

УДК 547.1'3 + 547.559 + 547.241

ХИМИЯ

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ,
В. Н. СЕТКИНА, В. Д. ВИЛЬЧЕВСКАЯ, Н. К. БАРАНЕЦКАЯ, А. И. КРЫЛОВА,
Л. А. ГЛУЩЕНКО

ТРИФЕРРОЦЕНИЛФОСФИН — НОВЫЙ ЛИГАНД В КАРБОНИЛЬНЫХ π -КОМПЛЕКСАХ ХРОМА И МАРГАНЦА

В последние годы особый интерес вызывают π -комплексы переходных металлов, у которых кроме ароматических и карбонильных лигандов, связанных с атомом переходного металла, имеются и фосфорсодержащие лиганды. К соединениям такого рода относятся циклопентадиенилмарганец- и аренхромдикарбонилтрифенилфосфиновые комплексы (¹). Свойства этих соединений, и в частности их химические свойства, изучены очень мало. Курсановым и Сеткиной было найдено, что при замещении одного СО-лиганда в циклопентадиенилмарганец- и бензолхромтрикарбонилах на трифенилфосфиновую группу скорость изотопного обмена водорода фосфорсодержащих комплексов увеличивается примерно на три порядка (^{2, 3}).

Представляло интерес выяснить, какое влияние на реакционную способность ароматических лигандов в карбонильных π -комплексах будут оказывать лиганды, обладающие более высокими электроно-донорными свойствами по сравнению с трифенилфосфиновым или триалкилфосфиновым лигандами (^{2, 3}). С этой целью нами синтезированы циклопентадиенилмарганецдикарбонил- и бензолхромдикарбонилтриферроценилфосфиновые комплексы, т. е. соединения, содержащие у атома переходного металла триферроценилфосфиновую группировку.

Как известно из работ А. Н. Несмеянова и др. (⁴), электроно-донорные свойства ферроценильного радикала значительно превышают электроно-донорные свойства фенильного радикала.

Состав и строение полученных нами комплексов (I и II) были подтверждены данными элементарного анализа, и.к. и п.м.р. спектроскопии. В и.к. спектре комплекса I есть интенсивные частоты, отвечающие валентным колебаниям СО-группы — 1938 и 1874 см^{-1} , и частоты, характерные для циклопентадиенильных колец ферроцена — 1007, 1110 см^{-1} , 3100 см^{-1} . В и.к. спектре комплекса II наблюдаются частоты, соответствующие валентным колебаниям СО-группы — 1888 и 1839 см^{-1} , частота, характерная для бензольного кольца в области 3090 см^{-1} , и частоты, характерные для циклопентадиенильных колец ферроцена, 1007 и 1110 см^{-1} , 3105 см^{-1} .

С другой стороны, при работе с триферроценилфосфином было замечено, что он легко образует комплексы с CH_3I (⁵), HgCl_2 и др. Так, например, при взаимодействии бензольного раствора триферроценилфосфина со спиртовым раствором сулемы при нагревании был получен прочный комплекс $(\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4)_3\text{P} \cdot \text{HgCl}_2$ в виде кристаллического вещества, неплавкого при 360°. Триферроценилфосфин вытесняет СО-лиганд из карбонильных π -комплексов переходных металлов при облучении последних у.-ф. светом в бензол-гексановом растворе с образованием новых карбонильных комплексов, содержащих наряду с двумя СО-лигандами триферроценилфосфиновый лиганд.

Для синтеза новых карбонильных π -комплексов марганца и хрома мы воспользовались методом Штрмейера (⁶) для замены СО-лигандов на

другие π -донорные лиганды в карбонильных π -комплексах переходных металлов.

В качестве исходных комплексов мы использовали циклопентадиенилмарганецтрикарбонил, бензолхромтрикарбонил, анизол- и толуолхромтрикарбонил. Циклопентадиенилмарганецдикарбонилтриферроценилфосфин (I) и бензолхромдикарбонилтриферроценилфосфин (II) получены с выходом 51 и 38% соответственно. Аналогично синтезированные анизол- (III) и толуолхромдикарбонилтриферроценилфосфин (IV) получены с незначительным выходом. Полученные комплексы представляют собой окрашенные кристаллические, высокоплавкие, слабо растворимые в органических растворителях вещества с запахом хвои.

Следует отметить, что как в аренхромдикарбонил- и циклопентадиенилмарганецдикарбонилтриферроценилфосфиновых π -комплексах, так и в соответствующих триферроценилфосфиновых комплексах валентные колебания СО-группы смещаются в длинноволновую область на 50—80 см^{-1} по сравнению с соответствующими трикарбонильными комплексами, причем в случае аренхромдикарбонилтриферроценилфосфиновых комплексов это смещение достигает 100 см^{-1} .

В спектре п.м.р. комплекса I содержатся следующие сигналы: дублет с химическим сдвигом $\delta = 4,77$ м.д. ($J_{\text{СрМn-Р}} = 1,3$ гц), интегральная интенсивность которого соответствует 5 протонам π -циклопентадиенильного лиганда, связанного с атомом, марганца; синглет с $\delta = 3,89$ м.д., интегральная интенсивность которого соответствует 15 протонам незамещенных циклопентадиенильных колец в триферроценилфосфиновом остатке, и два мультиплета с $\delta = 4,36$ и 4,56 м.д., соответствующих по интенсивности протонам замещенного циклопентадиенильного кольца.

