

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Н. А. ВОЛЬКЕНАУ, В. А. ПЕТРАКОВА,
Л. С. КОТОВА, Л. И. ДЕНИСОВИЧ

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНОГО
БЕНЗОЛ-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЖЕЛЕЗА

Ранее нами было описано ⁽¹⁾ получение первого электронейтрального арен-циклопентадиенильного производного железа $C_6H_6FeC_5H_5$. Это соединение образуется при восстановлении борофторида бензол-циклопентадиенилжелеза, $(C_6H_6FeC_5H_5)BF_4$, амальгамой натрия:



ТГФ — тетрагидрофуран, ДМЭ — диметоксиэтан.

В настоящей работе мы сообщаем некоторые данные о реакционной способности и спектральных характеристиках нового π -комплекса.

Соли катионов арен-циклопентадиенилжелеза являются устойчивыми, диамагнитными ⁽²⁾ соединениями. Железо в них обладает 18-электрон-

Т а б л и ц а 1

Ионы, проявившиеся в масс-спектре бензол-циклопентадиенилжелеза

Ион	m/e	Ион	m/e
$C_6H_6FeC_5H_5^+$	199	$C_6H_6^+$	78
$C_6H_6Fe^+$	134	Fe^+	56
$C_5H_5Fe^+$	121		

ной конфигурацией криптона. Присоединение еще одного электрона к катиону бензол-циклопентадиенилжелеза должно было привести к нарушению правила Сиджвика, к возникновению парамагнитного, мало устойчивого, интенсивно окрашенного π -комплекса с центральным атомом металла, формально обладающим 19-электронной конфигурацией. Действительно, электронейтральное бензол-циклопентадиенилжелезо представляет собой темно-зеленое (почти черное) кристаллическое соединение, способное существовать только в атмосфере инертного газа, ограниченно устойчивое при комнатной температуре.

Вещество это парамагнитно. При 14° К в ТГФ для него был получен спектр э.п.р. Экспериментально найдены следующие значения g -тензора: $g_{\perp} = 1,85$, $g_{\parallel} = 2,00$. Спектр регистрируется при температуре не выше 60° К. Далее он уширяется и исчезает, что связано с уменьшением времени спин-решеточной релаксации с повышением температуры.

Строение электронейтрального бензол-циклопентадиенилжелеза подтверждено масс-спектром. В табл. 1 приведены обнаруженные ионы.

Масс-спектр снят на приборе МХ-1303 с системой прямого ввода образца в ионный источник при температуре 20°, температуре понижающей камеры 100° и ионизирующем напряжении 30 в.

Снят и.-к. спектр электронейтрального бензол-циклопентадиенилжелеза в области 4000—400 cm^{-1} и сделано ориентировочное отнесение частот, которое приведено в табл. 2. Там же приведены литературные данные для ряда родственных соединений. Видно, что частоты лигандов $C_6H_6FeC_5H_5$ довольно близки к частотам исходного катиона, $(C_6H_6FeC_5H_5)^+$, а также к частотам аренового и циклопентадиенильного лигандов в ферроцене, дибензолхроме, бензол-циклопентадиенилхроме и -марганце. У $C_6H_6FeC_5H_5$, как и у всех смешанных π -комплексов, понижены частоты неплоских колебаний С—Н в лигандах по сравнению с симметричными π -комплексами — дибензолхромом и ферроценом. Эти частоты весьма чувствительны к

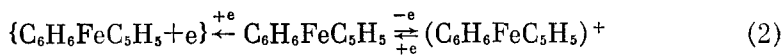
Частота (см⁻¹) C₅H₅- и C₆H₆-лигандов для C₆H₆FeC₅H₅ и родственных соединений *

