

УДК 547.57+535.343.3

ХИМИЯ

Б. М. ЯВОРСКИЙ, В. Н. ТРЕМБОВЛЕР, Н. К. БАРАНЕЦКАЯ, В. Н. СЕТКИНА

**ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ  
БЕНЗОЛХРОМДИКАРБОНИЛТРИФЕНИЛФОСФИНА  
И БЕНЗОЛХРОМТРИКАРБОНИЛА И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ  
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ ЭТИХ КОМПЛЕКСОВ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеловым 26 IV 1972)

Настоящая работа является развитием и продолжением наших предыдущих исследований (<sup>1</sup>), посвященных систематическому изучению электронных спектров поглощения (э.с.п.) бензолхромкарбонильных комплексов, содержащих различные заместители.

В данной работе исследовались э.с.п. аренхромкарбонильных комплексов с трифенилфосфиновым лигандом, типа  $\text{XCr}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ , где X — электронодонорные и электроноакцепторные заместители, и проводилось их сравнение с э.с.п. аренхромтрикарбонильных комплексов (<sup>2-6</sup>). На рис. 1 приведены у.-ф. спектры бензолхромдикарбонилтрифенилфосфина (кривая 1) и бензолхромтрикарбонила (кривая 2). Видно, что спектры обоих комплексов имеют в ультрафиолетовой области три отчетливые полосы поглощения: I — полоса в области 220–225 мμ, II — в области 260–270 мμ, III — в области 315–325 мμ. Несмотря на явное сходство общего вида спектров обоих комплексов, формы полос у них различны. На второй полосе спектра бензолхромдикарбонилтрифенилфосфина заметно слабое структурирование. Перегиб на длинноволновой части этой полосы, по-видимому, вызван наличием трифенилфосфинового лиганда, так как на спектре трифенилфосфина есть аналогичный перегиб (рис. 2).

Теоретическое отнесение наблюдаемых полос для бензолхромдикарбонилтрифенилфосфина и бензолхромтрикарбонила затруднительно из-за сложного характера поля лиганда в окружении атома хрома. До сих пор нет окончательного отнесения полос в э.с.п. бензолхромтрикарбонила, хотя некоторыми авторами (<sup>2-4, 6</sup>) делались попытки в этом направлении. Для отнесения полос в спектрах бензолхромдикарбонилтрифенилфосфина и бензолхромтрикарбонила мы изучали изменения э.с.п. этих соединений при их разложении (<sup>1</sup>). У.-ф. спектры обоих соединений снимались параллельно и в одинаковых условиях. В качестве растворителя брался циклогексан; концентрация для обоих растворов  $\sim 2 \cdot 10^{-4}$  мол./л. Ввиду неустойчивости и повышенной светочувствительности растворов аренхромдикарбонилтрифенилфосфиновых комплексов мы готовили их в герметически закрытой камере, заполненной азотом. Сосуды с навесками вещества и циклогексана многократно эвакуировали и заполняли аргоном, причем циклогексан предварительно замораживали при  $-30^\circ$ . Спектры записывались через каждые 30 мин. в четырехмиллиметровой кварцевой кювете на саморегистрирующем спектрофотометре фирмы «Hitachi», модель EPS-3T. В промежуток между съемками растворы находились в термостате при  $25 \pm 0,5^\circ$  и облучались лампой накаливания мощностью 25 вт.

Было показано, что по мере разложения комплексов увеличивается структурирование II полосы, а интенсивность III полосы уменьшается. Усиление структурирования II полосы обусловлено образованием бензола в процессе разложения комплексов (рис. 3). Действительно, положже-

ние и форма структурированной полосы II полностью совпадает с положением и картиной расщепления полосы чистого бензола в области 260 м $\mu$ . Таким образом, уменьшение интенсивности III полосы одновременно с усилением структурирования II дает основание отнести III полосу к связи хром—кольцо. Сделанное отнесение согласуется с выводами авторов (<sup>2,4,6</sup>), полученными на основании полуэмпирических расчетов.

