



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 02. 04. 80 (P. 223212)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 16. 10. 81

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1984

Int.Cl.⁸ C07F1702
C07F 13/15

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Republiki Ludowej

Twórca wynalazku: Tadeusz Wilczewski

Uprawniony z patentu: Politechnika Gdańska, Gdańsk (Polska)

Sposób otrzymywania wodorku (II-cyklopentadienylo) bis (trójfenylofosfino) rutenu (II)

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania wodorku (π -cyklopentadienylo)bis(trójfenylofosfino)rutenu(II).

W literaturze (Blackmore T., Bruce M.J., Stone F.G.A., J.Chem.Soc., A 1971, 2376) znany jest sposób otrzymywania wodorku (π -cyklopentadienylo)bis(trójfenylofosfino)rutenu(II), w wyniku reakcji chloru tego związku z nadmiarem wodorku litowoglinowego w środowisku eteru etylowego. Nieprzereagowany wodorek litowoglinowy jest rozkładany dodatkiem etanolu i następnie roztwór odparowuje się do sucha.

Suchą pozostałość ekstrahuje się benzenem i odparowuje. Po przekrystalizowaniu suchej pozostałości otrzymuje się żółte kryształy wodorku (π -cyklopentadienylo)bis(trójfenylofosfino)rutenu(II) z wydajnością 80% o temperaturze topnienia 135–140°C z rozkładem. Sposób otrzymywania wodorku (π -cyklopentadienylo)bis(trójfenylofosfino)rutenu(II) z jego chloru, według wynalazku charakteryzuje się tym, że chlorek (π -cyklopentadienylo)bis(trójfenylofosfino)rutenu(II) poddaje się reakcji z alkoholami litowców, posiadającymi atom wodoru przy węglu α w anionie alkoksylanowym, w temperaturze od 20° do temperatury wrzenia rozpuszczalnika, w czasie od 1 do 3 godzin, w środowisku bezwodnego alkoholu, który stosuje się przy otrzymywaniu alkoholu litowców.

Jako alkohol korzystnie stosuje się metanolan i etanolan sodu.

2

Otrzymany produkt ma barwę cytrynowożółtą, o wydajności 88% i temperaturze topnienia 181–184°C w zatopionej kapilarze.

Istotną cechą preparatyki jest konieczność istnienia wodoru przy węglu α w anionie alkoksylanowym stosowanego alkoholu. Użycie, przykładowo roztworu n-butanolu sodu w n-butanolu prowadzi do otrzymania wodorku, z niewielką wydajnością, wskutek znacznej rozpuszczalności otrzymanego preparatu w n-butanolu. Zastosowanie zaś tert-butanolanu sodu, którego anion nie posiada wodoru przy węglu α , nie prowadzi do powstania wodorku, odzyskuje się praktycznie ilościowo użyty chlorek (π -cyklopentadienylo)bis(trójfenylofosfino)rutenu(II).

Badania reakcji syntezy z użyciem deuterowanego metanolu CH_3OD wykazały, że otrzymany preparat wodorku przy użyciu tego alkoholu posiada pasmo $\text{IR } \nu(\text{RuH})$ 1968 cm^{-1} (nujol). Fakt ten wskazuje na pochodzenie jonu wodorkowego w związku z grupy metylowej alkoholu (CH_3O^-), a nie z grupy hydroksylowej metanolu. Zastosowanie do syntezy całkowicie deuterowanego metanolu CD_3OD (reakcją z anionem CD_3O^-) prowadzi do uzyskania oczekiwanego deuterku: (π - C_5H_5) RuD [$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$]₂. W widmie IR tego deuterku obserwuje się nowe pasmo $\nu(\text{RuD})$ 1405 cm^{-1} (nujol), zaś w obszarze przy 1968 cm^{-1} nie obserwuje już żadnego pasma.

Z powyższego wynika, że reakcja polega na nukleofilowym ataku anionu alkoksylanowego z utworzeniem alkoksykompleksu, w którym następuje

wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie jonu wodorkowego; co zostało pokazane na rysunku.

