

УДК 547.257.2'246/258.11/15+547.315.2

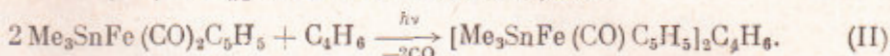
ХИМИЯ

Академик А. Н. ЕСМЕЯНОВ, Н. Е. КОЛОБОВА,
В. В. СКРИПКИН, К. Н. АНИСИМОВ, Л. А. ФЕДОРОВ

**ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСОВ
ТИПА $R_3MFe(CO)_2C_5H_5$ ($M = Ge, Sn, Pb$) С 1,3-БУТАДИЕНОМ**

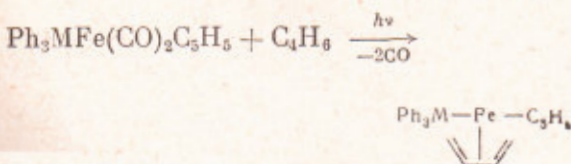
При изучении свойств биядерных комплексов $R_3SnFe(CO)_2C_5H_5$ ($R = Me, Ph$) установлено, что в условиях фотохимических реакций эти соединения способны без разрыва связей металл — металл обменивать карбонильные группы в $C_5H_5(CO)_2Fe$ -фрагменте на n -донорные (моно- и бидентатные фосфины) ^(1, 2) и π -донорные (этилен) ⁽²⁾ лиганды.

В данной работе мы исследовали реакции замещения CO-групп в соединениях типа $R_3MFe(CO)_2C_5H_5$ ($R = Me, Ph$ или $R_3 = MeCl_2$; $M = Ge, Sn, Pb$) на 1,3-бутадиен ⁽³⁾. Фотохимическое взаимодействие $Me_3SnFe(CO)_2C_5H_5$ (I) с 1,3-бутадиеном в бензоле или циклогексане приводит к образованию $[Me_3SnFe(CO)C_5H_5]_2C_4H_6$ (II). В и.-к. спектре (раствор в циклогексане) II содержится интенсивная полоса поглощения ν_{CO} 1936 cm^{-1} . В спектре п.м.р. (C_6H_6 , δ м.д.) найдены два синглета 3,90 и 0,52 (соотношение интенсивностей 5:9), относящиеся к протонам C_5H_5 -кольца и CH_2 -группы, и три (4,85, 3,19, 1,67) плохо разрешенных сигнала, которые можно отнести к протонам π -координированного 1,3-бутадиена. Из данных и.-к. спектров и спектров п.м.р., предварительных рентгенографических исследований и элементарного анализа II следует, что 1,3-бутадиен реагирует с двумя молекулами I, замещая по одной карбонильной группе в $C_5H_5(CO)_2Fe$ -фрагменте каждой молекулы I:



Совершенно аналогично проходит реакция 1,3-бутадиена с $Me_3PbFe(CO)_2C_5H_5$ (III). В результате выделен комплекс $[Me_3PbFe(CO)C_5H_5]_2C_4H_6$ (IV). В и.-к. спектре (IV) (в циклогексане) обнаружена одна полоса ν_{CO} 1932 cm^{-1} .

В отличие от I и III металлкарбонильные производные с фенильными заместителями у непереходного металла — $Ph_3MFe(CO)_2C_5H_5$ ($M = Ge, Sn, Pb$) при действии у.-ф. света реагируют с 1,3-бутадиеном с образованием комплексов $Ph_3MFe(C_4H_6)C_5H_5$, $M = Ge$ (V), Sn (VI), Pb (VII).



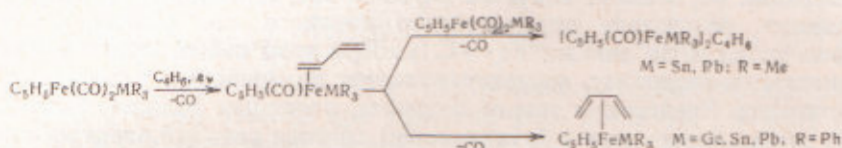
Соединение $MeCl_2GeFe(CO)_2C_5H_5$ (VIII) в реакции с 1,3-бутадиеном дает продукт $MeCl_2GeFe(C_4H_6)C_5H_5$ (IX), где также обе CO-группы замещены на диен.

