

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-циклопентадиенильных соединений Cr_2MR_n ($M=\text{Ti, Zr, Hf, V, Nb}$). Обсуждены направления образования RH , а также перестройки бис-циклопентадиенильной структуры при термо- и фотореакциях. Рассмотрены процессы водородного обмена и обмена циклопентадиенильными 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 тантала	852
V. Фотолитический распад соединений подгрупп титана и ванадия	853
VI. Обмен циклопентадиенильными лигандами	857
VII. Термический распад с разрывом связей металл — циклопентадиенильное кольцо	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. σ -алкильные или σ -арильные соединения и сэндвич-ковалентные, т. е. π -циклопентадиенил- σ -алкильные (арильные) комплексы. Основные закономерности термического распада ковалентных производных рассмотрены в обзоре [3].

Первые работы по термическому и фотолитическому распаду сэндвич-ковалентных соединений Cr_2TiR_2 ($R=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) были опубликованы в конце 1960-х гг. В результате этих исследований было установлено, что при распаде Cr_2TiR_2 в растворах происходит гомолитическое расщепление двух σ -связей $\text{Ti}-\text{R}$, 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 Cr_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 Cr_2MR_n . С развитием химии так называемого «титаноцена» были рассмотрены процессы с участием циклопентади-

нильных лигандов, приводящие к перестройке первоначальной бис-циклопентадиенильной структуры соединений. Такая перестройка, вызывающая увеличение координационной ненасыщенности комплекса, открывает новые области применения этих соединений в процессах активации C—H-связей углеводов, 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 Cr_2VR ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_6H_5). Эти исследования показали резкое различие в механизмах реакций распада производных титана и ванадия.

Первые попытки синтеза соединений четырехвалентного ванадия Cr_2VR_2 окончились неудачей, что способствовало утверждению концепции о высокой лабильности таких производных. Однако в 1976 г. были получены соединения Cr_2VR_2 ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_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 Cr_2MR_2 .

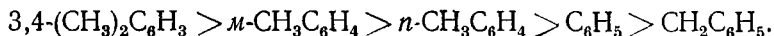
В данной работе будут обобщены результаты по термическому и фотолитическому распаду сэндвич-ковалентных соединений титана, ванадия и их аналогов общей формулы Cr_2MR_n в зависимости от природы σ -заместителей и переходного металла.

II. ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД СОЕДИНЕНИЙ ПОДГРУППЫ ТИТАНА

1. Термическая стабильность и продукты распада

Термическая стабильность большинства соединений Cr_2MR_2 ($\text{M}=\text{Ti}$, Zr , Hf) охарактеризована методом дифференциально-термического анализа (ДТА) [5–10]. На основании ДТА данных установлено, что соединения Cr_2TiR_2 ($\text{R}=\text{CH}_3$, 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 $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Это вероятно, обусловлено стерическим эффектом таких лигандов, который оказывается существенным при образовании дегидробензольного комплекса в условиях распада [6, 7].

Кинетическое исследование термического распада Cr_2TiR_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-(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 Cr_2TiR_2 . В зависимости от R температура разложения убывает в следующем ряду [8]:



В ряду однотипных соединений Cr_2MR_2 ($\text{M}=\text{Ti}$, Zr , Hf) термическая стабильность возрастает от титана к гафнию. Наиболее стабильным из всех рассматриваемых соединений является $\text{Cr}_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_2$ (разлагается при температуре выше 250°С) [9, 10].

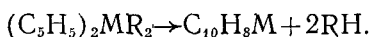
Отмечено повышение стабильности бис-циклопентадиенильных соединений при замещении атомов водорода на дейтерий в σ -заместителях у металла [7, 10]. Аналогичное замещение атомов водорода на дейтерий в циклопентадиенильных кольцах не приводит к существенному увеличению термической устойчивости этих соединений.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

Термический распад соединений Cr_2MR_2

Соединение	Условия распада	Выход RH после рас- пада Cr_2MR_2 , моль/моль	Выход продуктов в результате дейст- вия HCl на твер- дый остаток рас- пада Cr_2MR_2 , моль/моль		Ссыл- ки
			RH	Cr_2MCl_2	
$\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$	Вакуум, 100° С, 15 мин	1,65	0,10	—	[6]
$\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	Вакуум, 120° С, 60 мин	1,84	0,04	—	[7]
$\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	Толуол, 110° С, 5 ч	1,90	0,07	—	[7]
$\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{M}-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2$	Вакуум, 134° С, 60 мин	1,88	—	—	[7]
$\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{n}-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2$	Вакуум, 125° С, 60 мин	1,98	—	—	[7]
$\text{Cr}_2\text{Ti} [3,4-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2$	Вакуум, 136° С, 60 мин	1,92	—	—	[7]
$\text{Cr}_2\text{Ti} [3,4-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2$	Толуол, 110° С, 5 ч	1,84	0,02	—	[7]
$\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$	Вакуум, 120° С, 60 мин	1,64	—	—	[6]
$\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$	Вакуум, 220° С, 30 мин	1,83	0,10	0,17	[9]
$\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	Вакуум, 160° С, 60 мин	1,61	0,06	0,09	[9]
Cr_2ZrH_2	Вакуум, 230° С, 60 мин	1,55	—	Не опре- делен	[9]
$\text{Cr}_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_2$	Вакуум, 290° С, 15 мин	1,37	0,14	0,67	[10]
$\text{Cr}_2\text{Hf}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	Вакуум, 200° С, 3 ч	1,30	0,32	0,50	[10]
$\text{Cr}_2\text{Hf}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	Толуол, 180° С, 3 ч	1,33	0,10	0,70	[10]

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

При нагревании бис-циклопентадиенильных производных Cr_2MR_2 ($\text{M}=\text{Ti}$, Zr , Hf ; $\text{R}=\text{Alk}$, Ar) в вакууме или в углеводородных растворителях при температурах распада происходит расщепление σ -связи $\text{M}-\text{R}$ 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 Cr_2MR_2 образуется остаток, который по данным анализа имеет примерную брутто-формулу $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{M}$. ИК-спектры этого остатка и его алкоголиз свидетельствуют о наличии в нем η^5 -Cr-лигандов [6, 7, 9]. Образующиеся при распаде Cr_2MR_2 ($\text{M}=\text{Ti}$, Zr , Hf) металлсодержащие остатки по разному реагируют с хлористым водородом. Так, при действии HCl на титансодержащий остаток Cr_2TiCl_2 не образуется, при действии его на цирконийсодержащий остаток Cr_2ZrCl_2 образуется в небольших количествах, а при действии HCl на гафнийсодержащий остаток выход Cr_2HfCl_2 достигает 0,7 моля на 1 моль исходного соединения. Разный выход дихлоридов 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 Cr_2MR_2 , является вопрос об источнике атома водорода для образования RH. В качестве таких источников могут выступать циклопентадиенильные кольца, σ -связанная группа или растворитель. Для того чтобы ответить на этот вопрос, были проведены исследования с использованием меченных дейтерием соединений. Дейтерий вводился либо в Cr-кольца, либо в группы R, либо применялись дейтерированные растворители.

