

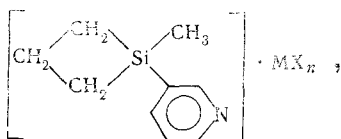
УДК 541.49

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, В. М. ВДОВИЧ,
В. А. ПОЛЕТАЕВ, Е. Ш. ФИНКЕЛЬШТЕЙН, А. Ю. КОШЕВНИК

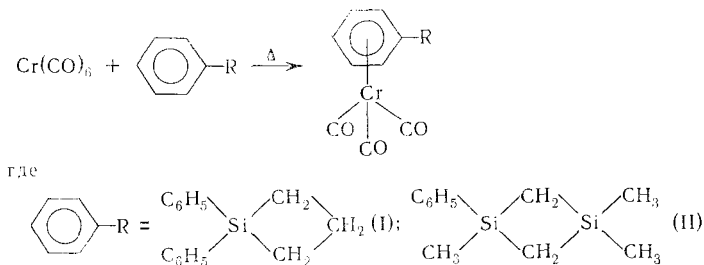
СИНТЕЗ π -АРЕНТРИКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА, СОДЕРЖАЩИХ СИЛАЦИКЛОБУТАНОВЫЕ ГРУППИРОВКИ

Настоящая работа является продолжением наших исследований по синтезу комплексных соединений металлов переменной валентности, содержащих высокореакционноспособные четырехчленные кремнийуглеродные гетероциклы. Ранее нами была показана возможность синтеза комплексных соединений типа



содержащих никель и кобальт, а в качестве лиганд моносилациклобутановые соединения (¹).

В настоящей работе мы сообщаем о синтезе ареновых π -комплексов трикарбонила хрома. Получение комплексов осуществляли нагреванием гексакарбонила хрома и четырехчленного кремнийуглеродного гетероцикла, содержащего арильные заместители у атома кремния, в эфирной среде в атмосфере сухого аргона. Реакция позволяет получать комплексные соединения как моно-, так и дисилациклобутановых производных и протекает по следующей схеме:

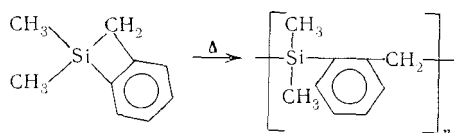


1,1-Дифенил-1-силациклобутан-трикарбонилхрома (III) приготовлен в среде диоксан-дибутилового эфира (объемное соотношение 4 : 1, температура $\sim 105^\circ$, 40 час.), а кипячением II при 140° в течение 18 час. в смеси дибутиловый эфир — гептан (объемное соотношение 6 : 1) получен 1-фенил-1,3,3-триметил-1,3-дисилациклобутан-трикарбонилхрома (IV).

Синтезированные препараты — π -арентрикарбонильные комплексы хрома являются достаточно устойчивыми кристаллическими соединениями с т. пл. $101\text{--}102^\circ$ у III и $92\text{--}94^\circ$ у IV. Элементарный анализ, молекулярный вес и бромные числа соответствовали представленным выше формулам. Следует отметить, что соединения I и II при температуре выше $\sim 100^\circ$ способны уплотняться с расщеплением внутрициклических Si—C-связей (²⁻⁴); вследствие этого образование π -комплексов сопровождается олигомеризацией силациклобутановых соединений. Так, в случае II выделен олигомер с молекулярным весом ~ 815 (20% от веса дисилациклобу-

тана). Однако добавки аминов позволяют устранить эту побочную реакцию.

В случае 1,1-диметил-2,3-бензо-1-силациклобутана, четырехчленное кольцо, которое обладает особенно высокой активностью в реакциях полимеризации⁽⁵⁾, получить соответствующий π -ареновый комплекс хрома в указанных выше условиях вообще не удалось. Здесь количественно проходила полимеризация по схеме:



В и.-к. спектрах синтезированных комплексов определено положение полос в области валентных колебаний СО-группы. Для комплекса III частоты валентных колебаний СО-группы составили 1960 и 1890 см^{-1} , а для IV — 1970, 1885 см^{-1} . Кроме того, в спектре соединения III содержатся полосы, отнесенные к структурным фрагментам группы $\text{>Si}<\begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}>\text{CH}_2$:

1120, 1180 и 920 см^{-1} ; группы $\equiv\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$: 1430, 700–750 см^{-1} . В спектре соединения IV найдены полосы деформационных колебаний $\text{>Si}<\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}>$ 840 и 820 см^{-1} .

