

УДК 541.572.52

**СИНТЕЗ И КРАТКАЯ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
ГОМОЛОГОВ БИС-(ПОЛИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛМОЛИБДЕН-
ДИКАРБОНИЛА) $[(CH_3)_n C_5H_{5-n} Mo(CO)_2]_2$ ($n=0-5$)**

**С.Г.Мамедова, Р.М.Салимов, Д.Г.Алиева, Р.Н.Агаева
Г.М.Джафаров, И.У.Лятифов**

*Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 29; e-mail: itpcht@lan.ab.az*

*Синтезирован полный гомологический ряд бис-(полиметилциклопентадиенил-
дикарбонильных) комплексов молибдена (I) $[(CH_3)_n C_5H_{5-n} Mo(CO)_2]_2$ ($n=0-5$). Все
комплексы охарактеризованы температурами плавления и методами ИК-, 1H и ^{13}C
ЯМР-спектроскопии.*

Ключевые слова: гексакарбонил молибдена, димерный комплекс, циклопентади-
енильное кольцо

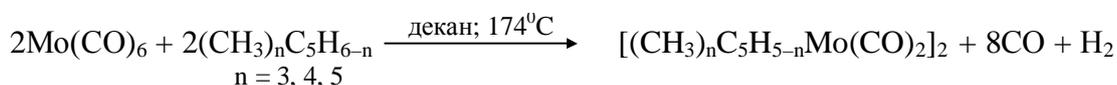
Димерные циклопентадиенилкарбо-
нильные комплексы хрома, молибдена и
вольфрама, содержащие одинарную и
кратные М–М связи, представляют
большой теоретический и практический
интерес [1–3]. Это обусловлено как
особенностями их молекулярной кри-
сталлической структуры [1,2], так и их
прикладными аспектами [3]. С нашей точки
зрения, изучение строения гомологических
рядов димерных комплексов, в которых
целенаправленно изменяется число и

положение заместителей в циклопента-
диенильном кольце, должно способ-
ствовать выяснению роли электронных и
стерических факторов в понимании осо-
бенностей их строения. Поэтому в данной
работе мы приводим условия синтеза и
краткие спектроскопические характе-
ристики полного гомологического ряда бис-
(полиметилциклопентадиенилдикарбониль-
ных) комплексов молибдена (I)
 $[(CH_3)_n C_5H_{5-n} Mo(CO)_2]_2$ ($n=0-5$), содер-
жащих тройную М≡М связь.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез димерных комплексов
 $[(CH_3)_n C_5H_{5-n} Mo(CO)_2]_2$ был осуществлен
двумя способами [4, 5]. Комплексы,
содержащие в каждом циклопентадиениль-
ном кольце три-, четыре и пять метильных
групп, т.е. комплексы у которых $n = 3, 4$ и 5

были получены непосредственным
взаимодействием гексакарбонила молиб-
дена с соответствующим метилциклопента-
диеном [4]. При этом выходы конечных
продуктов составляли порядка 63% (табл.
1):



Однако выходы димерных комп-
лексов, у которых $n = 0, 1$ и 2 , были намно-
го хуже. Возможно, это было обусловлено
меньшей термической стабильностью
последних комплексов в условиях реакции.
Поэтому комплексы с $n = 0, 1$ и 2 были

получены термическим разложением
соответствующих трикарбонильных комп-
лексов молибдена, содержащих одинарную
М–М связь [5], при относительно низких
температурах (табл. 1):

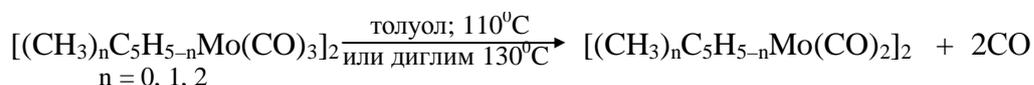


Табл.1. Условия синтеза и температура плавления гомологов бис-(полиметилциклопентадиенилмолибдендикарбонила) $[(CH_3)_n C_5H_{5-n} Mo(CO)_2]_2$ ($n=0-5$).

