

УДК 541.49:546.882

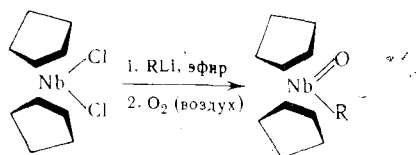
ХИМИЯ

Д. А. ЛЕМЕНОВСКИЙ, Т. В. БАУКОВА, В. А. КНИЖНИКОВ,
Э. Г. ПЕРЕВАЛОВА, академик А. Н. ЕСМЕЯНОВ

ПРОИЗВОДНЫЕ ОКСОНИОБОЦЕНА

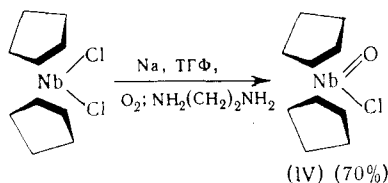
Металлоорганические соединения пентавалентного ниобия очень мало изучены. При их синтезе обычно приходится пользоваться литий-, магний- или натрийорганическими соединениями, которые восстанавливают пентавалентный ниобий до более низких степеней окисления. В настоящей работе мы сообщаем о синтезе ниобий V органических соединений нового типа (I–III), которые можно рассматривать как производные бис-(π -циклопентадиенил)-ниобия (ниобоцена), содержащие двойную связь Nb=O (оксо-ниобоцен) и σ -связь Nb–C.

Мы получили *n*-бутил-, α -пиколил- и α -тиенил-(оксо-ниобоцен) при взаимодействии $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbCl}_2$ с соответствующими литийорганическими соединениями и последующем окислении кислородом воздуха*.



I. R=*n*-C₄H₉, 85%. II. R= α -CH₂C₅H₄N, 32%. III. R= α -C₄H₃S, 41%.

Аналогичным способом мы получили с высоким выходом хлорид оксо-ниобоцена (IV) — при взаимодействии $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbCl}_2$ с натрием при добавлении небольших количеств этилендиамина в присутствии воздуха.



Ранее это соединение было получено в качестве побочного продукта (выход 14%) при синтезе $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbCl}_3$ (1).

Синтезированные нами ниобий(V)органические комплексы I–IV — диамагнитные, бесцветные, кристаллические вещества, растворимые (за исключением α -пиколильного производного II) в большинстве органических растворителей. Соединения устойчивы на воздухе в твердом состоянии в течение нескольких дней. При хранении комплексов I–IV на воздухе и особенно в растворах соединения медленно превращаются в полимерные продукты (см. ниже).

Структура комплексов I–IV установлена на основании и.-к., я.м.р. и масс-спектральных данных.

В и.-к. спектрах соединений I–IV помимо полос поглощения, типичных для колебаний C–H- и C–C-связей циклопентадиенильных колец и групп R,

* О синтезе и свойствах промежуточно образующихся соединений нами будет сообщено позже.

а также колебаний Nb-(π -C₅H₅), имеются полосы поглощения средней интенсивности при 865–870 см⁻¹, характерные для колебания связи Nb=O (1).

Для комплексов I и IV сняты спектры я.м.р. ¹H, а для I также и спектр я.м.р. ¹³C. В п.м.р. спектре комплекса I (в C₆D₆) наблюдаются сигналы протонов C₄H₉-группы (δ =1,08–1,96 м.д.) и синглет протонов цикlopентадиенильных колец (δ =5,00 м.д.). В п.м.р. спектре соединения IV (в гексаметаполе) сигналы протонов цикlopентадиенильных колец находятся при δ =6,49 м.д. (синглет). П.м.р. спектры комплексов I и IV изменяются при

