

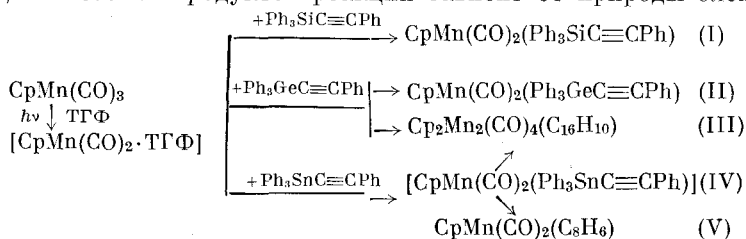
Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Н. Е. КОЛОВОВА, А. Б. АНТОНОВА,
К. Н. АНИСИМОВ

**π -КОМПЛЕКСЫ МАРГАНЦА С АЦЕТИЛЕНАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ
ЭЛЕМЕНТЫ IVБ ГРУППЫ**

Недавно мы сообщали о получении и свойствах π -ацетиленовых комплексов пниобия типа $\text{CpNb}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{MC}\equiv\text{CPh})_2$, где $\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}$ или Sn (1, 2).

Настоящая работа посвящена синтезу первых производных π -циклопентадиенилтрикарбонила марганца (ЦТМ) с ацетиленами, содержащими элементы IVБ группы. Известно (3), что в результате фотохимической реакции толана и ЦТМ в циклогексане получен $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PhC}\equiv\text{CPh})$. Однако $\text{Ph}_3\text{GeC}\equiv\text{CPh}$, как выяснилось, при аналогичных условиях π -комплекса с марганцем не образует.

Соединения типа $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{MC}\equiv\text{CPh})$ нам удалось получить, используя промежуточный комплекс $\text{CpMn}(\text{CO})_2 \cdot \text{TГФ}$, образующийся при у.-ф. облучении раствора ЦТМ в ТГФ (4). Реакции интермедиата с $\text{Ph}_3\text{MC}\equiv\text{CPh}$ проводились без облучения при 25° в течение 2 час. Установлено, что состав продуктов реакций зависит от природы элемента М:



Оранжевые кристаллические соединения I и II устойчивы при обычных условиях, растворимы в эфире, бензоле, CH_2Cl_2 ; растворы постепенно разлагаются с выделением соответствующих ацетиленов.

Комплекс IV, в отличие от Si- и Ge-аналогов, в условиях реакции полностью превращается в смесь соединений III и V, не содержащих элемента IVБ группы. Об образовании IV на первой стадии реакции можно судить по переходу малиновой окраски раствора $\text{CpMn}(\text{CO})_2 \cdot \text{TГФ}$ в оранжевую, характерную для π -ацетиленовых производных ЦТМ; затем происходит быстрое изменение цвета реакционной смеси до темно-красного, присущего растворам III и V. Повышение температуры до 35—40° ускоряет этот процесс.

И.-к. спектры растворов I содержат две интенсивных полосы валентных колебаний CO-групп (рис. 1, I). Частоты ν_{COI} (1974, 1907 cm^{-1} в бензоле) заметно ниже, чем ν_{CO} комплексов $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$, где $\text{L}=\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ (1986, 1921 cm^{-1} в бензоле) (5), $\text{EtCOOC}\equiv\text{COCOEt}$ (2008, 1960 cm^{-1} в бензоле) (5), $\text{F}_3\text{CC}\equiv\text{CCF}_3$ (2033, 1969 cm^{-1} в CCl_4) (6), что соответствует наибольшей σ -электронодонорной способности Ph_3Si -группы в приведенном ряду заместителей.

Интересно, что и.-к. спектры II в полярных и неполярных растворителях, в отличие от всех известных π -ацетиленовых производных ЦТМ, содержат четыре полосы ν_{CO} приблизительно одинаковой интенсивности (рис. 1, II). При изменении температуры от +20° до -90° соотношение интенсивностей полос ν_{CO} в спектре раствора II в CH_2Cl_2 практически не изменяется. Частоты валентных колебаний координированных связей $\text{C}\equiv\text{C}$ в

и-к. и спектрах комплексов I и II близки между собой (см. табл. 1) и понижены на $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ свободных молекул $\text{Ph}_3\text{SiC}\equiv\text{CPh}$ (2161 см^{-1}) и $\text{Ph}_3\text{GeC}\equiv\text{CPh}$ (2170 см^{-1}).

В отличие от спектра п.м.р. I, в спектре II найден дублет, соответствующий протонам Cr-кольца. Соотношение интенсивностей сигналов Cr- и сигнала Ph-групп для II составляет 1:1:8.

