

α -Стирилциклопентадиенильные комплексы титана и циркония

© Крутько Дмитрий Петрович,⁺ Борзов Максим Владимирович, Кирсанов Роман Сергеевич, Белов Сергей Александрович и Леменовский Дмитрий Анатольевич*⁺

Кафедра органической химии. Химический факультет. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Ленинские горы, 1, стр. 3. г. Москва, ГСП-2, 119992. Россия.

Факс: (495) 932 8846. E-mail: kdp@org.chem.msu.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: цирконий, титан, α -стирилциклопентадиенильные лиганды, анса-комплексы, спектроскопия ЯМР.

Аннотация

На основе триметилстаннильного производного $[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}_2]\text{SnMe}_3$ разработаны методы синтеза моно- и бис-циклопентадиенильных комплексов титана и циркония $[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}_2]\text{MCl}_3$ (M = Ti (7), Zr) и $[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}_2](\text{C}_5\text{H}_5)\text{MCl}_2$ (M = Ti, Zr). Показана невозможность применения в этих синтезах триметилсилилциклопентадиена $[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}_2]\text{SiMe}_3$ из-за его легкой перегруппировки в смесь изомерных фульвенов $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_3]$ в присутствии кислот или оснований Льюиса. На основе нового бисциклопентадиенового лиганда $[\text{C}_5\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_3]$ синтезирован анса-цирконоцандихлорид $[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}_2]$. В реакции метилирования несимметричного цирконоцандихлорида (3) впервые обнаружен процесс перераспределения циклопентадиенильных колец с образованием трех диметильных производных $[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}_2](\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrMe}_2$, $[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}_2]_2\text{ZrMe}_2$ и $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrMe}_2$.

Введение

Среди разнообразных функциональнозамещенных циклопентадиенильных лигандов, активно используемых в химии комплексов переходных металлов, применяемых в каталитических процессах полимеризации олефинов, важную роль играют алкенилзамещенные циклопентадиены. Интерес к ним обусловлен, главным образом, двумя факторами. Во-первых, возможностью дальнейшей модификации комплексов на их основе взаимодействием с различными электрофилами. Во-вторых, что, может быть, более важно для целей промышленного катализа, это возможность их иммобилизации на носителе или так называемой «самоиммобилизации» на поверхности полимерной частицы с включением молекулы комплекса в растущую полимерную цепь. Последняя позволяет, в частности, получать полиолефины с высокой плотностью и степенью кристалличности, что невозможно в условиях чисто гомогенного катализа [1].

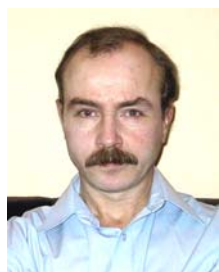
Леменовский Дмитрий Анатольевич – проф., д.х.н.
Телефон: (495) 939 1234. Факс: (495) 932 8846. E-mail: dali@org.chem.msu.ru

В 1969 г. окончил химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. 1969-1972 г.г. – обучение в аспирантуре химического факультета МГУ. С 1972 г. по настоящее время работает на кафедре органической химии химического факультета МГУ. В 1987 г. защитил докторскую диссертацию по специальности «химия элементоорганических соединений» на тему «Моно- и биядерные комплексы ниобоцена. Образование и восстановительные перегруппировки бис-металлоценов ранних переходных металлов». С 1995 г. – профессор химического факультета, заведующий лабораторией координационных металлоорганических соединений.



Одними из представителей алкенилзамещенных циклопентадиенильных комплексов переходных металлов являются α -стирилциклопентадиенильные производные титана и циркония. В раннем кратком сообщении [2] упоминалось о синтезе несимметричных производных $[C_5H_4C(Ph)=CH_2](C_5H_5)MCl_2$ ($M = Ti, Zr, Hf$), охарактеризованных методом ЯМР 1H , однако никакие экспериментальные подробности, включая методики синтеза, в этой публикации не приведены. Синтезирован симметричный сэндвичевый комплекс циркония $[C_5H_4C(Ph)=CH_2]_2ZrCl_2$ и осуществлена реакция его гидроборирования с 9-BBN [3]. В недавней работе J.H. Teuben *et al.* [4] сообщалось о синтезе с крайне низким выходом (14%) полусэндвичевого комплекса титана $[C_5H_4C(Ph)=CH_2]TiCl_3$, который был использован в каталитической реакции тримеризации этилена.

В настоящей работе нами предложены удобные препаративные методы синтеза несимметричных сэндвичевых $[C_5H_4C(Ph)=CH_2](C_5H_5)MCl_2$ ($M = Ti$ (**4**), Zr (**3**)) и полусэндвичевых $[C_5H_4C(Ph)=CH_2]MCl_3$ ($M = Ti$ (**7**), Zr (**8**)) комплексов, а также *анса*-комплекса $[C_5H_4CMe_2C_5H_3C(Ph)=CH_2]ZrCl_2$ (**10**). В ходе разработки препаративных методик



Крутько Дмитрий Петрович – с.н.с., к.х.н. E-mail: kdp@org.chem.msu.ru

В 1981 г. окончил химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. 1981-1984 г.г. – обучение в аспирантуре химического факультета МГУ. В 1985 г. защитил кандидатскую диссертацию по специальности «органическая химия». С 1984 г. по настоящее время работает на кафедре органической химии химического факультета МГУ (в должности старшего научного сотрудника – с 1995 г.).



Борзов Максим Владимирович – с.н.с., к.х.н. E-mail: bmrv@org.chem.msu.ru

В 1990 г. окончил химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. 1990-1993 г.г. – обучение в аспирантуре химического факультета МГУ. В 1994 г. защитил кандидатскую диссертацию по специальности «химия элементоорганических соединений». С 1994 г. по настоящее время работает на кафедре органической химии химического факультета МГУ (в должности старшего научного сотрудника – с 2005 г.).



Кирсанов Роман Сергеевич – н.с., к.х.н. E-mail: roman_kirsanov@mail.ru

В 2000 г. окончил химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. 2000-2003 г.г. – обучение в аспирантуре химического факультета МГУ. В 2006 г. защитил кандидатскую диссертацию по специальности «химия элементоорганических соединений». С 2004 г. работает на кафедре органической химии химического факультета МГУ (в должности научного сотрудника – с 2005 г.).



