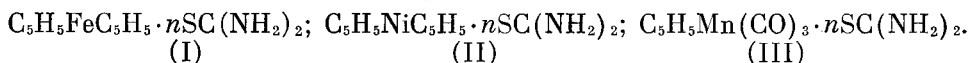


Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Г. Б. ШУЛЬПИН, М. И. РЫБИНСКАЯ

ВЫДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОЦЕНОВ ПРИ ПОМОЩИ СОЕДИНЕНИЙ ВКЛЮЧЕНИЯ С ТИОМОЧЕВИНОЙ

Известно, что тиомочевина образует каналные соединения включения с некоторыми углеводородами и их функциональными производными (^{1, 2}).

В 1972 году мы впервые показали (³), что устойчивые аддукты с тиомочевинной образует ферроцен (I) и некоторые другие металлоцены: никелецен (II), циклопентадиенилтрикарбонилмарганец (ЦТМ) (III). По-видимому, образовывать такие аддукты могут все металлоорганические соединения, способные максимально плотно заполнять канал в решетке кристалла тиомочевинны (диаметр канала $\sim 7 \text{ \AA}$), например бензолхромтрикарбонил, бисбензолхром и др.



Кристаллические аддукты металлоценов с тиомочевинной образуются при смешении растворов этих соединений в спиртах, ацетоне и других органических растворителях с последующим охлаждением раствора или частичным упариванием растворителя*. Образовавшиеся кристаллы соединения включения легко отмываются от примесей органическими жидкостями, не растворяющими тиомочевину. Соединения включения окрашены в цвет, присущий металлоцену, но имеют более бледный оттенок. Аддукты легко разрушаются при обработке водой или любым растворителем, растворяющим тиомочевину. Металлоцены при этом выделяются в неизменном чистом виде.

Это свойство металлоценов и других металлоорганических соединений образовывать аддукты с тиомочевинной мы предложили (⁴⁻⁸) использовать для выделения металлоценов из реакционных смесей при их получении и для отделения замещенных в кольцо металлоценов от незамещенных.

В настоящее время получение ферроцена ведется взаимодействием циклопентадиена с FeCl_2 в диэтиламине и образующийся продукт выделяется перегонкой с паром. Однако этот процесс требует больших затрат энергии и времени. Образование аддукта и последующее его разрушение с выделением металлоорганического соединения позволяет выделять это соединение из реакционной массы и очищать от веществ, такие аддукты не разрушающих. Кроме того, металлоорганические соединения, не устойчивые к действию воздуха, могут сохраняться в виде аддуктов с тиомочевинной.

Как и следовало ожидать, металлоцены, содержащие в циклопентадиенильном (ЦПД) кольце заместитель (любой заместитель, отличный от водорода и дейтерия), соединений включения с тиомочевинной не образуют по пространственным причинам. Это свойство нами было использовано для разделения замещенных и исходных металлоценов. Можно представить несколько случаев, когда необходимо такое разделение. При алкилировании ферроцена образуется смесь продуктов алкилирования, содержащая исходный незамещенный ферроцен. Очистить продукты реакции от ферроцена методом хроматографии на окиси алюминия невозможно, трудно это также осуществить и перегонкой в высоком вакууме. В то же

* Не исключено, что в некоторых случаях вместе с металлоценом в канал аддукта могут включаться молекулы растворителя, например бензола.

время метод последовательного образования и разрушения аддукта с тиомочевинной позволяет избавиться от примеси ферроцена в продуктах реакции. Некоторые реакции с участием ферроцена протекают с низким выходом, и большое количество исходного вещества не вступает в реакцию. В этом случае исходный ферроцен может быть регенерирован из реакционной смеси в чистом виде и использован вновь.

Отделение незамещенных в кольцо металлоорганических соединений от их производных мы проводили следующим образом. Реакционную смесь обрабатывают раствором тиомочевины, образовавшуюся смесь аддукта с веществами, не образующими аддукта, промывают каким-либо растворителем, не растворяющим тиомочевину (петролейным эфиром, бензолом, четыреххлористым углеродом). При этом в растворитель переходят замещенные в кольцо металлоорганические производные, а исходное металлоорганическое соединение может быть выделено из кристаллического аддукта при обработке его водой.

Мы нашли⁽⁹⁾, что метод разделения металлоорганических соединений при помощи образования аддуктов с тиомочевинной может быть скомбинирован с хроматографическим способом разделения веществ. Если нанести на колодку, заполненную смесью тиомочевины с окисью алюминия или силикагелем, или на пластинку с тонким слоем такого носителя смесь ферроцена с каким-либо его производным и проводить элюирование метанолом, то первым передвигается замещенный ферроцен и только затем — незамещенный, т. е. порядок передвижения обратный тому, что наблюдается при использовании в качестве носителя чистой окиси алюминия или силикагеля. Особенно ценен предлагаемый нами комбинированный метод для разделения ферроцена и алкилферроценов, так как в случае применения обычных носителей (окись алюминия или силикагель) значения R_f для всех этих соединений практически совпадают.

