

Краткие сообщения Brief reports

Краткое сообщение

УДК 546.881.4+546.883+546.722+547.514.72

DOI: 10.14529/chem250419

БИС(ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)ДИФЕРРОЦЕНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ВАНАДИЯ И ТАНТАЛА

В.В. Шарутин✉

Южно-Уральский университет, Челябинск, Россия

✉ sharutin50@mail.ru

Аннотация. Взаимодействием дихлоридов ванадоцена и танталоцена с ферроцениллитием (молярное соотношение 1:2) в толуоле получены бис(циклопентадиенил)диферроценильные соединения ванадия $(C_5H_5)_2V[C_5H_4FeC_5H_5]_2$ (**1**) и тантала $(C_5H_5)_2Ta[C_5H_4FeC_5H_5]_2$ (**2**) с выходами 43 и 48 % соответственно. Черный порошок **1** (т. разл. 110 °С) и коричневые кристаллы **2** (т. разл. 138 °С), растворимые в ароматических углеводородах и полярных органических растворителях были идентифицированы методами ЭПР- ($q_i = 1,9946$, $A_i = 62,6$ для **1** и $q_i = 1,9860$, $A_i = 102,0$ для **2**), ИК-спектроскопии (480, 494, 830, 1002, 1118, 1410 cm^{-1} для **1** и 482, 496, 821, 1008, 1111, 1412 cm^{-1} для **2**) и элементным анализом. Термолиз комплексов при температуре 200 °С (3 ч) в стеклянной вакуумированной ампуле приводил к количественному образованию ферроцена и черных нелетучих пирофорных веществ, не содержащих первоначальную бисциклопентадиенильную структуру $[(C_5H_5)_2V$ и $(C_5H_5)_2Ta]$.

Ключевые слова: синтез, бис(циклопентадиенил)диферроценилванадий, бис(циклопентадиенил)диферроценилтантал, термолиз, ИК-, ЭПР-спектры

Благодарности. Благодарность Разуваеву Г.А. за помощь и совместную работу над материалами, описанными ранее в диссертации и представленными в настоящей статье.

Для цитирования: Шарутин В.В. Бис(циклопентадиенил)диферроценильные соединения ванадия и тантала // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 4. С. 189–192. DOI: 10.14529/chem250419

Brief report

DOI: 10.14529/chem250419

BIS(CYCLOPENTADIENYL)DIFERROCENYL COMPOUNDS OF VANADIUM AND TANTALUM

V.V. Sharutin✉

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

✉ sharutin50@mail.ru

Abstract. In the reaction of vanadocene and tantalocene dichlorides with ferrocenyl lithium (molar ratio 1:2) in toluene, bis(cyclopentadienyl)diferrocenyl compounds of vanadium $(C_5H_5)_2V[C_5H_4FeC_5H_5]_2$ (**1**) and tantalum $(C_5H_5)_2Ta[C_5H_4FeC_5H_5]_2$ (**2**) were obtained, yielding 43% and 48%, respectively. Black powder **1** (diff. mp 110°C) and brown crystals **2** (diff. mp 138°C), soluble in aromatic hydrocarbons and polar organic solvents, were identified by EPR ($q_i = 1.9946$, $A_i = 62.6$ for **1** and $q_i = 1.9860$, $A_i = 102.0$ for **2**), IR spectroscopy (480, 494, 830, 1002, 1118, 1410 cm^{-1} for **1** and 482, 496, 821, 1008, 1111, 1412 cm^{-1} for **2**) and elemental analysis. Thermolysis of the complexes at 200°C (3 h) in a glass evacuated ampoule led to formation of ferrocene and black non-volatile pyrophoric substances that did not contain the original bis-cyclopentadienyl structure $[(C_5H_5)_2V$ and $(C_5H_5)_2Ta]$.

© Шарутин В.В., 2025.

Keywords: synthesis, *bis*(cyclopentadienyl)diferrocenylvanadium, *bis*(cyclopentadienyl)diferrocenyltantalum, thermolysis, IR, EPR spectra

Acknowledgments. Thanks to Razuvaev G.A. for assistance and collaboration on the materials described earlier in the dissertation and presented in this article.

For citation: Sharutin V.V. *Bis*(cyclopentadienyl)diferrocenyl compounds of vanadium and tantalum. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(4):189–192. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250419

Введение

Методы получения и особенности строения ферроценильных соединений металлов описаны в литературе [1–15]. Отметим, что для переходных металлов IV и V групп известно весьма ограниченное число ферроценильных производных [16–20]. В настоящей работе опубликованы материалы, описанные ранее в диссертации [17].

Экспериментальная часть

Получение целевых соединений лития, ванадия и тантала проводили в атмосфере очищенного аргона или в вакууме. В работе использовали сухие, освобожденные от кислорода растворители. ИК-спектры соединений **1** и **2** записывали на ИК-спектрометре UR-20 в таблетках KBr. ЭПР-спектры на спектрометре РЭ 1301.

