

УДК 547.258.2

ХИМИЯ

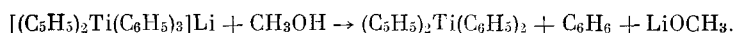
Академик Г. А. РАЗУВАЕВ, В. Н. ЛАТЯЕВА, Л. И. ВЫШИНСКАЯ,
Т. П. ДЕНИСОВА, Ю. П. ГОРЕЛОВ

РЕАКЦИИ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛДИФЕНИЛТИТАНА С ФЕНИЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ЛИТИЯ, ЦИНКА, КАДМИЯ И РТУТИ

Дициклопентадиенильные производные титана типа $(C_5H_5)_2TiR_2$ легко присоединяют различные литийорганические соединения $R'Li$, образуя обратнo-ониевые комплексы, $[(C_5H_5)_2TiR_2R']Li$. При 20° последние разлагаются с восстановлением титана до трех- и двухвалентного состояния и отщеплением циклопентадиениллития ^(1, 2).

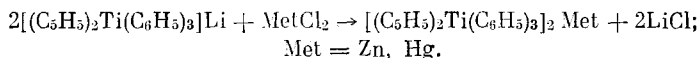
Настоящая работа посвящена более детальному исследованию условий образования и реакционной способности обратнo-ониевых комплексов. С этой целью дициклопентадиенилдифенилтитан и свободный от галоида фениллитий в соотношении 1 : 1 перемешивались в среде диэтилового эфира в атмосфере аргона при -40° в течение 4 час. В таких условиях не наблюдалось изменения цвета раствора, что связано, как оказалось, с сохранением валентности титана. Фениллитий за это время полностью прореагировал, поскольку в результате карбоксилирования реакционной смеси не было обнаружено бензойной кислоты.

При температуре около -40° комплекс может существовать в растворе без заметного разложения. Доказательством этого служит алкоголиз $[(C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_3]Li$ при -40° , в результате которого выделяется исходный дициклопентадиенилдифенилтитан

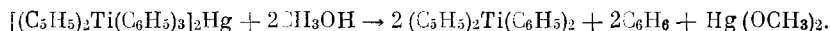


Введение в комплекс радиоактивного фениллития показало, что в нем все фенильные группы связаны с титаном.

Мы исследовали также обменные реакции $[(C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_3]Li$ с галогенидами металлов II группы периодической системы. Было установлено, что в процессе взаимодействия обратнo-ониевого комплекса с $HgCl_2$ или $ZnCl_2$ в соотношении 2 : 1 в растворе диэтилового эфира и тетрагидрофурана (3 : 1) при -40° хлориды ртути и цинка полностью реагировали с количественным образованием хлористого лития согласно схеме



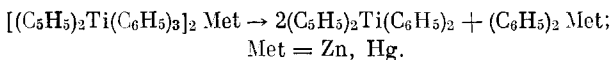
Состав комплексов установлен на основе алкоголиза реакционной смеси абсолютным метиловым спиртом при -40° :



Образование бензола в результате алкоголиза указывает на то, что вновь полученным соединениям нельзя приписать строение типа $2(C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2 \cdot (C_6H_5)_2Hg$, так как сама по себе дифенилртуть устойчива к гидролизу. Следовательно, выделенные вещества подтверждают наше предположение, что и в комплексах с металлами II группы все фенильные радикалы связаны с титаном.

Производные $[(C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_3]_2Met$, так же как комплекс с фениллитием, оказались термически нестабильными. При комнатной температуре они разлагаются, не давая при этом продуктов восстановления титаноор-

ганического соединения. Обо этом свидетельствует отсутствие в реакционной смеси сигнала э.п.р. трехвалентного титана. Распад указанных комплексов в обоих случаях приводил к выделению дициклопентадиенилдифенилтитана (98%, определен спектрофотометрически), а также дифенилртути (70%, определена хроматографически) или дифенилцинка (98%, определен химически).



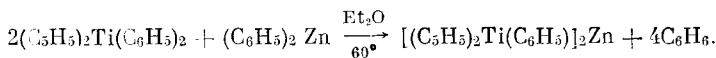
Обратный процесс, т. е. образование таких комплексов при непосредственном взаимодействии $(C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$ с $(C_6H_5)_2Hg$ и $(C_6H_5)_2Zn$, не наблюдается в широком интервале температур от -78° до $+50^\circ$. Этот факт подтверждается тем, что в результате алкоголиза реакционной смеси, состоящей из дициклопентадиенилдифенилтитана и дифенилртути, в растворе диэтилового эфира и тетрагидрофурана (3:1), бензол не образуется.