Комплексы	$Me_n C_5H_{6-n}$ ммоль	$Mo(CO)_6$ ммоль	Растворитель	Темп. реакц. °С	Время реакц., час	Выход, %	$T_{пл}$, °С
$[C_5H_5Mo(CO)_2]_2$	–	–	толуол	110	8	80	257
$[CH_3C_5H_4Mo(CO)_2]_2$	–	–	диглим	130	3	85	163
$[(CH_3)_2C_5H_3Mo(CO)_2]_2$	–	–	диглим	130	3	80	165
$[(CH_3)_3C_5H_2Mo(CO)_2]_2$	7,6	7,6	декан	174	8	63	168
$[(CH_3)_4C_5HMo(CO)_2]_2$	6,1	6,1	декан	174	8	63	201
$[(CH_3)_5C_5Mo(CO)_2]_2$	6,1	6,1	декан	174	8	60	219

Все синтезированные комплексы охарактеризованы температурами плавления (табл. 1), ИК-, 1H и ^{13}C ЯМР-спектрами, а также спектрами электронного поглощения (табл. 2).

Табл. 2. Частоты валентных колебаний (cm^{-1}) $C\equiv O$ связи, химические сдвиги (δ , м.д.) $^{13}C(CO)^a$ и электронные полосы поглощения (λ , нм) b комплексов $[(CH_3)_n C_5H_{5-n} Mo(CO)_2]_2$ ($n=0-5$).

Комплексы	$\nu(C\equiv O)$ cm^{-1}	$\delta^{13}C(CO)^a$ м.д.	$\lambda, ^b$ нм
$[C_5H_5Mo(CO)_2]_2$	1889, 1859	236,71	380, 325, 280
$[CH_3C_5H_4Mo(CO)_2]_2$	1887, 1853	236,77	384, 325, 280
$[(CH_3)_2C_5H_3Mo(CO)_2]_2$	1885, 1853	237,01	386, 326, 281
$[(CH_3)_3C_5H_2Mo(CO)_2]_2$	1881, 1850	237,88	388, 326, 281
$[(CH_3)_4C_5HMo(CO)_2]_2$	1876, 1838	238,22	391, 326, 281
$[(CH_3)_5C_5Mo(CO)_2]_2$	1874, 1846	238,78	395, 326, 282

a – относительно сигнала ^{13}C тетраметилсилана; *b* – в изооктане

Все операции проводились в атмосфере инертного газа. Алканы перед опытом перегонялись над литий-алюминийгидридом или натрием. Хлористый метилен, обработанный концентрированной серной кислотой и водой, высушивался над хлористым кальцием и перед применением перегонялся над пятиокисью фосфора. Диглим (диметиловый эфир диэтиленгликоля), предварительно высушенный над едким калием и пропущенный через колонку с активированным оксидом алюминия, перед применением перегонялся над натрий-бензофенилкетилем. Толуол после очистки

от тиофена дважды перегонялся над натрием. Флорозил перед употреблением кипятили в течение одного часа в соответствующем растворителе с обратным холодильником.

1H и ^{13}C ЯМР спектры комплексов были сняты в дейтерохлороформе на приборе Bruker WP-200 – SY с рабочей частотой 200,13 и 50,31 МГц, соответственно при температуре 30°С. ИК-спектры были сняты на спектрометре UR-20 и ИКС-29 в растворе циклогексана. Электронные спектры поглощения сняты на спектрофотометре “Hitachi” EPS-37.

Синтез бис-(тетрамethylциклопентадиенилмолибдендикарбонила)
 $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_5\text{HMo}(\text{CO})_2]_2$.

В атмосфере инертного газа смесь 1.6 г (6.1 ммоль) гексакарбонила молибдена $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и 0.74 г (6.1 ммоль) тетраметилциклопентадиена $(\text{CH}_3)_4\text{C}_5\text{H}_2$ в 30 мл н-декана нагревается до 174°C. Нагревание осуществляется таким образом, чтобы нужная температура (174°C) была бы достигнута в течение 1 часа. При этой температуре реакционная смесь несколько часов перемешивается. Для три-, тетра- и пентаметилциклопентадиеновых лигандов продолжительность реакции составляет около 5 часов. Ход реакции контролируется методом ИК-спектроскопии и частично визуально – с помощью газового счетчика.

После окончания реакции реакционную смесь охлаждают до 0°C и выдерживают при этой температуре в течение

4 часов. После фильтрации и промывания осадка гексаном осадок высушивают в течение 8 часов при 70°C и 25 мм рт. ст. Полученный продукт растворяли в хлористом метиле и хроматографировали на колонке (2 см x 80 см) с флоризилом (100–200 меш.), используя в качестве элюента смесь эфира с гексаном в соотношении 1:1. При этом получали две фракции: *первая фракция* – красные кристаллы состава $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_5\text{HMo}(\text{CO})_2]_2$; выход – 63%, $t_{\text{плавл.}} = 201^\circ\text{C}$.