Синтез ферроцениллития [17]. К раствору 20 г (108 ммоль) ферроцена в растворе эфира и тетрагидрофурана (100 и 50 мл соответственно) прибавляли раствор *n*-бутиллития, полученного из 5,5 г (0,794 ммоль) лития, 35 мл (312 ммоль) хлористого бутила и 200 мл гексана. Полученную смесь кипятили с обратным холодильником 3 часа, затем отгоняли 120 мл растворителя и охлаждали до комнатной температуры. Выпавшие красно-оранжевые кристаллы фильтровали, промывали гексаном для полного удаления следов ферроцена и сушили в вакууме. Получили 6,0 г (29 %) ферроцениллития. Найдено, %: С 61,77; Н 4,50; Li 3,58. C₁₀H₉FeLi. Вычислено, %: С 62,57; Н 4,69; Li 3,62.

Синтез *bis*(циклопентадиенил)диферроценилванадия (**1**).

К охлажденной до –70 °С смеси 2,52 г (10 ммоль) дихлорида ванадоцена и 50 мл толуола прибавляли 3,84 г (20 ммоль) кристаллического ферроцениллития. После часового перемешивания температуру реакционной смеси повышали до комнатной и перемешивали еще 1 час, затем раствор фильтровали, остаток экстрагировали толуолом и концентрировали экстракт до объема 10 мл. По охлаждении реакционной смеси до –70 °С выпадали черные кристаллы **1** (2,3 г, 43 %) с т. разл. 110 °С. Найдено, %: С 65,11; Н 4,86; Fe 20,00. C₃₀H₂₈Fe₂V. Вычислено, %: С 65,33; Н 5,08; Fe 20,33. ИК-спектр, ν, см^{–1}: 480, 494, 830, 1002, 1118, 1410. ЭПР-спектр: q_i = 1,9946, A_i = 62,6 (толуол).

Синтез *bis*(циклопентадиенил)диферроценилтантала (2**).** Получали аналогично. Коричневые кристаллы **2** (21 %), т. разл. 138 °С. Найдено, %: С 52,08; Н 4,41; Fe 16,27. C₃₀H₂₈Fe₂Ta. Вычислено, %: С 52,86; Н 4,11; Fe 16,44. ИК-спектр, ν, см^{–1}: 482, 496, 821, 1008, 1111, 1412. ЭПР-спектр: q_i = 1,9860, A_i = 102,0 (толуол).

Обсуждение результатов

Лабильность сполна алкильных соединений переходных металлов IV–V групп и существование их термически устойчивых бисциклопентадиенильных производных, таких как (C₅H₅)₂MAlk₂ (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) позволили сделать предположение об их еще более стабильных диферроценилметаллоценильных соединениях, в которых пространственное экранирование центрального атома металла максимально и стабилизация системы высока. Такие соединения были получены нами из дихлоридов металлоценов и ферроцениллития [17–20], а *bis*(циклопентадиенил)диферроценилтитан был еще и структурно охарактеризован [17].



Подобные соединения ванадия и тантала также были синтезированы по указанной схеме.

Известно, что укорочение σ -связей Ti–C в бис(циклопентадиенил)диферроценилтитане [17], вызванное делокализацией электронной плотности с ферроценильных лигандов на электроноакцепторный атом титана, впервые предложенную при рассмотрении ИК- и УФ-спектров ферроценильных комплексов титана, циркония и гафния [17–19], предполагает подобную стабилизацию σ -связей M–C в аналогичных изоструктурных комплексах ванадия, ниобия [20], тантала и их термическую стабильность. Близкие по величине значения констант спин-спинового взаимодействия сигналов ЭПР для диметильного $\{(C_5H_5)_2VMe_2$ ($q_i = 1,9921$, $A_i = 62,8$) [21] и диферроценильного $(C_5H_5)_2V[C_5H_4FeC_5H_5]_2$ производных свидетельствуют о весьма сходной степени делокализации электронной плотности неспаренного электрона на σ -связанных метильных и ферроценильных лигандах.

Высокая стабильность и летучесть бисциклопентадиенилдиферроценильных производных переходных металлов позволили вплотную подойти к вопросам их практического использования. Так, в работе [22] показано, что термическое разложение бис(циклопентадиенил)диферроценилтитана в вакууме приводит к образованию пленок металлического титана, которые обладают рядом ценных свойств [23]. Результаты электронографических исследований подтвердили существование поверхностного слоя титана, кристаллизующегося в гексагональной решетке с $a = 2,950$ и $c = 4,686$. Отсутствие карбидной фазы в пленках титана можно объяснить способностью ферроцена и его производных адсорбироваться на поверхности образующейся пленки, вытесняя при этом с поверхности подложки продукты термораспада, которые, реагируя с металлической пленкой, приводят к образованию карбидов.

