

УДК 546.561:54.162

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА БИС[(1,3-ДИТИОЛ-2-ТИОН-4,5-ДИТИОЛАТО)-ДИ-(КАРБОНИЛ)-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЖЕЛЕЗА(II)]**

©2005 С.В. Витушкина, В.А. Стародуб

Описана реакция изотритиондитиола  $C_6S_{10}$  с димерным комплексом железа  $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ , дающая смешанно-лигандный биядерный комплекс  $[Fe(C_5H_5)(CO)_2(C_3S_5-C_3S_5)(CO)_2(C_5H_5)Fe]$  (I) с мостиковым S-S связыванием. Комплекс исследован методами элементного анализа, ИК- и УФ-спектроскопии.

**Введение**

Необычные оптические, электрические и магнитные свойства этилендитиолатных комплексов, а также огромные структурные и синтетические возможности, вызывают значительный интерес к этим комплексам. Так, 1,3-дитиол-2-тион-4,5-дитиолатные ( $C_3S_5^{2-}$ , **dmit**) комплексы Ni, Pt или Pd являются исходными веществами для создания проводящих и сверхпроводящих молекулярных материалов [1]. Кроме того, дитиолатные комплексы d-металлов используют в производстве фотоэлементов, материалов для нелинейной оптики, магнитноупорядоченных материалов. Ещё в 1972 г. было показано [2], что дитиолатные комплексы переходных металлов очень устойчивы к интенсивному излучению в ближней инфракрасной области и потому пригодны для коммутационных лазеров. Смешанно-лигандные комплексы или несимметричные комплексы на основе **dmit** практически не изучены по сравнению с симметричными комплексами, хотя являются многообещающими кандидатами для получения на их основе материалов для нелинейной оптики [3]. Так, например, для смешанно-лигандного комплекса  $[Zn(dmit)(2,2'-bpy)]_2$  индекс нелинейной рефракции третьего порядка равен  $n_2=3.72 \times 10^{-18}$  м/В.

Смешанные циклопентадиенил-дитиолатные комплексы, которые впервые были исследованы 35 лет тому назад, представляют собой группу стабильных на воздухе, интенсивно окрашенных, парамагнитных соединений, число которых резко увеличивается с поиском новых проводящих и сверхпроводящих дитиолатных комплексов или моделей молибден-содержащих энзимов.

Ранее [4] нами была обнаружена реакция восстановления изотритиондитиола  $C_6S_{10}$  гидразином в щелочной среде, которая дает возможность синтеза комплексов **dmit** с любыми центральными атомами и любыми внешнесферными катионами. В данной работе нами исследована возможность прямого синтеза смешанно-лигандных комплексов **dmit** путем восстановления  $C_6S_{10}$  комплексом ди- $\mu$ -карбонил-бис-(карбонил-циклопентадиенил)железа(I)  $-[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ .

**Экспериментальная часть**

Все реактивы фирм Aldrich и Merck использовали без предварительной очистки.

Изотритиондитиол  $C_6S_{10}$  синтезировали по методике, описанной в работе [5].

Содержание железа определяли трилонометрически, используя в качестве индикатора эриохром черный Т; содержание углерода и водорода определяли на приборе *Vario EL i*; содержание серы – методом Шенигера.

Электронный спектр (рис. 1) измеряли на спектрофотометре СФ - 46 в области 300-600 нм.

ИК-спектр (рис. 2) получали на спектрофотометре Specord 75 IR в интервале 400-4000  $cm^{-1}$  (таблетки с KBr).

**Синтез комплекса (I):** К раствору  $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$  (1 ммоль, 0.358 г.) в метаноле (100 мл) при перемешивании добавили  $C_6S_{10}$  (1 ммоль, 0.397 г.). Раствор доводили до кипения и перемешивали около 20 ч. Нерастворимый в метаноле изотритиондитиол постепенно образовывал темно-коричневый раствор. После охлаждения раствора выделялся черный осадок комплекса (I), который фильтровали и промывали метанолом и диэтиловым эфиром, сушили над  $P_4O_{10}$ . Выход 0.634 г. (83 % в расчете на  $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ ).

