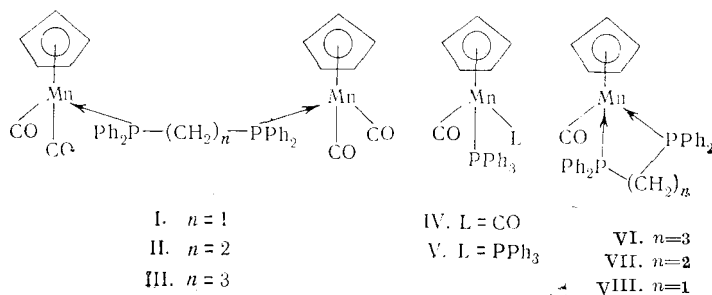


УДК 541.49+546.11

ХИМИЯА. Г. ГИЗБУРГ, И. Б. НЕМИРОВСКАЯ, В. Н. СЕТКИНА,
член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ**ОСОБЕННОСТИ π -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛДИФОСФИНОВЫХ
КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА В РЕАКЦИЯХ ВОДОРОДНОГО
ОБМЕНА С КИСЛОТАМИ**

Ранее (¹⁻³) мы показали, что замена одного из лигандов CO в $\text{CrMn}(\text{CO})_3$ ($\text{Cr} = \pi\text{-C}_5\text{H}_5$) на третичные фосфины PR_3 приводит к ускорению кислотного водородного обмена (в.о.) на 2–4 порядка в зависимости от характера радикала R. В настоящей работе изучена реакционная способность в реакциях кислотного в.о. циклопентадиенильных комплексов марганца, содержащих бидентатные дитретичные фосфины строения $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 1-3$).



Комплексы I–III, в которых с атомом Mn координирован один атом фосфора, вступают в реакцию в.о. с дейтеротрифторуксусной кислотой в тех же условиях, что и изученные ранее монофосфиновые комплексы типа $\text{CrMn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ (³). Реакция в.о. в циклопентадиенильных лигандах соединений I, III и IV протекает с близкой скоростью (табл. 1). Таким образом, существенного различия между лигандами $L = \text{PPh}_3$ и $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\cdot\text{PPh}_2$ по их влиянию на скорость реакции в.о. с кислотой комплексов $\text{CrMn}(\text{CO})_2L$ не наблюдается.

При замене второй группы CO на фосфорсодержащий лиганд происходит повышение электронной плотности на атоме Mn, что приводит к понижению порядка связи C–O. В результате частота валентного колебания единственной группы CO в дифосфиновых комплексах V–VIII понижается на $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с монофосфиновыми комплексами I–IV. Для монофосфиновых комплексов $\text{CrMn}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ параллельно с понижением частоты $\nu(\text{CO})$ в зависимости от радикала R мы наблюдали возрастание скорости в.о. (²). Однако, как следует из данных табл. 1, координация с атомом Mn второго атома фосфора не приводит к дальнейшему повышению скорости в.о. в циклопентадиенильном лиганде дифосфиновых комплексов V–VII по сравнению с монофосфиновыми. Скорость в.о. для комплексов V–VII сильно зависит от наличия полиметиленовой цепи, связывающей 2 атома фосфора в хелатном дифосфиновом лиганде, и ее длины. При переходе от $\text{CrMn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ (IV) к комплексу $\text{CrMn}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (V), где 2 атома фосфора не связаны, происходит резкое (более чем в 200–300 раз) понижение скорости в.о.