Продолжением работы являлось исследование термолита производных **1** и **2** с помощью дифференциально-термического анализа (ДТА). Диаграммы ДТА соединений содержали по одному экзотермическому пику, причем температурные интервалы разложения аналогичных ферроценильных производных мало отличались от наблюдаемых для комплексов **1** и **2**. Найдено, что основными продуктами их термораспада являлись ферроцен и нелетучие пирофорные вещества черного цвета, образование которых предполагает иную схему термолита, чем для производного титана.

Выводы

Таким образом, взаимодействием дихлоридов ванадоцена и танталоцена с ферроцениллитием (мольное соотношение 1:2) в толуоле с выходами 43 и 48 % получены диферроценилванадоцен и диферроценилтанталоцен соответственно, строение которых доказано спектральными методами и элементным анализом. Термолит комплексов **1** и **2** в вакуумированных стеклянных ампулах приводит к образованию ферроцена и нелетучих пирофорных веществ черного цвета.

Список источников

1. Несмеянов А.Н., Перевалова Э.Г., Головня Р.В., Несмеянова О.А. // Докл. АН СССР. 1954. Т. 97. С. 459. EDN: UOCLMT
2. Несмеянов А.Н., Баукова Т.В., Грандберг К.И. // Изв. АН СССР, сер. хим. 1967. № 8, С. 1867. EDN: XGMWST
3. Nesmeyanov A.N., Anisimov K.N., Valueva E.P. // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1962. V. 11, No. 9. P. 1599.
4. Несмеянов А.Н., Толстая Т.П., Корольков В.В., Яркевич А.Н. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221, № 6. С. 1337. EDN: UCADEP
5. Несмеянов А.Н., Сазонова В.А., Сазонова Н.С. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 176, № 3. С. 598. EDN: AXDBVR
6. Несмеянов А.Н., Леменовский Д.А., Перевалова Э.Г. // Изв. АН СССР, сер. хим. 1975. № 7, С. 1667. EDN: ZZQJHN
7. Несмеянов А.Н., Перевалова Э.Г., Хомик Л.И., Леонтьева Л.И. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209, № 4. С. 869. EDN: ZYQVDQ
8. Несмеянов А.Н., Перевалова Э.Г., Леменовский Д.А. и др. // Изв. АН СССР, сер. хим. 1969. № 9, С. 2030. EDN: XCZCBN

9. Nesmeyanov A.N., Sazonova V.A., Sedova N.N. et al. // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1977. V. 26, No. 10, P. 2188.
10. Несмеянов А.Н., Сазонова В.А., Седова Н.Н. и др. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226. № 5. С. 1092. EDN: ZUCAVA
11. Несмеянов А.Н., Макарова Л.Г., Виноградова В.Н. // Изв. АН СССР, сер. хим. 1972. № 12, С. 2796. EDN: XGMWHB
12. Несмеянов А.Н., Толстая Т.П., Корольков В.В. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209, № 5. С. 1113. EDN: ZVDXRS
13. Несмеянов А.Н., Макарова Л.Г., Виноградова В.Н. // Изв. АН СССР, сер. хим. 1972. № 7, С. 1600. EDN: XDCVML
14. Nesmeyanov A.N., Vil'chevskaya V.D., Kochetkova N.S. et al. // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1963. V. 12, No. 11. P. 1892. DOI: 10.1007/BF00843820
15. Бокий Н.Г., Стручков Ю.Т., Корольков В.В., Толстая Т.П. // Коорд. химия. 1975. Т. 1, № 8. С. 1144.
16. Burger H., Kluess C. // J. Organometal. Chem. 1973. V. 56, No. 2. P. 269. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)89975-1
17. Шарутин В.В. Ферроценильные и цимантренильные соединения металлов IV–V групп: дис. ... канд. хим. наук. Горький, 1982. 112 с.
18. Razuvaev G.A., Domrachev G.A., Sharutin V.V., Suvorova O.N. // J. Organomet. Chem. 1977. V. 141, No. 3. P. 313. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)90854-4
19. Razuvaev G.A., Sharutin V.V. // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. 2015. V. 7, No. 4. P. 9. DOI: 10.14529/chem150401
20. Разуваев Г.А., Шарутин В.В., Домрачев Г.К., Суворова О.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 9. С. 2177. EDN: ZXWKID
21. Razuvaev G.A., Latyaeva V.N., Vishinskaya L.I. et al. // J. Organomet. Chem. 1977. V. 129, No. 2. P. 169. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)92487-2
22. Домрачев Г.А., Шарутин В.В., Хамылов В.К. и др. // II Всесоюзное совещание по металлоорганическим соединениям для получения металлических и окисных покрытий. Тезисы докладов. Горький. 1977. С. 42.
23. Шахно И.В., Шевцова З.Н., Федоров П.И., Коровин С.С. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. 2. М.: Высш. школа, 1976.

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutin50@mail.ru

*Статья поступила в редакцию 8 июля 2025 г.
The article was submitted 8 July 2025.*