

УДК 541.49; 547.402

НОВЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ КАРБЕНКАРБОНИЛЬНЫХ  
КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ \*

Е. О. Фишер

Обсуждаются способы получения и свойства комплексов переходных металлов с ациклическими карбеновыми лигандами.

Из соответствующих гексакарбонильных комплексов переходных металлов получены карбеновые комплексы типа  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OR})\text{R}$ , где  $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}$ , а также  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{OEt})\text{NMe}_2$  и  $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{C}(\text{OEt})\text{P}(\text{Me})_2]_2$ .

Действием меркаптанов на  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OMe})\text{R}$  получены тиокарбеновые комплексы типа  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{SR}')\text{R}$ , где  $\text{M}=\text{Cr}, \text{W}$ ;  $\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}$ ;  $\text{R}'=\text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$ . Аналогично получен селенокарбеновый комплекс  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{SeMe})\text{Me}$ .

Разработаны методы синтеза биядерных комплексов типа  $(\text{CO})_9\text{M}_2\text{C}(\text{OMe})\text{R}$ , где  $\text{M}=\text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$ ;  $\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}$ , а также моноядерных комплексов железа  $(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{X})\text{R}$ , где  $\text{X}=\text{OMe}, \text{OEt}, \text{NMe}_2$ ;  $\text{R}=\text{Ph}, \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{Cl}_5, \text{NEt}_2$  и биядерного комплекса  $(\text{CO})_7\text{Fe}_2\text{C} \cdot (\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$ , строение которых установлено рентгеноструктурным исследованием.

Синтезированы смешанные комплексы типа  $\text{L}_3\text{MC}(\text{OEt})\text{NR}_2$ , где  $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ;  $\text{L}=\text{CO}, \text{NO}, \text{PPh}_3$ ;  $\text{R}=\text{H}, \text{Me}, \text{Et}$ .

На примере  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OMe})\text{Ph}$  изучены реакции карбеновых комплексов с активированными олефинами и показано, что карбеновый лиганд присоединяется к двойной связи не в свободном, а в координированном виде.

Исследованы реакции внедрения метоксифенилкарбеновых лигандов по связям  $\text{Si}-\text{H}$  и  $\text{O}-\text{H}$  при взаимодействии с дифенилсиланом и метанолом.

Библиография — 28 наименований.

## I. ВВЕДЕНИЕ

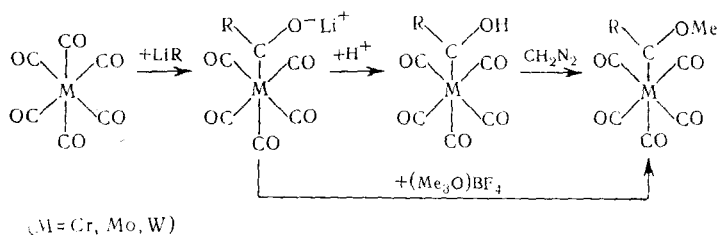
Стабилизация короткоживущих органических промежуточных частиц посредством координации с переходными металлами является одной из проблем, стоящей в наше время перед химиками-металлоорганиками.

Получение  $\pi$ -комплексов циклобутадиена и аллильного, циклопентадиенильного и циклогексадиенильного радикалов демонстрирует успех общих усилий в этой области. Мы в Мюнхене в течение двух лет занимались исследованием карбенов как лигандов.

Еще в 1964 г.<sup>1</sup> нами были получены первые устойчивые карбеновые комплексы переходных металлов  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OMe})\text{Me}$  и  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OMe})\text{Ph}$ .

\* Доклад на V Международном конгрессе по металлоорганической химии, Москва, август 1971 г. Перев. с англ. В. С. Хандкаровой. Полный текст доклада см. J. Pure Appl. Chem., 30, № 3—4 (1972).

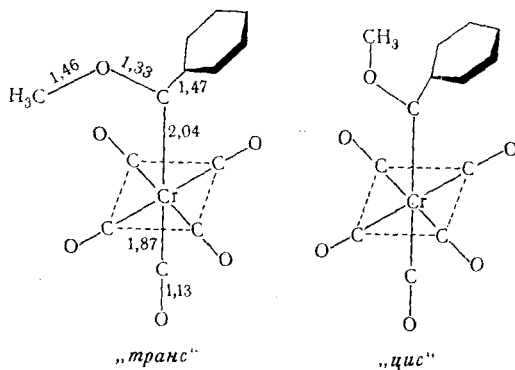
## II. ПОЛУЧЕНИЕ КАРБЕНКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ



В качестве общего метода получения была использована реакция  $W(CO)_6$  с литийорганическими соединениями  $LiR$  ( $R = Me$  или  $Ph$ ). Нуклеофильная атака карбаниона на несущий частичный положительный заряд атом углерода одного из карбонильных лигандов привела к образованию ацилметаллата лития. Последний растворим в воде и образует с кислотами довольно неустойчивый окискарбеновый комплекс. На второй стадии внедрение  $CH_2$ -группы по связи  $O-H$  окискарбенового лиганда при действии  $CH_2N_2$  приводит к образованию метоксиметил- или метоксифенилкарбенпентакарбонилвольфрама (0). Еще лучше для этой цели применять борофторид триметилоксония<sup>2</sup>. Использование в качестве исходных  $Cr(CO)_6$ ,  $Mo(CO)_6$  и замещенных карбониллов металлов вскоре привело к получению разнообразных карбонильных комплексов переходных металлов, содержащих ациклические карбеновые лиганды. Ниже будут рассмотрены такие типы комплексов, но прежде всего хотелось бы отметить, что исследования карбеновых комплексов иных типов в настоящее время проводятся и в других странах. В этой связи следует упомянуть работы Шёлкопфа<sup>3</sup>, Ванцлика<sup>4</sup>, Ричардса<sup>5</sup>, Кларка<sup>6</sup>, Кроциани<sup>7</sup> и их сотр.

Согласно результатам рентгеноструктурного исследования, проведенного Миллсом<sup>8</sup>, метоксифенилкарбенпентакарбонилхром (0) в кристаллическом состоянии существует только в виде *транс*-изомера (схема 1).

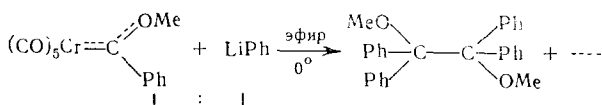
Схема 1



Термин «*транс*» применен по отношению к частично двойной связи  $C_{\text{карбен}}-O$ , которая означает перенос электронной плотности от атома  $O$  к карбеновому атому углерода и далее к остатку  $Cr(CO)_5$ . Вакантная  $p$ -орбиталь карбенового атома углерода способна к взаимодействию с металлом по типу обратного связывания  $d_{\pi} \rightarrow p_{\pi}$ , хотя и в меньшей степени.

В моем докладе на XII Международном конгрессе по координационной химии<sup>9</sup> подробно обсуждались реакции замещения карбонильных и карбеновых лигандов, расщепления по типу сложных эфиров, замещения атома водорода, реакции присоединения и перегруппировки в таких карбеновых комплексах. В частности, предполагалось, что карбеновый лиганд несет частичный положительный заряд, в то время как частичный отрицательный заряд сосредоточен на  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -группе молекулы. Дипольный момент  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OMe})\text{Ph}$  довольно высок (4,08 D).