При термическом распаде $d_{10}\text{-Cr}_2\text{M}(\text{CH}_3)_2$ без растворителя выделяются в основном CH_4 , CH_3D и CH_2D_2 (табл. 2). Распад фенильных производных $d_{10}\text{-Cr}_2\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ в тех же условиях дает C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$ и $\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_2$ (табл. 3). Эти данные однозначно указывают на то, что при распаде

Термический распад в вакууме дейтерированных метильных производных подгруппы титана

Соединение	Условия распада		Изотопный состав метана, %					Ссылки
	T, °C	t, мин	CH ₄	CH ₃ D	CH ₂ D ₂	CHD ₃	CD ₄	
$d_{10}\text{-Cr}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$	90	30	54,0	41,0	4,1	0,9	—	[6]
$d_{10}\text{-Cr}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$	230	15	17,2	56,3	15,7	7,8	3,0	[9]
$d_{10}\text{-Cr}_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_2$	290	30	48,7	33,4	14,2	2,9	0,8	[10]
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cr}_2\text{Hf}(\text{CD}_3)_2 \\ + d_{10}\text{-Cr}_2\text{Hf}(\text{CD}_3)_2 \\ (1:1) \end{array} \right.$	290	30	33,0	56,8	10,2	—	—	[10]

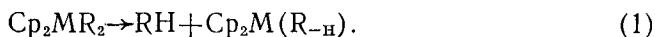
Таблица 3

Термический распад в вакууме дейтерированных фенильных производных подгруппы титана

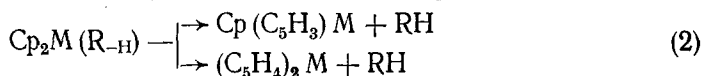
Соединение	Условия распада		Изотопный состав бензола, %							Ссылки
	T, °C	t, мин	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ D	C ₆ H ₄ D ₂	C ₆ H ₃ D ₃	C ₆ H ₂ D ₄	C ₆ HD ₅	C ₆ D ₆	
$d_{10}\text{-Cr}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	140	60	37,7	32,1	30,2	—	—	—	—	[6]
$\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{D}_5)_2$	137	60	—	—	—	—	32,4	35,6	32,0	[7]
$d_{10}\text{-Cr}_2\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	160	30	65,7	12,7	11,0	6,0	3,2	1,0	0,4	[9]
$d_{10}\text{-Cr}_2\text{Hf}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	200	30	85,0	15,0	—	—	—	—	—	[10]

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

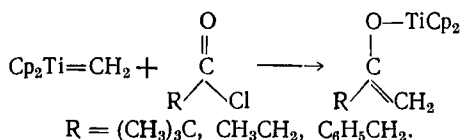
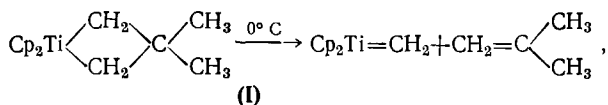
При отрыве атомов водорода от группы R внутримолекулярным путем образуются промежуточные комплексы, содержащие дегидрированные группы R, координированные на металле:



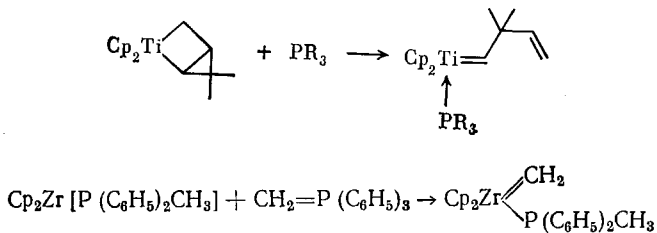
Эти комплексы в свою очередь могут распадаться с выделением RH за счет отрыва водорода от Cr- или C₅H₄-групп по реакциям (2):



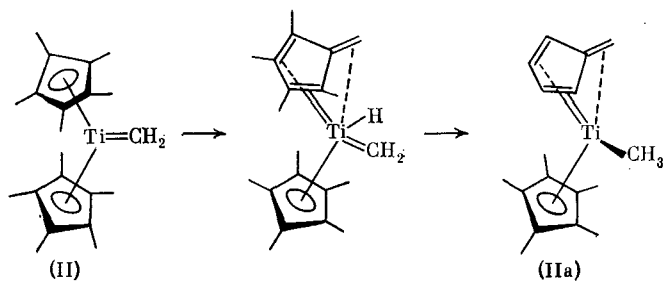
Для метильных производных α-элиминирование по реакции (1) приводит к образованию карбеновых комплексов типа $\text{Cr}_2\text{M}=\text{CH}_2$ (I). Теоретически рассчитаны структурные параметры комплекса (I) и родственных комплексов карбенов [12]. Реагент Тэббе, $\text{Cr}_2\text{Ti}=\text{CH}_2 \cdot \text{AlCl}(\text{CH}_3)_2$, 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 титанциклобутанов [13—16] и других металлациклов [17]. Метиленовый комплекс (I), который образуется при распаде титанациклобутанов, в присутствии хлорангидридов дает стабильные титаненоляты [18, 19]:



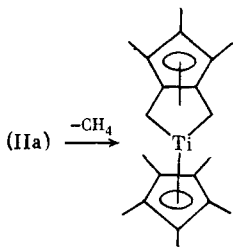
Карбеновые комплексы титаноцена и цирконоцена могут быть стабилизированы фосфинами [20, 21]:



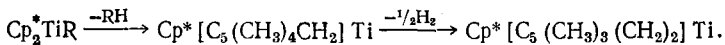
При термическом распаде пентаметилциклопентадиенильного производного $\text{Cr}_2^*\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ [$\text{Cr}^*=\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$] образуется метиленовый комплекс $\text{Cr}_2^*\text{Ti}=\text{CH}_2$ (II), подобный (I). Метиленовый комплекс (II) стабилизируется за счет перехода атома 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]:

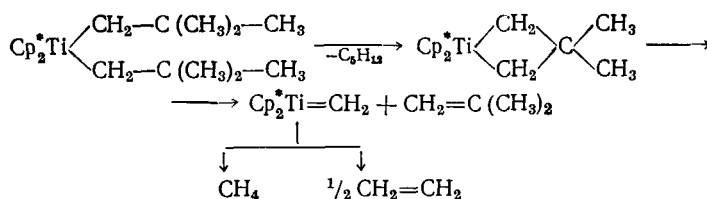


К такому же результату приводит термический распад Cr_2^*TiR [23]:



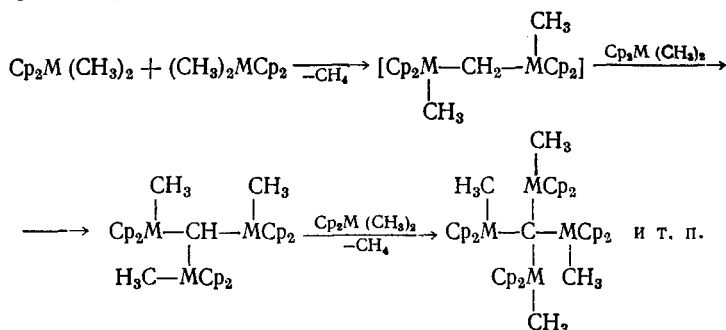
Описано получение этиленового комплекса $\text{Cr}_2^*\text{Ti}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$, который легко реагирует с метиленициклопропаном, образуя титана-циклопентановый цикл [24].

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



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

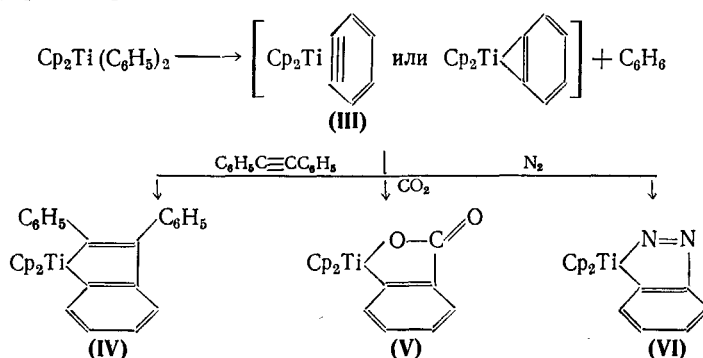
Предполагается, что для метильных производных $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) отрыв водорода от σ -связанного лиганда происходит и межмолекулярным путем:



