

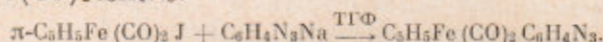
УДК 547.1'3:546.725:547.79

ХИМИЯ

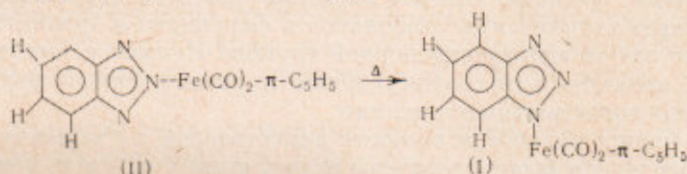
Академик А. Н. ПЕСМЕЯНОВ, В. Н. БАБИН, Н. С. КОЧЕТКОВА,
Е. И. МЫСОВ, Ю. А. БЕЛОУСОВ, Л. А. ФЕДОРОВ

ИЗОМЕРИЯ В КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА С БЕНЗОТРИАЗОЛОМ

При взаимодействии π - $C_5H_5Fe(CO)_2I$ с бензотриазолидом натрия в тетрагидрофуране (ТГФ) при 60° С, помимо димера $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2]_2$, нами выделены два комплекса, отвечающие по данным элементарного анализа составу $C_5H_5Fe(CO)_2C_6H_4N_3$:



Мы полагаем, что эти комплексы представляют собой два изомера, отличающиеся положением фрагмента $\pi-C_5H_5Fe(CO)_2$ относительно бензотриазольной группы. Соединения I и II — кристаллы желтого цвета, растворимые как в неполярных растворителях (углеводороды), так и в полярных (ацетон, вода), сравнительно устойчивые в твердом состоянии и разлагающиеся в эфирных растворах. Проведение реакции при пониженной температуре (25°) приводит к образованию лишь одного изомера II. При нагревании II (бензол, 60°) наблюдается частичный переход II в I, и оба комплекса можно разделить хроматографически на окиси алюминия. Обратный переход осуществить не удастся:

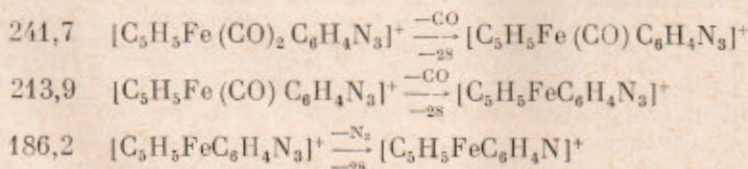


Масс-спектрометрическое изучение I и II показало, что оба они образуют молекулярный ион M^+ -295. Фрагментация их проходит одинаково, посредством последовательной потери карбонильных групп и дальнейшего элиминирования молекул азота и HCN.

Масс-спектр I изомера

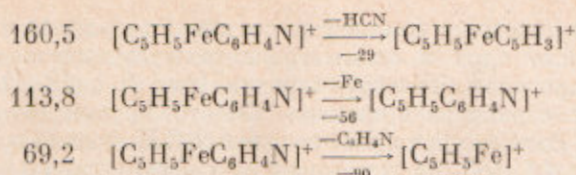
$[C_5H_5Fe(CO)_2C_6H_4N_3]^+$ 295 (23)*; $[C_5H_5Fe(CO)C_6H_4N_3]^+$ 267 (4,3); $[C_5H_5FeC_6H_4N_3]^+$ 239 (46); $[C_5H_5FeC_6H_4N]^+$ 211 (46); $[(C_5H_5)_2Fe]^+$ 186 (34); $[C_5H_5FeC_5H_3]^+$ 184 (14); $[(C_5H_5Fe(CO)_2)^+]$ 177 (5,4); $[C_5H_5C_6H_4N]^+$ 155 (14); $[C_5H_5FeCO]^+$ 149 (4,9); $[C_6H_4NFe]^+$ 146 (5,4); $[C_5H_5C_5H_3]^+$ 128 (8,7); $[C_5H_5Fe]^+$ 121 (100); $[C_6H_4N_3]^+$ 118 (28); $[C_5H_5Fe]^+$ 95 (19); $[Fe]^+$ 56 (92)**; $[C_5H_5]^+$ 39 (26); $[CO, N_2]^+$ 28 (9,3)**.