В настоящее время мы получили дополнительное химическое подтверждение этого предположения: при реакции  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OMe})\text{Ph}$  с  $\text{LiPh}$  наряду с другими продуктами был получен 1,2-диметокси-1,1,2,2-тетрафенилэтан<sup>10</sup>. Возможно, эта реакция явится новым методом получения производных этана.



#### Свойства $\text{C}_2(\text{OMe})_2\text{Ph}_4$

Светло-желтые кристаллы, т. пл.  $163^\circ$ , растворимы в органических растворителях.  $M$  вычислено: 394,5; найдено: 394.

Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ , TMC в качестве внутреннего стандарта):  $\tau=2,90$  (10) Ph;  $\tau=7,00$  (3) OMe.

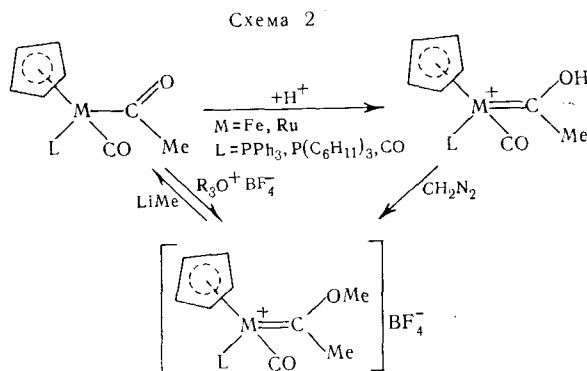
#### Анализ

Вычислено: С 85,25; Н 6,64; О 8,11

Найдено: С 85,38; Н 6,60; О 8,00

### 1. Катионные $\pi$ -циклопентадиенилкарбонилкарбеновые комплексы металлов

Получение катионных  $\pi$ -циклопентадиенилкарбонилкарбеновых комплексов металлов Гринем и сотр.<sup>11, 12</sup> представляется очень значительным.

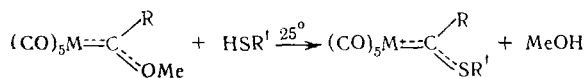


Некоторые ацильные комплексы способны протонироваться и реагируют далее с  $\text{CH}_2\text{N}_2$  так же, как и оксикарбеновые комплексы. Непосредственное присоединение алкильных катионов (из оксониевых солей) также приводит к образованию катионных карбеновых комплексов.

### 2. Тиокарбенпентакарбонильные комплексы металлов

С тех пор, как мы установили, что OMe-группа в комплексах типа  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OMe})\text{R}'$  при действии первичных или вторичных аминов подвергается аминолизу с отщеплением  $\text{MeOH}$  и образованием комплексов

типа  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NHR})\text{R}'^{13}$ , мы затратили немало времени, чтобы кроме О и N ввести другие гетероатомы в карбеновые лиганды. В настоящее время реакцией  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OMe})\text{R}$  с тиоспиртами<sup>14</sup> получены разнообразные тиокарбеновые комплексы хрома и вольфрама.



(M = Cr, W; R = Me, Ph; R' = Me, Et, Ph)

Тиокарбеновые комплексы менее устойчивы, чем О- и N-карбеновые, и имеют промежуточные значения дипольных моментов. В молекулах

ТАБЛИЦА 1

Свойства тиокарбеновых комплексов

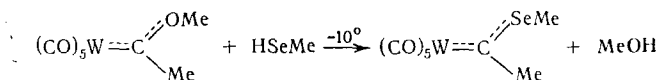
Соединение	Состояние	Т. пл., °C	Т. разл., °C	Т. возг. (высокий вакуум), °C	Дипольный момент, D (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> , 20°)	Растворимость	Цвет
$(\text{CO})_5\text{Cr} \begin{array}{c} \diagup \text{Me} \\ \text{C} \\ \diagdown \text{SMe} \end{array}$	Кристалл.	34	> 65	25	4,53±0,1	Очень хорошо во всех органич. растворителях	Темно-красный
$(\text{CO})_5\text{Cr} \begin{array}{c} \diagup \text{Me} \\ \text{C} \\ \diagdown \text{SEt} \end{array}$	То же	29	> 65	25	5,14±0,1	То же	То же
$(\text{CO})_5\text{Cr} \begin{array}{c} \diagup \text{Me} \\ \text{C} \\ \diagdown \text{SPh} \end{array}$	»	67	> 85	25	4,93±0,1	»	»
$(\text{CO})_5\text{Cr} \begin{array}{c} \diagup \text{Ph} \\ \text{C} \\ \diagdown \text{SMe} \end{array}$	Масло	—	> 75	25	5,02±0,1	»	Красно-коричневый
$(\text{CO})_5\text{Cr} \begin{array}{c} \diagup \text{Ph} \\ \text{C} \\ \diagdown \text{SEt} \end{array}$	То же	—	> 75	25	4,84±0,1	»	То же
$(\text{CO})_5\text{Cr} \begin{array}{c} \diagup \text{Ph} \\ \text{C} \\ \diagdown \text{SPh} \end{array}$	»	—	> 45	25	4,54±0,1	»	»
$(\text{CO})_5\text{W} \begin{array}{c} \diagup \text{Me}^* \\ \text{C} \\ \diagdown \text{SMe} \end{array}$	Кристалл.	34	> 90	25	4,95±0,1	»	Темно-красный

\*Об этом соединении вскоре последует особое сообщение.

тиокарбеновых комплексов осуществляется эффективный перенос отрицательного заряда (состоящего из  $\sigma$ - и  $\pi$ -вкладов) от тиокарбеновых лигандов к сильно электроотрицательному  $M(CO)_5$ -остатку (см. табл. 1).

### 3. Метилселенометилкарбенпентакарбонилвольфрам (0) <sup>15</sup>

Несмотря на наш опыт по получению производных серы, мы затратили более года на синтез первого селенокарбенового комплекса, полученного взаимодействием  $(CO)_5WC(OMe)Me$  с селеноспиртами при низкой температуре и в темноте.



Свойства  $(CO)_5WC(SeMe)Me$

Черные кристаллы, чувствительные к свету и температуре, диамагнитные, т. пл. 38°.  $M$  вычислено: 445,0; найдено: 445 (масс-спектр). ИК-спектр:  $\nu_{CO}$  (*n*-гексан, LiF): 2066 с, 1954 оч. с.,  $cm^{-1}$ ; ПМР-спектр ( $CDCl_3$ , 20°):  $\tau$  6,63 (1, сингл.) CMe; спутники  $^{77}Se$   $\tau$  7,47 (1, сингл.) SeMe

Анализ

Вычислено: C 21,60; H 1,36; Se 17,75; O 17,98; W 41,32  
Найдено: C 21,72; H 1,36; Se 17,20; O 18,30; W 41,40

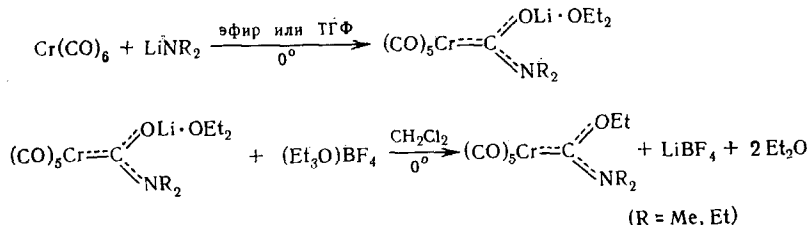
### 4. Сравнение степени переноса заряда в комплексах типа $(CO)_5W - C(XMe)Me$

В настоящее время впервые мы имеем возможность сравнить степень переноса эффективного заряда от карбенового лиганда к остатку  $W(CO)_5$  в комплексах типа  $(CO)_5WC \begin{array}{l} \diagup XMe \\ \diagdown Me \end{array}$  ( $X=O, S, Se, NH$ ) на основании величин частот  $A_1-\nu_{CO}$  колебаний CO-групп в *транс*-положении к карбеновому лиганду и дипольных моментов комплексов (табл. 2).