Скорость реакции в.о. с CF_3COOD в растворе CH_2Cl_2 увеличивается в ряду соединений V—VI—VII. Отметим, что в той же последовательности происходит сдвиг сигнала я.м.р. C^{13} атомов углерода цикlopентадиенильного кольца в сильное поле, что указывает на повышение электронной плотности на атомах углерода Cr-лиганда. С этим согласуется наблюдаемое нами увеличение скорости в.о. в том же ряду соединений. Изменение геометрии дифосфинового лиганда (2 атома фосфора не связаны между собой или связаны полиметиленовой цепью переменной длины), по-види-

Таблица 1

Комп- лекс	Соотношение реагентов, мол.			Т-ра, °C	$K_{\text{в.о.}} \cdot 10^2$, сек ⁻¹	$K_{\text{отн}}$	Частоты $\nu(\text{CO})$ в и.к. спектре		Хим. сдвиг* δC^{13} Cr-кольца
	вещество	CF_3COOD	CH_2Cl_2						
I	1	10	65	25	130 ± 15	1,2	1869	1932	—*
II				25	—	—**	1866	1931	—
III	1	10	65	25	240 ± 30	2,1	1865	1931	—
IV	1	10	65	50	110 ± 15	1,0	1866	1935	—
IV	1	10	50	50	650 ± 40	1,0	1866	1935	—
V	1	10	50	50	$1,9 \pm 0,7$	0,004	1827		82,17
VI	1	10	50	50	25 ± 5	0,03	1825		80,57
VII	1	10	50	50	760 ± 80	1,25	1840		79,66
VIII	1	10	50	50	—***	—	1842		76,71

* В миллионных долях в растворе CHCl_3 ; химический сдвиг отсчитан от тетраметилсилана.

** Скорость реакции для II определить не удалось, так как вещество практически нерастворимо в хлористом метиле.

*** В этих условиях комплекс VIII неустойчив и быстро разлагается в растворах.

мому, должно приводить к различиям в степени перекрывания sp^2 -гибридных орбиталей атомов фосфора с d -орбиталями атома Mn. В результате этого в молекулах соединений V—VIII распределение электронной плотности между атомом металла и лигандами неодинаково. Различия в геометрии дифосфиновых лигандов и связанные с этим небольшие различия в порядках связей Cr—O отчетливо проявляются и в том, что частоты $\nu(\text{CO})$ в ряду соединений V—VIII не остаются постоянными и возрастают от 1825 для VI до 1842 см^{-1} для VIII.

Сравнение реакционной способности Cr-лигандов в моно- и дифосфиновых комплексах марганца осложнено тем, что скорость реакции в.о. сильно меняется в зависимости от кислотности среды и температуры. Для обоих типов комплексов в изученном интервале кислотности ($H_0 \geq -3$) увеличение последней оказывает противоположное влияние на скорость реакции. Для $\text{CrMn}(\text{CO})_3$ и $\text{CrMn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ при повышении кислотности среды путем добавки к трифтордейтероуксусной кислоте небольших количеств D_2SO_4 скорость в.о. возрастает (², ³). Наоборот, мы нашли, что в случае дифосфиновых комплексов V—VIII такая же добавка D_2SO_4 замедляет реакцию. В средах с достаточно высокой кислотностью, например, при соотношениях комплекс : CF_3COOD : D_2SO_4 : $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1 : 20 : 2 : 20$ (H_0 смеси кислот равно -7) реакция в.о. этих соединений практически совершенно не идет.

Изучение протонирования цикlopентадиенилфосфиновых комплексов марганца методом и.к. спектроскопии показало (⁴), что дифосфиновые комплексы марганца протонируются гораздо легче, чем монофосфиновые. Важно подчеркнуть, что в обоих случаях протонирование является обратимым. Легкость протонирования комплексов V—VIII объясняется сильным повышением основности атома Mn при введении двух электронодонорных фосфиновых лигандов. По данным и.к. спектров в условиях проведения опытов по кислотному в.о. комплексы V—VIII находятся полностью в протонированной форме, причем протон, вероятнее всего,

присоединяется к атому Mn. Сильные кислоты, по-видимому, образуют с V—VIII достаточно прочные солеобразные комплексы, в которых перемещение протона от атома металла к Cr-лиганду затрудняется, и в результате в сильнокислых средах реакция в.о. полностью ингибируется.

