

УДК 547.258.81

ХИМИЯ

Академик Г. А. РАЗУВАЕВ, В. Н. ЛАТЯЕВА, А. Н. ЛИНЕВА, М. Р. ЛЕОНОВ

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛФЕНИЛВАНАДИЯ

Ранее было показано, что при термическом распаде $(C_5H_5)_2TiR_2$, где $R = CH_3, C_6H_5$, в растворителях, легко отдающих атом водорода, основными продуктами реакции были $(C_5H_5)_2Ti$ и два моля RH ⁽¹⁾. Термораспад $(C_5H_5)_2Ti(C_6^{14}H_5)_2$ в бензоле привел к образованию дициклопентадиенилтитана (с меньшим выходом, чем в предыдущих), $C_6^{14}H_6$ (45%) и $(C_6^{14}H_5)_2$ (20%). Растворитель — бензол не принимал участия в реакции ⁽²⁾. Единственной возможностью образования бензола был отрыв водорода фенильной группой от циклопентадиенильного кольца, что и вызвало уменьшение выхода $(C_5H_5)_2Ti$.

Можно было ожидать, что при термическом распаде дициклопентадиенилфенилванадия, содержащего одну группу на атом переходного металла, тем более преобладающим будет образование бензола по сравнению с дифенилом. И действительно, как показали результаты данной работы, термический распад $(C_5H_5)_2VC_6H_5$ проходит аналогично $(C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$. Основными продуктами реакции без растворителя (150°, 40 час.) найдены дициклопентадиенилванадий (80–90%), бензол (60–65%) и дифенил (10–13%). Общий баланс по фенильным группам был 88%. Как и ожидалось, при распаде ванадийорганического соединения выход дифенила значительно уменьшился. Для выяснения механизма процесса были использованы соединения с меткой углерод C^{14} и дейтерий. Термический распад $(C_5H_5)_2VC_6H_5$ в бензольном растворе изучен на примерах реакций $(C_5H_5)_2VC_6^{14}H_5$ (соединение синтезировано из $(C_5H_5)_2VCl$ и $C_6^{14}H_5Li$) в обычном бензоле и $(C_5H_5)_2VC_6H_5$ в бензоле, меченном C^{14} . Реакции проводились при 150° в запаянных ампулах в течение 40 час. Разложение $(C_5H_5)_2VC_6^{14}H_5$ (активность в фенильной группе 31029 имп/мин) в обычном бензоле привело к образованию $C_6^{14}H_6$ (активность 1468 имп/мин, что соответствует в пересчете на общую активность 61,5% $C_6^{14}H_6$). При исследовании распада $(C_5H_5)_2VC_6^{14}H_5$ в обычном бензоле, а также $(C_5H_5)_2VC_6H_5$ в $C_6^{14}H_6$ показано, что дифенил образуется только за счет фенильных радикалов металлоорганического соединения. Так, например, при распаде дициклопентадиенилфенилванадия в $C_6^{14}H_6$ (активность 1200 и 4470 имп/мин) полученный дифенил в обоих случаях имел активность 30–40 имп/мин.

Чтобы однозначно ответить на вопрос об источнике водорода, необходимого для образования бензола, проведен термораспад $(C_5D_5)_2VC_6H_5$ в твердом виде при 150°*. Основным продуктом реакции был найден монодейтеробензол (масс-спектрометрия). Этот результат является прямым доказательством того, что фенильные группы отрывают атомы дейтерия от дейтерированного циклопентадиенильного кольца. Высокий выход дициклопентадиенилванадия (80–90%) и в этом случае указывает на то, что C_5H_5 -кольцо теряет не один атом водорода, а дегидрирование проходит значительно глубже. Таким образом, C_5H_5 -кольцо, начавшее «терять» атомы водорода, вероятно, является более активным донором последнего, чем

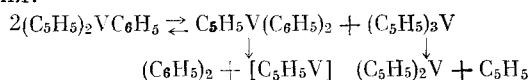
* $(C_5D_5)_2VC_6H_5$ синтезирован по обычной методике из $(C_5D_5)_2VCl$ и фениллития ⁽³⁾. Для получения хлорида использован дейтерированный циклопентадиен, специально полученный для этой цели.

