

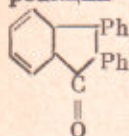
Академик АН СССР А. И. НЕСМЕЯНОВ, Н. Е. КОЛОБОВА, В. В. СКРИПКИН,
К. Н. АНИСИМОВ

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛИГАНДОВ В ГЕТЕРОБИЯДЕРНЫХ СИСТЕМАХ

В сообщениях (¹, ²) нами описаны реакции комплексов типа $R_3MF \cdot (CO)_2C_3H_5$ с этиленом ($R_3M = Ph_3Sn$) и 1,3-бутадиеном ($R_3M = Me_3Sn, Me_3Pb, Ph_3Ge, MeCl_2Ge, Ph_3Sn, Ph_3Pb$). Было показано, что этилен и 1,3-бутадиен способны замещать CO-группы в этих соединениях с сохранением связей металл — металл.

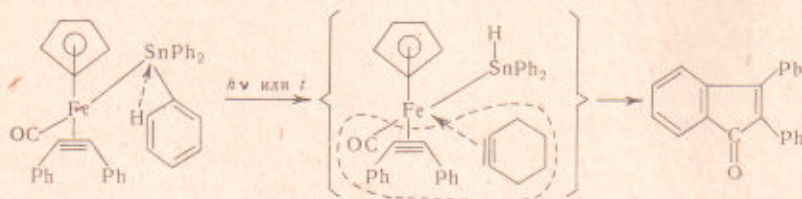
В продолжение работы по изучению реакций комплексов, содержащих связи металл — металл, с непредельными углеводородами, нами проведены фотохимические реакции $R_3MFe(CO)_2C_3H_5$ ($R_3M = Ph_3Sn, (CH_3C_6H_4)_3Sn, Ph_3Pb$) с толаном. Фотохимическое взаимодействие толана с $Ph_3Sn \cdot Fe(CO)_2C_3H_5$ (I) (бензол или тетрагидрофуран, 20°, 5 час.) приводит к замещению одной молекулы CO в $C_5H_5Fe(CO)_2$ -фрагменте с образованием (39%) монокарбонильного π -толанового комплекса $Ph_3SnFe(CO)(C_2Ph_2) \cdot C_3H_5$ (II), выделенного в виде красных кристаллов с т. разл. 184°. В твердом состоянии и в растворах этот комплекс устойчив к действию тепла, света, влаги и кислорода воздуха. Молекулярный вес (из параметров ячейки и плотности) найден 681, вычислен 677*. В и.-к. спектре II (в циклогексане) наблюдается пик 1945 cm^{-1} (CO) и 1870 cm^{-1} , соответствующий координированной тройной связи. В спектре п.м.р. (8 м.д., CCl_4) содержится синглет 5,00 м.д. (C_3H_5), мультиплет с центром 7,3 м.д. (C_6H_5).

Особенно интересно, что наряду с II в этой реакции образуется с выходом 10% легкорастворимое ярко-красное кристаллическое вещество с т. пл. 149°, которое по данным элементарного анализа, и.-к. спектров и спектров п.м.р., а также по т. пл. 149° (лит. данные 150—151° (⁶)) и качественной реакции с серной кислотой идентифицировано как 2,3-дифенилинденон



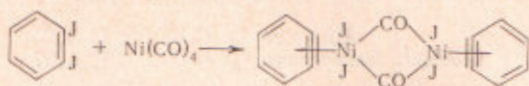
Это же соединение образуется (67%) при термическом раз-

ложении π -толанового комплекса (II) (190°, 15 мин.). Можно предположить, что образование дифенилинденона происходит путем внутримолекулярного взаимодействия лигандов на атомах железа и олова в соединении II через стадию возникновения бензинового комплекса (A) по схеме 1:



* Предварительное рентгенографическое исследование проведено А. И. Гусевым.