Интересно было выяснить, будет ли $(C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$ в других условиях реагировать с фенильными производными цинка, кадмия и ртути. Реакции проводились в вакуумированных запаянных ампулах в растворе диэтилового эфира или тетрагидрофурана при 60° в течение 30—40 час.

Взаимодействие $(C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$ с $(C_6H_5)_2Hg$ в соотношении 1:1 приводит к разложению дифенилртути до металлической ртути. При этом образуется эквивалентное количество бензола. (Термический распад индивидуальной дифенилртути в растворе проходит при высоких температурах ($280-300^\circ$) и очень медленно (³).) В процессе изучаемой реакции титанорганическое соединение восстанавливается до дициклопентадиенилтитана, переведенного действием газообразного хлористого водорода в $(C_5H_5)_2TiCl_2$.

Реакция $(C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$ с $(C_6H_5)_2Cd$ в соотношении 1:1 и 1:2 также сопровождается восстановлением титанорганического соединения, проходящим через стадию образования трехвалентного титана, о чем свидетельствует изучение спектров э.п.р. реакционной смеси. Дициклопентадиенильная структура при этом сохраняется, так как при действии хлористого водорода на продукты реакции количественно образуется $(C_5H_5)_2TiCl_2$. На стенках ампулы осаждается металлический кадмий в виде зеркала (88% в расчете на исходный $(C_6H_5)_2Cd$). В растворе хроматографически обнаружен бензол (90% в расчете на дифенилкадмий).

И только при взаимодействии $(C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$ с $(C_6H_5)_2Zn$ не наблюдается выделения металлического цинка. По мере нагревания исходных веществ в соотношении 2:1 цвет раствора постепенно из желтого становится фиолетовым. Через 3 часа после начала реакции появляется сигнал э.п.р. ($g = 1,987$), не исчезающий в процессе 40-часового нагревания реакционной смеси. Это указывает на образование устойчивого производного трехвалентного титана. В продуктах реакции хроматографически определено 4 моля бензола на 1 моль исходного дифенилцинка. Таким образом, реакция проходит согласно уравнению:



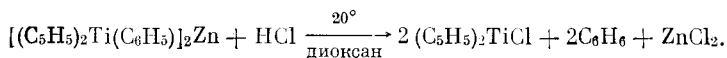
$[(C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)]_2Zn$ представляет собой темно-фиолетовые парамагнитные кристаллы с т. пл. 217° (с разложением), плохо растворимые в органических растворителях. Выход 86%.

Найдено %: C 66,89; H 5,21; Ti 16,47; Zn 11,49
 $C_{22}H_{20}TiZn$. Вычислено %: C 66,78; H 5,25; Ti 16,65; Zn 11,35

И.-к. спектр показывает наличие полос поглощения при 425, 671, 770, 800, 1020, 1490 и 1600 см^{-1} .

Вещество чрезвычайно чувствительно к кислороду и влаге. Структура его доказана по продуктам реакции с газообразным хлористым водородом,

проводимой в инертной атмосфере:



$[(C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)]_2Zn$ — термически устойчивое соединение. Заметное разложение его в вакуумированной запаянной ампуле начинается лишь при 140° и проходит довольно медленно с выделением металлического цинка (100%) и бензола (70%).

Таким образом, взаимодействие дициклопентадиенилдифенилтитана с фенильными производными цинка, кадмия и ртути сопровождается восстановлением переходного и непереходного металлов с расщеплением связей C_6H_5 — металл.

Суммируя полученные данные, можно предположить, что этот процесс во всех случаях проходит через стадию образования промежуточного комплекса, который в случае цинка довольно стабилен и выделен в чистом виде.

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

Поступило
10 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Н. Латышева, Л. И. Вышинская и др., ДАН, **179**, 875 (1968). ² Г. А. Разуваев, В. Н. Латышева и др., ЖОХ, **40**, 2033 (1970). ³ Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов и др., ДАН, **141**, 371 (1961).