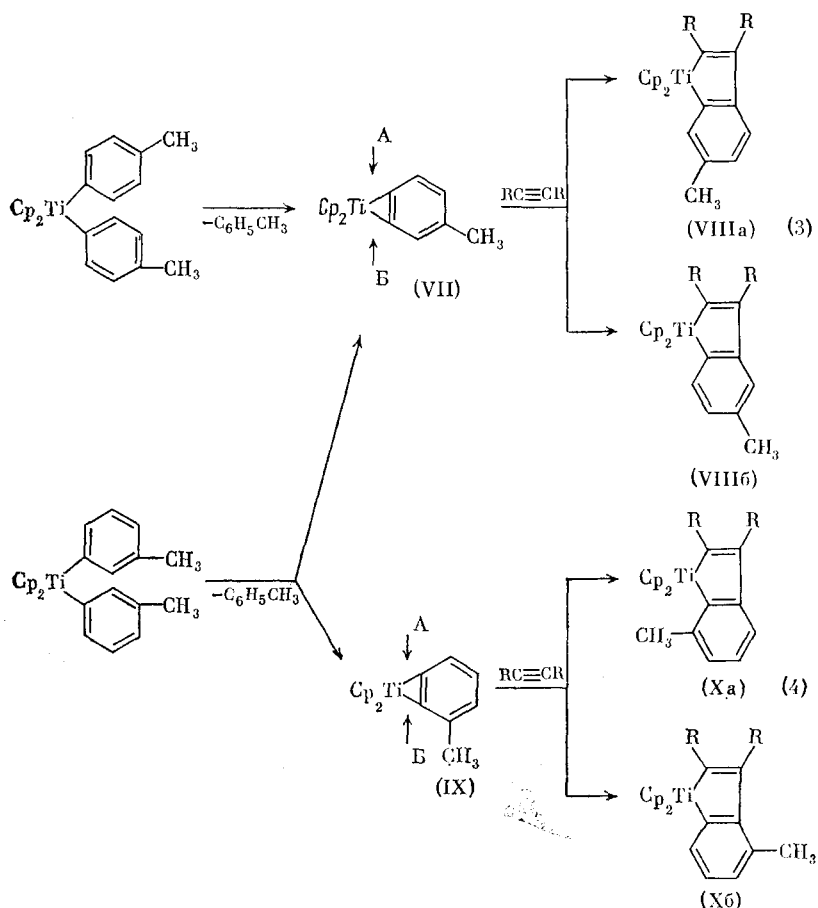
Подтверждением такого пути образования РН служит гидролиз продуктов распада $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_3)_2$ дейтерированной водой. Выделение CH_2D_2 , CHD_3 и CD_4 свидетельствует о присутствии в продуктах распада группировок $[\text{M}-\text{CH}_2-\text{M}]$, $[\text{M}-\text{CH}-\text{M}]$ и $[\text{C}(\text{M})_4]$ [27].



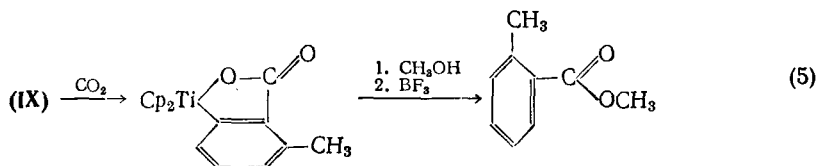
При распаде фенильных производных $\text{Cp}_2\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ по реакции (1) образуются бензол (за счет отрыва орто-атома водорода от соседней фенильной группы) и промежуточный комплекс (III). Такой механизм распада был подтвержден на примере распада $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ в присутствии толана, CO_2 ($80-90^\circ\text{C}$) и 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]:



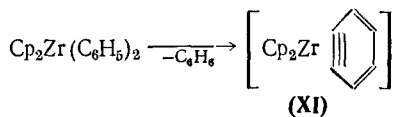
При термическом распаде арильных производных титаноцена образуются аналогичные промежуточные комплексы титана с замещенными фенильными кольцами, реакционная способность которых определяется стерическими факторами. Термолиз $\text{Cp}_2\text{Ti}(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2$ (реакция (3)) проходит 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 бензотитанола (VIIIa) и (VIIIб) примерно в равных количествах [30].



При термическом распаде $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{m-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2$ (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 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{m-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2$ сопровождался образованием промежуточного комплекса (IX), то атака ацетилена была возможна только со стороны А, что привело бы к комплексу (Ха), но не (Хб) [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 ($70\text{--}90^\circ\text{C}$) $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ или его производных образуется промежуточный комплекс (XI).

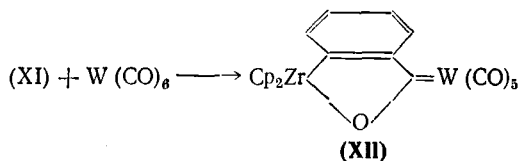


Подобные комплексы являются также промежуточными продуктами ре-

акции изомеризации соединений Cr_2ZrAr_2 и реакции с растворителем — бензолом [32].

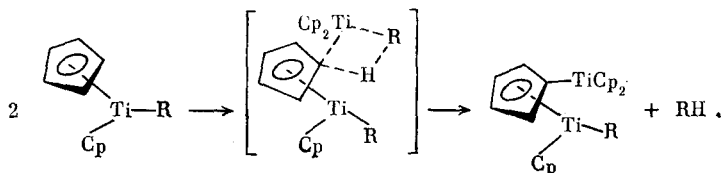
Комплекс (XI) реагирует с алкенами, давая с высоким выходом цирконаинданы [33, 34]. Взаимодействие комплекса (XI) с *цис*- и *транс*-стильбеном протекает стереоспецифично, при этом образуются соответственно *цис*- и *транс*-2,3-дифенил-1-цирконаинданы [33]. Показано, что при температуре выше 100°C в 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 термоллизе 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 σ -связанными группами R могут быть циклопентадиенильные лиганды. Непосредственный отрыв атомов водорода группой R от Cr-кольца требует высокой энергии активации. Такая реакция легче проходит по межмолекулярному пути, при котором Cr-кольцо металлируется титаном, как это предполагается для распада трехвалентных производных титана [5]:



Однако более вероятно, что отрыв водорода от Cr-кольца происходит путем предварительного перехода водорода на металл. Такой переход наблюдался при действии на Cr_2MR_2 ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}$; $\text{R}=\text{Cl}, \text{CH}_3$) различных восстановителей. Аналогичные процессы перехода атомов водорода на металл имеют место и при термораспаде производных Cr_2MR_2 ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$). Одним из фактов, подтверждающих такой переход, является изотопный состав водорода, выделяющегося при гидролизе продуктов термораспада Cr_2MR_2 (табл. 4). При действии $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ на продукты термораспада $d_{10}\text{-Cr}_2\text{MR}_2$ преимущественно образуется HD, а при действии $\text{DCl}/\text{D}_2\text{O}$ — D_2 . Образование HD в первом и D_2 во втором случаях свидетельствует о том, что продукты распада содержат атомы дейтерия, перешедшие из Cr-лигандов на металл [10, 27].

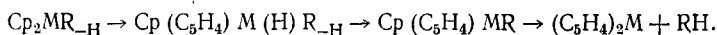
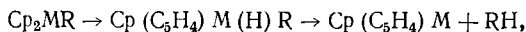
Процесс перехода водорода на металл особенно легко протекает после отрыва одной группы R и освобождения координационного места на

Таблица 4

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

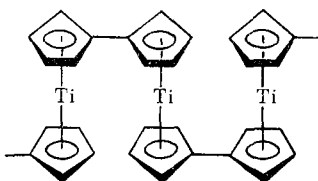
Исходное соединение	Агент	Изотопный состав водорода
$d_{10}\text{-Cr}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$	$\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2/\text{HD}/\text{D}_2 = 1/1,3/0,1$
$d_{10}\text{-Cr}_2\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$	$\text{HD}/\text{D}_2 = 1/5$
	$\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$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