Возможность образования бензиновых комплексов переходных металлов показана на примере никеля ⁽³⁾:



Вторая стадия внутримолекулярного взаимодействия координированных на атоме железа толана, бензина и СО подобна, вероятно, образованию тетрациклона на ванадии ⁽⁵⁾. Для подтверждения участия фенильной группы при атоме олова в циклизации с другими лигандами, связанными с атомом железа, нами была проведена фотохимическая реакция толана с $(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SnFe(CO)}_2\text{Cr}$ (III). В продуктах этой реакции не обнаружен желаемый толановый комплекс $(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SnFe(CO)}(\text{Ph}_2\text{C}_2)\text{Cr}$, но найден с выходом 20% 6-метил-2,3-дифенилинденон с т. пл. 175° (лит. данные 175—177° ⁽⁴⁾). В спектре п.м.р. (CCl_4) этого соединения имеется один острый синглет δ 2,36 м.д. (CH_3) и мультиплет протонов фенильных ядер δ 7,11—7,38 м.д.

Для проверки общности реакций образования толановых комплексов и внутримолекулярного взаимодействия лигандов на биядерных системах была проведена реакция между $\text{Ph}_2\text{PbFe(CO)}_2\text{Cr}$ (IV) и толаном. В результате получен с относительно высоким выходом (58%) 2,3-дифенилинденон. Выделить индивидуальный толановый комплекс, подобный II, для соединения IV нам не удалось. Это, вероятно, объясняется меньшей прочностью связи Pb—C по сравнению с Sn—C и более легкой циклизацией лигандов в промежуточном комплексе А (схема 1).

Результаты термографического исследования соединения II, проведенного в интервале температур от 15 до 400°, по-видимому, соответствуют предполагаемому внутримолекулярному взаимодействию лигандов*. На термограмме наблюдается, как и при возникновении циклопентадиенилкарбонилдитоланового комплекса ванадия ⁽⁵⁾, экзотермический эффект при 184°, соответствующий образованию 2,3-дифенилинденона. Эндотермический эффект при 334° относится, по-видимому, к его сублимации. Интересно отметить, что для π -этиленового комплекса ⁽¹⁾, который распадается с выделением свободных лигандов (СО и этилена), но без образования новых С—С-связей, наблюдается только эндотермический эффект разложения (360°) и, кроме того, имеется эндоэффект плавления комплекса (133°).

Принципиальной особенностью наблюдаемой нами циклизации, в отличие от примеров, описанных в литературе, является то, что она осуществляется при взаимодействии лигандов, связанных с разными атомами металлов, соединенных металл—металл-связью. Это явление весьма важно для понимания механизма каталитического превращения углеводородов на биядерных комплексах ⁽⁷⁾.

Фотохимические реакции, и.к. спектры и спектры п.м.р. проведены в аппаратуре и приборах, указанных в работе ⁽²⁾. Спектры п.м.р. сняты в CCl_4 , внутренний эталон — гексаметилдисилоксан. Тонкослойная хроматография проведена на Al_2O_3 (II степень активности), элюент — смесь петролейный эфир (70—100°) — бензол (1:1).

Реакция $\text{Ph}_2\text{SnFe(CO)}_2\text{C}_2\text{H}_5$ с толаном.

а) $\text{Ph}_2\text{SnFe(CO)}_2(\text{C}_2\text{Ph}_2)\text{C}_2\text{H}_5$. Бензольный раствор $\text{Ph}_2\text{SnFe(CO)}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (I) и толана (1:2) под азотом облучен (20°) в течение 5 час. В процессе реакции наблюдается изменение окраски раствора от желтой до темно-красной. Растворитель удален в вакууме. Твердый остаток промыт двумя порциями пентана по 20 мл и перекристаллизован из смеси гептан — бензол (1:1). Выделено 39% красных кристаллов с т. разл. 184°.

Найдено %: С 67,60; Н 4,49
 $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{FeSn}$. Вычислено %: С 67,65; Н 4,43

* Термографическое исследование проведено Л. И. Барышниковым.

б) 2,3-дифенилинденон ($C_{21}H_{14}O$). Пентановый раствор из опыта а) упарен до 1 мл. Препаративной тонкослойной хроматографией (т.с.х.) (R_f 0,31) из него выделено 10% ярко-красных кристаллов с т. пл. 149° .

