

Э. Г. ПЕРЕВАЛОВА, Д. А. ЛЕМЕНОВСКИЙ, К. И. ГРАНДБЕРГ,
академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ

КОМПЛЕКСЫ ФЕРРОЦЕНИЛЗОЛОТОТРИФЕНИЛФОСФИНА С СОЛЯМИ ОДНОВАЛЕНТНОГО ЗОЛОТА

Ранее нами был получен ферроценилзолототрифенилфосфин и изучены некоторые реакции, идущие с расщеплением связи золото—углерод в этом соединении (действие HNaI , HCN и галогеном (¹, ²)). В настоящей работе продолжено изучение свойств ферроценилзолототрифенилфосфина. Мы нашли, что при действии на ферроценилзолототрифенилфосфин (I) (I) борофтористоводородной кислоты образуется ферроцен и соединение II,

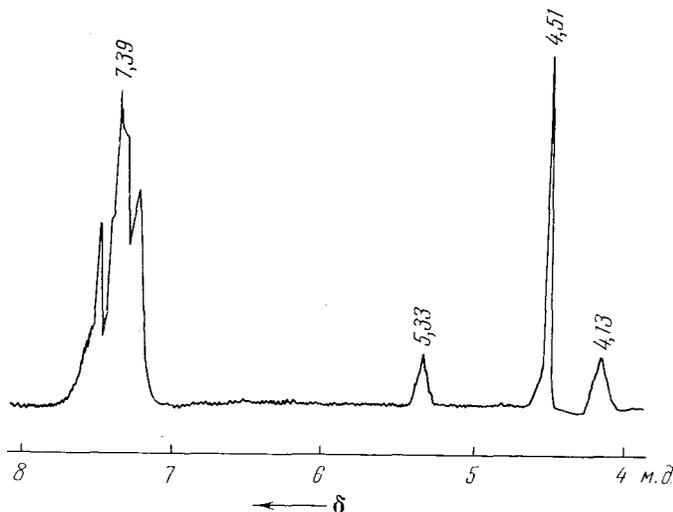
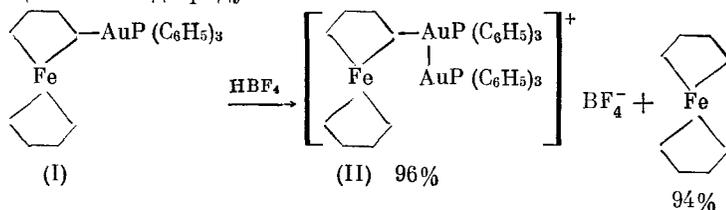


Рис. 1. Спектры п.м.р. борофторида (трифенилфосфинферроценилзолото)-трифенилфосфинзолота в ацетоне

содержащее два атома золота в молекуле — борофторид (трифенилфосфинферроценилзолото)-трифенилфосфинзолота. Избыток HBF_4 не влияет на ход реакции и выход продуктов



Соединение II представляет собой красное кристаллическое вещество, устойчивое на воздухе.

Спектр п.м.р. II в ацетоне приведен на рис. 1 *. Вид спектра и химические сдвиги протонов циклопентадиенильных колец в II напоминают

* Спектры п.м.р. сняты на приборе Т-60 с рабочей частотой 60 Мгц. Спектры я.м.р. P^{31} и F^{19} сняты на приборе JNMC-4H-100. Авторы выражают благодарность Ю. А. Устыньюку, А. А. Борисенко и И. Ф. Лещевой за снятие спектров я.м.р. и помощь при их обсуждении.

спектры ферроценилкарбокатионов (3). Соотношение интенсивности сигналов протонов фенильных и ферроцилльной групп близко к теоретическому (33:2:5:2,4). В спектре я.м.р. P³¹ в ацетоне имеются два сигнала равной интенсивности от неэквивалентных ядер P³¹ ($\delta = -36,4$; $\delta = -38,2$ м.д., внешний стандарт H₃PO₄). Спектр я.м.р. F¹⁹ в ацетоне содержит узкий одиночный сигнал ($\delta = 73,53$ м.д., внешний стандарт CF₃·COOH), соответствующий BF₄-аниону.