Widmo $^{15}\text{NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ wykazuje singlet przy $\tau = 5,74$ ppm, odpowiadający 5 protonom cyklopentadienylowym. Widoczne są również dwa multiplety przy $\tau = 2,67$ ppm oraz 3,24 ppm, odpowiadające 12 i 18 protonom z dwóch cząsteczek trójfenylofosfiny.

W widmie $^{15}\text{NMR}(\text{CS}_2)$ obserwuje się singlet przy $\tau = 5,94$ ppm oraz multiplet przy $\tau = 3,03$ ppm. Widmo $^{15}\text{NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ wykazuje obecność trypletu Ru-H przy $\delta = 21,45 \pm 0,5$ ppm ze stałą sprzężenia $J_{\text{HP}} = 34,5 \pm 0,5$ Hz.

Widmo $^{31}\text{PNMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ wykazuje obecność singletu przy $\delta = 67,1$ ppm, niezmiennego w czasie (2 godziny). Dalsze badania próbki w zakresie temperatur -80° do 35°C nie wykazały żadnego rozszczepienia sygnału ani też jego przesunięcia. Powyższe dane wskazywałyby na równocенność dwóch atomów fosforu w cząsteczce wodorku.

Widmo masowe (FD8+3kV) wykazuje zgrupowanie jonów z maksimum przy $m/e = 692$ i wskazuje na obecność 1 atomu rutenu w cząsteczce wodorku.

Analiza elementarna: oznaczono: C — 71,2%, H — 5,25%, Cl — 0,00%. Wyliczono dla wzoru $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}/\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3/2$ N (masa cząsteczkowa N = 691,70): C — 71,19%, H — 5,25%, Cl — 0,0%.

Widmo IR (nujol) wykazuje charakterystyczne pasmo ν (RuH) przy 1968 cm^{-1} . Wyznaczone położenie pasma w widmie IR w obszarze $2500\text{--}625\text{ cm}^{-1}$ i porównanie z danymi literaturowymi pokazane jest w tabeli.

Wyznaczono położenie całszych pasm w widmie IR (nujol) do 400 cm^{-1} : 625 w, 615 w, 542 s, 524 s, 509 s, 493 m, 460 m, 419 w. Interesujący jest fakt wystąpienia różnic w temperaturach topnienia wodorku opisanego w literaturze i otrzymanego obecnie.

Dane otrzymane z widm NMR oraz IR jednoznacznie wskazują na identyczność w roztworze otrzymanego wodorku z opisanym w literaturze. Stwierdzono również, że otrzymany preparat wodorku w otwartej kapilarze topi się z rozkładem w zakresie $148\text{--}158^\circ$, a więc wyżej niż poćano w literaturze. Powyższe dane wskazują prawdopodobnie na fakt istnienia dwóch odmian wodorku (π -cyklopentadienyl)bis(trójfenylofosfino)rutenu(II).

Otrzymany wodorek kompleksowy rutenu(II) ulega szeregu interesującym reakcjom. Przykładowo, w reakcji z kwasami i pochodnymi alkoholi w środowisku alkoholu metylowego z dużą wydajnością powstają odpowiednie pochodne wodorku, wskutek wymiany atomu wodoru związanego z rutenem na odpowiednią grupę.

Sposób według wynalazku ilustrują przykłady.