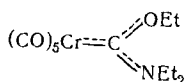
Из данных табл. 2 видно, что степень переноса отрицательного заряда от карбенового лиганда к  $W(CO)_5$ -остатку увеличивается в ряду  $O < Se < S < NH$ .

### 5. Этоксидиэтиламино- и этоксидиметиламинокарбенпентакарбонилхром (0)

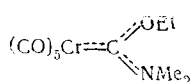
Некоторое время тому назад действием  $LiNEt_2$  на  $Cr(CO)_6$  и последующим алкилированием нам удалось получить <sup>16</sup>  $(CO)_5CrC(OEt)NEt_2$  — первый комплекс с карбеновым лигандом, стабилизированным двумя гетероатомами. Из-за низкой температуры плавления рентгеноструктурное исследование комплекса осуществить не удалось. Поэтому действием  $LiNMe_2$  на  $Cr(CO)_6$  в ТГФ с последующим этилированием продукта  $(Et_3O)BF_4$  в  $CH_2Cl_2$  мы получили  $(CO)_5Cr(OEt)NMe_2$  <sup>17</sup>.



## Свойства



(1)



(2)

(1) Светло-желтые кристаллы, т. пл. 29°, возгораются, диамагнитны.  $M$  вычислено: 321; найдено: 321 (масс-спектр).

ИК-спектр ( $n$ -гексан):  $\nu_{\text{CO}}$  2057 ( $A_1$ ), 1927 ( $A_1$ ,  $E$ )  $\text{см}^{-1}$ , дипольный момент:  $\mu_{\text{C}_6\text{H}_{12}}$  при 20° =  $5,75 \pm 0,1$  D; ПМР-спектр ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ): 5,49  $\tau$  ( $\text{OCH}_2$ ); 6,29  $\tau$  и 7,10  $\tau$  ( $\text{NCH}_2$ ); 8,96  $\tau$ , 9,07  $\tau$  и 9,25  $\tau$  (Me).

(2) Светло-желтые кристаллы, т. пл. 45°, возгораются, диамагнитны.  $M$  вычислено: 293; найдено: 293 (масс-спектр).

ИК-спектр ( $n$ -гексан):  $\nu_{\text{CO}}$  2050 ( $A_1$ ), 1929 ( $A_1$ ,  $E$ )  $\text{см}^{-1}$ , ПМР-спектр ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 5,70  $\tau$  ( $\text{OCH}_2$ ); 7,13  $\tau$  и 7,86  $\tau$  (NMe); 9,09  $\tau$  ( $\text{OCH}_2\text{Me}$ ).

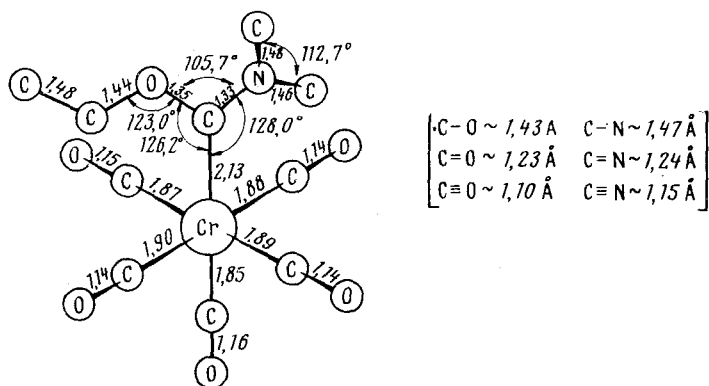
Этот комплекс (т. пл. 45°) после изучения его ИК-, ПМР- и масс-спектров был подвергнут рентгеноструктурному исследованию. На схеме показано строение комплекса (см. схему 3).

ТАБЛИЦА 2

Соединение	(2) $\nu_{\text{CO}}$ , $A_1$ ( $n$ -гексан, LiF)	Дипольный мо- мент ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , 20°), D
$(\text{CO})_5\text{W} \equiv \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{OMe} \\ \searrow \text{Me} \end{array}$	1957 (с)	$3,75 \pm 0,1$
$(\text{CO})_5\text{W} \equiv \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{SMe} \\ \searrow \text{Me} \end{array}$	1948 (с)	$4,95 \pm 0,1$
$(\text{CO})_5\text{W} \equiv \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{SeMe} \\ \searrow \text{Me} \end{array}$	1954 (с)	$4,82 \pm 0,1$
$(\text{CO})_5\text{W} \equiv \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NHMe} \\ \searrow \text{Me} \end{array}$	1934 (оч. с.)	$6,34 \pm 0,1$

Установлено, что карбеновый атом углерода в молекуле комплекса является  $sp^2$ -гибридизованным. Карбеновый лиганд имеет *транс*-конфигурацию, и его плоскость образует с осью четырех *цис*-СО-лигандов угол 45°. Связи  $\text{C}_{\text{карбен}}-\text{O}$  и  $\text{C}_{\text{карбен}}-\text{N}$  имеют отчетливо двоевязный характер, при этом последняя определенно сильнее, чем следовало ожидать. Кроме того, мы впервые наблюдали значительное *транс*-влияние карбенового лиганда на *транс*-СО-лиганд, проявившееся в укороченном расстоянии  $\text{Cr}-\text{C}_{\text{со-транс}}$  1,85 Å по сравнению со средним 1,89 Å для связи  $\text{Cr}-\text{C}_{\text{со-экв}}$ . Этот факт можно рассматривать как дополнительное доказательство правильности нашего исходного положения о том, что ациклические карбеновые лиганды, содержащие гетероатомы, являются более сильными донорами и более слабыми акцепторами, чем карбониль-

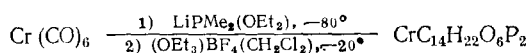
Схема 3



ные лиганды. Я могу добавить, что все наши попытки заместить группу OEt в карбеновом лиганде на аминогруппу были неудачны. По нашему мнению, это означает, что связь  $\text{C}_{\text{карбен}}-\text{O}$  поляризована недостаточно сильно для того, чтобы прошло замещение на  $\text{NR}_2$ -группу. Другими словами, электронный дефицит на «пустых»  $p$ -орбиталях карбенового атома углерода большей частью компенсируется за счет атома N, что приводит к сравнительно более слабому  $p\pi-p\pi$ -взаимодействию  $\text{O}-\text{C}_{\text{карбен}}$ . Из табл. 3 видно, что результаты рентгеноструктурного исследования  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{OEt})\text{NMe}_2$  согласуются с данными, полученными для других шести пентакарбонилкарбеновых комплексов хрома (0).