Анализ и.-к. спектров и спектров п.м.р. реакционной смеси $Ph_3SnFe(CO)_2C_5H_5$ и 1,3-бутадиена показал, что замещение CO-групп в этом сое-

динении на диеновый лиганд идет ступенчато. После облучения смеси реагентов в течение часа в и.-к. спектре реакционного раствора кроме полос νCO исходного соединения обнаружена новая полоса νCO 1943 см^{-1} , а в спектре п.м.р. в C_6H_6 два синглета протонов C_5H_5 -кольца: δ 4,13 для промежуточного соединения и δ 4,18 м.д. для исходного соединения. Эти данные указывают, что в результате реакции $\text{Ph}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ и 1,3-бутадиена на первой стадии реакции образуется, по-видимому, промежуточный монокарбонильный комплекс $\{\text{Ph}_3\text{SnFe}(\text{CO})(\text{C}_4\text{H}_6)\text{C}_5\text{H}_5\}$, в котором 1,3-бутадиен координирован с атомом железа лишь одной двойной связью.

После 4 часов облучения реакционной смеси образуется продукт полного замещения карбонильных групп на диеновый лиганд $\text{Ph}_3\text{SnFe}(\text{C}_4\text{H}_6) \cdot \text{C}_5\text{H}_5$. В и.-к. спектре отсутствуют полосы, характерные для CO-групп. В этом случае в спектре п.м.р. обнаружен синглетный сигнал протонов C_5H_5 -кольца δ 3,87 м.д., который идентичен сигналу протонов цикlopentаденильного кольца (δ 3,85 м.д.) в чистом образце $\text{Ph}_3\text{SnFe}(\text{C}_4\text{H}_6)\text{C}_5\text{H}_5$.

Таким образом, взаимодействие $\text{R}_3\text{MFe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$; $\text{R}_3 = \text{MeCl}_2$; $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) и 1,3-бутадиена на первой стадии реакции идет через образование промежуточного монокарбонильного комплекса независимо от заместителя R у переходного металла:



Направление же второй стадии реакции определяется природой заместителя R. В промежуточном комплексе с метильным заместителем $\{\text{Me}_3\text{MFe}(\text{CO})(\text{C}_4\text{H}_6)\text{C}_5\text{H}_5\}$, где электронная плотность на атоме железа повышена, образование стабильного $\text{Me}_3\text{SnFe}(\text{C}_4\text{H}_6)\text{C}_5\text{H}_5$ затруднено. Поэтому в процессе реакции легче идет межмолекулярное взаимодействие свободной двойной связи координированного диена в $\text{Me}_3\text{SnFe}(\text{CO})\text{C}_4\text{H}_6 \cdot \text{C}_5\text{H}_5$ с координационно дефицитной частицей $\{\text{Me}_3\text{MFe}(\text{CO})\text{C}_5\text{H}_5\}^*$, образующейся на первой стадии фотохимической реакции. Напротив, в промежуточном комплексе $\text{R}_3\text{M}-\text{Fe}(\text{CO})(\text{C}_4\text{H}_6)\text{C}_5\text{H}_5$ с электроноакцепторными заместителями $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}_3 = \text{MeCl}_2$, где электронная плотность на атоме железа несколько понижена и внутримолекулярный процесс замещения оставшейся CO-группы на диеновый остаток должен идти легче, возникает устойчивый π -диеновый комплекс. Характерно, что природа переходного металла не влияет на направление реакций.

В спектре п.м.р. соединений V—VII и IX (табл. 1), помимо синглета цикlopentаденильных протонов, найдено три мультиплета равной интенсивности спиновой системы $A_2K_2X_2$. Эти мультиплеты отвечают трем возможным типам π -бутадиеновых протонов (центральным протонам H(A), цис-протонам H(K) и транс-протонам H(X)), причем форма каждого из них идентична форме соответствующих мультиплетов в $\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3$ ($^4, ^5$). Это обстоятельство позволяет констатировать, что переход от $\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3$ к $\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{MX}_3$ не вызывает заметных изменений в величинах констант спин-спинового взаимодействия протонов π -бутадиеновой группы.

Химические сдвиги центральных и цис-протонов в комплексах V—VII и IX близки к сдвигам соответствующих протонов $\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3$, в то время как транс-протоны H(X) на 1,6—2,0 м.д. смещены в сильное поле. Экранирование всех протонов мало изменяется при использовании вместо ароматического растворителя (бензола) других растворителей, в частности, тетрагидрофурана и хлористого метилена. Помимо прочего, это обстоятельство может свидетельствовать о существенной ковалентности связей

C_4H_6 — Fe, C_3H_5 — Fe и Fe — M в исследуемых соединениях, поскольку наличие в молекуле полярных группировок обычно сопровождается существенным изменением экранирования прилегающих протонов в бензольной среде (^{7, 8}).