В спектре п.м.р. комплекса II содержатся синглет с $\delta = 5,17$ м.д., по интегральной интенсивности отвечающий протонам бензольного кольца; синглет с $\delta = 4,00$ м.д., соответствующий 15 протонам незамещенных циклопентадиенильных колец в триферроценилфосфиновом лиганде, и мультиплет с $\delta = 4,41$ м.д., соответствующий протонам замещенных циклопентадиенильных колец в этом же лиганде *. Изучение свойств полученных комплексов продолжается.

1. Циклопентадиенилмарганецдикарбонилтриферроценилфосфин. 0,5 г (0,0025 мол.) циклопентадиенилмарганецтрикарбонила и 0,76 г (0,0012 мол.) триферроценилфосфина растворено в 200 мл смеси бензол — гексан (2,5:1). Растворители предварительно перегнаны над натрием в аргоне. Полученный раствор облучали у.-ф. светом до выделения 0,0012 мол. окиси углерода. Источником облучения служила у.-ф. лампа ПРК-2М мощностью в 375 вт. Растворитель удален в вакууме, а остаток растворен в бензоле и хроматографирован на дезактивированной окиси алюминия. Циклопентадиенилмарганецдикарбонилтриферроценилфосфин элюирован смесью бензол — четыреххлористый углерод (2:1), а непрореагировавший триферроценилфосфин — бензолом. Раствор комплекса упарен и перекристаллизован из смеси бензол — петролейный эфир (1:2). Полученные оранжево-красные кристаллы имели т. пл. (с разложением) 301—302°. Выход продукта 0,5 г (51% от теории).

Найдено %: С 58,58; Н 4,43; Р 4,28; Мп 7,08; Fe 22,00
 $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{MnPF}_{12}\text{O}_2$. Вычислено %: С 58,31; Н 4,24; Р 4,06; Мп 7,21; Fe 21,98

2. Бензолхромдикарбонилтриферроценилфосфин. 0,25 г (0,0012 мол.) бензолхромтрикарбонила и 0,85 г (0,0013 мол.) триферроценилфосфина растворены в 150 мл смеси бензол — гексан (2,5:1). (Растворители предварительно перегнаны над натрием в токе аргона.) Реакционная смесь облучалась у.-ф. лампой ПРК-2М до выделения

* Измерение и.к. спектров и спектров п.м.р. по нашей просьбе выполнено Б. В. Локшиным и П. В. Петровским, за что выражаем им глубокую благодарность.

0,0012 мол. СО. Выпавшие темно-красные кристаллы, промытые горячим бензолом, имели т. пл. 273—275° (с разложением). Выход продукта 0,35 г (38% от теории).

Найдено %: С 59,29; Н 4,40; Р 4,40; Fe 21,73
 $C_{28}H_{32}CrPF_6O_2$. Вычислено %: С 59,10; Н 4,31; Р 4,00; Fe 21,68

3. Получение комплекса триферроценилфосфина с сулемой. К раствору 0,5 г (0,0008 мол.) триферроценилфосфина в 100 мл бензола при перемешивании прибавлен раствор 0,3 г (0,0011 мол.) сулемы в 15 мл спирта. Смесь нагрета 2 часа при температуре кипения растворителей. Затем растворители отогнаны в ротонном испарителе до начала кристаллизации. Выпавший после охлаждения кристаллический продукт отфильтрован, тщательно промыт горячим спиртом, бензолом и высушен. Вес продукта 0,7 г (97% от теории). Комплекс не плавится при нагревании до 360°, мало растворим в обычных органических растворителях.

Найдено %: С 42,09; Н 3,04; Cl 8,02; Hg 23,60
 $C_{30}H_{27}Fe_3PHgCl_2$. Вычислено %: С 42,01; Н 3,17; Cl 8,29; Hg 23,50

Спектры п.м.р. измерялись на приборе Р-12 Перкин — Эльмер (рабочая частота 60 Мгц). Циклопентадиенилмарганецдикарбонилтриферроценилфосфин снят в растворе $CDCl_3$, бензолхромдикарбонилтриферроценилфосфин — в растворе CS_2 . В качестве внутреннего стандарта использовали гексаметилдисилоксан.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
25 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. Strohmeier, F. J. Müller, Chem. Ber., 100, (9), 2812 (1967); W. Strohmeier, Angew. Chem., 76, 873 (1964). ² Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина и др., ДАН, 190, № 5, 1103 (1970). ³ Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2842. ⁴ А. Н. Несмеянов, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 7, № 3, 280 (1962); Н. В. Кислякова, В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 34. ⁵ Gilbert P. Sollott, Edgar Howard, J. Org. Chem., 27, № 11, 4034 (1962). ⁶ W. Strohmeier, H. Hellmann, Chem. Ber., 96, 2859 (1963).