Таблица 1

Масс-спектр комплексов I, III, IV

<i>m/e</i>	Интенсивность	Ион	<i>m/e</i>	Интенсивность	Ион
I. (π -C ₅ H ₅) ₂ Nb(O)C ₄ H ₉					
296	40	C ₁₁ H ₁₉ ONb ⁺	111	40	C ₈ H ₁₅ ⁺
240	25	C ₁₀ H ₁₄ ONb ⁺	109	40	C ₈ H ₁₃ ⁺
239	100	C ₁₀ H ₁₀ ONb ⁺	99	30	C ₇ H ₁₅ ⁺
224	50	C ₁₀ H ₁₄ Nb ⁺	97	40	C ₇ H ₁₃ ⁺
174	30	C ₅ H ₅ ONb ⁺	93	30	Nb ⁺
122	75	C ₉ H ₁₃ ⁺			
III. (π -C ₅ H ₅) ₂ Nb(O)C ₄ H ₅ S					
322	100	C ₁₁ H ₁₃ SONb ⁺	174	8,6	C ₅ H ₅ ONb ⁺
306	62	C ₁₁ H ₁₃ SNb ⁺	159	5,6	C ₅ H ₅ Nb ⁺
256	10	C ₉ H ₇ SONb ⁺	148	4,5	C ₉ H ₅ S ⁺
239	1,8	C ₁₀ H ₁₀ ONb ⁺	137	5,8	CSNb ⁺
223	2	C ₁₁ H ₁₀ Nb ⁺	132	5,5	C ₂ H ₃ Nb ⁺
216	4	C ₇ H ₇ SNb ⁺	105	23	CNb ⁺
207	5,6	C ₅ H ₅ SONb ⁺	93	12	Nb ⁺
IV. (π -C ₅ H ₅) ₂ Nb(O)Cl					
274	42	C ₁₀ H ₁₀ ClONb ⁺	173	4,7	C ₅ H ₅ ONb ⁺
256	14	C ₁₀ H ₈ ClNb ⁺	148	6,4	C ₉ H ₃ ONb ⁺
209	100	C ₅ H ₅ ClONb ⁺	147	8,2	C ₅ H ₃ ONb ⁺
193	4,7	C ₅ H ₅ ClNb ⁺	93	21	Nb ⁺
183	23	C ₃ H ₃ ClONb ⁺	66	51	C ₃ H ₆ ⁺
174	6	C ₅ H ₅ ONb ⁺	65	43	C ₃ H ₅ ⁺

стоянии образцов с течением времени. В спектрах появляются, а затем усиливаются сигналы протонов π -C₅H₅ колец (в виде синглетов) при δ =5,40 м.д. для I и δ =6,33 м.д. для IV, при этом растворы мутнеют. Мы полагаем, что появление этих сигналов обусловлено образованием олигомерных структур, причем «сшиваание» молекул I и IV осуществляется за счет кислородных мостиков. Образование соединений с кислородными мостиками характерно для самых различных производных ниобия (2, 3).

В спектре я.м.р. ¹³C соединения I (в ацетоне, с полной развязкой от протонов) наблюдается узкий сигнал атомов углерода цикlopентадиенильных колец (δ =135,15 м.д., относительно TMC) и сигналы двух из четырех атомов углерода C₄H₉-группы (δ =64,26 и 42,86 м.д.).

Масс-спектры исследованных нами ниобийорганических комплексов I, III и IV * представлены в табл. 1. Из группы пиков спектра соединения IV, относящихся к хлорсодержащим ионам и отражающим нормальное для хлора изотопное распределение, в табл. 1 включены лишь пики, принадлежащие ³⁵Cl — изотопу. В масс-спектрах всех исследованных соединений обнаружены пики, соответствующие молекулярным ионам I, III и IV. Дальнейшая фрагментация связана с потерей молекулярными ионами лигандного окружения.

* Комплекс II оказался нелетучим в масс-спектрометре.

В ряду исследованных нами соединений I, III и IV наблюдается последовательное упрочнение σ -связи Nb—C. Так фрагментация комплекса I начинается с отрыва σ -связанной бутильной группировки, что приводит к интенсивному пику иона $(C_5H_5)_2ONb^+$. Вместе с тем в спектре I наблюдаются интенсивные сигналы ионов $(C_5H_5)_2H(O)Nb^+$ и $(C_5H_5)_2HNb^+$, образование которых связано с гидридным смещением атома водорода от C_4H_9 -группы к атому ниобия. В масс-спектре III отрыв σ - C_4H_9S и π - C_5H_5 -групп происходит примерно с равной вероятностью. В спектре же IV наиболее интенсивны пики ионов, включающих одновременно и ниобий и хлор. Слдует отметить, что в масс-спектрах I и III наблюдаются пики перегруппировочных ионов $C_5H_5-C_4H_9^+$ и $C_5H_5-C_4H_9S^+$, причем в случае комплекса I происходит дальнейшая последовательная потеря CH_2 -звеньев бутильной группы. В спектре IV образования аналогичного перегруппировочного иона $C_5H_5-Cl^+$ не происходит.

Экспериментальная часть. Комплексы I—III получены в абсолютных растворителях, перегнанных над бензофенон-кетилем натрия. И.к. спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле и гексахлорбутадие-не. П.м.р. спектры сняты на спектрометре Т-60 (60 Мгц), я.м.р. ^{13}C — на приборе CFT-20. Масс-спектры сняты на спектрометрах МХ-1303 и 3МЭ.