## 6. Реакция $\text{Cr}(\text{CO})_6$ с $\text{LiPMe}_2$ и $(\text{OEt}_3)\text{BF}_4$

Продолжая изучение роли гетероатомов в стабилизации карбеновых лигандов, мы получили неожиданные результаты, применив  $\text{LiPMe}_2$  вместо  $\text{LiNMe}_2$ :



### Свойства $\text{CrC}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{P}_2$

Красновато-оранжевые кристаллы, диамагнитны, т. пл.  $94^\circ$ .

$M$  вычислено: 400,3; найдено: 400 (масс-спектр), дипольный момент:  $\mu_{\text{C}_6\text{H}_{12}}$ , при  $20^\circ = 8,30 \pm 0,1 \text{ D}$ .

ИК-спектр:  $\nu_{\text{CO}}$  ( $n$ -гексан, LiF) 2008 ср, 1917 ср, 1894 оч. с.  $\text{см}^{-1}$ .

ПМР-спектр ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ,  $40^\circ$ ):  $\tau$  6,24  $\text{OCH}_2$  (2, кватер);  $\tau$  8,67;  $\tau$  8,73;  $\tau$  8,8  $\text{PMe}$  (6);  $\tau$  9,04  $\text{OCH}_2\text{Me}$  (3, триплет).

### Анализ


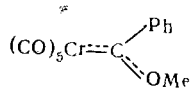
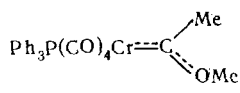
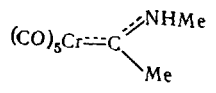
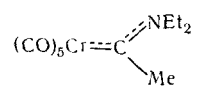
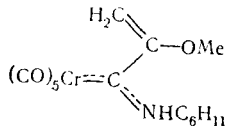
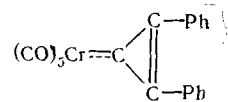
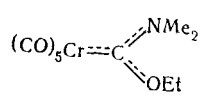
Вычислено: C 42,01; H 5,54; O 23,98; P 15,48; Cr 12,99

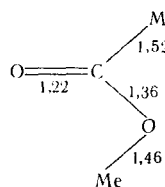
Найдено: C 42,14; H 5,54; O 24,20; P 15,20; Cr 13,28

Когда  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  обработали эквивалентным количеством  $\text{LiPMe}_2$  и затем  $(\text{OEt}_3)\text{BF}_4$ , то вместо ожидаемого диметилфосфиноэтоксикарбен-пентакарбонилхрома (0) мы получили красно-оранжевое летучее вещество, соответствующее по составу формуле  $\text{CrC}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{P}_2$ <sup>18</sup>.

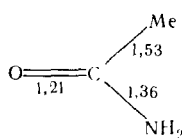
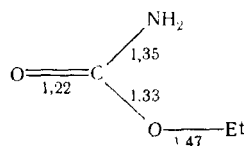
ТАБЛИЦА 3

Данные рентгеноструктурного исследования карбенметаллкарбонильных комплексов

Соединение	Длина связи, Å					
	Cr—C <sub>карб.</sub>	C <sub>карб.</sub> —C	C <sub>карб.</sub> — =O (N)	Cr—C <sub>CO</sub>	C≡O	
	2,04	1,47	1,33	1,88	1,14	—
	2,00	1,53	1,32	1,87	1,16	—
	2,09	1,51	1,33	1,85	—	—
	2,16	1,50	1,31	1,90	1,14	—
	2,15	1,51	1,31	1,88	1,14	—
	2,05	1,40 1,39	—	1,90	1,13	1,35
	2,133	—	1,346(O) 1,328(N)	1,847 акс. 1,887 экв.	1,158 акс. 1,1141 экв.	—

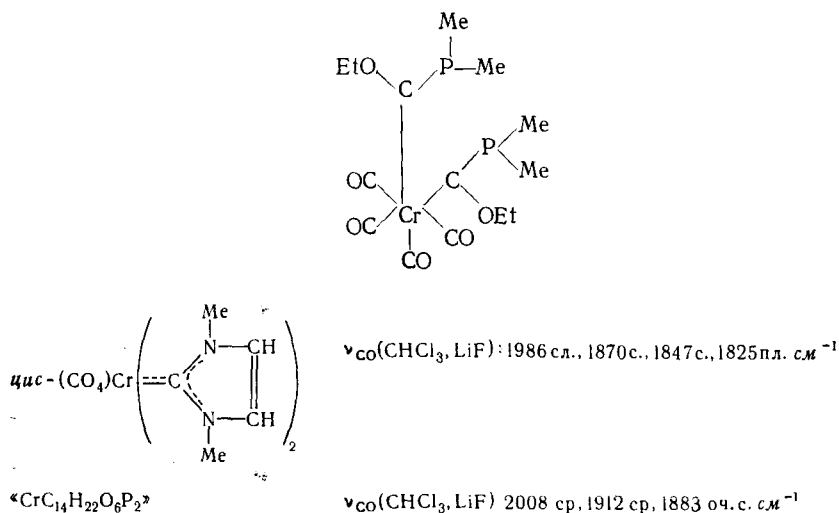
Метилловый эфир  
уксусной кислоты

Ацетамид

Этиловый эфир  
карбаминовой кислоты



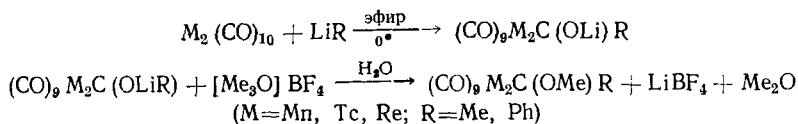
Предполагаемая структура «CrC<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>»:



На основании данных ИК- и ПМР-спектров мы предполагаем для комплекса структуру *цис*-(*бис*-диметилфосфиноэтоксикарбен)тетракарбонилхрома (0). Остается еще очень малая вероятность дополнительного P—P-связывания, но мы в этом сомневаемся и надеемся вскоре исключить из рассмотрения эту альтернативную структуру. По-видимому, в отличие от всех наших предыдущих результатов, при действии LiPMe<sub>2</sub> на Cr(CO)<sub>6</sub> впервые был получен продукт двукратного присоединения к карбонилу металла. Этот факт свидетельствует о том, что закономерности поведения производных, содержащих гетероатомы из первого малого периода, нельзя формально переносить на производные, содержащие их высшие аналоги. Соединение CrC<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub> является вторым полученным в настоящее время *бис*-(карбен)тетракарбонильным комплексом металла. Первый — *бис*-(1,3-диметил-4-имидазолинидил)тетракарбонилхром (0)<sup>19</sup>, содержащий циклические карбеновые лиганды, получил в прошлом году Офеле в нашей лаборатории диспропорционированием монокарбенового комплекса при нагревании или облучении.