С целью получения более полной информации о структуре образующихся π -арентрикарбонильных комплексов хрома проведено изучение исходных силациклобутановых соединений и их π -комплексов методом я.м.р. спектроскопии. Результаты этого исследования приведены в табл. 1.

В спектре исходного 1,1-дифенил-1-силациклобутана (табл. 1, I) найдены три группы сигналов с соотношением интенсивностей, соответствующим теоретическому 10:2:4. В этом случае замена растворителя почти не влияет на сигналы метиленовых протонов силациклобутанового кольца. Так для α -метиленовых групп $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv$ фрагмента можно утверждать, что геминальные CH_2 -протоны магнитно эквивалентны.

Таблица 1

Спектры я.м.р. π -ареновых комплексов трикарбонилхрома и исходных соединений *

Соединение	Растворитель	Ароматические протоны		Протоны метиленовых групп						Протоны метильных групп			
		$\text{C}_6\text{H}_5-\text{Si}\equiv$		$\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv$		$\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv$		$\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$		$\text{CH}_3-\text{Si}-\text{CH}_3$		$\text{CH}_3-\text{Si}\equiv$	
		a	б	a	б	a	б	a	б	a	б	a	б
I	CCl_4	~7,4	м.	2,18	м.	1,45	$J \sim 7,5$ гц	—	—	—	—	—	—
	C_6H_6	**	—	2,14	м.	1,42	$J \sim 7,5$ гц	—	—	—	—	—	—
III	CCl_4	~7,50 5,25	м. м.	2,25	у. м.	1,53	$J \sim 8$ гц	—	—	—	—	—	—
	C_6H_6	**	—	2,10	у. м.	1,38	$J \sim 7,5$ гц	—	—	—	—	—	—
II	CCl_4	~4,5	м.	—	—	—	—	~0,2 ***	м.	0,22 0,32	с. с.	0,45	с.
	C_6H_6	~7,4	м.	—	—	—	—	~0,2 ***	м.	0,13 0,22	с. с.	0,38	с.
IV	C_6H_6	4,6	м.	—	—	—	—	~1,1	м.	—	—	—	—

* a — δ (м.д.); б — характер сигнала; т. — триплет, м. — мультиплет, у. м. — уширенный мультиплет, с. — синглет. ** Сигнал перекрыт сигналом растворителя. *** Налагаются на сигналы от метильных протонов.

Анализ спектра я.м.р. π -комплекса (III) позволяет заключить, что хромтрикарбонильная группировка взаимодействует только с одним бензольным кольцом: химический сдвиг и характер мультиплета от другого ароматического кольца мало изменяются по сравнению со спектром исходного соединения. В этом случае соотношение интенсивностей сигналов также соответствует теоретическому 5:5:2:4 (табл. 1, III). По сравнению со спектром 1,1-дифенил-1-силациклобутана в спектре комплекса сигнал протонов ароматического кольца, взаимодействующего с $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группой, сдвинут в сторону сильного поля на $\sim 2,25$ м.д. (растворы в CCl_4) и на $\sim 3,0$ м.д. (растворы в бензоле). Влияние комплексообразования на сигналы протонов силациклобутанового кольца невелико.

В спектре я.м.р. 1-фенил-1,3,3-триметил-1,3-дсилациклобутана сигналы метиленовых протонов образуют мультиплеты, частично налагающиеся на сигналы метильных протонов. Метиленовые группы характеризуются такими же или даже меньшими значениями химического сдвига δ , чем метильные группы (табл. 1, II). Замена растворителя — CCl_4 на бензол — приводит к небольшому смещению метильных и метиленовых протонов в сторону сильного поля.