Белов Сергей Александрович – аспирант. E-mail: S_A_Belov@rambler.ru

В 2005 г. окончил химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. С 2005 г. – аспирант кафедры органической химии химического факультета МГУ.

мы показали, что традиционное применение триметилсилильных производных CpSiMe_3 для синтеза полусэндвичей в данном случае непригодно из-за быстрой перегруппировки силана в смесь изомерных фульвенов в присутствии кислот или оснований Льюиса. Успеха удалось добиться с использованием триметилстаннильного производного $[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}_2]\text{SnMe}_3$ (**2**). Метилирование несимметричного комплекса циркония $[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}_2](\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrCl}_2$ (**3**) неожиданно привело к образованию не одного, а трех диметильных производных. Насколько нам известно, это первый пример перераспределения циклопентадиенильных колец в условиях реакции метилирования.

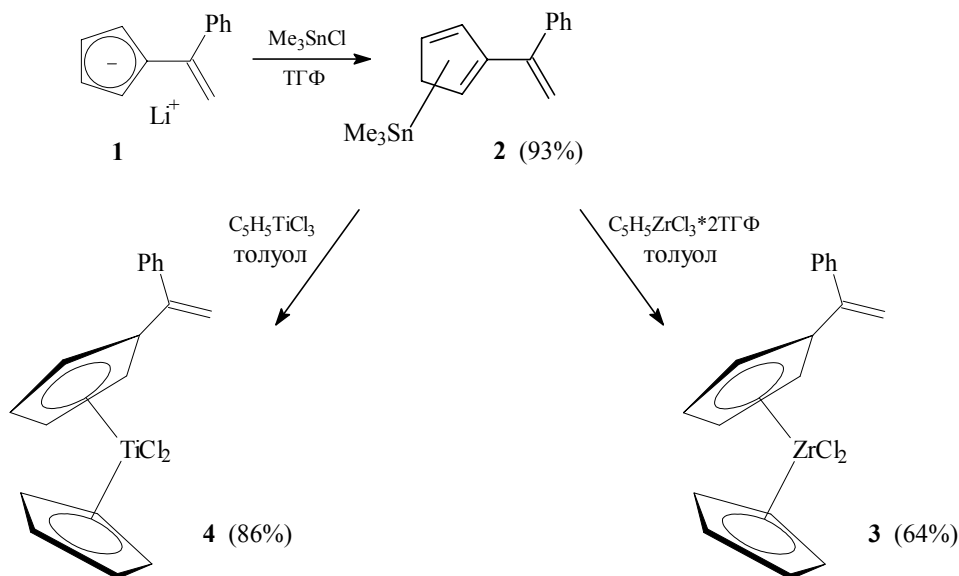
Результаты и их обсуждение

Несимметричные сэндвичевые комплексы $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}_2)\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Zr}$ (**3**), Ti (**4**)) синтезированы согласно схеме 1. Превращение исходного литиевого производного (**1**) [2] в триметилстаннильное производное (**2**) является хотя и дополнительной, но необходимой стадией. Это обусловлено тем, что прямая реакция **1** с CpZrCl_3 дает продукт **3**, загрязненный значительными количествами Cp_2ZrCl_2 и $[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}_2]_2\text{ZrCl}_2$, которые практически невозможно отделить кристаллизацией. Подобный процесс рандомизации циклопентадиенильных колец мы наблюдали ранее в ходе синтеза несимметричного сэндвичевого комплекса $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{ZrCl}_2$ [5]. Так, проведение реакции исходя из $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{ZrCl}_3$ и $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Na}$ как в ТГФ, так и в толуоле, приводит к смеси всех трех возможных продуктов: $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrCl}_2$, $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{ZrCl}_2$ и $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$, причем в толуоле образуется их статистическая смесь (2:1:1, соответственно). Этот результат мы объяснили возможностью вхождения третьего циклопентадиенильного кольца в координационную сферу комплекса с образованием следовых количеств трисциклопентадиенильных производных, катализирующих дальнейшее перераспределение лигандов. Удовлетворительный результат (образование исключительно несимметричного комплекса) был достигнут нами только с использованием в качестве циклопентадиенилирующего агента $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{SnMe}_3$.

Триметилстаннильное производное **2** было выделено нами с высоким выходом в виде желтого маслообразного продукта, медленно кристаллизующегося при комнатной температуре. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C (25 °C) согласуются с наличием в этом соединении процесса быстрой элементотропии триметилстаннильной группы в циклопентадиенильном кольце.

Интересной особенностью титанового комплекса **4** является его полихромность: его цвет изменяется от зеленого в кристаллическом состоянии (порошок) до темно-красного в растворах. Циркониевый сэндвич **3**, как и большинство других его аналогов – бесцветен.

