

УДК 541.49:546.74+542.949

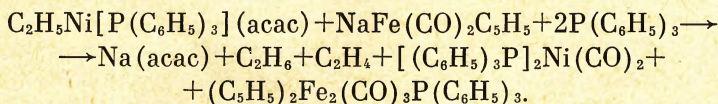
ХИМИЯ

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Л. С. ИСАЕВА, Л. Н. ЛОРЕНС

## ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ КАРБОНИЛИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ Ni(II)

Ранее при изучении взаимодействия ацетилацетоната этил-(трифенилфосфин)-никеля с электрофильными реагентами ( $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Et}_3\text{Al}$ ,  $\text{Et}_2\text{AlBr}$ ) нами установлено, что распад этого соединения сопровождается переносом  $\beta$ -водорода  $\sigma$ -этильной группы к металлу с образованием гидридного комплекса никеля и выделением свободного этилена, который в случае  $\text{Et}_3\text{Al}$  координируется с нульвалентным никелем, давая  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  <sup>(1)</sup>. В настоящей работе впервые сообщается о реакциях восстановительного карбонилирования  $\sigma$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$  (асас) под действием карбонильных производных железа.

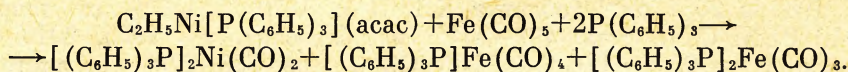
При смешении ТГФ-растворов ацетилацетоната этил-(трифенилфосфин)-никеля с Na-солью  $\pi$ -циклопентадиенилжелезодикарбонила при комнатной температуре наблюдается выделение газообразных продуктов и образование небольшого осадка. Согласно г.ж.х. анализу, полученная смесь газов содержит этан, этилен и следы водорода. После хроматографии на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из реакционной смеси в качестве основного продукта выделен бис-(трифенилфосфин)-никельдикарбонил. Выход этого соединения увеличивается вдвое и составляет 50%, если реакцию проводить в присутствии трифенилфосфина. Наряду с этим из реакционной смеси выделено весьма неустойчивое монофосфиновое производное димера  $\pi$ -циклопентадиенилжелезодикарбонила и впервые охарактеризовано данными элементного анализа, п.м.р. и масс-спектров:



Образование нульвалентного комплекса никеля  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CO})_2$  указывает на то, что мы имеем дело с окислительно-восстановительным процессом, в котором  $\pi$ -циклопентадиенилжелезодикарбонил-анион одновременно является донором электронов и источником CO-групп. Вероятно, перенос карбонильного лиганда осуществляется через образование неустойчивого промежуточного комплекса, содержащего как никель, так и железо.

Действительно, при тщательном хроматографическом разделении продуктов реакции из бензольной фракции нам удалось выделить небольшое количество красно-коричневого вещества, которое, согласно данным элементного анализа, содержит 4,60% Ni и 6,70% Fe. В и.-к. спектре этого соединения, снятом в таблетке KBr, присутствуют полосы валентных колебаний CO-лигандов при 1852, 1870 (плечо)  $\text{см}^{-1}$ , а спектр п.м.р. в бензоле имеет сигнал при  $\delta=3,90$  м.д. с  $J_{\text{P-Fe}} \leq 1,5$  гц, который можно отнести к протонам  $\text{C}_5\text{H}_5$ -лиганда. Таким образом, по-видимому, это соединение является промежуточным биядерным комплексом. Подобные соединения были получены ранее при действии  $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$  на никелоцен или  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{X}$  <sup>(2)</sup>.

Дальнейшее исследование восстановительного карбонилирования соединений Ni(II) показало, что при действии  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  на ацетилацетонат этил-(трифенилфосфин)-никеля также происходит образование нульвалентного



Реакция проводилась при комнатной температуре в растворе ТГФ и в присутствии трифенилфосфина. При этом получены  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CO})_2$  (выход 37%) и моно- и дифосфиновые производные  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Подобные восстановительные и карбонилирующие свойства  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  были использованы ранее для синтеза карбониллов переходных металлов, W, Mo, Co и Rh <sup>(3)</sup>.

