

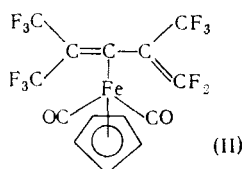
УДК 546.725+547.413.5

ХИМИЯ

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Н. Е. КОЛОБОВА, И. Б. ЗЛОТИНА,
Ю. С. НЕКРАСОВ, В. Ф. СИЗОЙ, К. Н. АНИСИМОВ

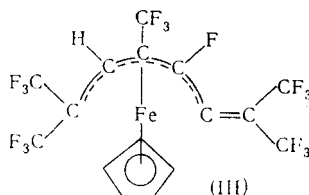
ФТОРИРОВАННЫЙ π -ПЕНТАДИЕНИЛИДЕНОВЫЙ КОМПЛЕКС ЖЕЛЕЗА

В работе ⁽¹⁾ показано, что тетраakis-(трифторметил)-аллен $(CF_3)_2C=C=C(CF_3)_2$ (I) реагирует с $NaFe(CO)_2C_5H_5$ в тетрагидрофуране при -70° с замещением одного атома фтора в I на $C_5H_5Fe(CO)_2$ -группировку и образованием комплекса II:



При проведении этой реакции при 0° из реакционной смеси удается выделить 2 продукта: комплекс II с т. пл. $55-56^\circ$ (выход 7%) желтого цвета и красный кристаллический комплекс III с т. пл. $103-104^\circ$ (выход 4%). В отличие от II, который растворяется в пентане, III несколько труднее растворяется в обычных органических растворителях. В и.-к. спектре раствора III в бензоле не обнаружены полосы валентных колебаний карбонильных групп. Спектр III в таблетке с KBr содержит поглощение в области $1100-1340\text{ см}^{-1}$ (C—F) и полосу 1625 см^{-1} (C=C).

По предварительным данным рентгеноструктурного анализа (рис. 1), выполняемого Ю. Т. Стручковым и Г. Г. Александровым, III представляет собой π -пентадиенилиденовый комплекс:



Атом Fe координирован по сэндвичевому типу с циклопентадиенильным лигандом (среднее Fe—C равно $2,10\text{ \AA}$, C—C $1,42\text{ \AA}$) и пентадиенилиденовым фрагментом фторированного октатриенового лиганда (среднее Fe—C $2,05\text{ \AA}$, C—C $1,39\text{ \AA}$). Существенно, что двойная связь $C_{(2)}=C_{(3)}$ ($1,33\text{ \AA}$) не участвует в координации с атомом металла (Fe.....C₂ $3,20\text{ \AA}$).

Фторированные комплексы такого типа не известны.

В масс-спектре III присутствует малоинтенсивный пик молекулярного иона. Основной путь распада III под электронным ударом заключается в

выбросе фторированного лиганда и миграции атома фтора к атому железа, в результате чего образуется максимальный в масс-спектре ион $(C_5H_5FeF)^+$ (m/e 140), который далее элиминирует F и HF с образованием ионов $(C_5H_5Fe)^+$ (m/e 121) и $(C_5H_4Fe)^+$ (m/e 120); последний процесс подтвержден наличием в масс-спектре метастабильного пика с m/e 102,9.

В масс-спектре III наблюдается также серия ионов $C_nHF_m^+$ ($n=7-11$, $m=5-15$), характерных для фторуглеводородов. Основные фрагменты, их массовые числа и относительные интенсивности приведены в табл. 1.