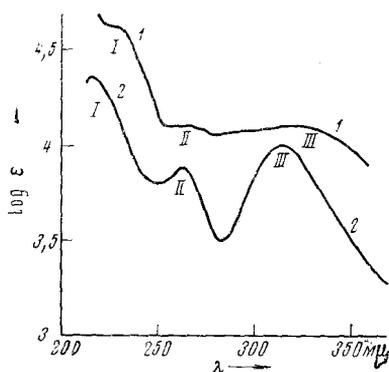


Рис. 1

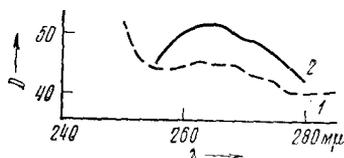


Рис. 2

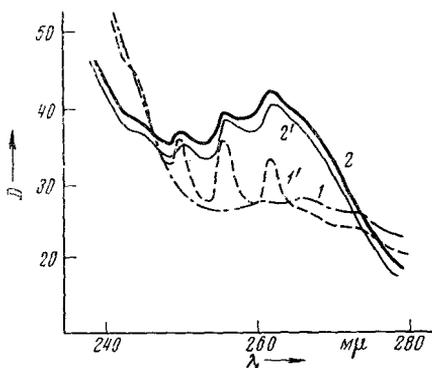


Рис. 3

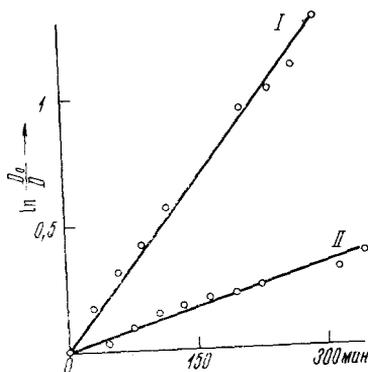


Рис. 4

Рис. 1. У.-ф. спектры поглощения бензолхромдикарбонилтрифенилфосфина (I) и бензолхромтрикарбонила (2) в циклогексане

Рис. 2. Сравнение у.-ф. спектров поглощения бензолхромдикарбонилтрифенилфосфина (I) и трифенилфосфина (2) в циклогексане

Рис. 3. У.-ф. спектры поглощения разложившихся  $C_6H_6Cr(CO)_2PPh_3$  (I) и  $C_6H_6Cr(CO)_3$  (2) в циклогексане без добавки и с добавкой бензола (I', 2') соответственно

Рис. 4. Графики функции  $\ln D_0/D$  от времени для бензолхромдикарбонилтрифенилфосфина (I) и бензолхромтрикарбонила (II)

На основании такого отнесения мы рассчитали константы скорости реакции разложения бензолхромдикарбонилтрифенилфосфина и бензолхромтрикарбонила. На рис. 4 приведены графики зависимости  $\ln D_0/D$  от  $t$ , где  $D_0$  — оптическая плотность неразложившегося комплекса,  $D$  — оптическая плотность комплекса в процессе разложения. Оказалось, что скорость реакции разложения обоих комплексов подчиняется кинетическому уравнению первого порядка. Вычисленные константы скорости реакций разложения для комплекса I и комплекса II в описанных выше условиях соответственно равны  $k_1 = 4 \cdot 10^{-3}$  и  $k_2 = 1 \cdot 10^{-3}$  мин $^{-1}$ .

Таким образом, с помощью э.с.п. установлено, что при замещении одной СО-группы в бензолхромтрикарбониле на более электронодонорную трифенилфосфиновую группу скорость разложения полученного

бензолхромдикарбонилтрифенилфосфинового комплекса в указанных условиях увеличивается в 4 раза по сравнению с бензолхромтрикарбонильным комплексом.

Авторы выражают глубокую благодарность чл.-корр. АН СССР Д. Н. Курсанову, а также Г. Б. Заславской и В. И. Эданович за помощь в работе.

Московский государственный педагогический институт  
им. В. И. Ленина

Поступило  
15 IV 1972

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Б. М. Яворский, Н. К. Баранецкая и др., Сборн. тр. VII Уральск. конф. дер. по спектроскопии, в. 2, 4, 1971. <sup>2</sup> E. O. Fischer, H. Kriebitzsch, R. D. Fischer, Chem. Ber., **92**, 3214 (1959). <sup>3</sup> Sh. Jamada, H. Jamazaki et al., Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 4, 481 (1960). <sup>4</sup> K. Öfele, Chem. Ber., **99**, 1732 (1966). <sup>5</sup> R. Ercoli, A. Mangini, Ric. sci., **28**, 2135 (1958). <sup>6</sup> G. Carrote, S. P. Mc-Glynn, Inorg. Chem., **77**, 1285 (1968).