## 7. Алкил- и арилметоксикарбенкарбонильные биметаллические комплексы марганца, технеция и рения<sup>20</sup>

Рассмотрим теперь карбеновые комплексы, полученные из биядерных карбониллов металлов — марганца, технеция и рения. В данном случае стояла задача выяснить, какой именно карбонильный лиганд (в экваториальном или аксиальном положении) подвергается атаке литийорганического соединения и, следовательно, образуется ли биядерный карбонильный комплекс с карбеновым лигандом в экваториальном или аксиальном положении

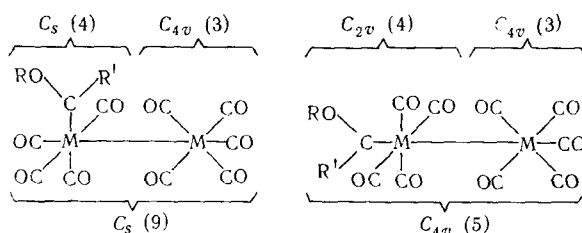


В соответствии с симметрией фрагмента M<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> в ИК-спектрах исследованных комплексов (см. табл. 4) наблюдались восемь или в одном

ТАБЛИЦА 4

Свойства и частоты  $\nu_{CO}$  карбеновых комплексов Mn, Tc, Re (*n*-гексан, LiF)

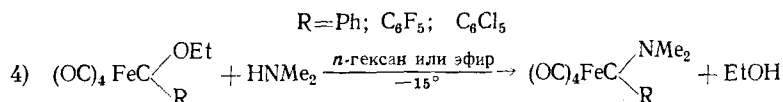
Соединение	Цвет	Т. пл., °C	$\nu_{CO}$
$(CO)_9Mn_2C(OMe)Me$	Оранжевый	82	2092 сл., 2024 с, 2008 с., 1996 оч. с, 1986 с., 1972 ср, 1956 ср., 1949 ср $см^{-1}$
$(CO)_9Mn_2C(OMe)Ph$	Оранжевый	68	2089 ср., 2024 с, 1996 оч. с., 1971 ср, 1954 ср., $см^{-1}$
$(CO)_9Tc_2C(OMe)Ph$	Желтый	83	2100 сл., 2043 ср, 2009 ср., 2003 оч. с, 1979 ср., 1960 пл, 1957 с., $см^{-1}$
$(CO)_9Re_2C(OMe)Me$	Желтый	110	2104 сл., 2046 с, 2019 ср., 2000 оч. с, 1992 с., 1973 ср, 1957 с., 1951 с., $см^{-1}$
$(CO)_9Re_2C(OMe)Ph$	Желтый	94	2104 сл., 2048 с, 2019 сл., 2001 оч. с, 1993 ср., 1973 ср, 1957 пл., 1952 с $см^{-1}$



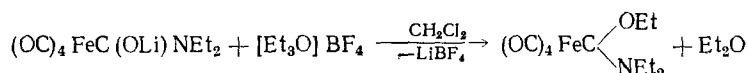
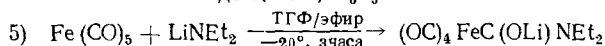
случае семь полос поглощения CO-групп, характеризующих комплексы, содержащие карбеновые лиганды в экваториальном положении. Исключение составил  $(CO)_9Mn_2C(OMe)Ph$ , в спектре которого наблюдались только пять полос поглощения CO-групп, как следовало бы ожидать для комплекса, содержащего карбеновый лиганд в аксиальном положении. Для объяснения этого факта можно было бы привлечь рассуждения о малом размере атома Mn, большом объеме метоксифенилкарбенового лиганда и меньшей стерической затрудненности аксиального положения в  $M_2(CO)_9L$ , однако, памятуя доброе правило о том, что «один метод — не метод», мы предприняли рентгеноструктурное исследование  $Mn_2(CO)_9C(OMe)Ph$ <sup>21</sup> (см. схему 4).

Установлено, что в молекуле  $Mn_2(CO)_9C(OMe)Ph$  карбеновый лиганд имеет *цис*-конфигурацию и находится в экваториальном положении, как мы и предполагали для всех других полученных биядерных комплексов. В молекуле не обнаружено существенных изменений длин связей по сравнению с  $Mn_2(CO)_{10}$ , строение которого было исследовано





где R=Ph; C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>.



Некоторые свойства карбеновых комплексов железа приведены в табл. 5.

Данные ИК-спектров свидетельствуют о том, что карбеновый лиганд в комплексах расположен в вершине, пожалуй, слегка искаженной тригональной бипирамиды. Понижение частот, относящихся к колебаниям СО-групп в *транс*-положении к карбеновому лиганду (вторая колонка частот в табл. 5) иллюстрирует растущую (сверху вниз по таблице) донорную способность карбеновых лигандов. Следует отметить, что этот эффект сопровождается понижением всех частот поглощения  $\nu_{\text{CO}}$ .

ТАБЛИЦА 5

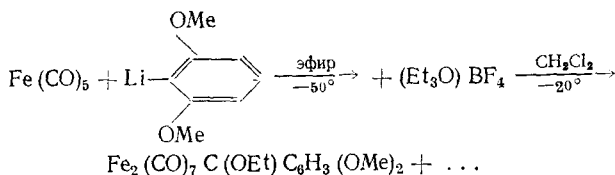
Соединение	Цвет	Состояние при комнатной температуре	Т. пл., °С	$\nu_{\text{CO}}$ , см <sup>-1</sup> (n-гексан, LiF)
(OC) <sub>4</sub> FeC(OEt)C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	Темно-красный	Кристалл.	46	2065 ср, 2000 ср, 1971 с, 1960с
(OC) <sub>4</sub> FeC(OEt)C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>	Светло-красный	Кристалл.	121 (разл.)	2065 ср, 2000 ср, 1971 с, 1960 с
(OC) <sub>4</sub> FeC(OMe)Ph*	Красно-коричневый	Масло	—	2055 ср, 1990 ср, 1964 с, 1947 с
(OC) <sub>4</sub> FeC(OEt)Ph	Красно-коричневый	Масло	—	2055 ср, 1988 ср, 1962 с, 1945 с
(OC) <sub>4</sub> FeC[NMe <sub>2</sub> ]C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	Желто-оранжевый	Кристалл.	129 (разл.)	2048 ср, 1981 ср, 1950 с, 1941 с
(OC) <sub>4</sub> FeC(NH <sub>2</sub> )Ph	Кремовый	Кристалл.	**	2049 ср, 1980 ср, 1951 с, 1934 с
(OC) <sub>4</sub> FeC[NMe <sub>2</sub> ]Ph	Светло-желтый	Кристалл.	**	2042 ср, 1974 ср, 1945 с, 1923 с
(OC) <sub>4</sub> FeC[N(Et) <sub>2</sub> ]OEt	Красно-коричневый	Масло	—	2043 ср, 1950 с, 1936 с, 1928 пл

\*  $\mu_{\text{C}_6\text{H}_5}$  при 20° = 3,19 ± 0,1 D.

\*\* Нет т. пл.; при нагревании шлакуется без заметного разложения; вещество хорошо или очень хорошо растворимо во всех органических растворителях.