Метастабильные пики



* В скобках указаны относительные интенсивности ионов.

** Не приведены некоторые малоинтенсивные пики в области низких масс.



Как обычно, в спектрах соединений типа $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{R}$ наблюдается перегруппировочный ион $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]^+$ (¹). Кроме того, вероятно, происходит отщепление гетероциклической части с сохранением карбонильных и C_5H_5 -групп, о чем свидетельствует наличие ионов $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$ и $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeCO}]^+$. Масс-спектр изомера II практически идентичен изомеру I. Исключение составляет пик $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_6\text{H}_4\text{N}]^+$, который значительно меньше

по интенсивности. Возможно, это связано с необходимостью $\text{II} \rightarrow \text{I}$ -перегруппировки перед стадией элиминирования азота.

Инфракрасные спектры комплексов в области поглощения валентных колебаний терминальных металл-карбонильных групп содержат по две интенсивные узкие полосы (экспериментальная часть).

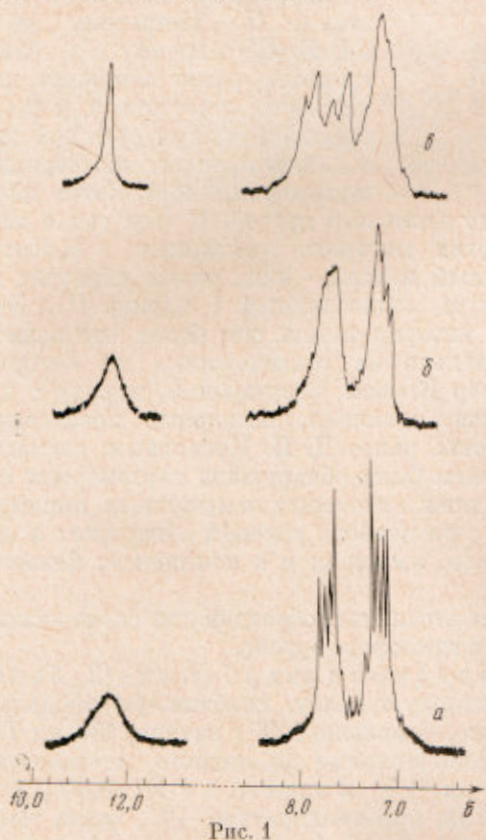


Рис. 1

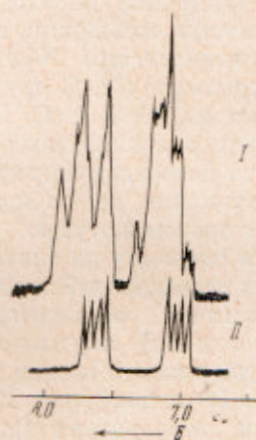


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость спектра п.м.р. бензотриазола в ТГФ.
а — 0°, б — 50°, в — 100° С

Рис. 2. Спектры п.м.р. изомеров I и II соответственно в ТГФ при +34°

Ранее (²), исследуя температурную зависимость спектра п.м.р. бензотриазола, мы наблюдали «заторможенность» (в шкале времени я.м.р.) прототропной перегруппировки при $t \leq -100^\circ$. Оказалось, что при низкой температуре фиксируется таутомер с асимметричным расположением NH-протона. При более высоких температурах происходит «быстрая» перегруппировка NH-протона, что реализуется в повышении симметрии спектра п.м.р. (рис. 1). Аналогичные явления наблюдались нами в спектрах некоторых 4-ацил-1,2,3-триазолов.