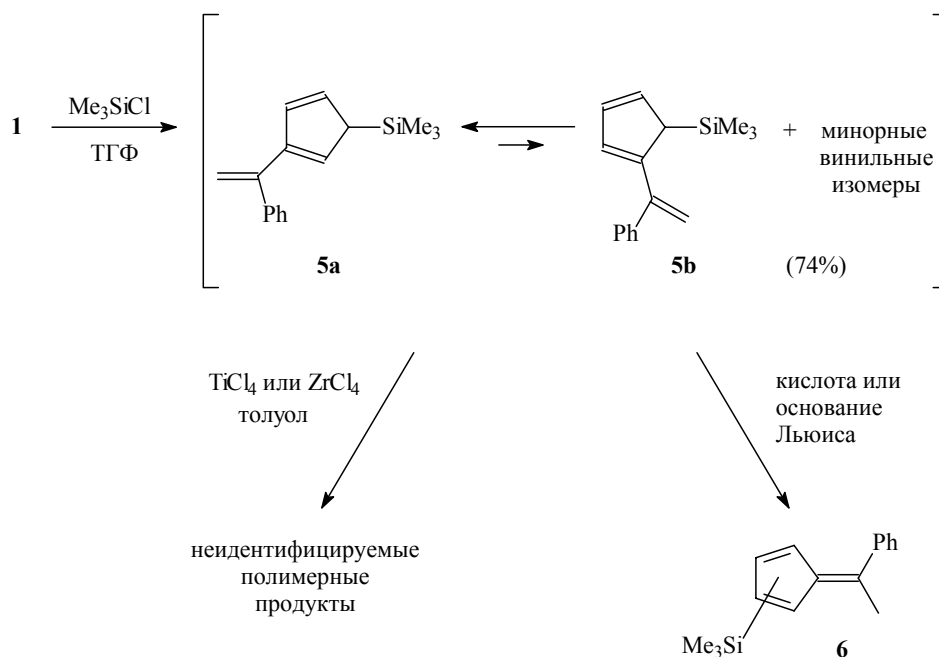
Схема 1



Традиционными циклопентаденилирующими агентами для получения полусэндвичевых комплексов Ti(IV) и Zr(IV) являются триметилсилильные производные соответствующих циклопентадиенов. Реакции MCl_4 ($M = Ti, Zr$) непосредственно с циклопентаденидами щелочных металлов сопровождаются, во-первых, побочным процессом бисциклопентаденилирования, что приводит к значительному снижению выхода целевого продукта, кроме того, большие потери происходят на стадии разделения и очистки веществ. Во-вторых, в случае $TiCl_4$ всегда протекает еще одна побочная реакция – восстановление до производных Ti(III), что часто снижает выходы целевых комплексов до неприемлемо низких значений. Так, полусэндвич **7**, полученный по реакции $TiCl_4$ с солью **1** [4], был выделен с выходом всего 14%.

Силан **5** был получен нами взаимодействием соли **1** с Me_3SiCl и выделен с хорошим выходом (схема 2). По данным спектроскопии ЯМР 1H и ^{13}C соединение **5** представляет собой смесь аллильных (**5a** : **5b** ~ 3 : 1) и минорного количества винильных изомеров. Для аллильных изомеров (в отличие от винильных) при комнатной температуре наблюдается уширение сигналов ЯМР за счет элементотропных сдвигов триметилсилильной группы по незамещенным положениям циклопентаденильного кольца. При этом равновесие сминуто в сторону наименее стерически затрудненного **5a**.

Схема 2

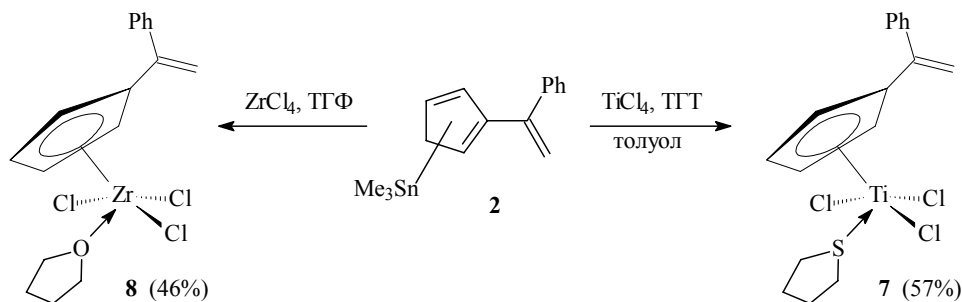


Проведение реакции **5** с тетрахлоридами титана и циркония в толуоле, против ожидания, не привело к получению целевых полусэндвичевых комплексов $[C_5H_4C(Ph)=CH_2]_2MCl_3$, а вместо этого наблюдалось образование металлоорганических полимерных продуктов. Более подробное изучение свойств силана **5** показало, что в присутствии кислот или оснований Льюиса он легко изомеризуется в соответствующий фульвен (**6**). Так, добавление триэтиламина к раствору **5** в C_6D_6 приводит к полной конверсии исходного силана в смесь трех изомерных (по положению $SiMe_3$ группы в кольце) фульвенов **6**. При этом в спектре ПМР наблюдаются три пары узких сигналов в алифатической области ($\delta(SiMe_3) = -0.04, 0.17, 0.27$ м.д.; $\delta(Me) = 2.17, 2.21, 2.22$ м.д.) и набор мультиплетов в олефиновой и ароматической областях. Большая устойчивость фульвена **6** по сравнению с силаном **5** объясняется, по-видимому, конформационными различиями в **5** и **6**, т.е., в конечном итоге, более выгодным сопряжением фенильного заместителя с системой двойных связей фульвена. В результате полимерные продукты в этой реакции образуются, очевидно, за счет взаимодействия с тетрахлоридом металла изомерных фульвенов **6**, а не исходного силана. Можно отметить, что, в отличие от силана **5**, станилированное производное **2** в принципе не может изомеризо-

α -СТИРИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ _____ 1-9
 ваться в фульвен типа **6** вследствие неустойчивости соединений с триалкилстаннильным заместителем при двойной связи.

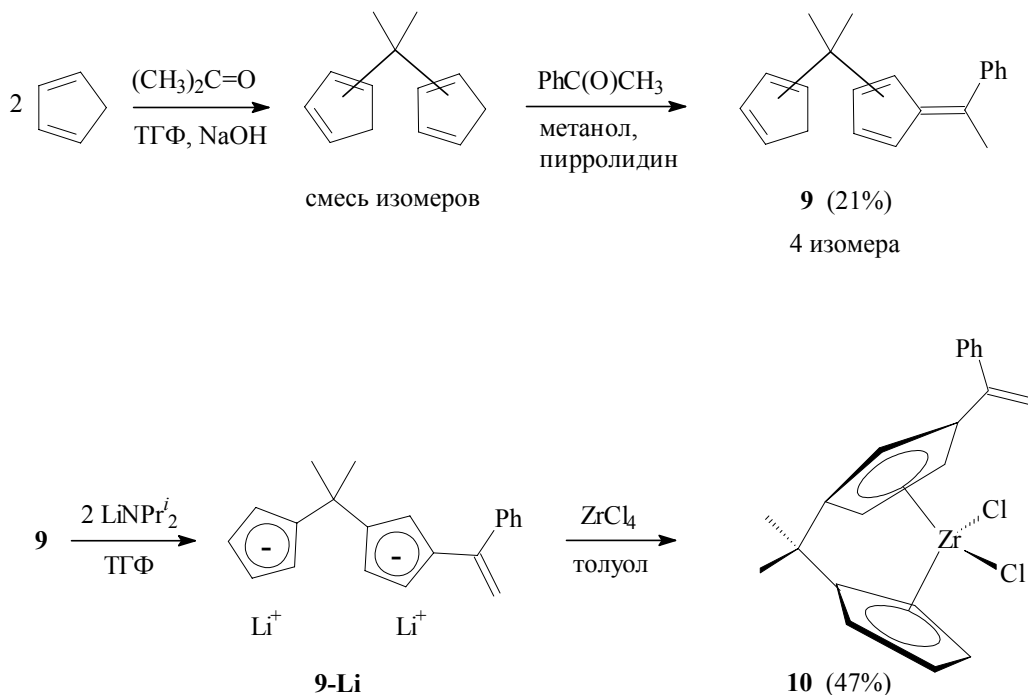
Успешный синтез целевых полусэндвичей $[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}_2]_2\text{TiCl}_3$ (**7**) и $[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}_2]_2\text{ZrCl}_3$ (**8**) был осуществлен нами реакцией переметаллирования триметилстаннильного соединения **2** с TiCl_4 и ZrCl_4 при низкой температуре (схема 3). Оба полусэндвича кристаллизуются с одной молекулой соответствующего донорного растворителя (тетрагидротиофен (ТГТ) в комплексе **7** и ТГФ в комплексе **8**).

