

Академик Г. А. РАЗУВАЕВ, В. Т. БЫЧКОВ, Л. И. ВЫШИНСКАЯ,  
В. Н. ЛАТЯЕВА, Н. Н. СПИРИДОНОВА

**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ  $(C_5H_5)_2VGeR_3$**

В настоящее время интенсивно исследуются биметаллоорганические соединения, содержащие связь переходный металл — элемент IVB группы. Из подобных производных ванадия описано только одно  $[(Et_2C_5H_5)(CO)_3 \times V-Sn(C_{12}H_{35})_3]_2$  (1). Попытки получения соединения  $Cr_2VSiPh_3 [Cr = (C_5H_5)]$  обменной реакцией  $Cr_2VCl$  с  $Ph_3SiLi$  в тетрагидрофуране (ТГФ) были безуспешны (2). Это связано, вероятно, с тем, что, как известно, образующийся  $LiCl$  совместно с ТГФ дает комплексы с металлоорганическими соединениями переходных металлов, из которых очень трудно изолировать производное переходного металла, не содержащее галоида (3).

Поэтому для получения биметаллоорганических соединений ванадия мы решили использовать в качестве исходных реагентов вещества, свободные от галоида. С этой целью было изучено взаимодействие дициклопентадиенилванадия с бис-(триэтилгермил)-кадмием и его фенильным аналогом. Реакция  $Cr_2V$  с эквимольным количеством  $(Et_3Ge)_2Cd$  проходит в растворе толуола при комнатной температуре в течение 48 час. За это время количественно выделяется металлический кадмий (98%). В реакционной смеси методом г.ж.х. найдены  $Et_3GeH$  (60%),  $Et_6Ge_2$  (18%) (здесь и далее выход — в расчете на исходное ванадийорганическое соединение). Взаимодействие  $Cr_2V$  с  $(Ph_3Ge)_2Cd$ , проходящее в тех же условиях, также сопровождается образованием металлического кадмия (93%),  $Ph_3GeH$  (30%),  $Ph_6Ge_2$  (27%).

Конечными ванадийсодержащими продуктами были получены  $Cr_2VGeR_3$  ( $R=Et; Ph$ ). Они выделялись экстракцией гексаном осадков, получающихся после удаления из соответствующих реакционных смесей толуола. Из насыщенных гексановых растворов при охлаждении до  $-78^\circ$  кристаллизовались блестящие диамагнитные темно-фиолетовые кристаллы биметаллоорганических производных ванадия —  $Cr_2VGeR_3$ . Соединения чувствительны к кислороду воздуха; хорошо растворимы в большинстве органических растворителей; в растворе бензола — мономерны.

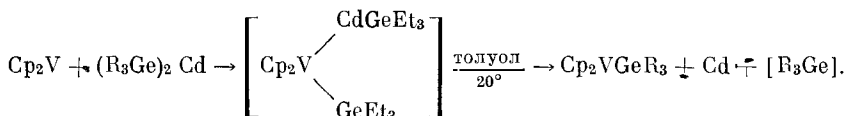
Найдено %: C 56,40; H 7,45; V 14,75  
 $Cr_2V(GeEt_3)(I)$ . Вычислено %: C 56,37; H 7,95; V 14,90

Мол. вес (криоскопия) найдено 310, вычислено 340. Т. пл.  $32-34^\circ$ .

Найдено %: C 69,13; H 5,25; V 10,00  
 $Cr_2V(GePh_3)(II)$ . Вычислено %: C 69,34; H 5,20; V 10,50

Т. пл.  $132-134^\circ$ .

На основании полученных экспериментальных данных можно предложить следующую схему реакции:

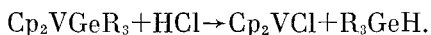


Первоначально образующийся комплекс четырехвалентного ванадия (III) неустойчив и распадается с образованием соединения трехвалентного ванадия и металлического кадмия. Наличие в продуктах реакций германов

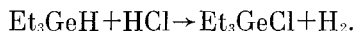
и дигерманов свидетельствует о гомолитическом распаде комплекса (III). Донором водорода для образования германа в данной системе является циклопентадиенильное кольцо ванадийорганического соединения. Подтверждением данного предположения служит распад  $(C_5D_5)_2VGeH_5$ , основным продуктом которого является  $C_6H_5D$  (<sup>4</sup>). Кроме того, ранее было показано, что разложение  $(R_3Ge)_2Cd$  в толуоле или кумоле не сопровождается дегидрированием растворителя, а выделяется продукт димеризации — дигерман (<sup>5</sup>).

В полученных нами соединениях (I) и (II) связь V—Ge расщепляется под действием хлористого водорода. В то время как  $Cp_2VR$  ( $R=Me, Ph, CH_2Ph$ ) легко переходят в  $Cp_2VCl$  в присутствии расчитанного количества хлористого водорода, для  $Cp_2VGeR_3$  требуется длительное действие избытка HCl. Реакция проходит в растворе толуола или диоксана. При этом цвет реакционной смеси постепенно из фиолетового становится синим и в обоих случаях выпадают кристаллы  $Cp_2VCl$  (90%). Реакционная смесь в результате взаимодействия (I) с HCl содержит  $Et_3GeH$  (5%),  $Et_3GeCl$  (75%),  $H_2$  (69%). Продуктами взаимодействия (II) с HCl являются  $Ph_3GeH$  (83%) и  $Ph_6Ge_2$  (8%).

Следовательно, реакция проходит согласно уравнению



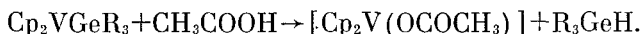
В условиях опыта триэтилгерман практически полностью превращается в хлорид триэтилгермания:



В отличие от триэтилгермана его фенильный аналог в условиях опыта не реагирует с хлористым водородом.

Связь V—Ge в исследуемых соединениях в отличие от  $\sigma$ -связи V—C в  $Cp_2VR$  медленно реагирует с  $CH_3COOH$ . В результате взаимодействия (I) и (II) с уксусной кислотой в растворе толуола при 20° через 24 часа было найдено 45% германов, через 48 час.— 60% и через 78 час.— 85%. Из реакционных растворов выпадают диамагнитные серо-фиолетовые кристаллы  $CpV(OCOCH_3)_2$  (90%), возгоняющиеся в вакууме при 100—150°/1 мм (<sup>6</sup>). В продуктах реакций методом г.ж.х. обнаружен также циклопентадиен (92%).

Полученные результаты позволяют описать процесс следующим образом. Вначале расщепляется связь V—Ge в соответствии с уравнением



В результате изучения взаимодействия различных дидициклопентадиенильных производных ванадия с  $CH_3COOH$  было установлено, что конечным продуктом всегда является диацетат моноциклопентадиенилванадия:



Таким образом, связь ванадий — германий в биметаллоорганических соединениях оказывается менее реакционноспособной по сравнению с ковалентной связью ванадий — углерод.

Институт химии  
Академии наук СССР  
Горький

Поступило  
23 X 1974

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

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. D. Gorsich, U. S. Pat. 3 069 445, 1962. <sup>2</sup> B. M. Kingstom, M. F. Lappert, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 69. <sup>3</sup> J. Müller, H. Rau et al., Zs. anorg. u. allgem. Chem., v. 601, 113 (1973). <sup>4</sup> Г. А. Разуваев, В. Н. Лагуева и др., ДАН, т. 208, 1116 (1973). <sup>5</sup> Г. А. Разуваев, Н. С. Вязанкин, В. Т. Бычков, ДАН, т. 211, 116 (1973). <sup>6</sup> R. B. King, Inorg. Chem., v. 5, 2231 (1969).