9.  $\mu$ -Этокси(2,6-диметоксифенил)карбенгептакарбонилдижелезо

Неожиданный результат был получен при взаимодействии  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  с 2,6-диметоксифениллитием при  $-50^\circ$  и последующем алкилировании в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :



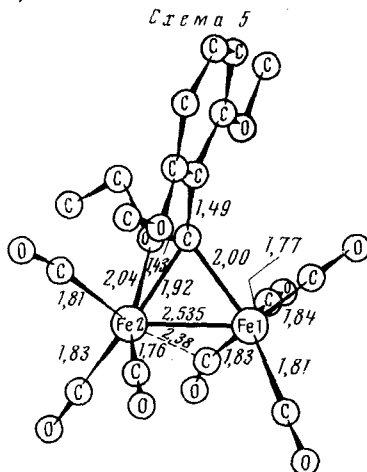
Свойства  $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$ :

Черно-красные кристаллы, диамагнитные, т. пл.  $98^\circ$  (разл.)

$\mu_{\text{св}} \text{C}_6\text{H}_3$ , при  $20^\circ = 5,92 \text{ D}$

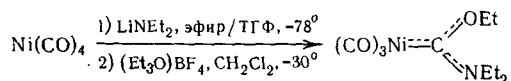
$M$  вычислено: 502; найдено: 502 (масс-спектр);  $\nu_{\text{св}}$  ( $n$ -гексан): 2077, 2022, 2012, 1990, 1972, 1945  $\text{см}^{-1}$ .

На основе данных ИК-, ПМР- и масс-спектров не удалось однозначно определить строение биядерного комплекса  $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{C}(\text{OEt})\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$ , поэтому нами было предпринято рентгеноструктурное исследование<sup>21</sup> (схема 5)



с еще большими трудностями. Такие комплексы удается получить только с карбеновыми лигандами, содержащими два гетероатома. Так, при взаимодействии  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  с  $\text{LiNEt}_2$  был получен весьма неустойчивый карбаомилметаллат, алкилирование которого при  $-30^\circ$  привело к образованию маслянистого продукта — этоксидиэтиламинокарбентрикарбонилникеля (0) <sup>24</sup>. Комплекс начинает медленно разлагаться уже при  $-60^\circ$ .

а. Этоксидиэтиламинокарбентрикарбонилникель (0)



Свойства  $(\text{CO})_3\text{NiC}(\text{OEt})\text{NEt}_2$

Светло-красное масло, диамагн., разлагается выше  $-60^\circ$

$\nu_{\text{CO}}$  (*n*-гексан, LiF): 2058 ср, 1976 оч.  $\text{см}^{-1}$ , ПМР-спектр ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$\tau$  5,86  $\text{OCH}_2$  (2, кварт.);  $\tau$  6,62  $\text{NCH}_2$  (2, кварт.);  $\tau$  7,11  $\text{NCH}_2$  (2 кварт.);  $\tau$  9,02  $\text{OCH}_2\text{Me}$  (3, трипл.);  $\tau$  9,16  $\text{NCH}_2\text{Me}$  (3, трипл.);  $\tau$  9,25  $\text{NCH}_2\text{Me}$  (3, трипл.)

Анализ

Вычислено: С 44,17; Н 5,56; N 5,15; Ni 21,58%

Найдено: С 44,60; Н 5,76; N 4,96; Ni 20,92%

ТАБЛИЦА 6

Соединение	Состояние при $-30^\circ$	Цвет	Температура начала разложения, $^\circ\text{C}$
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{C}(\text{OEt})\text{NHMe}$	Масло	Красно-коричневый	$\sim -30$
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{C}(\text{OEt})\text{NHMe}$	Масло	Оранжевый	$\sim -30$
$\text{Ni}(\text{CO})_3\text{C}(\text{OEt})\text{NHMe}$	Масло	Желтый	$\sim -40$
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{C}(\text{OEt})\text{NMe}_2$	Масло	Красный	$\sim -20$
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{C}(\text{OEt})\text{NMe}_2$	Масло	Оранжевый	$\sim -20$
$\text{Ni}(\text{CO})_3\text{C}(\text{OEt})\text{NMe}_2$	Масло	Желтый	$\sim -25$
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{C}(\text{OEt})\text{NEt}_2$	Масло	Красно-коричневый	$\sim -20$
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{C}(\text{OEt})\text{NEt}_2$	Масло	Красный	$\sim -15$
$\text{Ni}(\text{CO})_3\text{C}(\text{OEt})\text{NEt}_2$	Масло	Желтый	$\sim -60$
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}$	Кристалл.	Оранжевый	$\sim -30$
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}$	Кристалл.	Оранжевый	$\sim -30$
$\text{Fe}(\text{PPh}_3)(\text{NO})_2\text{C}(\text{OEt})\text{NEt}_2$	Твердое	Красно-коричневый	$\sim -35$

ТАБЛИЦА 7

Частоты полос поглощения CO- и NO-групп в тетракоординационных карбеновых комплексах (*n*-гексан)

Соединение	$\nu_{\text{CO}}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{NO}}$ , см <sup>-1</sup>
$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$	2082 оч. с 2024 оч. с	1810 оч. с 1765 оч. с
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{C}(\text{OEt})\text{NHMe}$	2006 оч. с	1751 оч. с 1705 оч. с
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{C}(\text{OEt})\text{NMe}_2$	2002 оч. с	1752 оч. с 1711 оч. с
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{C}(\text{OEt})\text{NEt}_2$	2002 оч. с	1752 оч. с 1710 оч. с
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}$	2022 с	1768 с 1727 оч. с
$\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$	2101 с 2032 оч. с	1805 оч. с
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{C}(\text{OEt})\text{NHMe}$	2038 с 1965 оч. с	1745 с
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{C}(\text{OEt})\text{NMe}_2$	2025 с 1963 оч. с	1742 оч. с
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{C}(\text{OEt})\text{NEt}_2$	2025 с 1963 оч. с	1742 оч. с
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}$	2032 с 1988 пл 1980 оч. с	1764 с 1754 пл 1751 с
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	2042 оч. с	—
$\text{Ni}(\text{CO})_3\text{C}(\text{OEt})\text{NHMe}$	2062 с 1984 оч. с	— —
$\text{Ni}(\text{CO})_3\text{C}(\text{OEt})\text{NMe}_2$	2056 с 1976 оч. с	— —
$\text{Ni}(\text{CO})_3\text{C}(\text{OEt})\text{NEt}_2$	2058 с 1976 оч. с	— —
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{PPh}_3$	2008 с	1766 с 1726 оч. с
$\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)\text{C}(\text{OEt})\text{NEt}_2^*$		1702 с 1658 оч. с

\* Измерено в толуоле методом компенсации.

### б. Тетракоординационные карбеновые комплексы железа, кобальта и никеля.

В дальнейшем нам удалось получить ряд тетракоординационных карбеновых комплексов с такими лигандами, как CO, NO,  $PPh_3$  <sup>18</sup>. Для получения и выделения этих комплексов в чистом виде необходимо проводить эксперименты при низкой температуре (табл. 6).