π-Комплекс	ρ _{CH} (A ₁)	ρ _{CH} (E ₁)	β _{CH} (E ₁)	ν _{кольцо} (A ₁)	ν _{C-C} (E ₁)
Отнесение для локальной симметрии C _{5v}					
C ₆ H ₆ FeC ₅ H ₅	780 ср.	—	998 о. с.	1108 ср.	(1430) ср.
(C ₆ H ₆ FeC ₅ H ₅) ⁺ (4, 5)	780	855	1006	1112	1418
C ₆ H ₆ MnC ₅ H ₅ (6)	808	—	1002	1106	1409
C ₆ H ₆ CrC ₅ H ₅ (6)	780	795	998	1099	1410
(C ₅ H ₅) ₂ Fe (7)	811	834	1002	1108	1412
Отнесение для локальной симметрии C _{6v}					
C ₆ H ₆ FeC ₅ H ₅	762 о. с.	857 ср.	(998) о. с.	969 с.	1430 ср.
(C ₆ H ₆ FeC ₅ H ₅) ⁺ (4, 5)	737	824	1011	915 (983)	1445
C ₆ H ₆ MnC ₅ H ₅ (6)	762	870	1002	977	1427
C ₆ H ₆ CrC ₅ H ₅ (6)	764	839	981	956	1410
C ₆ H ₆ Cr(CO) ₃ (8)	784	902	1016	978	1445
(C ₆ H ₆) ₂ Cr (9)	791	860	999	970	1430
C ₆ H ₆ (10)	673	824	1037	993	1482

* Снято в вазелиновом масле.

координации (3) и их понижение может до некоторой степени служить мерой ослабления связи металл — лиганд. Для циклопентадиенильного лиганда о том же говорит низкая интенсивность полосы симметричных колебаний кольца около 1108 см⁻¹. Из-за нестабильности и глубокой окраски соединения не удалось получить спектр в низкочастотной области, который мог бы дать более детальные сведения о связи металл — лиганд*.

Полярграфическое исследование электронейтрального бензол-циклопентадиенилжелеза показало, что оно действительно является продуктом одноэлектронного восстановления катиона (C₆H₆FeC₅H₅)⁺. На полярограмме C₆H₆FeC₅H₅ (ДМЭ; 0,1 N Bu₄NBF₄; относительно насыщенного каломельного электрода) присутствует одноэлектронная, обратимая анодная волна с E_{1/2}^A = -1,23 в. Она соответствует переходу C₆H₆FeC₅H₅ в (C₆H₆FeC₅H₅)⁺ и совпадает по значению E_{1/2} с катодной волной на полярограмме заведомого (C₆H₆FeC₅H₅)⁺. Кроме того, на полярограмме C₆H₆FeC₅H₅ имеется одноэлектронная, необратимая катодная волна с E_{1/2}^K = -2,19 в. Такая же волна имеется на полярограмме (C₆H₆FeC₅H₅)⁺.



$$E_{1/2}^K = -2,19 \text{ в} \quad E_{1/2}^A = E_{1/2}^K = -1,23 \text{ в.}$$

Таким образом, электронейтральное бензол-циклопентадиенилжелезо, являющееся продуктом одноэлектронного восстановления катиона (C₆H₆FeC₅H₅)⁺, способно присоединить еще один электрон.

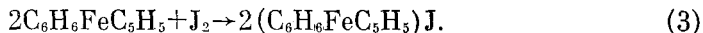
Ранее (11) последовательное присоединение двух электронов было доказано нами для ряда (AgeneFeC₅H₅)⁺. Вторая катодная волна всегда оказывалась необратимой. Электрохимически необратимость этой стадии может свидетельствовать о неустойчивости первичного продукта электродной реакции. Весьма вероятно, что его стабилизация будет осуществляться

* Авторы приносят глубокую благодарность Ю. С. Некрасову за масс-спектроскопическое, Б. В. Локшину за и.к. спектроскопическое и А. Г. Котову за э.п.р. спектроскопическое исследование бензол-циклопентадиенилжелеза.

путем присоединения протона с образованием циклогексадиенил-циклопентадиенильного производного железа (¹¹). Такое предположение коррелируется с общеизвестным фактором, что $(\text{AreneFeC}_5\text{H}_5)^+$ легко присоединяют к своему ареновому лиганду гидрид-ион с его парой электронов, образуя циклогексадиенил-циклопентадиенильные производные железа (¹²) $(\text{AreneH})\text{FeC}_5\text{H}_5$. Иначе говоря, присоединение H^- сопровождается раскрытием одной двойной связи аренового лиганда.