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

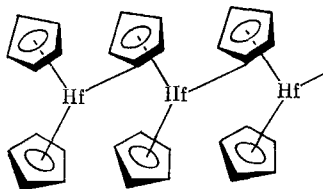


Донирование атомов водорода циклопентадиенильным кольцом для образования RH должно приводить к перестройке первоначальной *бис*-циклопентадиенильной структуры. Известно, что димерные гидридные формы «титаноцена», имеющие различную структуру, по разному реагируют с HCl. Так, «титаноцен» $[(\eta^5\text{-Cr})_2\text{Ti}_2(\eta^5:\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8)]\text{H}_2$, имеющий фульваленовую структуру, при реакции с HCl не дает Cr_2TiCl_2 [37, 38]. Однако «титаноцен», содержащий $\eta^5:\eta^1\text{-Cr}$ -лиганды, реагирует с HCl, образуя Cr_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 «титаноцена»:



В продуктах термического распада гафниевого производного 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 $d_{10}\text{-Cr}_2\text{HfR}_2$, в результате чего образуется (с выходом 70%) дихлорид гафноцена, изотопный состав которого преимущественно описывается формулой $d_{10}\text{--}d_7\text{-Cr}_2\text{HfCl}_2$ [10]. Существование изотопных форм d_9 - и $d_8\text{-Cr}_2\text{HfCl}_2$ указывает на наличие лигандов (C_5D_4) , связанных с металлом. Форма d_9 соответствует фрагментам $(\text{C}_5\text{D}_4)(\text{C}_5\text{D}_5)\text{Hf}$, а форма d_8 — фрагментам $(\text{C}_5\text{D}_4)_2\text{Hf}$ в продуктах распада.

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

3. Водородный обмен при термическом распаде Cr_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 Cr 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 Cr-колец [10, 40, 41]);

2) образование метана, содержащего протий (CD_3H , CD_2H_2 и CH_3D), при действии DCl на продукты термического распада $\text{Cr}_2\text{M}(\text{CD}_3)_2$ и метана, содержащего дейтерий (CD_4 , CD_3H , CDH_3), при действии HCl на продукты термического распада $d_{10}\text{-Cr}_2\text{M}(\text{CH}_3)_2$ [10];

3) четкое доказательство водородного обмена было получено при обнаружении дейтерия в Cr -кольцах Cr_2HfCl_2 , образующегося при действии HCl на продукты распада $\text{Cr}_2\text{Hf}(\text{CD}_3)_2$ [10]:

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

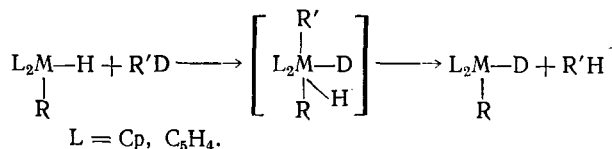
Водородный обмен между Cr - и R -группами должен предполагать две реакции — обратимый переход водорода из метильной группы к металлу (6) и быстрый обмен гидридного водорода и водорода Cr -или C_5H_4 -лигандов (7):



Обмен облегчается после отрыва одной σ -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 $\text{Cr}_2\text{M}(\text{CH}_3)_2$ доля метана, содержащего водород из Cr -колец, увеличивается с увеличением длительности реакции. После действия HCl на продукт термораспада $\text{Cr}_2\text{Hf}(\text{CD}_3)_2$ были выделены d_1 — d_4 - Cr_2HfCl_2 . Эти данные свидетельствуют о наличии в продуктах распада фрагментов $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5\text{D})\text{Hf}$, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{D})_2\text{Hf}$ и других, содержащих один или несколько атомов дейтерия. Преимущественное содержание d_1 - Cr_2HfCl_2 указывает на то, что обмен затрагивает только одно кольцо [10].

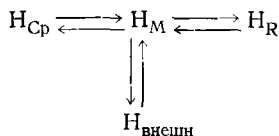
Переход атома водорода из кольца к металлу осуществляется также и межмолекулярным путем. Доказательством тому является распад Cr_2MR_2 ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$) в присутствии $d_{10}\text{-Cr}_2\text{V}$, где имеет место обмен H-D между гидридными атомами Cr_2MR_2 и ванадоцена. В реакции H-D -обмена с ванадоценом участвует также продукт термораспада Cr_2MR_2 . Показано, что существует подвижное равновесие, в котором участвуют атомы водорода Cr -лигандов исходного соединения, гидридные атомы водорода и дейтерий в лигандах C_5D_5 ванадоцена [27].

Известно, что комплексы $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{NbH}]_2$ и Cr_2TaH_3 являются активными катализаторами H-D -обмена в системе $\text{D}_2\text{—C}_6\text{H}_6$ [42]. Оказалось, что и гидридные комплексы, образующиеся в процессе распада соединений Cr_2MR_2 , активны в водородном обмене углеводородов. Так, установлено, что в условиях термического распада $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ протекает водородный обмен между C_6H_6 и D_2 [43]. Термический распад $d_{10}\text{-Cr}_2\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ в присутствии метана дает метан, содержащий дейтерий. Нагревание продукта термораспада $d_{10}\text{-Cr}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ с C_3H_6 приводит к дейтеросодержащим пропилену и пропану (табл. 5) [27]. При распаде $\text{Cr}_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_2$ в C_6D_6 обнаружен дейтерометан [10]. Предполагается, что в условиях термического распада протекает водородный обмен между гидридными атомами циклопентадиенильного комплекса и атомами водорода углеводорода [10, 27]. Обмен проходит через стадию образования σ -алкильного (или σ -арильного) промежуточного комплекса переходного металла [44]:



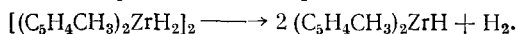
Таким образом, при термическом распаде бис-циклопентадиенильных соединений имеет место водородный обмен между атомами водо-

рода Ср-колец, гидридными атомами, атомами водорода σ -связанной группы и атомами водорода углеводорода, в присутствии которого происходит распад:

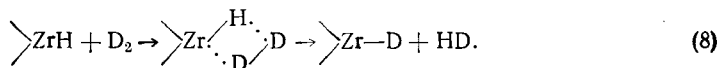


Если термораспаду подвергается соединение, содержащее алкильный заместитель в циклопентадиенильном кольце, то водородный обмен затрагивает и атомы водорода в алкильной группе. Так, на основании данных ПМР, ЭПР и изотопного анализа показано, что в процессе термоллиза или фотолиза $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{ZrH}_2]_2$ в атмосфере D_2 протекает Н—D-обмен между атомами водорода метильных групп и молекулярным дейтерием [45].

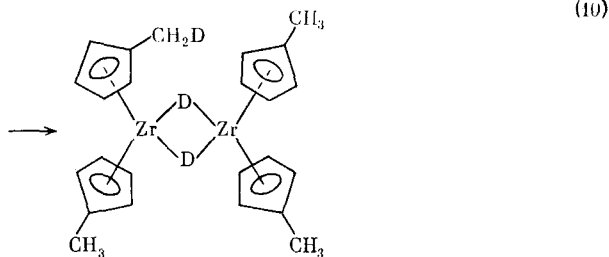
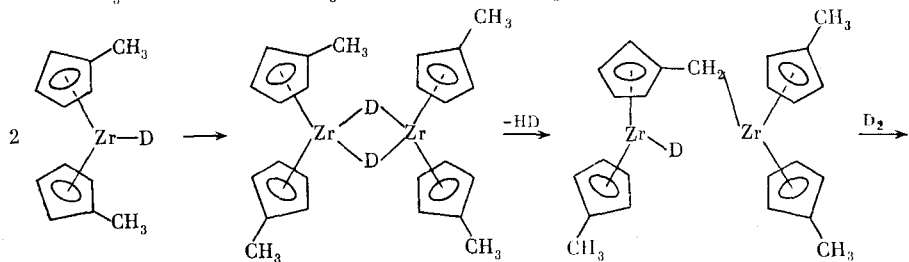
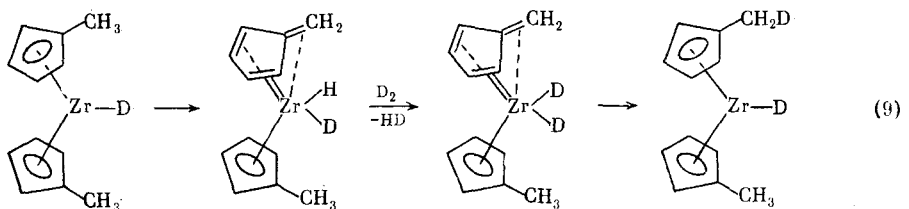
Установлено, что на первой стадии имеет место элиминирование водорода с образованием производного трехвалентного циркония:



Далее 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 SiR_3 , то водородный обмен будет протекать только по реакции (8), не затрагивая циклопентадиенильные кольца гидридного комплекса [45].