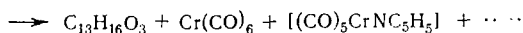
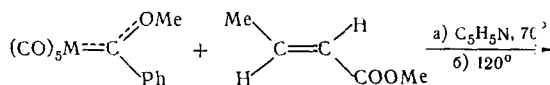
В этой группе комплексов мы также наблюдали понижение частот колебаний CO- и NO-групп при введении карбеновых лигандов, что связано с большей  $\sigma$ -донорной и меньшей  $\pi$ -акцепторной способностью последних по сравнению с CO- и NO-лигандами.

Это явление можно наблюдать и на примере трикарбонильных комплексов никеля, если сравнить величину среднего арифметического двух частот колебаний CO-групп в комплексе с соответствующей частотой в молекуле  $Ni(CO)_4$  (табл. 7).

### III. КАРБЕНОВЫЕ ЛИГАНДЫ КАК РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ЧАСТИЦЫ

В последней части доклада я рассмотрю новые результаты по изучению взаимодействия некоторых органических субстратов с метоксифенилкарбеновыми лигандами, отщепляющимися в процессе реакции от комплексов типа  $(CO)_5CrC(OMe)Ph$ . Полученные данные свидетельствуют о том, что открыт интересный путь к органическим производным.

#### 1. Реакции метоксифенилкарбенпентакарбонил-хрома (0), молибдена (0) и вольфрама (0) с метиловым эфиром *транс*-кетоновой кислоты

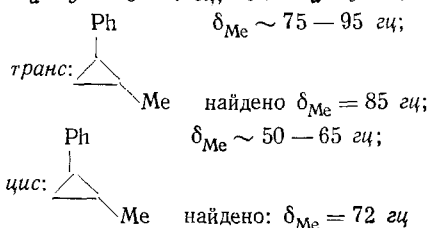


Свойства  $C_{13}H_{16}O_3$

*транс*- $C_{13}H_{16}O_3$ : бесцветные кристаллы,  $M$  вычислено: 220,2; найдено: 220 (масс-спектр); ПМР-спектр ( $CDCl_3$ ):  $\tau(Ph)$  2,64 (5, сингл.),  $\tau(COOMe)$  6,54 (3, сингл.),  $\tau(OMe)$  6,83 (3, сингл.),  $\tau(H_b)$  7,82 (1, мулт.),  $\tau(H_a)$  8,10 (1, дубл.),  $\tau(Me)$  8,58 (3, дубл.),  $J_{H_a, H_b} = 6,5$  гц.

*цис*- $C_{13}H_{16}O_3$ : бесцветная маслянистая жидкость,  $M$  вычислено: 220,2; найдено: 220 (масс-спектр); ПМР-спектр ( $CDCl_3$ ):  $\tau(Ph)$  2,80 (5, мулт.),  $\tau(COOMe)$  6,83 (3, сингл.),  $\tau(OMe)$  7,07 (3, сингл.),  $\tau(H_b)$  7,78 (1, мулт.),  $\tau(H_a)$  8,02 (1, дубл.),  $\tau(Me)$  8,79 (3, дубл.),  $J_{H_a, H_b} = 6,5$  гц.

( $J_{транс-H_a, H_b} \sim 5-7$  гц;  $J_{цис-H_a, H_b} \sim 9-11$  гц)



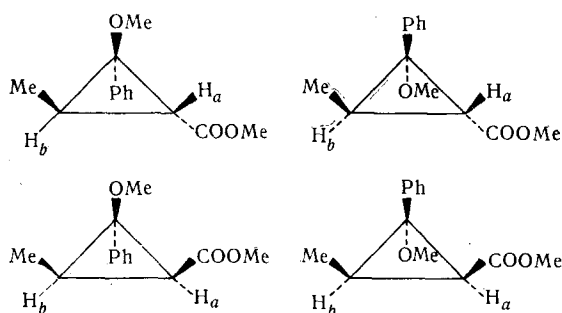
Влияние центрального атома металла

Время реакции: 2-6 часов; температура 90-140°

	<i>транс</i>	<i>цис</i>
$M = Cr$	70	30 ( $\pm 3\%$ )
$M = Mo$	85	15 ( $\pm 3\%$ )
$M = W$	68	32 ( $\pm 3\%$ )



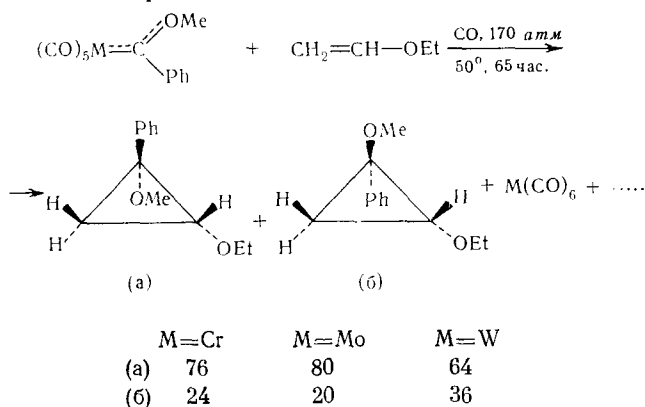
## Возможные стереоизомеры



Ранее мы показали, что метоксифенилкарбеновый лиганд, отщепленный от  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -остатка различными методами, образует с этиловым эфиром *транс*-кетоновой кислоты два изомерных 1-метокси-1-фенил-2-карбометокси-3-метилциклопропана, т. е. происходит стереоспецифическое присоединение карбена к поляризованной двойной связи<sup>25</sup>. Строение полученных изомеров доказано с помощью ПМР-спектров. Оставался, однако, невыясненным вопрос о том, реагирует ли карбен в свободном или координированном состоянии. Мы полагаем, что теперь ответ на этот вопрос найден, так как, исследуя в одинаковых условиях метоксифенилкарбенпентакарбонильные комплексы хрома, молибдена и вольфрама, мы обнаружили существенную зависимость соотношения изомеров от центрального атома металла<sup>26</sup>. На этом основании мы считаем, что с субстратом взаимодействует не свободный, а координированный карбен.

## 2. Реакции метоксифенилкарбенпентакарбонил-хрома (0), -молибдена (0) и -вольфрама (0) с окисью углерода в этилвиниловом эфире

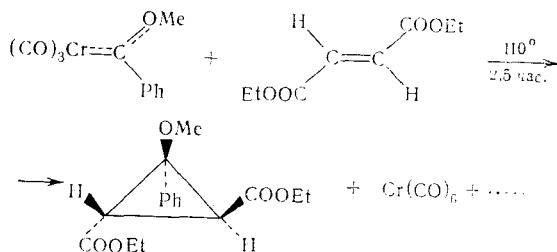
Таким же образом метоксифенилкарбеновый лиганд реагирует с этилвиниловым эфиром под давлением  $\text{CO}$  и дает два изомерных 1-метокси-1-фенил-2-этоксциклопропана (а и б), соотношение выходов которых зависит от центрального атома металла<sup>16</sup>.



Эти результаты, по-видимому, свидетельствуют о том, что метоксифенилкарбеновый лиганд реагирует не в свободном, а в координированном состоянии, так как в первом случае нельзя ожидать столь сильного влияния атома металла на соотношение (а) к (б).