Схема 3



Синтез циркониевого *анса*-комплекса **10**, мостикового аналога сэндвича **3**, был осуществлен нами согласно схеме 4.

Схема 4



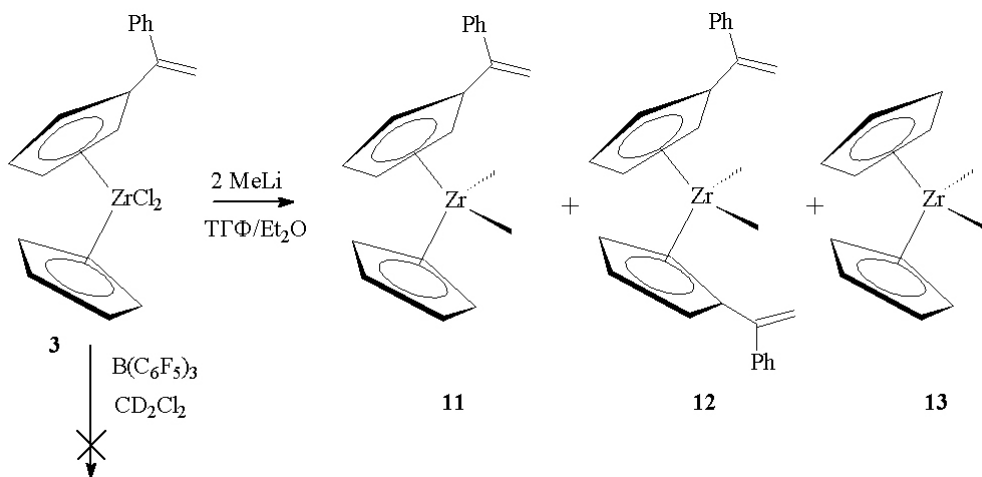
Фульвен **9** в виде смеси 4-х изомеров получен конденсацией (1-метилэтандинил-1,1)бисциклопентадиена с ацетофеноном в метаноле в присутствии 2-х эквивалентов пирролидина. Низкий выход **9** обусловлен неселективностью этой реакции и необходимостью очистки целевого вещества с применением колоночной хроматографии. Фульвен **9** был депротонирован двумя эквивалентами диизопропиламида лития. Дилитиевая соль **9-Li** в индивидуальном состоянии не выделялась, а после замены растворителя сразу введена в реакцию с ZrCl_4 , которая гладко и с хорошим выходом привела к целевому *анса*-комплексу **10**.

Мы изучили некоторые реакции несимметричного сэндвичевого комплекса **3** (схема 5). По отношению к $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ в CD_2Cl_2 это соединение оказалось инертным, изменений в спектре

ЯМР ^1H не наблюдалось даже после нагревания реакционной смеси ($\mathbf{3} : (\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B} = 1 : 1$) при $90\text{ }^\circ\text{C}$ (в запаянной ампуле) в течение 4 часов.

Неожиданный результат был получен в реакции метилирования $\mathbf{3}$ двумя эквивалентами MeLi при $-20\text{ }^\circ\text{C}$ в смеси ТГФ/эфир с последующим удалением растворителей, экстракцией гексаном и концентрированием гексанового экстракта. Анализ спектров ЯМР ^1H и ^{13}C полученного маслообразного продукта показал, что наряду с ожидаемым несимметричным диметильным производным $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}_2)\text{ZrMe}_2$ ($\mathbf{11}$) в смеси в сопоставимых количествах присутствуют также и симметричные сэндвичи $[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}_2]_2\text{ZrMe}_2$ ($\mathbf{12}$) и Cp_2ZrMe_2 ($\mathbf{13}$) (схема 5).

Схема 5



Подобное перераспределение циклопентадиенильных колец в реакциях метилирования несимметричных цирконоцендихлоридов, насколько нам известно, ранее не наблюдалось. Этот экспериментальный факт, на наш взгляд, можно объяснить следующим образом. При незначительном недостатке метилирующего агента (MeLi) в реакционной смеси должны присутствовать как моно-, так и диметильные производные. В этом случае диметилцирконоцен может выступать в качестве циклопентаденилирующего агента по отношению к монометильному комплексу, вводя третье Cp -кольцо к металлическому центру. Образующиеся при этом трисциклопентадиенильные производные, в свою очередь, катализируют рандомизацию Cp -лигандов, давая смесь всех трех возможных сэндвичей $\mathbf{11-13}$. Этот процесс, по-видимому, в значительной степени аналогичен наблюдавшемуся в реакциях циклопентаденилирования полусэндвичей циклопентадиенидами щелочных металлов (см. выше).