Получение $(\pi-C_5H_5)_2Nb(O)C_4H_9$ (I). К суспензии 0,2 г мелкоаерстото дициклопентадиенилнийбийдихлорида в 10 мл эфира добавлено в токе аргона 1,3 мл 1,73 *N* раствора *n*- C_4H_9Li в гексане. При этом происходит разогревание реакционной смеси и выделение водорода и бутена. Смесь перемешивалась в течение 2,5 часа. Вначале (примерно через 30 мин.) реакционная смесь приобретает красно-коричневую окраску, а затем постепенно окраска раствора меняется до темно-синей, что сопровождается выделением белого осадка $LiCl$. Смесь профильтрована через бумажный фильтр в атмосфере аргона, затем вылита в стакан и оставлена на воздухе до полного испарения эфира. Обесцвечивание и помутнение раствора происходит через 1—2 мин. после выливания в стакан. Твердый остаток обработан эфиром. Эфирные вытяжки разбавлены гексаном и оставлены на 2 часа при 0°. Выделившиеся бесцветные кристаллы отделены, промыты пентаном и высушены в вакууме. Получено 0,17 г (85% от теоретического) соединения I. Т. разлож. $>210^\circ$ при медленном нагревании в запаянном капилляре (очищен кристаллизацией из смеси эфир — пентан). При быстром нагревании на воздухе I разлагается со вспышкой при 125° .

	Найдено %:	C 55,82;	H 6,80;	Nb 30,35
$C_{14}H_{19}NbO$.	Вычислено %:	C 56,76;	H 6,47;	Nb 31,36

Получение комплекса $(\pi-C_5H_5)_2Nb(O)CH_2C_5H_4N$ (II). К 0,3 г мелкоаерстото дициклопентадиенилнийбийдихлорида добавлен раствор α -никотиллития, полученный из 0,276 г никотина и 2 мл 1,44 *N* раствора *n*- C_4H_9Li в 25 мл эфира при -35° (4). После перемешивания в течение часа реакционная смесь отфильтрована в токе аргона и полученный темно-зеленый раствор вылит на воздухе в стакан. После обесцвечивания из реакционной смеси выделился порошкообразный продукт и бесцветные игольчатые кристаллы. Кристаллическое вещество было извлечено механически. Получено 0,08 г (32% от теоретического) соединения II, т. разлож. $<125^\circ$ (в запаянном капилляре).

	Найдено %	C 57,98;	H 4,80;	N 3,87;	Nb 29,86
$C_{16}H_{16}NONb$.	Вычислено %:	C 58,00;	H 4,83;	N 4,23;	Nb 29,56

Порошкообразный продукт по составу сходен с II, но содержит большее количество кислорода (по-видимому, за счет дополнительных кислородных мостиков).

Получение комплекса $(\pi-C_5H_5)_2Nb(O)C_4H_9S$ (III). К 0,10 г мелкоаерстото дициклопентадиенилнийбийдихлорида добавлен раствор

α -гептиллития, полученный из 0,103 г тиофена и 0,9 мл 1,95 N раствора $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ в 60 мл. эфира при 20° (⁵). После перемешивания в течение 3 час. реакционная смесь отфильтрована в токе аргона и растворитель удален в вакууме. К сухому остатку добавлено 10 мл ацетона и раствор оставлен на воздухе до полного испарения растворителя. Твердый остаток проэкстрагирован смесью ацетон — эфир 1 : 1, раствор профильтрован и продукт осажден добавлением избытка гептана. Получено 0,054 г (41% от теоретического) соединения III в виде бесцветных кристаллов, т. пл. 163—165°.

	Найдено %:	C 52,18;	H 4,00;	Nb 28,78
$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{OSNb}$.	Вычислено %:	C 52,17;	H 4,04;	Nb 28,81

Получение комплекса $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{O})\text{Cl}(\text{IV})$. К 0,57 г мелко-растертого дициклопентадиенилнийдихлорида в 60 мл ТГФ добавлено 0,1 г измельченного металлического натрия. Смесь перемешивалась в течение 10 час. на воздухе, за это время в реакционную смесь постепенно введено 0,1 г этилендиамина. Окраска раствора медленно изменилась от зеленой до светло-желтой. Смесь профильтрована, фильтрат сконцентрирован и продукт закристаллизован добавлением избытка гептана. Выделившиеся кристаллы промыты пентаном и высушены в вакууме. Получено 0,37 г (70% от теоретического) соединения IV, т. пл. 192° (с разлож.). Лит. данные т. пл. 192° (с разлож.) (¹).

Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова

Поступило
8 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

¹ P. M. Treichel, G. P. Werber, J. Am. Chem. Soc., v. 90, 1753 (1968). ² W. E. Douglas, M. L. H. Green, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 1796. ³ Ф. Файрброрер, Химия ниобия и тантала, М., «Химия», 1972. ⁴ H. C. Begeman, W. Eveleens, Y. M. Muller, Rec. trav. chim., Pays-Bas, v. 75, 71 (1956). ⁵ H. Gilman, D. A. Schirley, J. Am. Chem. Soc., v. 71, 1870 (1949).