Как и в $C_4H_6Fe(CO)_2$, сигналы концевых протонов C_4H_6 -лиганда во всех вновь синтезированных комплексах примерно на 5—6 м.д. смещены в сильное поле по сравнению с соответствующими сигналами бутadiена (табл. 1). В той или иной мере подобный эффект характерен для π -комплексов многих типов, однако причины его еще не выяснены до конца. При обсуждении этого вопроса, по-видимому, следует учитывать два типа вкладов в экранирование концевых протонов: влияние магнитной анизотропии группировок FeC_3H_5 , $GeCl_2CH_3$ и $M(C_2H_5)_2$ ($M = Ge, Sn, Pb$) и повышение при комплексообразовании электронной плотности на концевых углеродных атомах бутadiенового лиганда.

Простейшие оценки показывают, что в рассматриваемых соединениях вклад магнитной анизотропии групп FeC_3H_5 , $GeCl_2CH_3$ и $M(C_2H_5)_2$ (так же как и CO-групп в бутadiенжелезотрикарбониле) в экранирование протонов лиганда может объяснить смещение сигнала не более чем на 1—2 м.д. Таким образом, полученные экспериментальные данные находят удовлетворительное объяснение лишь при предположении, что эффект комплексообразования обусловлен главным образом возрастанием локального экранирования, вследствие определенного переноса электронной плотности с атома металла на лиганд: $Fe \rightarrow C_4H_6$. При этом избыточная электронная плотность, по-видимому, сосредотачивается на концевых углеродных атомах лиганда. Следствием такого переноса, очевидно, должно быть достаточно легкое протекание в бутadiеновом лиганде реакций электрофильного замещения, которое действительно неоднократно наблюдалось при исследовании бутadiенжелезотрикарбонила (⁹⁻¹²). Характерно, что объектом электрофильной атаки являются именно концевые углеродные атомы (^{11, 12}), как этого и следовало ожидать на основании анализа данных я.м.р.

Экспериментальная часть

Фотохимические реакции проведены в кварцевых сосудах Шленка. Источник у.-ф. излучения — ртутная лампа ПРК-4 мощностью 220 вт., помещенная на расстоянии 1—2 см от стенки прибора. И.-к. спектры сняты на приборе UR-10. Спектры п.м.р. получены на спектрометре «Perkin — Elmer» (60 Мгц).

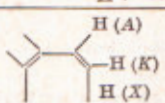
$[Me_3SnFe(CO)C_3H_5]_2(C_4H_6) \cdot 1$ г (2,94 ммол.) $Me_3SnFe(CO)_2C_3H_5$ в 30 мл. бензола облучен при 20° 2 часа при барботировании 1,3-бутadiена. С началом появления интенсивного оранжевого окрашивания раствора облучение прекращено, растворитель удален в вакууме. Маслообразный остаток растворен в 30 мл кипящего *n*-гексана, отфильтрован и охлажден до —70°. Выделено 0,2 г (20%) оранжевых кристаллов с т. пл. 150° (с разложением). После фракционной перекристаллизации из *n*-гексана выделено 0,15 г продукта с т. пл. 155—157° (с разложением).

Найдено %: С 38,76; Н 4,82
 $C_{22}H_{34}Sn_2Fe_2O_2$ (680). Вычислено %: С 38,82; Н 5,00

Мол. вес (из параметров ячейки) найден ~700, вычислен 680. ($d_{вещ} = 1,73$; $d_{измер} = 1,70$).

$[Me_3PbFe(CO)C_3H_5]_2(C_4H_6)$ (II). При взаимодействии 0,8 г (1,86 ммол.) $Me_3PbFe(CO)_2C_3H_5$ (в 25 мл бензола) и 1,3-бутadiена при у.-ф. облучении (20°; 1,5 час.) получено 0,1 г (13%) II, т. пл. 97—99°.

