

Д. Н. АКБАЕВА

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА НОВЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУСЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ(II), СОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛУ P₄ В КАЧЕСТВЕ η¹-ЛИГАНДА

(Представлена академиком НАН РК Г. Д. Закумбаевой)

Синтезированы новые устойчивые металлоорганические полусэндвичевые соединения рутения(II), содержащие молекулу белого фосфора P₄ в качестве монодентатного η¹-лиганда. Новые комплексы формулы [Ru(η⁵-C₅R₅)(L)₂(η¹-P₄)]Y [R=H, R=Me; L=PPh₃ (трифенилфосфин), TPPMS (моно(3-натрийсульфоксифенил)-фосфин), 1/2dppm (бис(дифенилфосфино)-метан), 1/2dprе (1,2'-бис(дифенилфосфино)этан), 1/2dppf (1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен), Y=PF₆] получены взаимодействием белого фосфора с циклопентадиенильными и пентаметилциклопентадиенильными комплексами рутения [Ru(η⁵-C₅R₅)(L)₂Cl]. Методами ЯМР ³¹P, ¹H спектроскопии, элементного и кристаллографического анализов определены строение и состав синтезированных комплексов и установлено, что присоединение молекулы P₄ к фрагменту рутения(II) Ru(η⁵-C₅R₅)(L)₂ происходит за вершину.

Первые комплексы переходных металлов, относящиеся к классу соединений ML_n(η¹-P₄) (M = Ni(0), Pd(0)), были описаны Саккони с сотр. [1] в конце 1970-х гг. В последующие годы были синтезированы и охарактеризованы η¹-P₄ комплексы ряда переходных металлов, таких, как Mo(0), W(0), Re(I), Co(II), Rh(I), Fe(II) и Ru(II), с различным лигандным окружением [2]. В обзорных работах [3, 4] рассмотрены спектральные и структурные характеристики этих металлоорганических комплексов. Некоторые данные о синтезе и характеристике стабильных η¹-тетрафосфорных пентаметилциклопентадиенильных комплексов рутения (II) приведены в [2в].

В настоящей работе выполнен синтез и дана характеристика новых устойчивых полусэндвичевых η¹-тетрафосфорных комплексов рутения (II) формулы [Ru(η⁵-C₅R₅)(η¹-P₄)(L)₂]Y [R=H(1), R=Me(3), L=PPh₃ (трифенилфосфин); R=H(2), L=TPPMS (моно(3-натрийсульфоксифенил)фосфин); R=Me(4), L=1/2 dppm (бис(дифенилфосфино)метан); R=H(5), Me(6); L=1/2 dprе (1,2'-бис(дифенилфосфино)этан); R=H(7), R=Me(8), L=1/2 dppf (1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен); Y=PF₆]. Реакция белого фосфора с циклопентадиенильными и пентаметилциклопентадиенильными комплексами рутения(II) [Ru(η⁵-C₅R₅)(L)₂Cl] в аргоне в смеси CH₂Cl₂/THF (или MeOH) в присутствии гексафторфосфата таллия (TlPF₆) или натрия (NaPF₆) в качестве заместителя хлора приводила к осаждению TlCl и координации P₄ молекулы за вершину 16-ю электронным фрагментом рутения(II) Ru(η⁵-C₅R₅)(L)₂

и образованию оранжевых комплексов [Ru(η⁵-C₅R₅)(L)₂(η¹-P₄)]Y с высоким выходом (71–95%).

Методами ЯМР ³¹P, ¹H, элементного и кристаллографического анализов определены строение и состав синтезированных комплексов и установлено, что присоединение молекулы P₄ к фрагменту рутения (II) происходит за вершину. Для стабилизации рутения(II) нами впервые использованы циклопентадиенильный лиганд (C₅H₅) в сочетании с различными монодентатными (PPh₃, TPPMS) и бидентатными фосфиновыми лигандами (dppm, dprе, dppf), широко применяемыми для стабилизации комплексов многих d-переходных металлов [5] в присутствии TlPF₆ (или NaPF₆) в качестве заместителя хлорид-иона.

Экспериментальная часть. Синтезы проводили в атмосфере сухого аргона в колбах Шленка. Белый фосфор, растворители сушили и дезаэрировали согласно стандартным методикам [6]. Воднорастворимый лиганд TPPMS синтезировали по [7], а исходные комплексы рутения (II) – по известным методикам [8–13]. Лиганды PPh₃, dppm, dprе, dppf (Aldrich), соли TlPF₆ и NaPF₆ (Fluka) использовали без предварительной очистки.

[Ru(η⁵-C₅H₅)(PPh₃)₂(η¹-P₄)]PF₆ (1). Раствор [Ru(η⁵-C₅H₅)(PPh₃)₂Cl] (2,00 г, 2,75 ммоль) и TlPF₆ (0,96 г, 2,75 ммоль) в смеси CH₂Cl₂ (90 см³) и ТГФ (140 см³) добавляли при комнатной температуре в раствор белого фосфора (0,38 г, 3,07 ммоль) в ТГФ (30 см³) в аргоне. Результирующую смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 ч; выделившийся TlCl отфильтровывали и комплекс 1 выделяли в виде оранжевых микро-