Комплексы I, II, IV, V, VII и VIII получены по описанным ранее методикам (⁵, ⁶). Комплексы III и VI синтезированы фотохимической реакцией $\text{CrMn}(\text{CO})_3$ с лигандом $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (⁷) при облучении у.-ф. светом в бензоле в атмосфере аргона. Для получения III реакцию проводили при 3—5-кратном избытке $\text{CrMn}(\text{CO})_3$, для синтеза VI использовали эквимолекулярные количества исходных веществ. После окончания облучения (20—40 час.) реакционную смесь фильтровали, растворитель удаляли в вакууме, остаток перекристаллизовывали из смеси бензол—гептан или хроматографировали на колонке с окисью алюминия. III—светло-желтое, VI—оранжевое кристаллические вещества, устойчивые на воздухе. Их состав и строение доказаны данными элементного анализа, и.к. спектрами и спектрами п.м.р.

Комплекс III. Т. пл. 65—70°.

Найдено %: C 64,85; H 4,70; P 7,74; Mn 13,73
 $\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{MnO}_4\text{P}_2$. Вычислено %: C 64,40; H 4,74; P 8,10; Mn 14,37

Спектр и.к. (в CH_2Cl_2), $\nu(\text{CO})$ 1865 и 1931 cm^{-1} . Спектр п.м.р. (в CS_2), $-(\text{CH}_2)_3-$, $\delta = 1,2$ и 2,1 м.д., $I = 6$, мультиплет; C_5H_5 , $\delta = 3,98$, $I = 10$, дублет, $j_{\text{H-P}} = 2$ гц; C_5H_5 , $\delta = 7,2$, $I = 20$, мультиплет.

Комплекс VI. Т. пл. 200—205° (разложение).

Найдено %: C 70,76; H 5,52; P 11,04; Mn 9,85
 $\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{MnOP}_2$. Вычислено %: C 70,72; H 5,58; P 11,05; Mn 9,80

Спектр и.к. $\nu(\text{CO})$ 1825 cm^{-1} . Спектр п.м.р.: $-(\text{CH}_2)_3-$, $\delta = 2,00$, $I = 6$, мультиплет; C_5H_5 , $\delta = 3,72$, $I = 5$, триплет, $j_{\text{H-P}} = 1,6$ гц; C_6H_5 , $\delta = 7,1$, $I = 20$, мультиплет.

Опыты по в.о. проводили в атмосфере аргона. Кинетика реакции в.о. исследовалась по содержанию дейтерия в исходном веществе, выделенном после обрыва реакции выливанием реакционной смеси в раствор соды. Чистоту исходного и выделенного после реакции веществ контролировали по и.к. спектру. Константу скорости рассчитывали по уравнению первого порядка. Содержание дейтерия определяли по избыточной плотности воды сжигения. Приведенные значения констант—средние из 3—6 определений (ошибка в определении констант не превышает 10—15%). И.к. спектры получены на приборе UR-20, спектры п.м.р.—на приборе Perkin—Elmer R-12. Спектры я.м.р. C^{13} получены на приборе Spectrospin фирмы Bruker (ФРГ). Значения химических сдвигов приведены в δ -шкале (внутренний стандарт—гексаметилдисилоксан для спектров п.м.р. и тетраметилсилан для спектров я.м.р. C^{13}). Авторы признательны Л. А. Федорову и П. В. Петровскому за получение спектров я.м.р. C^{13} .

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
3 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2842.
² В. Н. Сеткина, А. Г. Гинзбург и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 434.
³ А. Г. Гинзбург, В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 177. ⁴ B. V. Locksin, A. G. Ginzburg et al., J. Organomet. Chem., 37, 347 (1972). ⁵ W. Strohmeier, Zs. Naturforsch., 17b, 848 (1962). ⁶ R. G. Hayter, L. F. Williams, J. Inorg. and Nucl. Chem., 26, 1977 (1964). ⁷ A. Van Hecke, V. Horrocks, Inorg. Chem., 5, 1960 (1966).