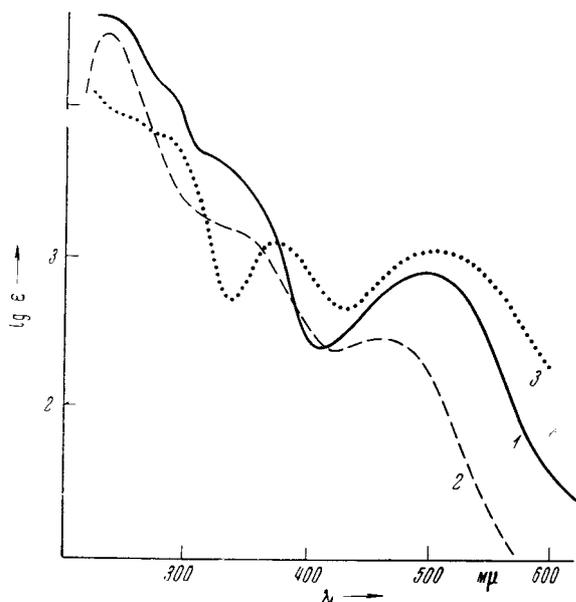
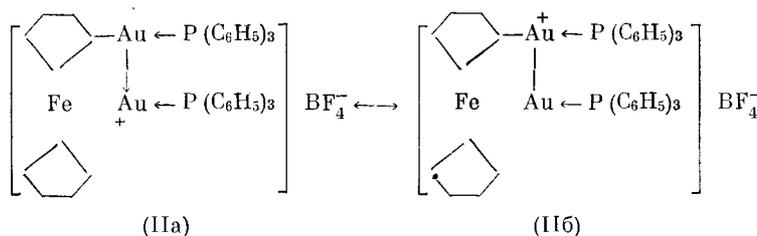


Рис. 2. У.-ф. спектры в хлористом метилене борофторида (трифенилфосфинферроценилзолото)-трифенилфосфинзолота (1), ферроценилзолототрифенилфосфина (2) и нитроферроцена (3)

У.-ф. спектр II в хлористом метилене приведен на рис. 2. Вид спектра и интенсивности полос поглощения в области 350—600 мμ близки к спектрам производных ферроцена с такими электроноакцепторными заместителями, как группы —NO₂ и —COC₆H₅. Данные я.м.р. и у.-ф. спектроскопии свидетельствуют о том, что в соединении II на атоме золота, соседнем с циклопентадиенильным кольцом, сосредоточен значительный положительный

заряд. Соединение II, по нашему мнению, представляет собой борофторид одновалентного золота, связанный с двумя стабилизирующими лигандами — трифенилфосфином и ферроценилзолототрифенилфосфином; положительный заряд, вероятно, делокализован между атомами золота (структура IIа и IIб) *

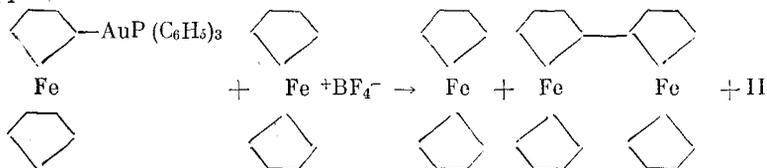


Способность атома золота в ферроценилзолототрифенилфосфине выступить в качестве донора электронов при образовании связи между двумя атомами золота, связана, по-видимому, с известной (4) способностью ферроцена стабилизировать α-катионный центр.

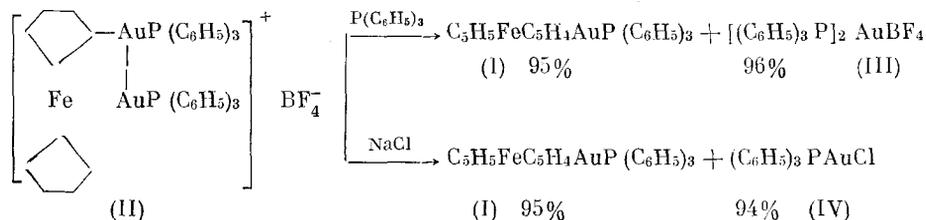
Соединение II образуется также при действии на I таких реагентов как (C₆H₅)₂Fe⁺BF₄⁻, NO₂⁺BF₄⁻, CH₃CO⁺BF₄⁻. Использование избытка этих реагентов, в отличие от реакции с HBF₄, приводит к уменьшению выхода II, а в продуктах реакции наряду с ферроценом обнаружено значительное количество

* Предлагаемая структура родственна структуре известных соединений одновалентного золота с двумя трифенилфосфиновыми лигандами (5, 6) XA и [P(C₆H₅)₃]₂, X = Cl, Br, BF₄.

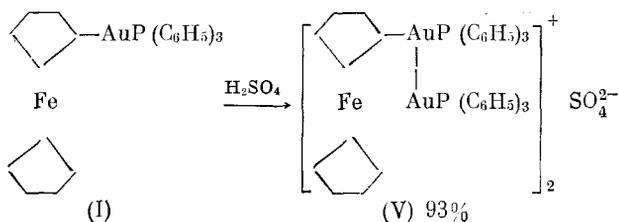
ство диферроценила



Соединение II при действии трифенилфосфина или водного раствора хлористого натрия с высокими выходами образует ферроценилзолототрифенилфосфин и комплексы одновалентного золота III и IV соответственно.



При действии на I раствора конц. H_2SO_4 в ТГФ был выделен комплекс V



Спектры п.м.р. и у.-ф. спектры V идентичны спектрам II. Следует отметить, что сульфат V менее устойчив, чем соответствующий борофторид II. При действии на I ледяной уксусной кислотой методами п.м.р. и у.-ф. спектроскопии было показано промежуточное образование соединения, подобного комплексам II и V.

