

УДК 542.957:546.883:547.514.7:547.253.4/547.245

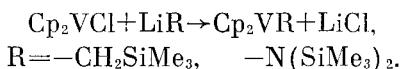
ХИМИЯ

Академик Г. А. РАЗУБАЕВ, В. Н. ЛАТЯЕВА, Е. Н. ГЛАДЫШЕВ,
А. И. ЛИНЕВА, Е. В. КРАСИЛЬНИКОВА

РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ $\text{Cr}_2\text{VCH}_2\text{SiMe}_3$ И $\text{Cr}_2\text{VN}(\text{SiMe}_3)_2$

За последние годы получили распространение стабильные алкильные МОС переходных металлов с σ -связью $\text{Met}-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$, $\text{Met}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ и др., имеющие низкие температуры плавления, сравнительно высокую летучесть, характерные реакции ковалентных производных ⁽¹⁻⁴⁾. Для соединений со связью переходного металла с триметилсилильной группой через атом азота $\text{Met}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ характерны, напротив, высокие температуры плавления, повышенная полярность связи и преобладают гетеролитические реакции расщепления ⁽⁵⁾.

Казалось интересным сравнить химическое поведение связи переходного металла с $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ - и $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -группами, обладающими различной электроотрицательностью на примерах синтезированных нами соединений $\text{Cr}_2\text{V}-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ и $\text{Cr}_2\text{V}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$. Они были получены при взаимодействии Cr_2VCl с соответствующими литийорганическими производными



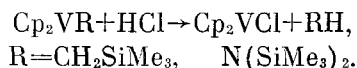
Синтезы проводились в растворах ТГФ при комнатной температуре в условиях, исключающих окисление, и сопровождались резким изменением окраски реакционной смеси от синей до темно-зеленой в обоих случаях. Осадок LiCl (выход 93–96%) отфильтровали после замены растворителя на гексан. Из гексановых растворов при охлаждении до -78° выделяли темноокрашенные кристаллические осадки Cr_2VR , физико-химические свойства которых представлены в табл. 1. Оба вещества диамагнитны, очень чувствительны к кислороду воздуха, имеют четкие температуры плавления; $\text{Cr}_2\text{V}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ плавится при $184-185^\circ$ с возгонкой. Молекулярный вес обоих соединений, определенный криоскопически (в бензоле), близок к мономеру.

Таблица 1

Физико-химические свойства соединений Cr_2VR

	$\text{Cr}_2\text{V}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	$\text{Cr}_2\text{V}-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$
Цвет, агрег. сост.	Темно-коричневые кристаллы	Черные кристаллы
Выход, %	91	69
Т. пл., $^\circ\text{C}$	184–185 (возг.)	56–58
Мол. вес (криоск.); найденно (вычислено)	352 (341,5)	292 (268,2)
Анализ: найдено, %; вычислено, %:	C 55,11; H 8,12; Si 16,10; V 14,60 C 56,27; H 8,26; Si 16,44; V 14,91	C 62,66; H 8,23; Si 10,26; V 18,57 C 62,86; H 7,85; Si 10,41; V 18,88
И.-к. спектр, cm^{-1}	610 (сл.), 620 (сл.), 665 (с), 710 (сл.), 810 (о.с.), 880 (с), 970 (с), 1030 (с), 1105 (ср), 1250–1260	680 (ср), 730 (сл.), 805 (о.с.) 855 (с), 915 (ср), 1030 (сл.), 1245 (ср), 1390 (ср), 1460–1480 (ср)
Продукт реакции с HCl (диоксан)	Cr_2VCl	Cr_2VCl
Продукт реакции с $\text{CH}_3\text{COOH}(\eta\text{-C}_6\text{H}_{14})$	$\text{CrV}(\text{OCOCH}_3)_2 + \text{CrH}$	$\text{CrV}(\text{OCOCH}_3)_2 + \text{CrH}$

Особый интерес представило сравнение устойчивости дициклопентаденильной структуры Cr_2V этих соединений. Ранее нами было отмечено, что Cr_2V -группировка по сравнению с группой Cr_2Ti значительно легче теряет один циклопентаденильный лиганд и переходит в моноциклопентаденильную структуру (⁶). С целью сравнения вновь синтезированных соединений были проведены реакции с хлористым водородом, уксусной кислотой и спиртом. Проведенные реакции показали, что взаимодействие с HCl в обоих случаях проходило с сохранением Cr_2V -структуры и разрушением связей $\text{Cr}_2\text{V}-\text{R}$



Выход Cr_2VCl_2 полученного после окисления Cr_2VCl в среде HCl ($\text{HCl} + \text{O}_2$) достигал 97–100% от теории.

Реакции с ледяной уксусной кислотой в среде *n*-гексана, в отличие от предыдущей, приводили не только к расщеплению связи $\text{V}-\text{R}$, но и затрагивали одно циклопентаденильное кольцо. В результате реакций в обоих случаях получен $\text{CrV}(\text{OCOCH}_3)_2$ с выходами, близкими к теоретическому, циклопентадиен, а также тетраметилсилан (для $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$).

Действие абсолютного метанола при комнатной температуре на пентаповые растворы Cr_2VR в обоих случаях сопровождалось выделением неплавких темноокрашенных осадков и разрушением дициклопентаденильной структуры. В продуктах реакции найден циклопентадиен и соответствующий RH . При действии метанола на гексановый раствор 5,9 ммоль $\text{Cr}_2\text{V}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ выпал осадок (1,38 г), который не плавится до 400° и не содержит циклопентаденильных групп. В фильтрате методом г.ж.х. обнаружено 9,1 ммоль циклопентадиена и амин $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$. Аналогично идет реакция для триметилсилилметильного производного.

Описание реакции $\text{Cr}_2\text{VCH}_2\text{SiMe}_3$ и $\text{Cr}_2\text{VN}(\text{SiMe}_3)_2$ с HCl , уксусной кислотой и метанолом показывают, что несмотря на существенное различие в характере связей $\text{V}-\text{C}$ и $\text{V}-\text{N}$ оба соединения реагируют аналогичным образом. Так, имеет место сохранение Cr_2V -структуры в реакциях с HCl и отщеплением одной циклопентаденильной группы при действии уксусной кислоты.

Институт химии
Академии наук СССР
Горький
Горьковский медицинский институт
им. С. М. Кирова

Поступило
5 V 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Mowat, A. Shortland et al., J. Chem. Soc., Dalton, 1972, 533. ² C. S. Gundy, M. F. Lappert, Advances in Organomet. Chem., v. 11, 253 (1973). ³ M. R. Collier, M. F. Lappert et al., J. Chem. Soc., Dalton, 1973, 445. ⁴ G. K. Barker, M. F. Lappert, J. Organometal. Chem., v. 76, C 45 (1974). ⁵ D. C. Bradley, R. G. Copperthwaite, Chem. Commun., v. 14, 764 (1971). ⁶ Г. А. Разуваев, В. Н. Лагунова и др., ДАН, т. 216, 573 (1974).