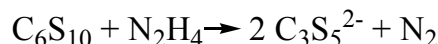
Для  $C_{20}H_{10}S_{10}O_4Fe_2$  (M= 746.63)

вычислено(%): C 32.17; H 1.35; S 42.94; Fe, 14.96.

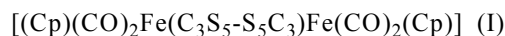
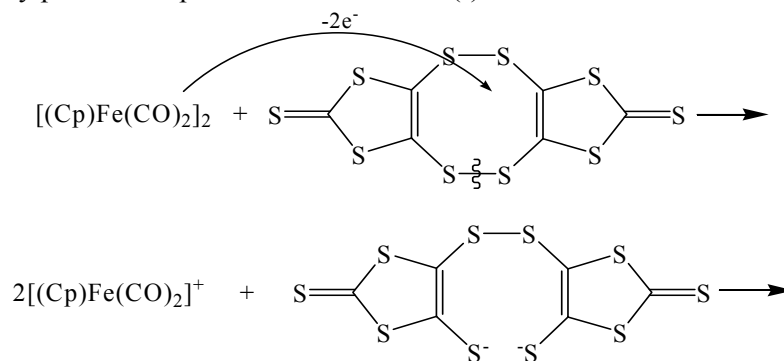
Найдено(%): C 31.87; H 1.48; S 42.30; Fe 15.27.

### Результаты и их обсуждение

При восстановлении гидразином изотритиондитиола  $C_6S_{10}$  последний принимает 4 электрона, образуя два иона **dmit**:



с разрывом обеих центральных связей S-S. Комплекс  $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ , будучи комплексом Fe(I), может отдавать два электрона с образованием комплекса Fe(II). В условиях нашего эксперимента (соотношение  $C_6S_{10}:[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2 = 1:1$ ), следует ожидать частичное восстановление изотритиондитиола с сохранением одной из связей S-S. Поэтому можно предполагать следующую схему реакции образования комплекса (I):

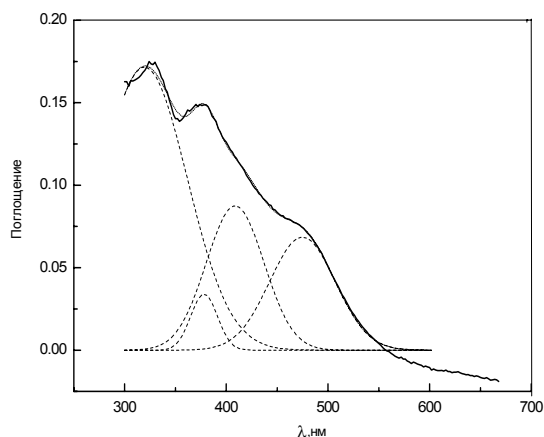


Результаты элементного анализа, ИК- и электронные спектры поглощения подтверждают это предположение. Комплекс такого состава был описан ранее [6]. Авторы получали его в две стадии. В начале смесь  $C_3S_5(CH_2CH_2CN)_2$  и этилата натрия обрабатывали в этаноле ультразвуком для образования соли  $Na_2dmit$ . Образовавшийся раствор добавляли к раствору комплекса  $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ . После перемешивания в течение часа выделяли из реакционной смеси комплекс I с выходом 60 %. Разработанный нами метод, основанный на обнаруженной нами реакции восстановления  $C_6S_{10}$ , отличается простотой, легкостью выделения целевого продукта и значительно более высоким выходом, так как не дает побочных продуктов.