Заключение

Таким образом, в работе разработаны удобные препаративные методы синтеза α -стирилциклопентадиенильных сэндвичевых полусэндвичевых комплексов титана и циркония $[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}_2](\text{C}_5\text{H}_5)\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}$ ($\mathbf{4}$), Zr ($\mathbf{3}$)) и $[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}_2]\text{MCl}_3$ ($\text{M} = \text{Ti}$ ($\mathbf{7}$), Zr ($\mathbf{8}$)) на основе триметилстаннилциклопентадиена $[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}_2]\text{SnMe}_3$ ($\mathbf{2}$). Установлено, что традиционное применение в синтезе моноциклопентадиенидов металлов 4 группы триметилсилильных производных циклопентадиенов в данном случае невозможно ввиду быстрой изомеризации силана $[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}_2]\text{SiMe}_3$ ($\mathbf{5}$) в смесь изомерных фульвенов $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_3]$ ($\mathbf{6}$) в присутствии кислот или оснований Льюиса. Кроме того, на основе нового бисциклопентадиенового лиганда $[\text{C}_5\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_3]$ ($\mathbf{9}$) синтезирован мостиковый аналог несимметричного сэндвича $\mathbf{3}$ – *ansa*-цирконо-цендихлорид $[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}_2]$ ($\mathbf{10}$). На примере сэндвича $\mathbf{3}$ впервые показана возможность рандомизации циклопентадиенильных лигандов в ходе реакции метилирования несимметричных цирконоцендихлоридов.

Экспериментальная часть

Все синтетические процедуры и приготовление образцов для регистрации спектров ЯМР проводили в инертной атмосфере или в цельнопаяной вакуумированной аппаратуре типа сосудов Шленка. Растворители (в том числе дейтерированные), а также триметилхлорсилан очищали по стандартным методикам [6], затем дегазировали и подвергали переконденсации в высоком вакууме непосредственно в реакционную емкость или ампулу для ЯМР. $ZrCl_4$ очищали возгонкой при 330-350°C в токе водорода. $TiCl_4$ кипятили над порошком свежеевосстановленной меди и фасовали переконденсацией в высоком вакууме. Коммерчески доступный Me_3SnCl (Aldrich) использовали без дальнейшей очистки. (1-Фенилэтенил)циклопентадиенид лития [2], $(C_5H_5)TiCl_3$ и $(C_5H_5)ZrCl_3$ [7], а также 6-метил-6-фенилфульвен [8] и (1-метилэтандиил-1,1)бисциклопентадиен [9] синтезировали согласно литературным методикам.

Необходимое в ряде случаев центрифугирование осуществляли в запаянных ампулах при 3500 об/мин в течение 30-60 мин.

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C регистрировали при 25 °C на спектрометре «Varian VXR-400» (400 и 100 МГц соответственно). В качестве внутреннего стандарта в спектрах ЯМР 1H и ^{13}C использовались значения хим. сдвигов сигналов соответствующих дейтерорастворителей (5.32 и 53.8 м.д. для CD_2Cl_2 , 1.73 и 25.3 м.д. для THF- d_8 , 7.24 и 77.0 м.д. для $CDCl_3$, 7.15 и 128.0 м.д. для C_6D_6).

Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе «Carlo-Erba».

5-Триметилстаннил-2-(1-фенилэтенил)циклопентадиен-1,3 (2). Растворы 5.17 г (29.68 ммоль) циклопентадиенида лития **1** и 5.93 г (29.76 ммоль) триметилоловохлорида в ТГФ (суммарный объем – 50 мл) смешали при охлаждении (-20-0 °C) и интенсивном перемешивании. Образовавшийся желтый раствор довели до комнатной температуры и нагревали (80 °C) при перемешивании в течение 3 часов. При этом наблюдалось выпадение белого мелкокристаллического осадка (LiCl), растворявшегося при охлаждении. Растворитель удалили переконденсацией в вакууме и добавили 50 мл гексана. Отфильтровали выпавший осадок LiCl, оранжевый раствор сконцентрировали и остаток перегнали в вакууме ($1.5 \cdot 10^{-3}$ Торр). Выход – 9.10 г (27.49 ммоль, 92.5%) (желтый маслообразный продукт, медленно кристаллизующийся при комнатной температуре). Найдено (%): C – 58.44; H – 6.17. Вычислено (%) для $C_{16}H_{20}Sn$: C – 58.05, H – 6.09. ЯМР 1H (C_6D_6 , δ , м.д., J/Гц): $\delta = -0.02$ [с, 9 H, $^2J_{H_{Sn}} = 54$, $Sn(CH_3)_3$]; 5.14, 5.33 (оба д, 1 H, $^2J_{HH} = 1.6$, =CH₂); 5.91, 5.93 (оба вирт. т, 2 H, $^{3+4}J_{HH} = 3.2$, H^{2-5}); 7.12 - 7.23(м, 3 H, *m*-H и *p*-H); 7.49 (д, 2 H, $^3J_{HH} = 8.0$, *o*-H). ^{13}C - $\{^1H\}$: $\delta = -8.53$ [$^1J_{CSn} = 340$, $Sn(CH_3)_3$]; 105.83, 113.13 (CH^{2-5}); 111.01 (=CH₂); 127.63 (*p*-CH); 128.32 (*m*-CH); 128.73 (*o*-CH); 142.99, 143.50, 146.26 [C^1 , =C(Ph), *i*-C].