Отсутствие в и-к. спектре II полос $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ мостиковых или кетонных CO-групп, положительные полосы $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$, а также отсутствие в масс-спектре пиков, соответствующих биядерным фрагментам, исключает предположение о димерной структуре II.

По-видимому, особенности и-к. спектров и спектров п.м.р. II связаны с существованием изомеров II в результате заторможенного вращения лиганда $\text{Ph}_3\text{GeC}\equiv\text{CPh}$ вокруг связи металл-ацетилен. Ранее (7) наличием конформеров объяснялось расщепление полос ν_{CO} в и-к. спектрах $\text{CrMn}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OR})_3$, где $\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}$.

Полученное при взаимодействии $\text{CrMn}(\text{CO})_2 \cdot \text{TGF}$ с $\text{Ph}_3\text{SnC}\equiv\text{CPh}$ соединение состава $\text{CrMn}(\text{CO})_2(\text{C}_8\text{H}_6)$ (V) является изомером π -ацетиленового комплекса $\text{CrMn}(\text{CO})_2(\text{PhC}\equiv\text{CH})$, образующегося при фотохимической реакции ЦТМ с $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ (5), по неохарактеризованного вследствие его крайней неустойчивости.

Стабильные при обычных условиях красные кристаллы комплекса V разлагаются при 110° , возгоняются в вакууме, растворимы во всех органических растворителях; растворы разлагаются медленно.

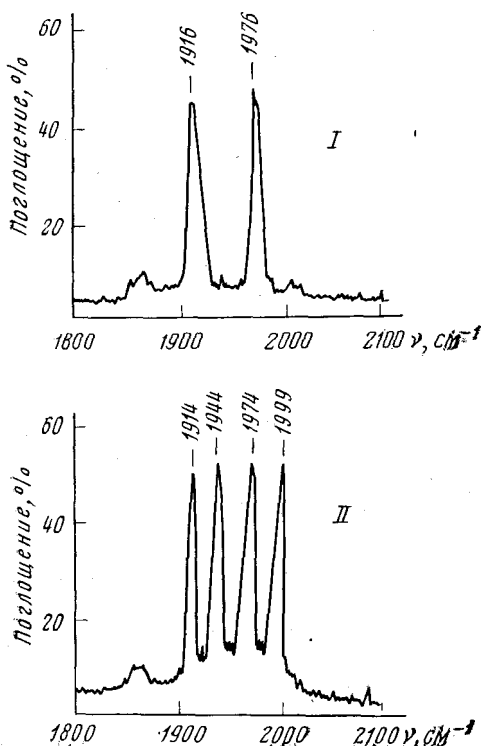


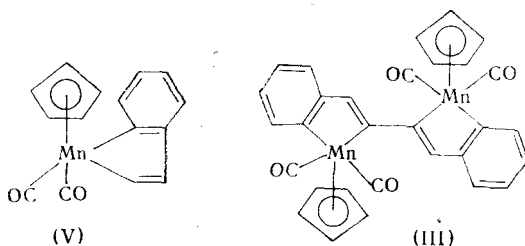
Рис. 1. И-к. спектры $\text{CrMn}(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{SiC}\equiv\text{CPh})$ (I) и $\text{CrMn}(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{GeC}\equiv\text{CPh})$ (II) в циклогексане в области ν_{CO} .

И-к. спектр V (ν_{CO} 2008, 1954 см^{-1} в циклогексане) значительно отличается от спектра $\text{CrMn}(\text{CO})_2(\text{PhC}\equiv\text{CH})$ в области 2200—1600 см^{-1} (ν_{CO} 1981, 1921, $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 1840 см^{-1} в циклогексане) (8). В масс-спектре (30 эВ) соединения V обнаружен пик молекулярного иона при m/e 278. Отщепление двух CO-групп приводит к пику иона $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{C}_8\text{H}_6)\text{Mn}^+]$ с m/e 222, дальнейшая фрагментация которого по нескольким направлениям дает ионы с m/e 156 $[\text{C}_8\text{H}_5\text{Mn}^+]$, 120 $[\text{C}_8\text{H}_5\text{Mn}^+]$, 102 $[\text{C}_8\text{H}_6^+]$, 76 $[\text{C}_6\text{H}_4^+]$, 65 $[\text{C}_5\text{H}_5^+]$. При хранении и возгонке V частично превращается в биядерное соединение III.