Ниже приводятся некоторые примеры, иллюстрирующие предложенный нами способ выделения металлоорганических соединений.

Аддукт тиомочевины и ферроцена (I). К раствору 9,3 г ферроцена в 100 мл бензола добавлен раствор 1,9 г тиомочевины в 50 мл метанола. Выпавший осадок — желтые иглы — отфильтрован, промыт бензолом и высушен. По данным анализа аддукт примерно соответствует составу $C_{10}H_{10}Fe \cdot 3,5CH_4N_2S$.

Найдено %: C 36,81; H 5,36; N 22,08; S 24,79; Fe 9,41
Вычислено %: C 35,83; H 5,35; N 21,67; S 24,80; Fe 12,34

И.к. спектр аддукта содержит две интенсивные полосы при 1010 и 1111 cm^{-1} , принадлежащие колебаниям незамещенных ЦПД-колец ферроцена. Весь и.к. спектр аддукта представляет собой практически наложение спектров тиомочевины и ферроцена.

Разделение смеси ферроцена и 1,1'-диэтилферроцена. Смесь 0,5 г ферроцена и 0,5 г 1,1'-диэтилферроцена растворена в 50 мл CCl_4 при 80°. К полученному раствору прилит раствор 7,0 г тиомочевины в 200 мл 96% этанола и растворитель упарен в вакууме. Остаток, представляющий собой смесь аддукта тиомочевины с ферроценом и 1,1'-диэтилферроцена, промыт бензолом при 15° до бесцветных вытяжек. Из бензольного раствора после упаривания растворителя получено 0,4 г 1,1'-диэтилферроцена. Аддукт обработан 200 мл воды при 50°, и ферроцен экстрагирован бензолом, после упаривания которого получено 0,4 г ферроцена, т. пл. 173°.

Аддукт тиомочевины и никелецена (II). К раствору 0,1 г никелецена в 5 мл бензола прибавлен раствор 5 мл насыщенного раствора тиомочевины в метаноле. Выпавший аддукт отфильтрован и промыт бензолом до бесцветных вытяжек. Получено 0,12 г аддукта — светло-зеленые иглы. Аддукт встряхивался с 200 мл воды и 100 мл петролейного эфира.

Органический слой промыт водой, высушен над Na_2SO_4 и растворитель упарен, давая чистый никеледен.

Аддукт тиомочевины и ЦТМ (III). К раствору 0,5 г ЦТМ в 50 мл метанола добавлено 4,0 г тиомочевины. Растворитель упарен в вакууме. Остаток промыт петролевым эфиром до бесцветных вытяжек и высушен. Получено 4,2 г аддукта — желтоватый порошок. В и.-к. спектре проявляются две полосы при 1932 и 2015 cm^{-1} , характерные для колебаний СО-групп ЦТМ.

Разделение смеси ЦТМ и ацетилЦТМ. Смесь 0,5 г ЦТМ, 0,1 г ацетилЦТМ и 3,5 г тиомочевины растворена в 100 мл этанола, и растворитель упарен. Остаток промыт 100 мл петролевого эфира, эти вытяжки содержат ацетилЦТМ. Аддукт после обработки водой выделяет чистый ЦТМ.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ф. Крамер, Соединения включения, М., 1958. ² W. Schlenk jr., App., v. 573, 142 (1951). ³ А. Н. Несмеянов, Г. Б. Шульпин, М. И. Рыбинская, Заявка на авт. свид. СССР № 1835862/23-4 от 28 IX 1972. ⁴ А. N. Nesmeyanov, M. I. Rybinskaya, G. B. Shulpin, Заявка на патент ФРГ № P 2438427.8 от 9 VIII 1974. ⁵ А. N. Nesmeyanov, M. I. Rybinskaya, G. B. Shulpin, Заявка на патент Великобритании № 37247 от 23 VIII 1974. ⁶ А. N. Nesmeyanov, M. I. Rybinskaya, G. B. Shulpin, Заявка на патент Франции № 7429529 от 29 VIII 1974. ⁷ А. N. Nesmeyanov, M. I. Rybinskaya, G. B. Shulpin, Заявка на патент США № 502106 от 30 VIII 1974. ⁸ А. N. Nesmeyanov, M. I. Rybinskaya, G. B. Shulpin, Заявка на патент Японии № 103768/74 от 9 IX 1974. ⁹ А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Г. Б. Шульпин, Заявка на авт. свид. СССР № 1848375/23-4 от 14 XI 1972.