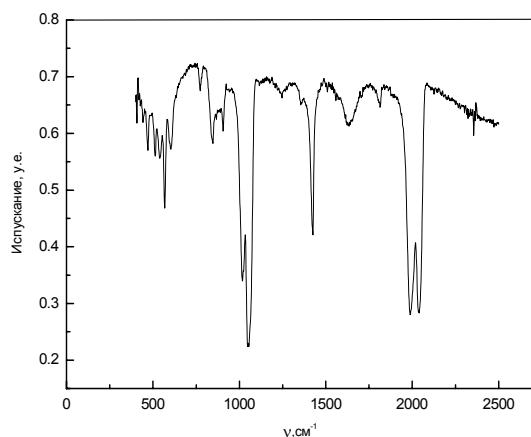
Электронный спектр комплекса (рис.1) измерен в DMF. Интенсивная полоса поглощения при 474 нм соответствует  $n \rightarrow \pi^*$  переходу, а при 319 нм -  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу лиганда **dmit**. Слабая полоса поглощения при 378 нм относится к  $n \rightarrow \pi^*$  переходу карбонильной группы [7].

В ИК спектре комплекса I (рис.2) характеристические валентные колебания тионной  $\nu(C=S)$  и двойной  $\nu(C=C)$  связей лиганда **dmit**,  $1054 \text{ см}^{-1}$  и  $1425 \text{ см}^{-1}$  (в [6]  $\nu(C=S)$  соответствует  $1059 \text{ см}^{-1}$ ), соответственно, мало отличаются от аналогичных колебаний для известных дитиоленовых комплексов металлов. Так, в ИК-спектре комплекса  $[(n-H_9C_4)_4N]_2[Zn(dmit)_2]$   $\nu(C=S)$  -  $1040 \text{ см}^{-1}$ . В ИК спектре комплекса  $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$  наблюдаются две полосы колебаний мостиковых CO групп ( $1769$  и  $1755 \text{ см}^{-1}$ ) и две полосы колебаний концевых CO групп ( $1956$  и  $1935 \text{ см}^{-1}$ ). В синтезированном нами комплексе наблюдается две интенсивные полосы колебаний при  $1988 \text{ см}^{-1}$  и  $2036 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о наличии в полученном комплексе лишь концевых групп CO [8]. Это подтверждает идентичность комплекса I с описанным в работе [6] и его предполагаемую структуру.

В заключение отметим, что обнаруженная нами реакция демонстрирует возможность прямого синтеза смешанно-лигандных комплексов изотритиондитиола. Достоинством метода является высокий выход и отсутствие побочных продуктов.



**Рис. 1.** Электронный спектр поглощения комплекса I. Сплошная кривая – эксперимент; пунктирная кривая - результат разложения на гауссовы компоненты.



**Рис. 2.** ИК спектр комплекса I.

### Литература

1. P. Cassoux, *Coord. Chem. Rev.* 185-186 (1999) 213-232.
2. G.A. Reynolds, K.H. Drexhage, *J. Appl. Phys.* 1975, 46, 4852-4853.
3. С.-М. Liu, D.-Q. Zhang, Y.-L. Song, С.-L. Zhan, Y.-L. Li, D.-B. Zhu, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2002, P.1591.
4. В.А. Стародуб, В.П. Батулин, М.А. Оболенский. *Коорд. химия.* т.20, № 8-9, с. 677 – 680, 1994
5. О.Я. Нейланд, Я.Я. Каценс, Я.Н. Крейцберга, *Ж. орг. химии.* -1989.-Т.25, №3.-С. 658-660.
6. G-e. Matsubayashi, T. Ryowa, H. Tamura, et al. *J. Organometallic Chem.* 2002, P. 94-100.
7. О.В. Сverdлова. *Электронные спектры в органической химии.* Л.: «Химия», 1973. С.248.
8. К. Накамото. *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений.* М.: Мир, 1991. С.536.

*Поступила в редакцию 10 августа 2005 г.*

Kharkov University Bulletin. 2005. №669. Chemical Series. Issue 13(36). S.V. Vitushkina, V.A. Starodub. Synthesis and properties of bis[(1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolato)-di-(carbonyl)-cyclopentadienyliron(II)] dinuclear complex.

A new reaction of isotrithiondithiole  $C_6S_{10}$  with dimeric complex of iron  $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ , giving mixed-ligand dinuclear complex  $[Fe(C_5H_5)(CO)_2(C_3S_5-C_3S_5)(CO)_2(C_5H_5)Fe]$  (I) with bridge S-S linkage is described. The complex is investigated by methods of the element analysis, IR-and UV-spectroscopy.