Таблица 5

Термический распад Cr_2MR_2 в присутствии углеводородов (по данным работ [10, 27])

Система	Условия реакции		Изотопный состав углеводородов, %
	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{мин}$	
$d_{10}\text{-Cr}_2\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{CH}_4$	160	45	CH_4 96,0 CH_3D 4,0
Продукт термораспада $d_{10}\text{-Cr}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_6\text{H}_6$	200	60	C_3H_8 17,5 C_3H_6 86,3 $\text{C}_3\text{H}_7\text{D}$ 39,5 $\text{C}_3\text{H}_5\text{D}$ 13,7 $\text{C}_3\text{H}_6\text{D}_2$ 26,7 $\text{C}_3\text{H}_5\text{D}_3$ 16,3
$\text{Cr}_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_6\text{D}_6$	200	180	CH_4 95,1 CH_3D 4,9

4. Участие растворителя в распаде Cr_2MR_2

Сравнение продуктов термического распада Cr_2MR_2 без растворителя и в растворах углеводородов (бензол, толуол) указывает на аналогичность процессов распада [6, 10]. В обоих случаях наблюдаются два направления образования RH — с участием атомов водорода Cr -колец и с участием σ -связанных групп. При термическом распаде дейтерированных Cr_2MR_2 как в растворе, так и в твердом виде изотопный состав RH приблизительно одинаков. В большинстве работ по термическому распаду Cr_2MR_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 Cr_2MR_2 , что подтверждается выделением RD (например, при распаде Cr_2MR_2 в $d_8\text{-ТГФ}$ 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 ТГФ 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 Cr_2MR_2 в хлорсодержащих растворителях, таких как CCl_4 и CHCl_3 , отличны от продуктов распада в углеводородах (табл. 6). Термический распад Cr_2MR_2 в CHCl_3 и CCl_4 наряду с RH дает RCl и Cr_2MCl_2 с высоким выходом [10, 46].

Экспериментальные данные указывают, что термический распад Cr_2MR_2 в хлорсодержащих растворителях включает стадию собственного распада соединения (как при распаде без растворителя или в угле-

Таблица 6

Термический распад Cr_2MR_2 в хлорсодержащих растворителях

Соединение	Условия распада			Продукты распада, моль/моль исх. вещества				Ссылки
	растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{ч}$	RH	RCl	Cr_2MCl_2	$(\text{CCl}_3)_2$	
$\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$	CHCl_3	70	24	1,90	Нет	0,80	Не определено	[4]
$\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	CHCl_3	70	24	1,80	»	0,81	»	[4]
	CCl_4	80	20	1,20	0,60	0,24; 0,68	Нет	[7]
						CrTiCl_3		
$\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$	CHCl_3	150	100	1,90	0,05	0,80	»	[46]
	CCl_4	150	100	1,30	0,65	0,72	»	[46]
$\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	CHCl_3	150	100	1,20	0,62	0,73	»	[46]
	CCl_4	150	100	1,30	0,60	0,65	»	[46]
$\text{Cr}_2\text{Hf}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	CCl_4	150	8	0,72	0,22	0,81	0,41; 0,39 (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*-циклопентадиенильных соединений трехвалентного ванадия Cr_2VR ($R=CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9, n-C_5H_{11}, CH_2C(CH_3)_3$) определяется природой σ -заместителя [47]. Наиболее стабильным является Cr_2VCH_3 . Наличие β -атомов водорода в алкильной цепи резко снижает стабильность соединений вследствие легкости протекания элиминирования с участием этих атомов.

В ряду соединений четырехвалентного ванадия Cr_2VR_2 ($R=CH_3, C_2H_5, CH_2C(CH_3)_3$) наименьшей стабильностью характеризуется бензильное производное, период полураспада которого при $20^\circ C$ в толуоле составляет 30 мин. Наибольшей термической стабильностью обладает $Cr_2V(CH_3)_2$. Это соединение термически устойчиво при комнатной температуре длительное время. Распад комплекса $Cr_2V(CH_3)_2$ по данным ДТА наблюдается при температуре выше $122^\circ C$ с экзотермическим эффектом [48, 49]. По своей термической стабильности $Cr_2V(CH_3)_2$ подобен монозамещенному производному Cr_2VCH_3 . Замена метильной группы в $Cr_2V(CH_3)_2$ на хлор резко снижает стабильность соединения. Смешанное производное $Cr_2V(CH_3)Cl$ начинает распадаться при $87^\circ C$ (по данным ДТА) [50].

Термический распад Cr_2VR ($R=CH_3, Ar$), $Cr_2V(CH_3)Cl$ и $Cr_2V(CH_3)_2$ без растворителя и в растворах углеводородов или ТГФ приводит к отщеплению $\sim 0,5$ моля RH в расчете на одну σ -связанную группу. Основными ванадийсодержащими продуктами распада этих соединений являются *бис*-циклопентадиенильные соединения, выход которых составляет 0,6—0,8 моля на моль исходного соединения. Состав продуктов распада установлен масс-спектрометрическим методом. Продукты распада Cr_2VR и Cr_2VR_2 представляют собой смеси ванадоцена с его замещенными $Cr(C_5H_4R)V$ и $(C_5H_4R)_2V$ [49, 51]. При распаде $Cr_2V(CH_3)Cl$ образуются Cr_2VCl и его метильные замещенные [50].

На примере термического распада бисэлементоорганического соединения $Cr_2VGe(C_2H_5)_3$ установлен факт миграции объемистой элементоорганической группы в циклопентадиенильное кольцо. В результате реакции выделено и охарактеризовано соединение $Cr[C_5H_4Ge(C_2H_5)_3]V$ [52].

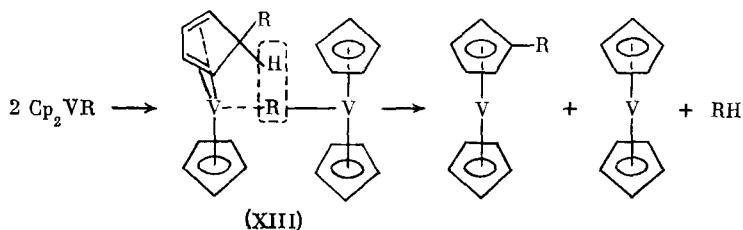
2. Направления термического распада

Сравнение состава продуктов термического распада *бис*-циклопентадиенильных соединений титана и ванадия показывает резкое различие направлений распада. При распаде ванадиевых соединений расщепление σ -связи металл—углерод происходит с сохранением сэндвичевой структуры, при этом часть σ -связанных групп переходит в Cr -кольцо.

При термическом распаде ванадиевых соединений, содержащих дейтерий в циклопентадиенильных 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 Cr -колец 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 Cr -кольцо есть звенья одного процесса.