Комплекс III, имеющий состав $\text{Cr}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\text{C}_{16}\text{H}_{10})$, кристаллизуется в виде тонких розовых игол, устойчивых на воздухе до 207° , нелетучих в вакууме ($1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.). III растворяется в бензоле, ТГФ, CH_2Cl_2 и CHCl_3 , растворы быстро разлагаются на воздухе. И-к. спектры растворов III содержат три полосы ν_{CO} (2018, 2000, 1948 см^{-1} в CH_2Cl_2). Масс-спектр III содержит основные пики при m/e 554 $[\text{M}^+]$, 498 $[\text{M}^+-2\text{CO}]$, 442 $[\text{M}^+-4\text{CO}]$, 377 $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{C}_{16}\text{H}_{10})\text{Mn}_2^+]$, 322 $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{C}_{16}\text{H}_{10})\text{Mn}^+]$, 240 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}_2^+]$, 102 $[\text{C}_8\text{H}_6^+]$, 65 $[\text{C}_5\text{H}_5^+]$.

Следует отметить, что комплексы III и V были получены нами (8) при взаимодействии $\text{CrMn}(\text{CO})_2 \cdot \text{TGF}$ с $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ с выходами 12 и 5% соответственно.

Вероятно, что в состав комплексов V и III входят металлоциклические фрагменты $Mn(C_8H_6)$ и $Mn_2(C_{16}H_{10})$, образующиеся в результате отщепления групп Ph_3Sn или Ph_3Ge от координированных с атомом марганца лигандов $Ph_3MC\equiv CPh$.



Авторы приносят благодарность Б. В. Локшину за измерение и обсуждение спектров к.р. и и.-к. спектров, Ю. С. Некрасову и Д. В. Загоревскому — за измерение и обсуждение масс-спектров.

Таблица 1
Физические свойства комплексов типа $CpMn(CO)_2(Ph_3MC\equiv CPh)$

| Соединение | Т. пл., °C (с разл.) | ν_{CO}^a см ⁻¹ | $\nu_{C\equiv C}^b$, см ⁻¹ | | Спектр п.м.р. δ^B , м.д. | |
|------------|-------------------------|----------------------------------|--|------|---------------------------------|----------|
| | | | и.-к. | к.р. | C_6H_5 | C_6H_6 |
| | 141 | 1972 1905 | 1850 | 1845 | 4,60 с. | 7,55 м. |
| | 130 | 1998 1973 1940 1908 | 1857 | 1856 | 4,45 4,62 | 7,52 м. |

^a И.-к. спектры в ТГФ; ^b в кристаллах; ^B в CS_2 .

Ацетилены $Ph_3MC\equiv CPh$ ($M=Si, Ge, Sn$) получены по общей методике⁽⁹⁾. В работе использованы абсолютные растворители. Все операции проведены в атмосфере аргона. Промежуточный комплекс $CpMn(CO)_2 \cdot ТГФ$ получен при облучении ртутной лампой ПРК-4 раствора ЦТМ в ТГФ в кварцевом приборе с охлаждающей рубашкой при 5° в течение 3 час.

И.-к. спектры измерены на приборе UR-20 (Leitz). Спектры к.р. получены на спектрометре с лазерным возбуждением РНО (Coderg). Спектры п.м.р. сняты на приборе Perkin-Elmer (60 Мгц), внешний стандарт — тетраметилсилан. Масс-спектры получены на приборе МХ 1303 с системой прямого ввода образца в источник ионов при температуре ионизационной камеры 130°; энергия ионизирующих электронов 30 эв.

Получение $CpMn(CO)_2(Ph_3SiC\equiv CPh)$ (I). К раствору $CpMn(CO)_2 \cdot ТГФ$, приготовленному из 0,82 г. (0,004 мол.) ЦТМ и 40 мл ТГФ, при 5° прибавлено 1,44 г (0,004 мол.) Ph_3SiC_2Ph , смесь перемешивали 30 мин. при постепенном нагревании до комнатной температуры и затем 2 часа при 25°. Растворитель удален при пониженном давлении, и к оставшемуся оранжевому маслу добавлено 30 мл петролейного эфира (т. кип. 35–40°). После отделения экстракта и промывания выпавшего

осадка (2×30 мл) петролейным эфиром получено 0,72 г сырого продукта I. Хроматографией экстракта на колонке с SiO₂ выделено 0,12 г ЦТМ, 0,23 г Ph₃SiC₂Ph и 0,10 г продукта I. Кристаллизацией из смеси (1:1) *n*-гексан — эфир получено 0,44 г (20%) соединения I в виде оранжевых игл с т. пл. 141° (с разл.).