Найдено %: С 31,22; Н 4,11
 $C_{22}H_{34}Pb_2Fe_2O_2$ (856). Вычислено %: С 30,84; Н 3,97

Соединение	Раствори- тель	δ_{H} (м. д. от ТМС)				
					C_6H_6	CH_4
		H (A)	H (K)	H (X)		
C_4H_6 (°)	—	6,27	5,08	5,17		
$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2$	—	5,31	1,74	0,22		
VII. $\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	C_6H_6	5,09	1,78	-1,44	3,87	—
	ТГФ	—	—	-1,59	—	—
VI. $\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	C_6H_6	5,03	1,44	-1,67	3,85	—
	CH_2Cl_2	—	1,67	-1,87	—	—
V. $\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	C_6H_6	~5,08	1,79	-1,66	3,77	—
IX. $\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{GeCH}_2\text{Cl}_2$	C_6H_6	4,93	1,60	-1,52	4,04	1,33
$(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	ТГФ	—	—	—	4,96	—
$(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	ТГФ	—	—	—	4,90	—
	C_6H_6	—	—	—	4,18	—
$(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	ТГФ	—	—	—	4,83	—
$(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{GeCH}_2\text{Cl}_2$	ТГФ	—	—	—	5,14	—
	CCl_4	—	—	—	—	1,45
$[(\text{CH}_3)_2\text{SnFe}(\text{CO})\text{C}_5\text{H}_5]_2\text{C}_4\text{H}_6$	C_6H_6	4,85	~3,19	~1,67	3,90	0,52

$\text{Ph}_3\text{SnFe}(\text{C}_4\text{H}_6)\text{C}_5\text{H}_5$ (III). 0,5 г (0,95 ммол.) $\text{Ph}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ и 1,3-бутадиен в 50 мл бензола при действии у.-ф. света (20°, 3 час.) дали 0,3 г (60%) оранжевых кристаллов III; т. пл. 210° (с разложением)

Найдено %: С 62,00; Н 4,97

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{FeSn}$ (522). Вычислено %: С 62,06; Н 4,59

$\text{Ph}_3\text{GeFe}(\text{C}_4\text{H}_6)\text{C}_5\text{H}_5$ (IV). Из 0,2 г (0,61 ммол.) $\text{Ph}_3\text{GeFe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ в 30 мл бензола и 1,3-бутадиена в условиях, приведенных для соединения (III), выделено 0,12 г (42%) IV, т. пл. 150—152° (с разложением)

Найдено %: С 67,93; Н 5,51

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{FeGe}$ (479). Вычислено %: С 67,70; Н 5,44

$\text{Ph}_3\text{PbFe}(\text{C}_4\text{H}_6)\text{C}_5\text{H}_5$ (V). У.-ф. облучением 0,2 г (0,95 ммол.) $\text{Ph}_3\text{PbFe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ и 1,3-бутадиена (барботирование) в 30 мл бензола (20°, 2 час.) получено 80 мг (40%) вишнево-красных кристаллов V с т. пл. 145° (с разложением)

Найдено %: С 53,12; Н 4,74

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{PbFe}$ (613). Вычислено %: С 52,85; Н 4,24

$\text{MeCl}_2\text{GeFe}(\text{C}_4\text{H}_6)\text{C}_5\text{H}_5$ (VI). Из 0,2 г (0,6 ммол.) $\text{MeCl}_2\text{GeFe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ и 1,3-бутадиена в 35 мл бензола в условиях получения соединения I получено соединение VI с выходом 75% (0,15 г). После перекристаллизации из смеси гептан — бензол (1:1) VI плавится при 157° (с разложением)

Найдено %: С 35,51; Н 4,06

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{FeGeCl}_2$ (334). Вычислено %: С 35,90; Н 4,19

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- R. B. King, K. H. Rannell, Inorg. Chem., 7/8, 1510 (1968).
- Н. Е. Колобова, В. В. Скрипкин, К. Н. Анисимов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, № 10.
- А. Н. Несмеянов, Н. Е. Колобова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2859.
- M. L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1959, 3753.
- Н. G. Preston, J. C. Davis, J. Am. Chem. Soc., 88, 1585 (1966).
- R. T. Hobgood, J. H. Goldstein, J. Mol. Spectr., 12, 76 (1964).
- T. L. Brown, K. Stark, J. Phys. Chem., 69, 2679 (1965).
- E. T. Stram, B. S. Snowden et al., J. Org. Chem., 33, 2555 (1968).
- G. G. Ecke U.S. Pat., 3, 149, 135.
- А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Г. Р. Магомедов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, № 11.
- Е. O. Greaves, G. R. Knox, P. L. Pauson, Chem. Commun., № 19, 1124, (1969).
- M. R. Churchill, J. Wormald et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 7201 (1969).