В противоположность этому при взаимодействии  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{асас})$  с  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$  восстановительного карбонилирования соединений Ni(II) практически не наблюдается. Однако при этом весьма легко (за 30 мин) протекает реакция между  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$  и трифенилфосфином, которая приводит к образованию соответствующей соли  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+\text{J}^-$  с выходом 80%. Вероятно, в этом процессе принимает участие  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{асас})$  или продукты его превращения, поскольку в отсутствие комплекса никеля  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+\text{J}^-$  образуется лишь при длительном стоянии (в течение 25 дней) или при 18-часовом кипячении бензольного раствора <sup>(4)</sup>. Все реакции проведены в атмосфере аргона, в абсолютных растворителях предварительно перегнанных в аргоне. И.-к. спектры сняты на спектрофотометре UR-20, а спектры п.м.р. — на приборе «Hitachi—Perkin—Elmer R-20» с рабочей частотой 60 Мгц при температуре 34° С. Химические сдвиги измерены относительно тетраметилсилана.

Реакция ацетилацетоната этил- (трифенилфосфин)-никеля и трифенилфосфина с Na-солью п-циклопентадиенилжелезодикарбонила. К раствору 4 ммол.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Ni} \cdot [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{асас})$  и 8 ммол.  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  в 30 мл ТГФ прибавлен ТГФ-раствор  $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ , полученный из 1,1 мл Hg, 6 мг-ат. Na и 2 ммол.  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  <sup>(5)</sup>. Реакционная смесь перемешивалась при 22° в течение 3,5 час., затем она упарена досуха и остаток хроматографирован на колонке (2×20 см), заполненной  $\text{Al}_2\text{O}_3$  \*.

При последовательном элюировании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  смесями петролейный эфир — бензол (9 : 1) и (1 : 1) выделено 1,71 г сырого  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ , после перекристаллизации из бензола получено 1,28 г (50% от теории), т.пл. 198—200°,  $\nu_{\text{CO}}$  1955, 2010  $\text{см}^{-1}$  в гексане <sup>(6)</sup>. Затем бензолом с колонки элюировано 0,17 г красно-коричневого вещества,  $\nu_{\text{CO}}$  1858, 1870 (плечо)  $\text{см}^{-1}$  (в таблетке KBr) и 0,09 г (7% от теории)  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , темно-зеленого вещества, перекристаллизованного из ацетона.

Найдено %: С 63,57; Н 4,64; Fe 18,43; P 5,39  
 $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{P}$ . Вычислено %: С 63,31; Н 4,29; Fe 18,99; P 5,27

Спектр п.м.р. в  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ : 4,33 м.д., дублет  $J_{\text{P-H}}=1,5$  гц  $(\text{C}_5\text{H}_5)$ ; 4,55 м.д., синглет  $(\text{C}_5\text{H}_5)$ ; 7,20—8,00 м.д. мультиплет  $(\text{C}_6\text{H}_5)$ . Масс-спектр, снятый на приборе MX-1303 с системой прямого ввода пробы в ионный источник при температуре 40° и ионизирующим напряжением 30 в, содержит самый тяжелый ион с  $m/e$  588. И.-к. спектр в циклогексане:  $\nu_{\text{CO}}$  1745, 1940 и 1963  $\text{см}^{-1}$  <sup>(7)</sup>.