Экспериментальная часть

Синтез III. В 4-горлую колбу, снабженную мешалкой, холодильником (ацетон+CO₂), капельной воронкой и вводом аргона, помещено 4 мл аллена и 50 мл абсолютного тетрагидрофурана. При перемешивании и охлаждении до 0° в течение 2 час. прибавлен раствор NaFe(CO)₂C₅H₅ в 100 мл тетрагидрофурана, заранее приготовленный из 20 мл 0,5% амальгамы натрия и 3,5 г $(C_5H_5Fe(CO)_2)_2$. Перемешивание продолжено 1 час при 0° и 2 часа при комнатной температуре. После удаления тетрагидрофурана остаток экстрагировали кипящим петролейным эфиром, вытяжки сконцентрированы, концентрат пропущен через колонку с Al₂O₃. Петролейным эфиром элюировано темно-оранжевое масло, которое разделено методом препаративной тонкослойной хроматографии (SiO₂, «Silpearl» элюент — смесь петролейный эфир : бензол=10 : 1). Выделен желтый маслообразный продукт, который после перекристаллизации из петролейного эфира дает желтые кристаллы II с т. пл. 55—56° (0,68 г. 7%) и красный, который после перекристал-

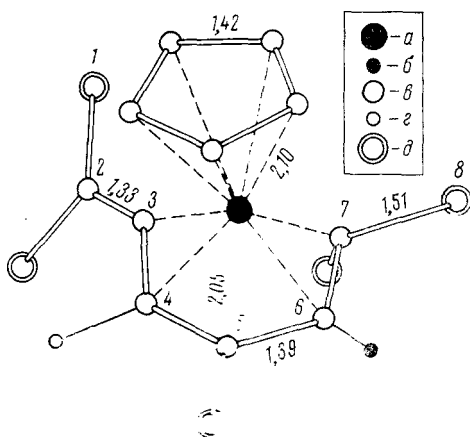


Рис. 1. Строение комплекса III. а — атом железа, б — атом углерода, з — атом фтора, д — CF₃-группа (атомы фтора CF₃-групп не показаны)

Таблица 1

m/e	Относит. интенсивн. (% от $I_{\max}$)	Ион	m/e	Относит. интенсивн. (% от $I_{\max}$)	Ион
558	3	M ⁺	242	2	C ₉ HF ₇ ⁺
539	0,5	M-F ⁺	237	1	C ₇ HF ₈ ⁺
474	0,5	M-C ₅ H ₅ F ⁺	230	1	C ₈ HF ₇ ⁺
465	0,3	M-C ₃ F ₃ ⁺	223	1	C ₉ HF ₆ ⁺
446	0,8	M-C ₃ F ₄ ⁺	218	1	C ₇ HF ₇ ⁺
418	5	C ₁₁ HF ₁₅ ⁺	211	2,5	C ₈ HF ₆ ⁺
399	11	C ₁₁ HF ₁₄ ⁺	199	1	C ₇ HF ₆ ⁺
380	4	C ₁₁ HF ₁₃ ⁺	192	2	C ₈ HF ₅ ⁺
361	2	C ₁₁ HF ₁₂ ⁺	186	4	(C ₅ H ₅) ₂ Fe ⁺
349	9	C ₁₀ HF ₁₂ ⁺	140	100	C ₅ H ₅ FeF ⁺
330	5	C ₁₀ HF ₁₁ ⁺	121	27	C ₅ H ₅ Fe ⁺
311	4	C ₁₀ HF ₁₀ ⁺	120	6	C ₅ H ₄ Fe ⁺
299	5	C ₉ HF ₁₀ ⁺	75	17	FeF ⁺
280	3	C ₉ HF ₉ ⁺	69	25	CF ₃ ⁺
261	6	C ₉ HF ₈ ⁺	65	20	C ₅ H ₃ ⁺
249	3	C ₈ HF ₈ ⁺	56	6	Fe ⁺

лизации из смеси петролейный эфир:бензол=5:1 дает красные кристаллы III с т. пл. 103—104° (0,45 г, 4%).

Найдено %: С 34,41; Н 1,06; F 54,50; Fe 10,11
C₁₆H₆F₁₆Fe. Вычислено %: С 34,40; Н 1,08; F 54,48; Fe 10,03

Масс-спектр снят на масс-спектрометре МХ-1303 (прямой ввод). Температура системы ввода 25°, температура ионизационной камеры 150°, энергия электронов 30 эв. И.-к. спектры получены на спектрометре UR-20 «Zeiss».

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 VI 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, Н. Е. Колобова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2168.