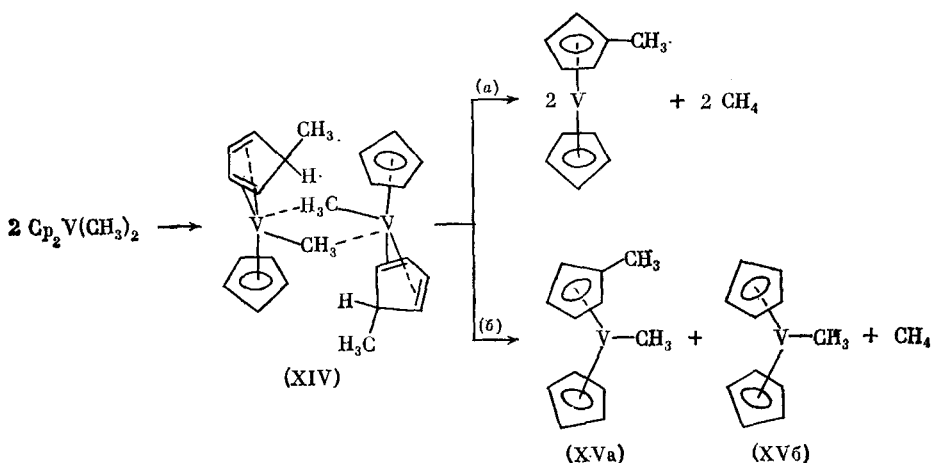
Предполагается [49, 52], что распаду Cr_2VR предшествует межмолекулярное взаимодействие, приводящее к биядерному комплексу (XIII) с η^4 -алкил(арил)циклопентадиеновым лигандом. Основным на-

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



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

Разложению $Cp_2V(CH_3)_2$ предшествует образование биядерного комплекса (XIV), который затем распадается по двум направлениям [49]:



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

В процессе распада Cp_2VR_n также предполагается формирование промежуточных биядерных комплексов между исходными соединениями и образующимся ванадоценом. Об этом свидетельствует выделение дейтерометана при термоллизе эквимольной смеси $Cp_2V(CH_3)_n + d_{10}-Cp_2V$ и продуктов, содержащих метильные группы в дейтерированном циклопентадиенильном кольце [49]. Существованием биядерных комплексов объясняется факт получения ди- и полиметильных замещенных ванадоценов при термоллизе $Cp_2V(CH_3)_n$ ($n=1, 2$).

IV. ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД СОЕДИНЕНИЙ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

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

Соединения Cp_2NbR_2 ($R=CH_3, C_6H_5$) распадаются при температурах, близких к температурам распада соединений типа Cp_2TiR_2 [53]. Разложение Cp_2NbR_2 приводит к отщеплению σ -связанных групп в виде RH (1,3—1,8 моля). При действии HCl на твердый остаток распада образуется до 10% Cp_2NbCl_2 [53, 54]. Указанные продукты свидетельствуют о сходстве процессов термического распада соединений ниобия и соединений подгруппы титана, но не ванадия.

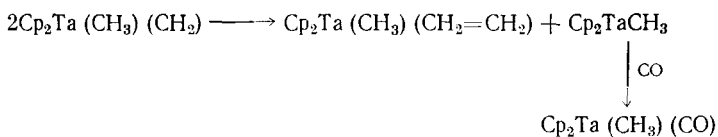
Выделение только C_6D_5H при распаде $Cp_2Nb(C_6D_5)_2$ указывает, что источником атомов водорода для образования RH являются циклопен-

тадиенильные кольца. Отрыв водорода от Cr-колец проходит преимущественно внутримолекулярно. Об этом свидетельствует термоллиз эквимолярной смеси $\text{Cr}_2\text{Nb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ и $d_{10}\text{-Cr}_2\text{Nb}(\text{C}_6\text{D}_5)_2$.

Соединение $\text{Cr}_2\text{Nb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 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 ниобия типа $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{NbH}]_2$, а также легкость перехода «ниобоцена» в гидридный комплекс [55] свидетельствует о том, что, как и в случае соединений титана, элиминирование RH может проходить с участием гидридного водорода.

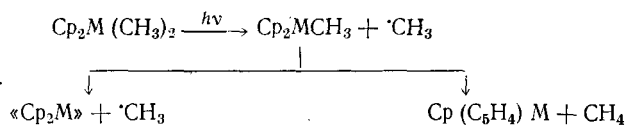
Имеется несколько примеров процессов термического распада комплексов тантала и ниобия, протекающих с сохранением бис-циклопентадиенильной структуры соединений. Так, показано, что метиловый комплекс тантала $\text{Cr}_2\text{Ta}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)$ медленно распадается при комнатной температуре по схеме:



При нагревании $\text{Cr}_2\text{Nb}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)$ легко отщепляется этилен. Последующее β -элиминирование приводит к образованию $\text{Cr}_2\text{Nb}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H}$ [56].

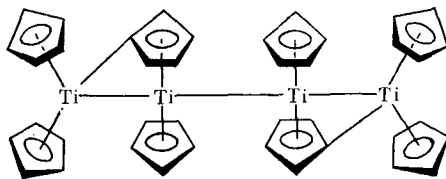
V. ФОТОЛИТИЧЕСКИЙ РАСПАД СОЕДИНЕНИЙ ПОДГРУПП ТИТАНА И ВАНАДИЯ

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 $\text{Cr}_2\text{M}(\text{CH}_3)_2$ был сделан вывод, что основной стадией фотолиза является гомолитическое расщепление σ -связи $\text{M}-\text{CH}_3$ с образованием промежуточных соединений трехвалентного металла, которые превращаются как по пути гомолитического разрыва второй связи $\text{M}-\text{CH}_3$, так и по пути внутримолекулярного элиминирования метана [57—59].

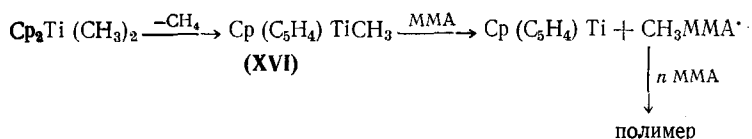


Такой ход процесса подтверждается изотопным составом метана, выделяющегося при фотолизе $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CD}_3)_2$ в C_6H_6 ($\text{CD}_3\text{H}:\text{CD}_4=2,5:1$) [60].

В результате фотолиза $\text{Cr}_2\text{M}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{V}$) образуются черные пирофорные олигомерные или полимерные продукты, содержащие как циклопентадиенильные кольца, так и фрагменты C_5H_4 . Лучшее всего исследован так называемый «титаноцен», получающийся при фотолизе $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$. При действии на него газообразного HCl в качестве основного продукта образуется Cr_2TiCl_2 , кроме того выделены CrTiCl_3 и $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Cl})_2\text{TiCl}$. Реакция его с Br_2 дает преимущественно CrTiBr_3 и Cr_2TiBr , в небольших количествах получены $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Br})_2\text{TiBr}$ и $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Br})\text{TiBr}_2$. На основании этих данных предполагается, что «титаноцен», образующийся при фотолизе, имеет следующую структуру [61]:

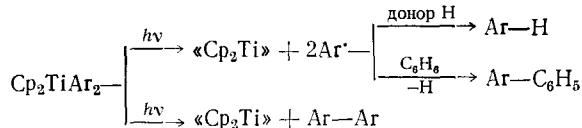


Фотолиз $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ инициирует свободно-радикальную полимеризацию метилметакрилата. На первой стадии полимеризации образуется низковалентный комплекс (XVI) (по скрыто-радикальному механизму или путем предварительного перехода водорода из Cr-кольца к металлу). Комплекс (XVI)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



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

В отличие от $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ 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 $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ в C_6D_6 получено 46% $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_5$ и 54% $d_5\text{-Ph—Ph}$. При фотолизе $\text{Cr}_2\text{Ti}(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2$ 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 $\text{Cr}_2\text{Ti}(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2$ 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 σ -связи Ti—Ar и генерацию радикалов Ar^\bullet , которые могут отрывать атом водорода от растворителя или от Cr-кольца или же вступать в реакцию гомолитического замещения с растворителем — бензолом. Второе направление представляет собой реакцию восстановительного элиминирования, приводящую к образованию биариллов [63].

