

УДК 547.1'3:546.725:547.77/78

ХИМИЯ

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, В. Н. БАБИН, Н. С. КОЧЕТКОВА,
Ю. С. НЕКРАСОВ, Ю. А. БЕЛОУСОВ, С. Ю. СПЛЬВЕСТРОВА

БИЯДЕРНЫЕ ЖЕЛЕЗОКАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ПИРАЗОЛАМИ

Ранее мы сообщали, что реакция диазолов с карбонилами железа идет по двум основным направлениям: окислительно-восстановительного диспропорционирования нульвалентного железа, сопровождающегося замещением карбонильных лигандов и «чистого» замещения с сохранением валентного состояния железа (¹⁻³). В соответствии с этим, реакции пиразолов и имидазолов с воно- и додекакарбонилами железа привели нас к двум рядам соединений: солям карбонил-феррат-анионов $[L_nFe][Fe_3(CO)_{11}]$ ($n=4, 6$; L — гетероциклический лиганд) и комплексам замещения — $LFe_2(CO)_6$ ($n=3, 4$) (¹⁻⁴). Однако в этих реакциях пиразолы, в отличие от имидазолов, могут реагировать также и с потерей NH-водородов. Это приводит к образованию биядерных комплексов типа — $L_2Fe_2(CO)_6$ (где $L'—C_3H_3N_2$, пиразолильный (I) или $C_3H_7N_2$ 3,5-диметилпиразольный (II) лиганды) (¹⁻³).

Настоящая работа посвящена более подробному изучению этих веществ.

Чтобы доказать отсутствие NH-атомов водорода мы предприняли встречный синтез гексакарбонильных комплексов из тетракарбонилдиоксида железа $Fe(CO)_4J_2$ и натриевых солей пиразолов — $C_3H_3N_2Na$, $C_5H_7N_2Na$ (таким образом, в лигандах заведомо отсутствовали NH-водороды, замещенные на натрий). Эта реакция проводилась в абсолютном тетрагидрофуране и сопровождалась бурным выделением окиси углерода. Было показано (определением температуры плавления смешанной пробы, данными и.к., масс-спектроскопии и спектроскопии п.м.р.), что выделенные в этой реакции соединения идентичны полученным ранее гексакарбонильным комплексам $L_2Fe_2(CO)_6$.

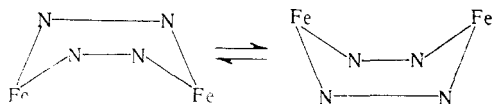


И.к. спектры пиразольных комплексов в области поглощения металл-карбонильных валентных колебаний имеют четыре полосы 2004, 2022, 2056, 2094 cm^{-1} для I и 1993, 2008, 2018, 2047, 2089 cm^{-1} для соединения II. Положение этих полос характерно для терминальных карбонильных лигандов и хорошо согласуется с данными (⁵). В области 3200—3400 cm^{-1} не обнаружено полос поглощения N-H-валентных колебаний.

Масс-спектры этих соединений убедительно подтверждают димерный состав молекул — $[LFe(CO)_3]_2$. В спектрах присутствуют малоинтенсивные пики (~5%) молекулярных ионов $[L_2Fe_2(CO)_6]^+$ с m/e 414 и 470 для I и II, соответственно. Молекулярные ионы теряют последовательно шесть карбонильных лигандов, а затем от образовавшихся осколков $[L_2Fe_2]^+$ последовательно отщепляются четыре молекулы RCN (I R=H, II R=CH₃). В общий ионный ток большой вклад дают осколки, содержащие два атома железа (~80% общего ионного тока); в спектрах имеются также обнаженные ионы $[Fe_2]^+$. Эти факты, а также общее сходство механизма распада биядерных пиразолильных комплексов и других молекул типа $L_2Fe_2(CO)_6$ и $LFe_2(CO)_6$ (^{6, 7}) (где L — азотсодержащие лиганды) позволяют с большой уверенностью высказать предположение о наличии в

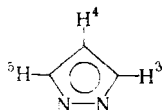
наших соединенных единого фрагмента $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ со связью Fe—Fe и шестью концевыми карбонильными лигандами. Как и в других соединениях, роль мостиковых играют азотсодержащие (в нашем случае, пиразолильные) лиганды.

Так как в отсутствие Fe—Fe-связи в принципе возможны конформационные изменения в металлоцикле с пиразолильными мостиками:



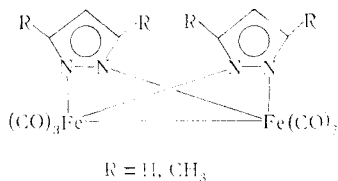
(подобные превращения описаны для пиразолильных комплексов Mo⁽⁸⁾) для получения дополнительной информации о возможной связи Fe—Fe — мы изучили температурную зависимость спектров я.м.р. ¹H.

При комнатной температуре (эфир) пиразолильный комплекс I $[(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$ дает характерную картину слабо связанной A_2B -системы: триплет при $\delta=5,45$ м.д. ($H_4, J_{43}=J_{45}=2,1$ гц) и дублет $\delta=6,56$ м.д. ($H_{3,5}; J_{34}=J_{54}=2,1$ гц) с относительными интенсивностями 1 : 2. При понижении температуры до -90° спектр не претерпевает изменений.