кольца сэндвич-структуры. Это подтверждается тем, что при термораспаде $(C_5H_5)_2VC_6H_5$ без растворителя образуется небольшой (~4% по весу) нерастворимый остаток, содержащий только углерод и ванадий.

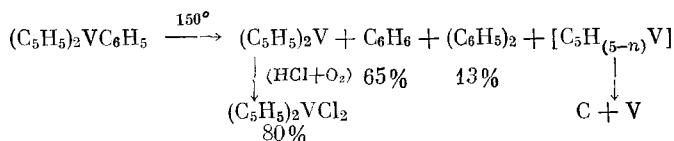
Найдено %: С 73,63; Н 0,01; V 24,40

Если дегидрирование циклопентадиенильного кольца проходит полностью до углерода, то для образования 60–65% бензола, найденного в опытах, требуется 13–15% исходного $(C_5H_5)_2VC_6H_5$ при условии участия одного C_5H_5 -кольца и в два раза меньше при полном дегидрировании обоих циклопентадиенильных колец. Полученные расчетные данные вполне согласуются с экспериментальными (80% выход дициклопентадиенилванадия). Это также свидетельствует о том, что процесс дегидрирования C_5H_5 -кольца не является внутримолекулярным: $(C_5H_5)_2VC_6H_5 \rightarrow (C_5H_5)VC_5H_4 + C_6H_6$, так как выход $(C_5H_5)_2V$ при выделении 65% бензола не мог бы достигать 80% от теории.

Донорами атомов водорода могут быть циклопентадиенильные группы, входящие в состав нестойких ванадийорганических продуктов, получающихся в результате реакции диспропорционирования дициклопентадиенилфенилванадия:



Так, например, из литературных данных известно⁽⁴⁾, что $(C_5H_5)_3V$ при 125° переходит в $(C_5H_5)_2V$ с потерей одной C_5H_5 -группы, которая в исследуемой нами реакции может быть объектом атаки фенильных радикалов металлоорганического соединения. Эта схема подтверждается образованием дифенила; однако глубина этого процесса невелика (выход дифенила не превышал 10–13%). На основании полученных результатов, термический распад $(C_5H_5)_2VC_6H_5$ можно описать общей схемой:



Дициклопентадиенилванадий выделен из реакционной смеси возгонкой (температура плавления сублимата 168°) или переведен в $(C_5H_5)_2VCl_2$ действием HCl в диоксане.

Сравнивая термический распад дициклопентадиенильных соединений титана и ванадия в растворах бензола и в твердом виде, следует отметить, что в обоих случаях он проходит с разрывом σ-связи металл — фенил и без участия растворителя — бензола. Дициклопентадиенильная структура $(C_5H_5)_2M$ — устойчива к термораспаду, об этом свидетельствует высокий выход $(C_5H_5)_2Ti$ (60–70%) и $(C_5H_5)_2V$ (80–90%). Фенильные группы металлоорганического соединения переходят в бензол и дифенил. Бензол образуется за счет атомов водорода или дейтерия циклопентадиенильной группы.

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

Поступило
19 X 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. A. Razuvaev, V. N. Latyeva, *Organomet. Chem. Rev.*, **23**, 49 (1967).
- ² Г. А. Разуваев, В. Н. Латыева, Л. И. Вышинская, *Тр. по химии и хим. технол.*, Горький, в. 3, 616 (1961).
- ³ H. J. L. Meijer, M. J. Janssen, G. J. M. van der Kerk, *Chem. and Ind.*, 1960, 119.
- ⁴ F. W. Siegert, H. J. L. Meijer, *J. Organomet. Chem.*, **20**, 141 (1969).