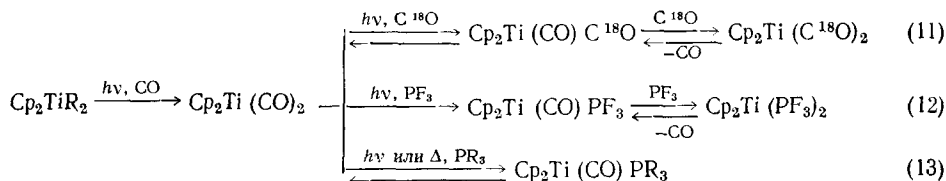
В отличие от титановых аналогов, при фотолизе диарилциркононов доля реакции восстановительного элиминирования возрастает. Подтверждением тому служит высокий выход 4,4-диметилбифенила, образующегося при фотолизе $\text{Cr}_2\text{Zr}(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2$ в бензоле [64].

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].

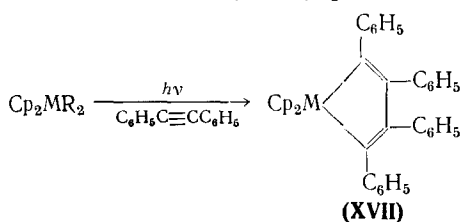
Исследование фотолиза арильных производных Cr_2ZrAr_2 ($\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) методом ЭПР показало наличие стадии гомолитического расщепления связи Zr—Ar , как и в случае распада метильных производных. Образующиеся на этой стадии соединения Cr_2ZrAr были зафиксированы в виде комплексов с фосфинами [65].

При фотолизе $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ и Cr_2TiAg_2 в присутствии CO образуется $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ с выходом 50—60% [63, 66]. Карбонильные группы в комплексе $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ способны обмениваться на молекулы газообразного оксида углерода в гексане (реакция (11)) [67]. Фотолиз $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ в присутствии избытка PF_3 дает $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{PF}_3)_2$ (реакция (12)).

При фотолитической или термической реакции $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ с PR_3 ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, C_6H_5) в углеводородных растворителях образуется $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CO})\text{PR}_3$ (реакция (13)) [67].



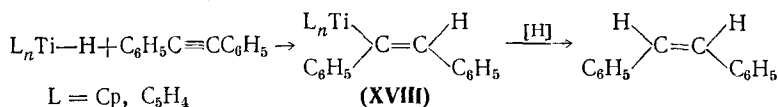
Фотолиз $\text{Cr}_2\text{M}(\text{CH}_3)_2$ и Cr_2MAg_2 ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$) в присутствии дифенилацетилена приводит к металациклам (XVII) [63, 66, 68]:



Аналогичный комплекс может быть получен при взаимодействии Cr_2TiCl_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).

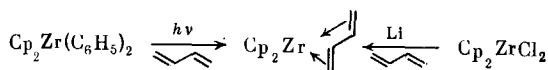
Фотолиз соединений титана и циркония отличается от термической реакции, которая приводит к образованию 1,1-бис-(циклопентадиенил)-2,3-дифенилбензотитанола или аналогичного цирконола через промежуточный ариновый комплекс.

При фотолизе Cr_2TiAg_2 в присутствии дифенилацетилена кроме соединения (XVII) образуются органические продукты, такие как диацетилены, *цис*- и *транс*-стильбены. Стильбены получают также и при фотолизе $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ 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 Cr -кольца к металлу:



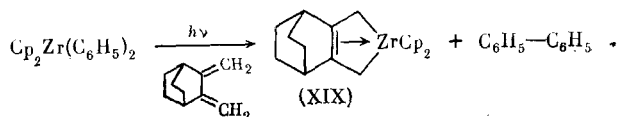
На первой стадии процесса имеет место внедрение ацетилена по связи $\text{M}-\text{H}$ с образованием промежуточного σ -комплекса (XVIII), который в присутствии донора водорода дает стильбен [63].

При фотолизе $\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ в присутствии *транс*-бутадиена образуется стабильный комплекс $\text{Cr}_2\text{Zr}(\eta^4\text{-транс-CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2)$, который может быть также получен восстановлением Cr_2ZrCl_2 литием в присутствии бутадиена [71]:



При облучении или нагревании раствора $\text{Cr}_2\text{Zr}(\eta^4\text{-транс-CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2)$ в C_6D_6 устанавливается равновесие между *транс*- и изомерной *цис*-формами диеновых комплексов цирконоцена [71].

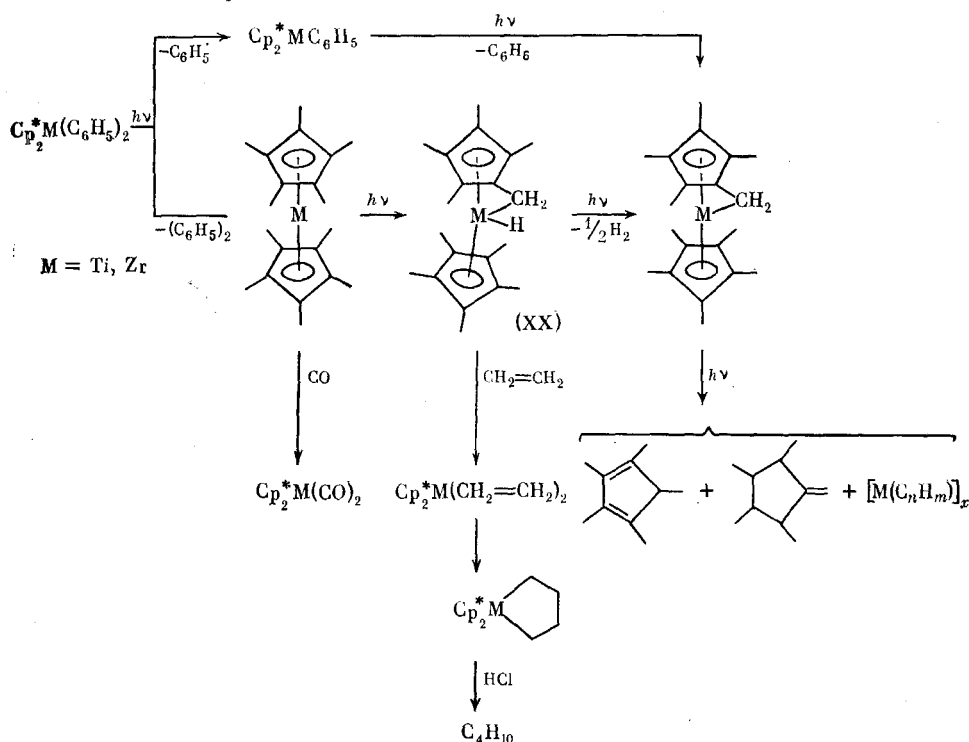
Фотолиз $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ в толуоле в присутствии 2,3-бис-(метилен)-бицикло[2.2.2]октана приводит к комплексу (XIX) с выходом 65% [72]:



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 C_6D_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 металлосодержащие 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 дикарбонил-металлоцен. В присутствии этилена (35 атм, -20°C) образуется металлацикл. Гомолитическое расщепление σ -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 титаноцена и незамещенных соединений показывает значительное возрастание доли восстановительного элиминирования с введением в Cp -кольцо метильных заместителей. Такое изменение соотношения направлений фотолиза обусловлено как стерическим влиянием объемистых метильных групп, так и отсутствием в Cp -кольцах подвижных атомов водорода, способных быть донорами водорода при гомолитическом распаде. Для циркониевого производного, имеющего больший атомный радиус

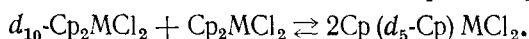
центрального атома по сравнению с титановым комплексом, стерический эффект лигандов менее существен [73].

Фотолиз $\text{Cr}_2\text{V}(\text{CH}_3)_n$ ($n=1, 2$) и $\text{Cr}_2\text{Nb}(\text{CH}_3)_2$ в углеводородных растворителях приводит к расщеплению σ -связи металл — углерод. Основным газообразным продуктом является метан. Исследования, проведенные с соединениями, содержащими дейтерий, а также с C_6D_6 , показали, что источником водорода для образования метана могут быть циклопентадиенильные кольца, метильные группы и растворитель. В результате фотолиза бис-циклопентадиенильная структура разрушается, о чем свидетельствует отсутствие ванадоцена в продуктах фотолиза [74].