Аналогичным образом, в спектре соединения II имеется острый синглет при $\delta=2,18$ м.д. от метильных групп в 3,5-положениях и синглет при $\delta=5,60$ м.д. от H^4 (относительная интенсивность 6 : 1, эфир, 24°).

Таким образом, симметричная картина и отсутствие температурных изменений в спектрах я.м.р. ¹H согласуются с данными и.к. и масс-спектрокопии, свидетельствуют в пользу симметричного расположения мостиковых пиразолильных лигандов и наличия Fe—Fe-связи.



Растворимость в неполярных растворителях, летучесть ($2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.), сравнительная легкоплавкость, диамагнетизм наших соединений указывают на их неполярную природу.

Особенность полученных нами биядерных комплексов (в отличие от известных в литературе⁽⁹⁻¹¹⁾) состоит в том, что в роли трехэлектронных доноров выступают не одиночные атомы азота, а диазогруппировки пиразольных колец. Это первый пример комплексных соединений пиразолов, в которых пиразольные лиганды выступают в качестве трехэлектронных доноров.

Синтез димера пиразолилжелезотрикарбонила (все операции проводились в атмосфере аргона). В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, вводим для аргона и холодильником помещено 4,2 г $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, 2,8 г пиразола и 100 мл эфира. Смесь перемешиваем при комнатной температуре 2 часа. По окончании перемешивания растворитель удален досуха и остаток экстрагирован 20 мл гексана. Раствор отфильтрован и хроматографирован на окиси алюминия. Соединение идет по колонке в ви-

Вещества	Т. пл., °С	Выход, %	Молярный вес	Найдено, %				Вычислено, %			
				С	Н	N	Fe	С	Н	N	Fe
Пиразольный комплекс	120	1—3	414	34,9	1,40	13,9	26,9	34,8	1,45	13,5	26,7
3,5-диметилпиразольный комплекс	81	1—3	470	40,5	3,20	11,4	24,5	40,8	2,9	11,9	23,8

де желтой полосы. Из элюата ярко-желтого цвета растворитель удален досуха и красный сухой остаток возогнан при комнатной температуре и $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Собрано 130 мг (~4%) ярко-красных кристаллов.

Синтез димера 3,5-диметилпиразолилжелезотрикарбонила. Из 4 г додекакарбонила железа и 2 г 3,5-диметилпиразола по аналогичной методике получено 80 мг (~3%) красных кристаллов.

Синтез димера пиразолилжелезотрикарбонила из тетракарбонилдидиода железа и пиразолида натрия. 2 г пиразолида натрия и 4,6 г тетракарбонилдидиода железа в 70 мл ТГФ перемешаны до прекращения выделения газа (20 мин.). Затем смесь упарена до объема 30 мл и хроматографирована на окиси алюминия. Тетрагидрофураном элюирована светло-желтая полоса димера (90 мг).

Синтез димера 3,5-диметилпиразолилжелезотрикарбонила из тетракарбонилдидиода железа проведен, как и в предыдущем опыте. Из 1,5 г 3,5-диметилпиразолида натрия и 3,23 г тетракарбонилдидиода железа получено 40 мг бис-(3,5-диметилпиразолилтрикарбонилжелеза).

И.-к. спектры получены на приборе UR-10; спектры я.м.р. на спектрометрах R-12 фирмы «Perkin-Elmer» и РЯ-2305. Авторы благодарят Р. Г. Кириллову и П. О. Окулевича за съемку и.-к. спектров и спектров я.м.р.

Масс-спектры получены на приборе МХ-1303 при ионизирующем напряжении 30 эв. Напуск вещества осуществлялся непосредственно в ионный источник, при температуре 30° С.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
24 V 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Бабин, Л. А. Федоров и др., Тез. V конгресса по металлоорганической химии, т. 2, 429 (1971).
- ² В. Н. Бабин, Кандидатская диссертация, ИНЭОС, 1971.
- ³ V. N. Babin, N. S. Kochetkova et al., Proc. of the XV Intern. Confer. on Coordination Chemistry, v. 1, Moscow, 1973, p. 367.
- ⁴ А. Н. Несмеянов, В. Н. Бабин и др., ДАН, т. 200, 601 (1971).
- ⁵ R. E. Dessy, L. Wiczorek, J. Am. Chem. Soc., v. 91, 4962 (1969).
- ⁶ J. A. J. Jarvis, B. E. Job et al., Chem. Commun., 1967, 1149.
- ⁷ W. T. Flannigan, G. R. Knox, P. L. Pauson, Chem. and Ind., 1967, 1094.
- ⁸ J. L. Calderon, F. A. Cotton, A. Shaver, J. Organomet. Chem., v. 38, 105 (1972).
- ⁹ J. F. Dahl, W. R. Costello, R. B. King, J. Am. Chem. Soc., v. 90, 5422 (1968).
- ¹⁰ R. P. Bennet, Inorg. Chem., v. 9, 2184 (1970).
- ¹¹ M. I. Rybinskaya, L. V. Rybin et al., Proc. of the XV Intern. Conf. on Coordination Chemistry, v. 1, Moscow, 1973, p. 302.