На спектре π -комплекса (IV), снятом в бензоле (табл. 1, IV), сигналы ароматических протонов сдвинуты примерно на 2,8 м.д. в сторону сильного поля, а сигналы метиленовых протонов на 0,9 м.д. в сторону слабого поля по сравнению с исходным соединением II. В спектре имеются два сигнала ($\delta = 0,20$ и $\delta = -0,03$ м.д.), относящиеся к метиленовым группам

у 3-атома ($\text{>Si}(\text{CH}_3)_2$). Появление двух сигналов метильных протонов

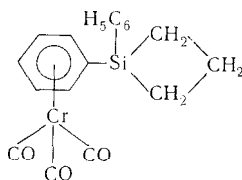
группы $\text{>Si}(\text{CH}_3)_2$ в комплексе, очевидно, является следствием определенной ориентации метильных группировок в отношении хромтрикарбонильной группы. В спектре IV имеются также, относящиеся к метильным группам два других, меньших по интенсивности сигнала ($\delta = 3,07$ и $\delta = -0,30$ м.д.), отнесение которых затруднительно. Не исключена, однако, возможность, что это явление связано с существованием комплекса в двух устойчивых конформациях, различающихся положением метильной груп-

пы у 1-атома кремния $\text{>Si} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$ относительно хромтри-

карбонильной группировки, причем конформация, соответствующая более интенсивному сигналу с $\delta = 3,07$ м.д., является предпочтительной.

В качестве лиганд использовали: 1,1-дифенил-1-силациклобутан, синтезированный по методике ⁽³⁾, и 1-фенил-1,3,3-триметил-1,3-дсилациклобутан ⁽⁴⁾. Характеристики соответствовали приведенным в ^(3, 4).

Синтез комплексных соединений осуществляли аналогично методикам, предложенным в работах ^(6, 7). В реакцию взяты абсолютно сухие 1,1-дифенил-1-силациклобутан 15 г (0,067 мол.), диоксан 40 см³, дибутиловый эфир 10 см³, диоктиламин $\sim 0,08$ г и гексакарбонил хрома 4,2 г (0,019 мол.). Реакционную смесь грели при 105° в течение 40 час. По окончании опыта реакционную массу фильтровали, а затем концентрировали в вакууме ($\sim 10^{-2}$ мм рт. ст.). Оставшуюся массу растворяли в абсолютном гептане и, охлаждая раствор, добивались кристаллизации комплекса. После трехкратной перекристаллизации из гептана получен чистый π -арентрикарбонильный комплекс:

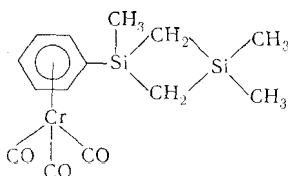


ярко-желтый кристаллический продукт, выход $\sim 45\%$ на взятый гексакарбонил хрома; т. пл. $101-102^\circ$.

Найдено %: Cr 13,80 по ⁽⁸⁾, Si 7,52, C 60,22; H 4,68
Вычислено %: Cr 14,44; Si 7,77; C 60,00; H 4,44

Мол. вес найдено 334 (криоскопически в диоксане), вычислено 360.
Бромное число: найдено 50,2 по ⁽⁹⁾, вычислено 44,45.

В реакцию взяты абсолютно сухие II 5,6 г (0,027 мол.), дибутиловый эфир 30 см^3 , гептан 5 см^3 и гексакарбонил хрома 0,6 г (0,0027 мол.). Реакционную смесь грели при 140° в течение 18 час. После трехкратной перекристаллизации из смеси этиловый спирт — гептан (4 : 1 по объему) по-



лучен чистый π -ареновый комплекс: — желтый кристаллический продукт, выход 15% на взятый гексакарбонил хрома; т. пл. $92-94^\circ$.

Найдено %: C 49,68; H 5,73
Вычислено %: C 49,12; H 5,26

Мол. вес: найдено 370 (криоскопически в бензоле), вычислено 342.
Бромное число: найдено 51,5, вычислено 46,8.

Спектры я.м.р. снимались на спектрометре «Вариан Т-60» в бензоле и четыреххлористом углеороде. Концентрация растворов $\sim 10\%$.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, № 1.
- ² В. М. Вдовин, К. С. Пущевая, А. Д. Петров, ДАН, 141, № 4, 843 (1961).
- ³ Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, В. И. Завьялов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1448.
- ⁴ Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, А. В. Зеленая, ДАН, 170, № 5, 1088 (1966).
- ⁵ Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин и др., Высокомолек. соед., Б11, 3, 207 (1969).
- ⁶ D. Seyferth, D. L. Alleston, Inorg. Chem., 2, 417 (1963).
- ⁷ А. Н. Несмеянов, Н. А. Волькенау, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 307.
- ⁸ Р. Прибил, Комплексоны в химическом анализе, ИЛ, 1960.
- ⁹ М. В. Позднякова, Э. Д. Бабики и др., Хим. гетероцикл. соед., 4, 623 (1966).