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

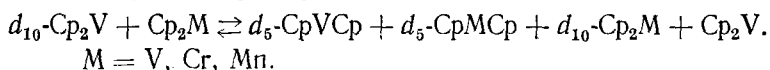
VI. ОБМЕН ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

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



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

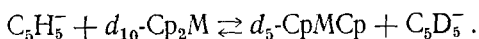
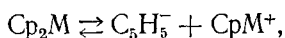
Термический обмен циклопентадиенильными лигандами имеет место и в системе $d_{10}\text{-Cr}_2\text{V} - \text{Cr}_2\text{M}$ [78]:



Скорость такого обмена зависит от природы металла в Cr_2M и возрастает в ряду $\text{V} < \text{Cr} < \text{Mn}$.

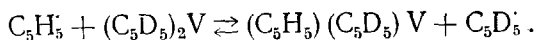
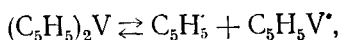
Обмен циклопентадиенильными лигандами может проходить между металлоценами, находящимися в различном окислительном состоянии. Так, показано существование обмена в системах $\text{Cr}_2\text{VCl} - (\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{VCl}_2$, $\text{Cr}_2\text{V} - (\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{VCl}_2$,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

Предложено несколько механизмов, объясняющих обмен Cr-лигандами в металлоценах [75, 78]. В частности, некоторая степень ионности связи в металлоценах Cr_2M ($\text{M}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$), проявляющаяся в реакциях с хлоридом железа, а также в быстром обмене с LiC_5D_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 $d_{10}\text{-Cr}_2\text{M} - \text{Cr}_2\text{M}$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$) наблюдается более быстрый обмен в случае манганодена, для которого ионный характер связывания Cr-лигандов проявляется более четко.

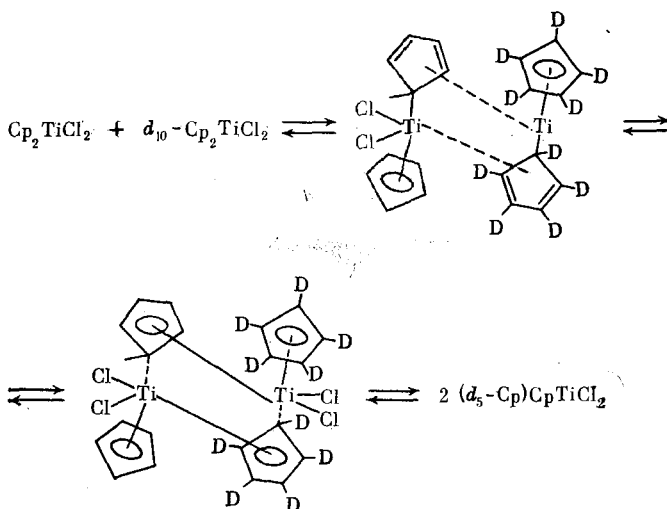
Для фотолитического обмена лигандами возможен радикальный путь:



Радикальный процесс обмена Cr-кольцами в Cr_2MCl_2 подтверждается экспериментами по фотолизу Cr_2TiCl_2 методом ЭПР, где Cr-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 термоллиз соединений Cp_2MR_2 . Такой процесс замечен, например, при распаде соединений $\text{Cp}_2\text{V}(\text{CH}_3)_n$ [49].

VII. ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД С РАЗРЫВОМ СВЯЗЕЙ МЕТАЛЛ — ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНОЕ КОЛЬЦО

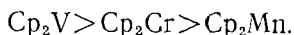
Термическое расщепление связи $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{—M}$ протекает в более жестких условиях по сравнению с диссоциацией связи металл—углерод. Термоллиз смешанных сэндвич-ковалентных производных титана и ванадия осуществляется в интервале $100\text{—}200^\circ\text{C}$. При этом доля реакций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

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



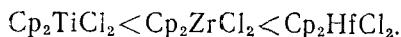
для ванадоцена возможна лишь при температуре выше 830°C ($\Delta G < 0$). В реальном эксперименте термический распад металлоценов проходит при более низкой температуре ($350\text{—}450^\circ\text{C}$) и не только по направлению (14).

Изучение кинетики термического распада металлоценов Cp_2M ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$) позволило установить следующий ряд устойчивости



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

Термическая стабильность бис-циклопентадиенилметаллдихлоридов Cp_2MCl_2 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) также зависит от природы центрального атома и увеличивается в ряду:



Наиболее подробно рассмотрен термический распад ванадоцена [84]. Пиролиз Cr_2V в статической системе ($450\text{--}520^\circ\text{C}$) 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 C_5H_6 уменьшается и основными летучими продуктами полного пиролиза ванадоцена являются водород и метан. При пиролизе Cr_2V в проточной системе ($800\text{--}900^\circ\text{C}$) кроме указанных продуктов образуются значительные количества ацетилена и этилена.

Приведенные данные указывают на то, что при распаде ванадоцена, наряду с реакциями расщепления связи металл—циклопентадиенильное 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 C_5H_6 .

При распаде по молекулярному пути циклопентадиен образуется внутри- или межмолекулярно при участии Cr -лиганда и атома водорода, предварительно перешедшего на металл из другой Cr -группы:



Элиминирование 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 Cr_2MCl_2 ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$). Наличие прочной связи M—Cl в этих соединениях приводит к тому, что в интервале $400\text{--}800^\circ\text{C}$ 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 M—Cr делает практически невозможным выделение чистого металла в условиях термического распада указанных соединений. Это подтверждается термодинамическими данными. Вычисленные термодинамические функции (ΔG , ΔH , ΔS) для наиболее вероятно протекающих реакций показывают, что для Cr_2MCl_2 реакция, приводящая к образованию карбида, наиболее вероятна [82, 86]. Действительно при высокотемпературном (900°C) разложении Cr_2MCl_2 ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$) в атмосфере водорода образуются карбиды соответствующих металлов. Карбиды титана получают также и при высокотемпературном распаде сэндвич-ковалентных соединений Cr_2TiR_2 ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) [85].

* * *

Анализ результатов исследования термо- и фотореакций сэндвич-ковалентных производных подгрупп титана и ванадия позволил сделать выводы о значительной роли π -циклопентадиенильных лигандов в процессе расщепления σ -связи металл—углерод. Процессы, протекающие при термо- и фотореакциях, 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 кольца при термоллизе соединений $(C_5H_4R)_2Zr(C_6H_5)_2$ ($R=C(CH_3)_2C_6H_5$) [87], $(C_5H_5R_2)_2M(CH_3)_2$ ($R=трет-C_4H_9$, $M=Ti, Zr$) [88] и $Cr_2^*Zr(C_6H_5)_2$ [89]. Установлено, что подобная активация C—H-связей алкильных групп Cr-колец может проходить в результате низкотемпературных реакций декаметилметаллоценов [90, 91] и при диссоциативной ионизации $(C_5H_4Alk)_2ZrCl_2$ [92].

ЛИТЕРАТУРА

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

50. Рazuвaев Г. А., Вышинская Л. И., Корнева С. П. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 700.
51. Boekel C. P., Jeema A., Teuben J. H., Liefde Meijer H. J.//J. Organometal. Chem. 1977. V. 136. P. 211.
52. Razuvaev G. A., Latyeva 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., Giannotti C.//J. Organometal. Chem. 1977. V. 142. P. 289.
58. Leewen P. W. N. M., Heijden H., Roobeck C. F., Frijs 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. Commun. 1983. P. 374.
66. Altwood J. L., Hunter W. E., Alt H., Rausch 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.//I 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. Рazuвaев 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., Латыева 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., Mühlenbernd T.//J. Organometal. Chem. 1987. V. 319. P. 201.
88. Уразовский И. Ф., Моравский А. П., Нифантьев 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., Локишин Б. В., Марьин В. П., Рудневский Н. К.//Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. С. 366.
91. Гринвальд И. И., Локишин 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