Реакция ацетилацетоната этил- (трифенилфосфин)-никеля и трифенилфосфина с пентакарбониллом железа. К 3 ммол.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{асас})$  в 25 мл ТГФ прилит ТГФ-раствор 30 ммол.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  при 22°. Через 3,5 часа раствор упарен в вакууме, полученная смесь веществ разделена на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2×20 см). Последовательное элюирование  $\text{Al}_2\text{O}_3$  петролейным эфиром и смесями петролейный эфир — бензол (9 : 1), (4 : 1) и (1 : 1) позволило выделить следующие

\* Для всех опытов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  предварительно нагревалась в вакууме до 200° и охлаждалась в токе аргона, причем эта операция повторялась дважды.

вещества: 1,20 г  $[(C_6H_5)_3P]Fe(CO)_4$ , т.пл. 198–199° (из бензола),  $\nu_{CO}$  1938, 1981 и 2057  $cm^{-1}$  таблетка KBr <sup>(8)</sup>; 0,70 г (37% от теории)  $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(CO)_2$ , т.пл. 199–201° (из бензола),  $\nu_{CO}$  1955, 2010  $cm^{-1}$  в гексане <sup>(6)</sup> и 0,32 г  $[(C_6H_5)_3P]_2Fe(CO)_3$ , т.пл. 268–270° (из ацетона),  $\nu_{CO}$  1890  $cm^{-1}$  в  $CHCl_3$  <sup>(8)</sup>.

Реакция  $\pi$ -циклопентадиенилжелезодикарбонил-иодида с трифенилфосфином. а) В присутствии  $C_2H_5Ni \cdot [P(C_6H_5)_3]$  (асас). К раствору 4,60 ммол.  $C_5H_5Fe(CO)_2J$  и 4,60 ммол.  $P(C_6H_5)_3$  в 20 мл ТГФ прибавлен ТГФ-раствор 4,60 ммол.  $C_2H_5Ni[P(C_6H_5)_3]$  (асас). После 30-минутного перемешивания при комнатной температуре выделившееся вещество отфильтровано, промыто ТГФ, эфиром и высушено. Получено 2,08 г (80% от теории)  $[C_5H_5Fe \cdot (CO)_2P(C_6H_5)_3]^+J^-$ , т. разл. 191°,  $\nu_{CO}$  2010, 2052  $cm^{-1}$  в  $CHCl_3$  <sup>(4)</sup>.

б) Без добавления комплекса никеля. Смесь 4 ммол.  $C_5H_5Fe(CO)_2J$  и 4 ммол.  $P(C_6H_5)_3$  растворена в 15 мл ТГФ при 22°. Через 25 дней выпавшее желтое кристаллическое вещество отфильтровано, промыто ТГФ, эфиром и высушено. Получено 0,07 г (3,2% от теор.); т. разл. 191° (из ацетона),  $\nu_{CO}$  2010, 2052  $cm^{-1}$  в  $CHCl_3$  <sup>(4)</sup>.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
19 III 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Несмеянов, Л. С. Исаева и др., ДАН, т. 219, 877 (1974); ДАН, т. 223, 1140 (1975).
- <sup>2</sup> J. F. Tilney-Basset, Proc. Chem. Soc., 1960, 419; K. Yasufuku, H. Yamazaki, J. Organomet. Chem., v. 38, 367 (1972).
- <sup>3</sup> А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов и др., ЖНХ, т. 4, 242 (1959); ЖНХ, т. 4, 503 (1959); B. L. Booth, M. J. Else et al., J. Organomet. Chem., v. 14, 417 (1968).
- <sup>4</sup> P. M. Treichel, R. L. Shubkin et al., Inorg. Chem., v. 5, 1177 (1966).
- <sup>5</sup> T. S. Piper, G. Wilkinson, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 3, 104 (1956).
- <sup>6</sup> M. Bigorgne, A. Zelwer, Bull. Soc. chim. France, 1960, 1986.
- <sup>7</sup> R. J. Haines, A. L. Preez, Inorg. Chem., v. 8, 1459 (1969).
- <sup>8</sup> A. F. Clifford, A. K. Mukherjee, Inorg. Chem., v. 2, 151 (1963).