^1H ЯМР спектры (в м.д.): $\delta\text{H}(\text{C-H}) = 4.790$, $\delta\text{H}(\text{CH}_3) = 1.922$ и 1.916 ;

^{13}C ЯМР спектры (в м.д.): $\delta\text{C}_{\text{замещ.}} = 106.10$ и 103.54 ; $\delta\text{C}(\text{C-H}) = 89.31$;

$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_3) = 11.70$ и 9.82 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}) = 238.22$

вторая фракция – побочный продукт – $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_5\text{HMo}(\text{CO})_3]_2$, выход – 5%, $t_{\text{плавл.}} = 260^\circ\text{C}$.

Декарбонилирование бис-(циклопентадиенилмолибдендикарбонила)
 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$

В атмосфере инертного газа раствор, содержащий 2 г (4.0 ммоль) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ в 30 мл толуола, нагревают до кипения и перемешивают с помощью магнитной мешалки. Ход реакции контролируют методом ИК-спектроскопии и визуально – с помощью газового счетчика. В ходе реакции цвет раствора изменяется от вишнево-красного до кирпично-красного. После окончания реакции (спустя 8 часов) раствор в горячем виде фильтруется, охлаждается до 0°C и перекристаллизуется гексаном. Выпавшие красные кристаллы промывают гексаном и высушивают в вакууме. Далее

кристаллы растворяют в хлористом метиле и хроматографируют на колонке с флоризилом, используя в качестве элюента смесь гексана-эфира в соотношении 1:1. При этом получают две фракции:

первая фракция – ярко-красные кристаллы состава $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$; выход – 80%, $t_{\text{плавл.}} = 257^\circ\text{C}$.

^1H ЯМР спектры (в м.д.): $\delta\text{H}(\text{C-H}) = 5.236$

^{13}C ЯМР спектры (в м.д.): $\delta\text{C}(\text{C-H}) = 92.54$; $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}) = 236.71$

вторая фракция – побочный продукт – $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$; выход – 4%, $t_{\text{плавл.}} = 215^\circ\text{C}$.

ЛИТЕРАТУРА

- Huang J.S., Dahl L.F.//J. Organometal Chem. 1983. V.243. P. 57.
- Morris-Sherwood B.J., Powell C.B., Hall M.B.// J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 5079.
- Patricia Neves, Claudia C.I. Pereira, Filipe A. Almeida Paz et al. // J. Organometal. Chem. 2010. V.695. P. 2311.
- Klingler R.J., Butler W.G., Curtis M.D.// J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 3535.
- Curtis M.D., Klingler R.J.// J. Organometal. Chem. 1978. V.161. P. 23.

**BİS-POLİMETİLSİKLOPENTADİENİLMOLİBDENDİKARBONİL
HOMOLOQLARININ $[(CH_3)_n C_5 H_{5-n} Mo(CO)_2]_2$ ($n=0-5$) SİNTEZİ VƏ QISA
SPEKTROSKOPİK XARAKTERİSTİKASI**

S.Q.Məmmədova, R.M.Səlimov, D.H.Əlieva, R.N.Ağayeva, Q.M.Cəfərov, İ.U.Latıfov

Bis-(polimetilsiklopentadienilmolibdendikarbonil) komplekslərinin tam homoloji sırası $[(CH_3)_n C_5 H_{5-n} Mo(CO)_2]_2$ ($n=0-5$) sintez edilmişdir. Bütün komplekslər ərimə temperaturu və İQ-, 1H və ^{13}C NMR spektroskopiya üsulu ilə xarakterizə olunmuşdur.

Açar sözlər: heksakarbonilmolibden, dimer kompleksi

**SYNTHESIS OF BIS-POLYMETHYLCYCLOPENTADIENYLMOLYBDENUMDICARBONYL
HOMOLOGS $[(CH_3)_n C_5 H_{5-n} Mo(CO)_2]_2$ ($n=0-5$) AND THEIR BRIEF SPECTROSCOPIC
CHARACTERISTICS**

S.Q.Mamedova, R.M.Salimov, D.Q.Alieva, R.N.Agayeva, Q.M.Jafarov, I.U.Latifov

A complete homologous series of bis-(polymethylcyclopentadienylmolybdenum- dicarbonyl) complexes has been synthesized. All complexes are characterized by their melting temperatures and İQ-, 1H and ^{13}C NMR spectroscopic methods.

Key words: hexacarbonyl of molybdenum, di-measuring complex, cyclopentadienyl ring