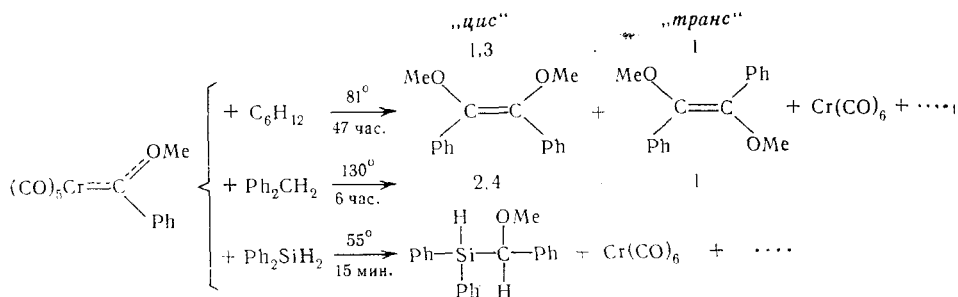
### 3. Реакция метоксифенилкарбенпентакарбонилхрома (0) с диэтиловым эфиром фумаровой кислоты

Мы нашли, что диэтиловый эфир фумаровой кислоты также взаимодействует с метоксифенилкарбенпентакарбонилхромом (0) с образованием циклопропанового производного — 3-метокси-3-фенил-*транс*-1,2-дикарбэтоксициклопропана<sup>26</sup>. Как и ожидалось, был получен только один изомер. Этот факт свидетельствует о том, что для реакции не обязательна комбинация типа «тяни-толкай» электроноакцепторных и электронодонорных заместителей у С-атомов двойной связи; важна, по-видимому, общая пониженная  $\pi$ -электронная плотность на двойной связи:



### 4. Реакция метоксифенилкарбенпентакарбонилхрома (0) с циклогексаном, дифенилметаном и дифенилсиланом

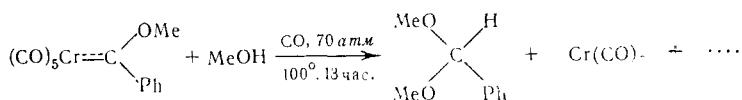
Мы установили, что при взаимодействии метоксифенилкарбенпентакарбонилхрома (0) с циклогексаном и дифенилом не происходит внедрения метоксифенилкарбена по связи С—Н; продуктами реакции являются только *цис*- и *транс*- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -диметоксистилены<sup>26</sup>. Напротив, дифенилсилан, содержащий значительно более полярную Si—H-связь, реагирует с метоксифенилкарбенпентакарбонилхромом (0) при 55° в течение 15 мин с образованием  $\alpha$ -метоксибензилдифенилсилана<sup>26</sup> — продукта, формально соответствующего внедрению карбена по связи Si—H:



ПМР-спектр ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau$  2,74 Ph (10, мулт.);  $\tau$  5,29 Si—H (1, дубл.);  $\tau$  2,99 Ph (5, мулт.);  $\tau$  5,58 CH (1, дубл.);  $\tau$  6,73 OMe (3, сингл.);  $J_{\text{SiH}} = 1,8 \text{ гц}$ .

### 5. Реакция метоксифенилкарбенпентакарбонилхрома (0) с окисью углерода в метаноле

Замещение карбенового лиганда в метоксифенилкарбенпентакарбонилхроме (0) на СО-лиганд в присутствии метанола приводит к образованию продукта формального внедрения карбена по связи О—Н в молекуле метанола — диметилацеталью бензальдегида<sup>26</sup>.



Следует отметить, что сырые продукты взаимодействия карбеновых комплексов с органическими субстратами всегда содержат некоторое количество примесей. Тем не менее, применение карбеновых комплексов в органической химии кажется перспективным. Новые пути к интересным соединениям открыли, например, Сава, Руанг, Цуцуми<sup>27</sup> и Коннор<sup>28</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.*, **76**, 645 (1964); *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **3**, 580 (1964).
2. R. Aumann, E. O. Fischer, *Angew. Chem.*, **79**, 900 (1967); *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **6**, 879 (1967).
3. U. Schöllkopf, F. Gerhart, *Angew. Chem.*, **79**, 578 (1967); *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **6**, 560 (1967).
4. H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.*, **80**, 154 (1968); *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **7**, 141 (1968).
5. E. M. Badley, J. Chaff, R. L. Richards, G. A. Sim, *Chem. Commun.*, **1969**, 1322.
6. M. H. Chisholm, H. C. Clark, Там же, **1970**, 763.
7. B. Crociani, T. Boschi, *J. Organomet. Chem.*, **24**, C 1 (1970).
8. O. S. Mills, A. D. Redhouse, *Angew. Chem.*, **77**, 1142 (1965); *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **4**, 1082 (1965); *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 642.
9. E. O. Fischer, *Pure Appl. Chem.*, **24**, 407 (1970).
10. E. O. Fischer, S. Riedmüller, (Неопубликованные результаты).
11. M. L. H. Green, L. C. Mitchard, M. G. Swanwick, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 794.
12. M. L. H. Green, C. R. Hurley, *J. Organomet. Chem.*, **10**, 188 (1967).
13. U. Klabunde, E. O. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7141 (1967).
14. E. O. Fischer, M. Leupold, C. G. Kreiter, J. Müller, *Chem. Ber.*, (в печати).
15. E. O. Fischer, G. Kreis, (Неопубликованные результаты).
16. E. O. Fischer, H. J. Kollmeier, *Angew. Chem.*, **82**, 325 (1970); *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **9**, 309 (1970).
17. E. O. Fischer, E. Winkler, C. G. Kreiter, G. Huttner, B. Krieg, *Angew. Chem.*, (в печати); *Angew. Chem. Internat. Ed.*, (в печати).
18. E. O. Fischer, F. Kreißl, (Неопубликованные результаты).
19. K. Öfele, M. Herberhold, *Angew. Chem.*, **82**, 775 (1970); *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **9**, 739 (1970).
20. E. O. Fischer, E. Offhaus, *Chem. Ber.*, **102**, 2449 (1969). (Неопубликованные результаты).
21. G. Huttner, D. Regler, (Неопубликованные результаты).
22. E. O. Fischer, V. Kiener, D. St. P. Bunbury, E. Frank, P. F. Lindley, O. S. Mills, *Chem. Commun.*, **1968**, 1378. E. O. Fischer, V. Kiener, *J. Organomet. Chem.*, **23**, 215 (1970).
23. E. O. Fischer, H.-J. Beck, C. G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller, E. Winkler, *Chem. Ber.*, (в печати).
24. E. O. Fischer, E. Winkler, (Неопубликованные результаты).
25. E. O. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.*, **103**, 1278 (1970).
26. E. O. Fischer, K. H. Dötz, (Неопубликованные результаты).
27. Y. Sawa, M. Ryang, S. Tsutsumi, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 5189 и ссылки там.
28. J. A. Connor, E. M. Jones, *Chem. Commun.*, **1971**, 570.

Лаборатория неорганической химии  
Высшая техническая школа, Мюнхен, ФРГ