$[\eta^5$ -(1-Фенилэтенил)циклопентадиенил] $(\eta^5$ -циклопентадиенил)дихлороцирконий (IV) (3). 3.31 г (8.14 ммоль) $CrZrCl_3 \cdot 2TGF$ суспендировали в 40 мл толуола. Суспензию перемешивали 30 мин. при 100 °C и без охлаждения добавили 2.84 г (8.59 ммоль) станнированного циклопентадиена **2**. Смесь нагревали при перемешивании в течение 5 часов до полного растворения осадка. Растворитель и основную часть Me_3SnCl удалили в высоком вакууме ($1.5 \cdot 10^{-3}$ Торр) и добавили 40 мл диэтилового эфира. Осадок отфильтровали, промыли эфиром (2 раза по 30 мл), суспендировали в 30 мл эфира и отцентрифугировали. Маточный раствор декантировали, осадок высушили в высоком вакууме. Выход – 2.06 г (5.22 ммоль, 64.2%) (бесцветное мелкокристаллическое вещество). Найдено (%): C – 54.40; H – 4.01. Вычислено (%) для $C_{18}H_{16}Cl_2Zr$: C – 54.81; H – 4.09. ЯМР 1H (CD_2Cl_2 , δ , м.д., J/Гц): $\delta = 5.40$, 5.70 (оба с, 1 H, =CH₂); 6.37 (с, 5 H, C_5H_5); 6.41, 6.57 (оба вирт. т, 2 H, $^{3+4}J_{HH} = 5.6$, H^{2-5}); 7.41 (м, 5 H, C_6H_5). ^{13}C : $\delta = 115.16$, 117.06 (оба д, $^1J_{CH} = 176$, CH^{2-5}); 116.73 (д, $^1J_{CH} = 176$, C_5H_5); 116.62 (т, $^1J_{CH} = 159$, =CH₂); 128.20 (с, C^1); 128.45 (д, $^1J_{CH} = 160$, *p*-CH); 128.78, 128.79 (оба д, $^1J_{CH} = 160$, *m*-CH, *o*-CH); 141.11 (с, *i*-C); 142.69 [с, =C(Ph)].

$[\eta^5$ -(1-Фенилэтенил)циклопентадиенил] $(\eta^5$ -циклопентадиенил)дихлоротитан (IV) (4). Растворы 2.37 г (10.81 ммоль) $C_5H_5TiCl_3$ и 3.79 г (11.45 ммоль) станнированного циклопентадиена **2** в толуоле (суммарный объем – 65 мл) смешали при комнатной температуре (раствор немедленно приобрел красный цвет) и перемешивали в течение 10 часов. Образовавшийся объемный осадок был отделен центрифугированием и суспендирован в 60 мл диэтилового эфира. После повторного центрифугирования осадок отделен и высушен в высоком вакууме. Выход – 3.27 г (9.30 ммоль, 86.0%) (серо-зеленое мелкокристаллическое вещество; растворы окрашены в темно-красный цвет). Найдено (%): C – 61.22; H – 3.96. Вычислено (%) для $C_{18}H_{16}Cl_2Ti$: C – 61.58; H – 4.59. ЯМР 1H (CD_2Cl_2 , δ , м.д., J/Гц): $\delta = 5.47$, 5.74 (оба д, 1 H, $^2J_{HH} = 0.9$, =CH₂); 6.44 (с, 5 H, C_5H_5); 6.49, 6.69 (оба вирт. т, 2 H, $^{3+4}J_{HH} = 5.6$, H^{2-5}); 7.39 (м, 5 H, C_6H_5). ^{13}C - $\{^1H\}$: $\delta = 118.89$ (=CH₂); 119.29, 121.53 (CH^{2-5}); 120.96 (C_5H_5); 126.52 (*p*-CH); 128.81, 128.88 (*m*-CH, *o*-CH); 131.25 (C^1); 140.88 (*i*-C); 143.00 [=C(Ph)].

[(1-Фенилэтенил)циклопентадиенил]триметилсилан (5). Растворы 7.43 г (42.66 ммоль) циклопентадиенида лития **1** и 4.63 г (42.66 ммоль) триметилхлорсилана в ТГФ (суммарный объем – 60 мл) смешали при комнатной температуре и нагревали (80 °С) при перемешивании в течение 8 часов. Растворитель удалили перегонкой в вакууме и добавили 50 мл гексана. Отфильтровали выпавший осадок LiCl, раствор сконцентрировали и остаток перегнали в вакууме (82-84 °С/3·10⁻³ Торр). Выход – 7.57 г (31.48 ммоль, 73.8%) (светло-желтый маслообразный продукт). Найдено (%): С – 80.39; Н – 8.55. Вычислено (%) для C₁₆H₂₀Si: С – 79.93, Н – 8.38. Данные ЯМР приведены для основного аллильного изомера **5a**. ЯМР ¹H (C₆D₆, δ, м.д., J/Гц): δ = -0.13 [уш. с, 9 H, Si(CH₃)₃]; 3.25 [шир., 1 H, CHSi(CH₃)₃]; 5.23, 5.50 (оба шир., 1 H, =CH₂); 6.35, 6.42, 6.86 (все шир., 1 H, =CH); 7.10-7.20 (м, 3 H, *m*-H, *p*-H); 7.47 (шир, 2 H, *o*-H). ¹³C-¹H: δ = -2.01 [Si(CH₃)₃]; 52.43 [шир., CHSi(CH₃)₃]; 112.40 (шир., =CH₂); 127.70 (*p*-CH); 128.34 (*m*-CH); 128.61 (*o*-CH); 130.44, 131.93, 134.09 (все шир., =CH); 142.58 (*i*-C); 145.25, 145.91 [оба шир., =C-C(Ph), =C(Ph)].

[η⁵-(1-Фенилэтенил)циклопентадиенил]трихлоротитан (IV), аддукт с ТГТ 1:1 (7). К раствору 0.34 г (1.79 ммоль) TiCl₄ в 20 мл толуола при 0 °С прибавили 0.31 г (3.52 ммоль) тетрагидротиофена (ТГТ) и дали смеси нагреться до комнатной температуры. Раствор охладили до -78 °С, добавили к нему 0.58 г (1.75 ммоль) станнана **2** в 5 мл толуола и дали нагреться до комнатной температуры (темно-красная окраска). Реакционную смесь нагревали 3 часа при 60 °С, затем все летучие компоненты отогнали в вакууме. Остаток обработали 50 мл диэтилового эфира. Красный раствор отделили от темно-зеленого осадка декантацией и осадок дополнительно проэкстрагировали 10 мл эфира. Объединенные экстракты сконцентрировали и ввели 50 мл гексана. Гексан медленно удалили в высоком вакууме и выпавший красный кристаллический осадок промыли холодным гексаном (2 раза по 5 мл) и высушили в высоком вакууме. Выход – 0.41 г (1.00 ммоль, 57.1%). Найдено (%): С – 49.43; Н – 4.65. Вычислено (%) для C₁₇H₁₉Cl₃STi: С – 49.85, Н – 4.68. ЯМР ¹H (CD₂Cl₂, δ, м.д., J/Гц): δ = 2.04 (уш. м, 4 H, CH₂CH₂S в ТГТ); 3.29 (уш. м, 4 H, CH₂S в ТГТ); 5.63, 6.03 (оба с, 1 H, =CH₂); 7.00, 7.13 (оба вирт. т, 2 H, ³⁺⁴J_{HH} = 5.6, H²⁻⁵); 7.36 - 7.46 (м, 5 H, C₆H₅). - ¹³C-¹H: δ = 30.46 (CH₂CH₂S в ТГТ); 39.49 (CH₂S в ТГТ); 121.18 (=CH₂); 122.04, 124.57 (CH²⁻⁵); 128.85 (*p*-CH); 128.81, 128.96 (*m*-CH, *o*-CH); 139.57, 140.89, 142.83 [C¹, *i*-C, =C(Ph)].