Przykład I.

a) — Użyty do syntezy wodorku (π -cyklopentadienyl)bis(trójfenylofosfino)rutenu(II) preparat chlorku (π -cyklopentadienyl)bis(trójfenylofosfino)rutenu(II) korzystnie jest otrzymać w następujący sposób. W tyglu żelaznym stapia się mieszaninę 5 g sproszkowanego metalicznego rutenu z 3 g NaOH, następnie stopniowo dodaje 20 g nadtlenu sodu, mieszając zawartość tygla przez poruszanie. Ogrzewa się przez 0,5 godziny w temperaturze ciemnoczerwonego żaru. Po ostudzeniu stopu ostrożnie ługuje się zawartość tygla 5 porcjami wody destylo-

Tabela

Porównanie widm IR ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5$)RuH[P(C₆H₅)₃]₂ z danymi związku opisanego w literaturze (zakres $2500\text{--}625\text{ cm}^{-1}$)

Dane literaturowe (Blackmore JCS 1971)	Otrzymano praktycznie dla wodorku		
	Dwusiar-czek węgla	Związek w postaci filmu prze-chłodzonej cieczy	nujol
1950 m	1940 m	1945 s	1968 m
1588 w		1580 m	1575 w
1574 w		1568 w	—
1480 s	pasma	1475 s	1475 s
1434 s	CS ₂	1430 s	1425 s
1311 w	1305 w	1305 m	1300 w
1270 w	1240 m	1260 m	—
1183 m	1180 m	1180 m	1173 m
1159 w	1150 w	1150 w	1146 w
1110 w	1100 w	1100 w	1100 w
1090 s	1083 m	1080 s	1075 s
1073 w	1064 w	1063 w	1060 m
1032 w	1020 w	1022 m	1020 w
1012 w	—	—	1000 w
1001 w	1002 m	997 m	985 w
938 w	915 w	912 w	920 w
860 w	—	844 w	840 w
840 m	829 w	828 w	822 w
810 m	795 m	793 m	800 m
755 m	738 m	737 m	740 m
750 m	—	—	—
742 m	—	—	720 w
702 s	692 s	690 s	694 s
—	—	676 s	—

wanej (po 160 cm^3). Otrzymany ciemnoczerwony alkaliczny roztwór rutenianu i nadrutenianu sodu odstawia się na okres 0,5 godziny, po czym zdekan-towuje ciecz znad osadu.

Zestaw destylacyjny składa się z kolby trójszyjnej pojemności 2000 cm^3 , krótkiej chłodnicy wodnej i dwóch płuczek pojemności 1000 cm^3 i 200 cm^3 . Pierwszą płuczkę napienia się 500 cm^3 6 M kwasu solnego, drugą płuczkę napienia się 100 cm^3 6 M kwasu solnego. Wylot z ostatniej płuczki podłącza się do pompki wodnej. Kolbę trójszyjną zaopatruje się w kapilarę szklaną połączoną z atmosferą oraz rozdzielaczem. Zawartość kolby ogrzewa się elektrycznym płaszczem grzejnym.

W kolbie destylacyjnej umieszcza się 40 g stałego metanadjodanu sodu, 100 cm³ wody i 30 cm³ stężonego kwasu siarkowego. Wkraplając przez rozdzielacz roztwór rutenianu, przy powolnym przepływie powietrza oddestylowuje się stopniowo RuO₄, po czym włącza się ogrzewanie kolby i dalej prowadzi destylację aż do zużycia całego roztworu rutenianu i nadrutenianu sodu. Odczyn roztworu w kolbie powinien pozostać kwaśny. Ciemnobrązowe roztwory z pierwszej i drugiej płuczki łączą się razem i oddestylowuje kwas solny do osiągnięcia 1/4 początkowej objętości roztworu, następnie zatężony roztwór przelewa do zlewki o pojemności 1000 cm³ i odparowuje dalej na siatce azbestowej do momentu uzyskania gęstej, syropowatej cieczy.

Zawartość zlewki rozpuszcza się w 200 cm³ 95% etanolu. Po rozpuszczeniu ciemnobrązowy roztwór przesącza się. W otrzymanym roztworze należy oznaczyć zawartość rutenu konwencjonalną metodą redukcji do metalu i wagowym oznaczeniu rutenu w postaci metalu. Przykładowo otrzymano 0,2 M roztwór tróchlorku rutenu w 95% etanolu.