Экспериментальная часть

Действие на ферроценилзолототрифенилфосфин (I) борофтористоводородной кислоты. К эфирному раствору 0,48 ммол. соединения I при перемешивании постепенно добавлен раствор HBF_4 в ТГФ до полноты осаждения красного кристаллического осадка. Выделен комплекс II (94% от теоретического), т. пл. 161—163° (с разложением), затем II очищен кристаллизацией из смеси ацетон — эфир.

Найдено %: С 46,56; Н 3,36; Au 33,66
 $\text{C}_{46}\text{H}_{39}\text{Au}_2\text{P}_2\text{FeBF}_4$. Вычислено %: С 46,45; Н 3,30; Au 33,25

Соединение II умеренно растворимо в ацетоне, хлористом метиле, хлороформе, ацетонитриле, практически нерастворимо в эфире, бензоле, тетрагидрофуране, устойчиво при нагревании его растворов в ацетоне в течение нескольких часов. Из эфирного раствора после удаления растворителя выделен ферроцен с выходом 95% от теоретического.

Действие на I борофторида феррициния. К охлажденному до -30° раствору 0,5 ммол. соединения I в 20 мл CH_2Cl_2 добавлен охлажденный до -30° раствор 0,25 ммол. борофторида феррициния в 20 мл CH_2Cl_2 . Через 30 мин. реакционная смесь была разбавлена 40 мл петролейного эфира, выпавший при этом красный осадок отфильтрован и перекристаллизован из смеси ацетон — эфир. Получено 0,279 г II (94% от теорети-

ческого), т. пл. 161—163°. Из фильтрата после удаления растворителя выделено ферроцена 63% от теоретического и диферроценила 33% от теоретического.

По приведенной выше методике при двукратном избытке борофторида феррициния из 0,5 ммол. вещества I и 0,5 ммол. борофторида феррициния получено соединение II (53% от теоретического), 0,091 г ферроцена и 0,062 г диферроценила. При действии на I борофторида ацетилия и борофторида нитрония, взятых в избытке, в тех же условиях II образуется с выходом 40 и 30% соответственно.

Действие на II трифенилфосфина. К ацетоновому раствору 0,17 ммол. соединения II добавлено 0,21 ммол. трифенилфосфина. При этом наблюдалось быстрое изменение окраски раствора от красной до желтой. После удаления растворителя в вакууме твердый остаток был экстрагирован холодным бензолом. Из бензольного раствора выделено соединение I (95% от теоретического), т. разл. 152°. Лит. данные (1): т. разл. выше 150°. Твердый белый остаток, нерастворившийся в бензоле, был перекристаллизован из смеси метанол — эфир. Получено III с выходом 96% от теоретического, т. пл. 231—232°. Лит. данные (2): т. пл. 234—236°.

Действие на II хлористого натрия. Раствор 0,17 ммол. II встяхивали в течение 5 мин. с водным раствором хлористого натрия, при этом наблюдалось изменение окраски органического слоя из красной в желтую. Органический слой был отделен, высушен, разбавлен 20 мл горячего гексана, выпавший осадок IV отфильтрован. Получен комплекс IV с выходом 94% от теоретического, т. пл. 242—244°. Лит. данные (3): т. пл. 243—244°. Из фильтрата при сильном охлаждении выделено 95% от теоретического соединения I, т. разл. 152°.

Действие на I серной кислоты. К эфирному раствору 0,48 ммол. I добавлен постепенно при перемешивании раствор конц. H₂SO₄ в ТГФ. Получен V с выходом 93% от теоретического, т. разл. выше 160°.

Найдено %: С 46,81; Н 3,44; Au 33,19

C₉₂H₇₃Au₄P₄Fe₂SO₄. Вычислено %: С 47,94; Н 3,44; Au 34,23

При кипячении 0,300 г V в 50 мл бензола в течение 15 мин. наблюдалось изменение окраски раствора от красной до желтой и выделение металлического золота. При разбавлении профильтрованного бензольного раствора равным объемом петролейного эфира было выделено 49% от теоретического золотосульфаттрифенилфосфина, т. пл. 200,5—202° (с разложением).

Найдено %: С 42,17; Н 3,15; Au 37,83

C₃₀H₂₀Au₂SO₄. Вычислено %: С 42,64; Н 2,98; Au 38,83

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2030. ² А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова и др., ДАН 199, № 4 (1971). ³ W. H. Horspool, R. J. Sutherland, B. J. Thomson, Chem. Commun., № 12, 729 (1970). ⁴ J. C. Ware, T. G. Traylar, Tetrahedron Letters, 1295 (1965). ⁵ A. D. Westland, Canad. J. Chem., 47, 4135 (1969). ⁶ C. Kowala, J. M. Swan, Austr. J. Chem., 19, 547 (1966).