[η⁵-(1-Фенилэтенил)циклопентадиенил]трихлороцирконий (IV), аддукт с ТГФ 1:1 (8). Растворы 1.46 г (6.27 ммоль) ZrCl₄ в 30 мл ТГФ и 2.29 г (6.92 ммоль) станнана **2** в 30 мл ТГФ смешали при -78 °С, реакционной смеси дали нагреться и выдержали 2 суток при комнатной температуре. Растворитель удалили при нагревании перегонкой в вакууме и обработали осадок 40 мл диэтилового эфира. Эфирный экстракт сконцентрировали, желтый маслообразный остаток промыли 20 мл теплого гексана и растворили в 10 мл толуола. Медленное удаление растворителя при слабом нагревании и последующее высушивание в высоком вакууме дали 1.26 г (2.89 ммоль, 46.0%) целевого комплекса (бледно-желтое мелкокристаллическое вещество). Найдено (%): С – 46.40; Н – 4.22. Вычислено (%) для C₁₇H₁₉Cl₃OZr: С – 46.73, Н – 4.38. ЯМР ¹H (CD₂Cl₂, δ, м.д., J/Гц): δ = 2.13 (уш. м, 4 H, CH₂CH₂O в ТГФ); 4.56 (уш. м, 4 H, CH₂O в ТГФ); 5.52, 5.88 (оба с, 1 H, =CH₂); 6.76, 6.78 (оба уш. м, 2 H, H²⁻⁵); 7.39 (м, 5 H, C₆H₅). ¹³C-¹H: δ = 25.81 (CH₂CH₂O в ТГФ); 72.0 (шир., CH₂O в ТГФ); 117.70 (=CH₂); 118.21, 119.22 (CH²⁻⁵); 127.99 (*p*-CH); 128.44, 129.02 (*m*-CH, *o*-CH); 133.20, 141.60, 142.79 [C¹, *i*-C, =C(Ph)].

3-(1-Циклопентадиенил-1-метилэтил)-1-(1-фенилэтилиден)циклопентадиен (9). Смесь 15.86 г (92.1 ммоль) (1-метилэтандинил-1,1)бисциклопентадиена 11.07 г (92.1 ммоль) ацетофенона и 13.0 г (183 ммоль) пирролидина в 40 мл метанола перемешивали при комнатной температуре в течение 48 часов в атмосфере аргона. Смесь разложили 30 мл холодной 30% уксусной кислоты, разбавили водой и проэкстрагировали петролейным эфиром (3 раза по 30 мл). Экстракты объединили, высушили над MgSO₄ и сконцентрировали до маслообразного состояния. Дальнейшее выделение целевого продукта производили методом колоночной хроматографии (силикагель 0.063-0.2 мм, колонка Ø3×60 см, петролейный эфир : бензол – 9:1, собрана вторая фракция). После удаления растворителя выход **9** составил 5.30 г (19.3 ммоль, 21%) (красное маслообразное вещество). ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): δ = 1.38, 1.39, 1.47, 1.48 [набор с, 6 H, C(CH₃)₂]; 2.47, 2.490, 2.493 [набор с, 3 H, =C(CH₃)]; 2.82, 2.88, 2.94, 2.97 (набор м, 2 H, CH₂); 5.85-6.60 (набор м, 6 H, =CH); 7.34-7.40 (набор м, 5 H, Ph).

Депротонирование 9. К раствору 5.28 г (52.2 ммоль) диизопропиламина в 10 мл ТГФ в атмосфере аргона при -75 °С и интенсивном перемешивании в течение 15 мин. добавили по каплям 20 мл 2.67 М раствора *n*-BuLi (53.4 ммоль) в гексане. Реакционную смесь медленно довели до комнатной температуры и перемешивали еще 2 часа. К полученному раствору LiN(Pr)ⁱ, охлажденному до -20 °С, в течение 2 часов добавили по каплям при интенсивном перемешивании раствор 7.16 г

(26.1 ммоль) фульвена **9** в 50 мл ТГФ. Реакционную смесь довели до комнатной температуры и оставили на ночь. После удаления всех летучих компонентов на вакуумной линии реакционную емкость с дилитиевой солью **9-Li** (белые кристаллы в коричневом масле) отпаяли. Дальнейшие процедуры проводили в вакууме.