Найдено %: С 88,86; Н 5,25
 $C_{21}H_{14}O$. Вычислено %: С 89,36; Н 4,97

И.-к. (KBr): 525 сл., 590 сл., 640 о.сл., 710 с., 730 ср., 755 с., 765 с., 785 ср., 845 сл., 1030 сл., 1070 ср., 1090 ср., 1190 ср., 1350 ср., 1450 ср., 1460 ср., 1490 ср., 1610 ср., 1710 о.с. (CO), 3080 сл. П.м.р. (δ м.д.) два синглета 7,20 и 7,35 (Ph).

Термическое разложение $Ph_3SnFe(CO)(C_2Ph_2)C_5H_5$ проводили в запаянной ампуле в инертной атмосфере, нагревали до 185° и выдерживали при этой температуре 15 мин. После охлаждения до комнатной температуры ампула вскрыта, ее содержимое растворено в бензоле и хроматографировано на колонке с Al_2O_3 (элюент — бензол). Выделено 67% красных кристаллов, идентифицированных (по R_f , и.-к. спектрам и температуре плавления) как 2,3-дифенилинденон.

Реакция $(CH_3C_6H_4)_3SnFe(CO)_2C_5H_5$ с толаном.

а) $(n-CH_3C_6H_4)_3SnFe(CO)_2C_5H_5$. К $NaFe(CO)_2C_5H_5$, в тетрагидрофуране добавлено $(n-CH_3C_6H_4)_3SnCl$. Реакционная смесь перемешана при комнатной температуре 2 часа. Растворитель удален в вакууме. Твердый остаток растворен в смеси петролейный эфир ($40-60^\circ$) — бензол (1:1) и хроматографирован на колонке с Al_2O_3 . Элюат упарен, твердый остаток перекристаллизован из гептана. Выделено 74% желтых кристаллов с т. пл. $168-171^\circ$.

Найдено %: С 59,16; Н 4,48
 $C_{25}H_{20}O_2SnFe$. Вычислено %: С 59,05; Н 4,57

б) Метил-2,3-дифенилинденон. $(n-CH_3C_6H_4)_3SnFe(CO)_2C_5H_5$ и толан (1:2) в 30 мл бензола облучены (20°) 4 часа. Наблюдается изменение окраски от желтой до темно-красной, выпадение аморфного осадка. Реакционный раствор отфильтрован, фильтрат упарен в вакууме. Методом т.с.х. (R_f 0,34) выделено 20% ярко-красных кристаллов с т. пл. 175° .

Найдено %: С 89,08; Н 5,46
 $C_{22}H_{16}O$. Вычислено %: С 89,00; Н 5,41

И.-к. (KBr): 700 с., 740 с., 763 сл., 790 ср., 800 ср., 850 ср., 880 сл., 925 сл., 950 сл., 970 сл., 1030 сл., 1070 сл., 1090 сл., 1110 сл., 1140 сл., 1170 сл., 1220 сл., 1290 сл., 1350 ср., 1450 ср., 1480 ср., 1620 ср., 1710 о.с. (CO), 2870 сл., 2930 ср. (CH_3), 3070 о.сл.

Реакция $Ph_3PbFe(CO)_2C_5H_5$ с толаном. $Ph_3PbFe(CO)_2C_5H_5$ и толан (1:2) растворены в 40 мл бензола. Раствор облучен (20°) при постоянном барботировании азота в течение 30 мин. Наблюдается потемнение раствора, выпадение аморфного осадка. Раствор отфильтрован, фильтрат упарен до 1 мл. Препаративной т.с.х. выделено 58% ярко-красного вещества с т. пл. 149° , идентифицированного R_f , и.-к. спектрам и температуре плавления как 2,3-дифенилинденон.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
27 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Е. Колобова, В. В. Скрипкин, К. Н. Анисимов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, № 10. ² А. Н. Несмеянов, Н. Е. Колобова и др., ДАН, 195, № 2 (1970). ³ E. W. Gowling, S. F. A. Kettle, G. M. Sharples, Chem. Commun., № 1, 21 (1968). ⁴ C. F. Coelsch, J. Am. Chem. Soc., 54, 2487 (1932). ⁵ А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов и др., ДАН, 182, № 1, 112 (1968). ⁶ А. П. Орехов, ЖРФХО, 48, 1827 (1916). ⁷ А. Е. Шпилов, Кинетика и катализ, 11, 305 (1970).