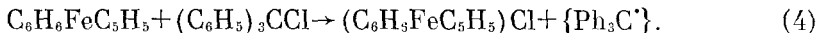
Электронейтральное бензол-циклопентадиенилжелезо чрезвычайно склонно к окислению. Кислород воздуха окисляет его мгновенно, причем в присутствии подходящего противоиона (X^-) образуется $(\text{C}_6\text{H}_6\text{FeC}_5\text{H}_5)^+\text{X}^-$.

Окислителем по отношению к $\text{C}_6\text{H}_6\text{FeC}_5\text{H}_5$ является также иод:



В эфирном растворе при $\sim 20^\circ$ со стехиометрическими количествами реагентов реакция (3) протекает мгновенно и количественно. Образующееся иодистое бензол-циклопентадиенилжелезо было идентифицировано хроматографически (на Al_2O_3 со свидетелем) и по т.пл. $228-229^\circ$ с разложением (литературные данные: т. пл. $230-230,5^\circ$ с разложением (¹³)).

Взаимодействие $\text{C}_6\text{H}_6\text{FeC}_5\text{H}_5$ с трифенилхлорметаном в эфире ($\sim 20^\circ$; эквимолекулярные количества реагентов) приводит к количественному выходу хлористого бензол-циклопентадиенилжелеза — желтого, очень гигроскопического вещества. Последнее действием NaBF_4 было превращено в $(\text{C}_6\text{H}_6\text{FeC}_5\text{H}_5)\text{BF}_4$, идентифицированный хроматографически



Вторым продуктом реакции (4) является трифенилметильный радикал, который был зарегистрирован в реакционной среде э.п.р. методом.

Реакции (3) и (4) могут служить для определения количества $\text{C}_6\text{H}_6\text{FeC}_5\text{H}_5$ в растворах (см. также (¹)).

По предварительным данным SnCl_4 и CCl_4 тоже окисляют $\text{C}_6\text{H}_6\text{FeC}_5\text{H}_5$ *.

Институт элементоорганического синтеза
Академии наук СССР
Москва

Поступило
3 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau et al., J. Organomet. Chem., in press. ² A. N. Nesmeyanov, I. F. Leshchova et al., J. Organomet. Chem., v. 22, 689 (1970). ³ H. P. Fritz, Adv. Organomet. Chem., v. 1, 239 (1964). ⁴ A. H. Несмеянов, Б. В. Локшин и др., ДАН, т. 184, 358 (1969). ⁵ I. Pavlik, P. Kříž, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., v. 31, 4442 (1966). ⁶ H. P. Fritz, J. Manchot, J. Organomet. Chem., v. 2, 8 (1964). ⁷ E. R. Lippincott, R. D. Nelson, Spectrochim. acta, v. 10, 307 (1958). ⁸ G. Davidson, E. M. Riley, Spectrochim. acta, v. 27A, 1649 (1971). ⁹ L. Schäfer, J. F. Southern, S. J. Cyvin, Spectrochim. acta, v. 27A, 1083 (1971). ¹⁰ G. Varsanyi, S. Szoke, Vibrational Spectra of Benzene Derivatives, Budapest, 1969. ¹¹ A. N. Nesmeyanov, L. I. Denisovich et al., J. Organomet. Chem., v. 20, 169 (1969). ¹² I. Khand, P. L. Pauson, W. E. Watts, J. Chem. Soc. C, 1968, 2257. ¹³ A. H. Несмеянов, Н. А. Волькену, И. П. Болесова, ДАН, т. 149, 615 (1963). ¹⁴ Н. А. Волькену, В. А. Петракова, Тез. докл. на V Международн. конгрессе по металлоорганической химии, М., 1971, № 354.

* Результаты, изложенные в настоящей статье, частично были доложены на V Международном конгрессе по металлоорганической химии, Москва, 1971 г. (¹⁴).