. М., Марьин В. П. и др. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. С. 350.
85. Вышинская Л. И., Марьин В. П., Латяева В. Н. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12. С. 2166.
86. Столяров Е. В. // Исследование и применение сверхтвердых и тугоплавких материалов. Киев: Ин-т сверхтвердых матер. АН УССР, 1981. С. 58.
87. Erker G., Mühlenernd T. // J. Organometal. Chem. 1987. V. 319. P. 201.
88. Уразовский И. Ф., Моравский А. П., Ницантьев И. Э. // IV Всесоюз. конф. по металлоорганической химии: Тез. докл. Казань: Изд-во Казан. гос. ун-та, 1988. Ч. 1. С. 58.
89. Schrock L. E., Brock C. P., Marks T. J. // Organometallics. 1987. V. 6. P. 201.
90. Гринвальд И. И., Локшин Б. В., Марьин В. П., Рудневский Н. К. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. С. 366.
91. Гринвальд И. И., Локшин Б. В., Рудневский Н. К., Марьин В. П. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. С. 1142.
92. Андрианов Ю. А., Марьин В. П., Дружков О. Н. и др. // IV Всесоюз. конф. по металлоорганической химии: Тез. докл. Казань: Изд-во Казан. гос. ун-та, 1988. Ч. 1. С. 29.

Научно-исследовательский институт  
химии при Горьковском государственном  
университете им. Н. И. Лобачевского