[η^5 : η^5 -**3**-(1-Циклопентаденил-1-метилэтил)-1-(1-фенилэтил)циклопентаденил]дихлорцирконий (**IV**) (**10**). К дилитиевой соли **9-Li**, полученной на предыдущей стадии, добавили 100 мл толуола, затем при перемешивании и охлаждении (-20 °С) ввели 6.09 г (26.13 ммоль) $ZrCl_4$. Реакционную смесь довели до комнатной температуры, после чего она самопроизвольно разогрелась до 35-40 °С, при этом весь $ZrCl_4$ растворился. Смесь перемешивали 12 часов при 50 °С, после чего добавили еще 350 мл толуола. Раствор отделили от осадка $LiCl$ фильтрованием и декантациями и сконцентрировали при нагревании (50-60 °С) до 30 мл. Охлаждение раствора до комнатной температуры привело к выпадению светло-желтых кристаллов *ansa*-комплекса **10**. После довыделения из маточного раствора общий выход составил 5.29 г (12.17 ммоль, 46.6% в расчете на фульвен **9**). Найдено (%): С – 57.93; Н – 4.60. Вычислено (%) для $C_{21}H_{20}Cl_2Zr$: С – 58.05; Н – 4.64. ЯМР 1H (CD_2Cl_2 , δ , м.д., $J/Гц$): δ = 1.76, 1.83 [оба с, 3 H, $C(CH_3)_2$]; 5.42, 5.47 (оба с, 1 H, $=CH_2$); 5.66, 5.80, 6.39 (все т, 1 H, $^3,4J_{HH} = 2.4 - 3.2$, СН в дизамещенном Ср-кольце); 5.68, 5.86, 6.70, 6.78 (все кв., 1 H, $^3,4J_{HH} = 2.4 - 3.2$, СН в монозамещенном Ср-кольце); 7.32 - 7.45 (м, 5 H, C_6H_5). ^{13}C - $\{^1H\}$: δ = 23.98, 24.27 [$C(CH_3)_2$]; 38.06 [$C(CH_3)_2$]; 103.75, 106.86, 107.37, 107.64, 121.89, 122.02, 123.11 (СН в Ср-кольцах); 116.42 ($=CH_2$); 121.45, 122.16, 135.20 (С в Ср-кольцах); 128.14 (*p*-СН); 128.52, 128.91 (*m*-СН, *o*-СН); 140.70 (*i*-С); 142.38 [$=C(Ph)$].

Метилирование комплекса 3. Смесь 11, 12, 13 (1 : 0.25 : 1). К раствору 1.02 г (2.59 ммоль) цирконодихлорида **3** в 40 мл ТГФ при -20 °С добавили 5.20 мл 1 М раствора $MeLi$ (5.20 ммоль) в эфире. Реакционной смеси дали нагреться до комнатной температуры и оставили на ночь. Растворители удалили без нагревания перекоденсацией в высоком вакууме и ввели 20 мл гексана. Осадок $LiCl$ отделили фильтрованием, гексан удалили в высоком вакууме. Остаток – коричневое маслообразное вещество (смесь диметильных производных **11, 12, 13** в соотношении 1 : 0.25 : 1; неравное соотношение **12** и **13** объясняется, очевидно, их различной растворимостью в гексане). ЯМР 1H (C_6D_6 , δ , м.д., $J/Гц$): δ = -0.14, -0.09 [оба с, $Zr(CH_3)_2$ (**11, 13**)]; -0.05 [с, $Zr(CH_3)_2$ (**12**)]; 5.03 [д, 1 H, $^2J_{HH} = 1.2$, $=CHH$, (**12**)]; 5.05 [д, 1 H, $^2J_{HH} = 1.2$, $=CHH$, (**11**)]; 5.31 [м, $=CHH$, (**11, 12**)]; 5.65, 5.96 [оба вирт. т, $^3,4J_{HH} = 5.2$, C_5H_4 (**12**)]; 5.69, 5.93 [оба вирт. т, $^3,4J_{HH} = 5.2$, C_5H_4 (**11**)]; 5.72 [с, C_5H_5 (**13**)]; 5.73 [с, C_5H_5 (**11**)]; 7.05-7.30 [набор м, Ph, (**11, 12, 13**)]. ^{13}C : δ = 30.28, 32.09 [оба кв, $^1J_{CH} = 117$, $Zr(CH_3)_2$ (**11, 13**)]; 34.03 [кв, $^1J_{CH} = 117$, $Zr(CH_3)_2$ (**12**)]; 109.82 [д, $^1J_{CH} = 170$, СН в C_5H_4 (**11, 12**)]; 110.33 [д, $^1J_{CH} = 171$, C_5H_5 (**13**)], 110.49 [д, $^1J_{CH} = 170$, СН в C_5H_4 (**11**)]; 110.59 [д, $^1J_{CH} = 170$, СН в C_5H_4 (**12**)]; 110.91 [д, $^1J_{CH} = 171$, C_5H_5 (**11**)]; 112.80 [т, $^1J_{CH} = 159$, $=CH_2$ (**11**)]; 113.01 [т, $^1J_{CH} = 159$, $=CH_2$ (**12**)]; 124.49 [с, С в C_5H_4 (**11**)]; 125.09 [с, С в C_5H_4 (**12**)]; 127.88 [д, $^1J_{CH} = 160$, *p*-СН (**11, 12**)]; 128.37 [д, $^1J_{CH} = 160$, *m*-СН (**12**)]; 128.41 [д, $^1J_{CH} = 160$, *m*-СН (**11**)]; 128.70 [д, $^1J_{CH} = 160$, *o*-СН (**11**)]; 128.74 [д, $^1J_{CH} = 160$, *o*-СН (**12**)]; 142.08 [с, *i*-С (**11, 12**)]; 144.18 [с, $=C(Ph)$ (**12**)]; 144.33 [с, $=C(Ph)$ (**11**)].

Литература

- [1] J. Zhang, X. Wang, G.-X. Jin. *Coord. Chem. Rev.* **2006**. Vol.250. P.95-109.
- [2] S. Couturier, B. Gautheron, P. Renaut, G. Tainturier. *C. R. Acad. Sc. Paris, Serie C.* **1977**. Vol.284. P.323-325.
- [3] G. Erker, R. Nolte, R. Aul, S. Wilker, C. Krüger, R. Noe. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**. Vol.113. P.7594-7602.
- [4] P.J. W. Deckers, B. Hessen, J.H. Teuben. *Organometallics.* **2002**. Vol.21. P.5122-5135.
- [5] D.P. Krut'ko, M.V. Borzov, E.N. Veksler, A.V. Churakov, J.A.K. Howard. *Polyhedron.* **1998**. Vol.17. P.3889-3901.
- [6] W.L.F. Armarego. Purification of Laboratory Chemicals. *Pergamon Press. 4 ed. Oxford.* **1996**. 529p.
- [7] K.-W. Krebs, H. Engelhard, G.E. Nischk. *Ger. P 19 59 322.7.* **1969**; *Chem. Abstr.* **1971**. **75**. P. P88768.
- [8] W. Freiesleben. *Ger. DBP 1 146 050.* **1963**.
- [9] I.E. Nifant'ev, P.V. Ivchenko, M.V. Borzov. *J. Chem. Research (S).* **1992**. P.162.