Następnie do kolby pojemności 2000 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, wprowadza się 16,8 g (64 mN) trójfenylofosfiny i dodaje się 800 cm³ 95% etanolu, ogrzewa do wrzenia i dodaje przez chłodnicę zwrotną stopniowo roztworu 80 cm³ 0,2 M tróchlorku rutenu w 95% etanolu i 70 cm³ 95% etanolu (16 mN). Po 5 minutach wrzenia dodaje się 150 cm³ 95% etanolu zawierającego 20 cm³ (240 mN) świeżo destylowanego (42–44°C) cyklopentadienu. Zawartość kolby ogrzewa się dalej przez 1 godzinę. Po ochłodzeniu zawartości kolby w wodzie z lodem, odsącza się wytrącony, krystaliczny, pomarańczowy osad, przemywa go dwukrotnie po 50 cm³ 95% etanolem, wodą, ponownie etanolem i eterem naftowym, po czym suszy się preparat w eksykatorze nad stałym KOH. Otrzymuje się około 10,5 g preparatu (90% wydajności). Temperatura topnienia 236–248°C (w zatopionej kapilarze). Otrzymany w ten sposób preparat jest chlorkiem (π-cyklopentadienyl)bis(trójfenylofosfino)rutenu(II), barwy pomarańczowej.

b) — Do kolby okrągłodennej pojemności 500 cm³ umieszczonej w zestawie z mieszadłem magnetycznym wysypuje się 2 g pomarańczowego chlorku (π-cyklopentadienyl)bis(trójfenylofosfino)rutenu(II),

wrzuca rdzeń magnetyczny i wlewa 100 cm³ 0,2 M roztworu metanolanu sodu w bezwodnym metanolu. Kolbę zamyka się luźno korkiem i miesza intensywnie, w temperaturze 25°C przez 1,5 godziny, następnie włącza się ogrzewanie i po osiągnięciu temperatury zawiesiny 50°C miesza w tej temperaturze jeszcze 0,5 godziny. Otrzymaną żółtą zawiesinę preparatu schładza się w wodzie z lodem, cytrynowo-żółty preparat wodorku odsącza się na szklanym sączku Schotta G3 pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywając osad niezwłocznie 2 × po 10 cm³ metanolu i 2 × po 10 cm³ n-heksanu, po czym suszy w eksykatorze nad stałym KOH. Otrzymuje się 1,68 g wodorku (π-cyklopentadienyl)bis(trójfenylofosfino)rutenu(II) z 88% wydajnością, *tt* = 181–184°C w zatopionej kapilarze.

Przykład II

a) — jak w przykładzie I.

b) — Do kolby okrągłodennej pojemności 500 cm³ umieszczonej w zestawie z mieszadłem magnetycznym wysypuje się 1 g rozdrobionego chlorku (π-cyklopentadienyl)bis(trójfenylofosfino)rutenu(II), wrzuca rdzeń magnetyczny i wlewa 50 cm³ 0,2 M roztworu etanolanu sodu w bezwodnym etanolu, po czym miesza intensywnie przez 2 godziny w temperaturze 35°C. Otrzymaną zawiesinę chłodzi się w wodzie z lodem, odsącza wydzielony preparat przemywając 2×5 cm³ bezwodnym etanolem i 2×5 cm³ n-heksanem. Po wysuszeniu w eksykatorze nad stałym KOH otrzymuje się 0,76 g preparatu z 80% wydajnością, *tt* = 181–184°C w zatopionej kapilarze.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania wodorku (π-cyklopentadienyl)bis(trójfenylofosfino)rutenu(II) z jego chlorku, **znamienny tym**, że chlorek (π-cyklopentadienyl)bis(trójfenylofosfino)rutenu(II) poddaje się reakcji z alkoholami litowców, posiadającymi atom wodoru przy węglu α, w temperaturze od 20°C do temperatury wrzenia alkoholu, w czasie od 1 do 3 godzin, w środowisku bezwodnego alkoholu, który stosuje się przy otrzymywaniu alkoholanu litowców.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alkohol stosuje się metanolan lub etanolan sodu.