Найдено %: C 73,81; H 4,54; Si 4,99; Mn 9,90
 C₃₃H₂₅O₂SiMn. Вычислено %: C 73,87; H 4,69; Si 5,23; Mn 10,24

Масс-спектр: *m/e* 480 [C₅H₅(C₆H₅)₃SiC₂(C₆H₅)Mn⁺], 360 [(C₆H₅)₃SiC₂·(C₆H₅)⁺], 120 [C₅H₅Mn⁺], 77 [C₆H₅⁺], 65 [C₅H₅⁺].

Получение CrMn(CO)₂(Ph₃GeC≡CPh) (II) и Cr₂Mn₂(CO)₄(C₁₆H₁₀) (III). Реакция CrMn(CO)₂·ТГФ с 1,62 г (0,004 мол.) Ph₃GeC₂Ph проведена, как показано в предыдущем опыте. После упаривания растворителя оранжевый кристаллический остаток промыт (3×30 мл) петролейным эфиром (т. кип. 35—40°) и получено 0,47 г сырого продукта II. Экстракт разделен на колонке с Al₂O₃ на три зоны. Петролейным эфиром элюирована лимонно-желтая (смесь ЦТМ и Ph₃GeC₂Ph), смесью (1:10) эфир — петролейный эфир — оранжевая и эфиром — розовая зона. Из оранжевой зоны выделено дополнительно 0,16 г II. Кристаллизацией из смеси (1:1) *n*-гексан — эфир получено 0,42 г (18%) оранжевых игл II с т. пл. 130° (с разл.).

Найдено %: C 68,29; H 4,37; Ge 12,63; Mn 9,56
 C₃₃H₂₅O₂GeMn. Вычислено %: C 68,21; H 4,34; Ge 12,47; Mn 9,45

Масс-спектр: *m/e* 522 [C₂H₅(C₆H₅)₃GeC₂(C₆H₅)Mn⁺], 402 [(C₆H₅)₃GeC₂·(C₆H₅)⁺], 120 [C₅H₅Mn⁺], 77 [C₆H₅⁺], 65 [C₅H₅⁺].

Из розовой фракции после упаривания элюата и кристаллизации сухого остатка из бензола выделено 0,02 г (2%) розовых кристаллов III с т. разл. 207° (без плавления).

Найдено %: C 64,91; H 3,83; Mn 19,85
 C₃₀H₂₀O₄Mn₂. Вычислено %: C 64,99; H 3,64; Mn 19,83

Взаимодействие CrMn(CO)₂·ТГФ и Ph₃SnC≡CPh. К лимонно-желтому раствору CrMn(CO)₂·ТГФ, полученному из 0,82 г (0,004 мол.) ЦТМ и 40 мл ТГФ, при 5° добавлено 1,80 г (0,004 мол.) Ph₃SnC₂Ph. При нагревании до 25° в течение 30 мин. цвет реакционной смеси стал оранжевым, при перемешивании при 25° в течение 2 час. — изменился до красного. После удаления растворителя получено темно-красное масло, из которого на колонке с Al₂O₃ выделены следующие фракции: петролейным эфиром (т. кип. 35—40°) лимонно-желтая (смесь ЦТМ и Ph₃SnC₂Ph), смесью (1:10) эфир — петролейный эфир — темно-красная и эфиром — розовая. Из темно-красного раствора удален растворитель, и при сублимации сухого остатка при 50°/10 мм рт. ст. получено 0,16 г (15%) красных кристаллов V с т. пл. 63—64°.

Найдено %: C 64,08; H 3,95; Mn 19,83
 C₁₅H₁₁O₂Mn. Вычислено %: C 64,76; H 3,98; Mn 19,75

Из розовой фракции выделено 0,01 г (1%) соединения III, идентифицированного по температуре разложения и и.-к. спектру.

Институт элементоорганических соединений
 Академии наук СССР
 Москва

Поступило
 19 IX 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, Н. Е. Колобова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 859.
- ² Н. И. Кириллова, Н. Е. Колобова и др., ЖСХ, т. 15, 651 (1974).
- ³ W. Strohmeier, D. von Hobe, Zs. Naturforsch., B. 16b, 402 (1961).
- ⁴ W. Strohmeier, D. von Hobe et al., Zs. Naturforsch., B. 17b, 502 (1962).
- ⁵ W. Strohmeier, H. Hellmann, Chem. Ber., B. 98, 1958 (1965).
- ⁶ J. T. Boston, S. O. Grim, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1963, 3468.
- ⁷ D. A. Brown, H. J. Lyons, A. R. Manning, Inorg. chim. acta, 1970, 428.
- ⁸ А. Н. Несмеянов, А. Б. Антонова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, № 12.
- ⁹ M. Le Quan, P. Cadot, Bull. Soc. chim. France, 1965, 35.