Комплексы I и II обнаруживают в спектрах п.м.р. различия, подобные различию низкотемпературного от высокотемпературного спектра самого

бензотриазола. Спектр одного из комплексов состоит из синглета протонов π -циклопентадиенильного ядра и асимметричного мультиплета системы $ABCD$, отвечающего протонам бензогруппировки (рис. 2, табл. 1). Такая картина соответствует структуре I изомера. Спектр другого комплекса имеет острый синглет, соответствующий протонам π - C_5H_5 -кольца и симметричный мультиплет $AA'BB'$ от протонов бензогруппировки (рис. 2,

табл. 1). При понижении температуры до -120° никаких изменений не проявляется, таким образом этот спектр согласуется со структурой II изомера.

Рассмотренные экспериментальные факты показывают, что замена N—H-протона на π - $C_5H_5Fe(CO)_2$ -группу в бензотриазоле резко понижает подвижность заместителя, и вместо равновесного при обычной температуре процесса прототропной таутомерии, наблюдается изомерия

Таблица 1
Параметры спектров п. м. р. изомеров I и II

Форма сигнала	π - $C_5H_5Fe(CO)_2$ — —(1- $C_6H_4N_3$) δ , мд от TMS *	π - $C_5H_5Fe(CO)_2$ — —(2- $C_6H_4N_3$) δ , мд от TMS
Синглет	5,51	5,48
Мультиплет	7,18	7,04
Мультиплет	7,78	7,66

* Отсчет химических сдвигов взят от слабопольного мультиплета TГФ.

и необратимый переход одного изомера в другой. В этой связи интересно рассмотреть поведение других металлов, связанных с бензотриазолом. В частности, постпереходный металл — медь также образует два изомера (³), а непреходный — ртуть единственный I изомер (⁴). Этим фактам трудно дать однозначную интерпретацию, тем более, что возможность изомерных переходов специально не исследовалась ни авторами упомянутых сообщений, ни Ван-дер Керком, получившим, наряду с другими комплексами N-гетероциклов, триалкилстанильные производные бензотриазола (⁵). С другой стороны, ранее Д. Н. Кравцовым, совместно с двумя из нас и А. С. Перегудовым была обнаружена таутомерная подвижность в арилртутных производных некоторых замещенных пиразолов (⁶). Это позволяет надеяться, что при подборе условий обнаружится если не таутомерия, то, по крайней мере, изомерия и в комплексах бензотриазола с оловом и ртутью.

Все операции по синтезу и приготовлению образцов для спектроскопических исследований проводились в атмосфере аргона.

Синтез π -циклопентадиенилдикарбонил-(2-бензотриазолил)-железа. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, холодильником и вводом для аргона, помещено 0,45 г натрия, 150 мл ТГФ и 2,4 г бензотриазола. После перемешивания до полного исчезновения натрия температура понижена до $+5^\circ$ и внесено 6 г π - $C_5H_5Fe(CO)_2$ J. Смесь перемешана в течение 30 мин. при температуре $+2^\circ$, затем температура поднята до комнатной. По истечении 1,5 час. перемешивание прекращено. Растворитель упарен до небольшого объема. Раствор хроматографирован на дезактивированной окиси алюминия. Эфиром элюирован иудий по колонке в виде желтой полосы комплекс II. Выделено 0,91 г кристаллов темно-желтого цвета.

$C_{13}H_9O_2NaFe$. Найдено %: С 53,0; Н 3,14; N 14,03
Вычислено %: С 53,0; Н 3,06; N 14,3

И.-к. спектр: 2004, 2053 cm^{-1} (CO).

Проведение этой реакции при $+60^\circ$ привело к получению раствора, хроматография которого дала оба комплекса (причем II изомер шел первым). Выделено II изомера 0,4 г, I изомера 0,26 г. Анализ I изомера:

Найдено %: С 52,5; Н 2,8; N 13,9
Вычислено %: С 53,0; Н 3,06; N 14,3

И.-к. спектр: 2020; 2060 cm^{-1} .

Синтез π -циклопентадиенил-дикарбонил-(1-бензотриазолил)-железа из π -циклопентадиенил-дикарбонил-(2-бензотриазолил)-железа.

В двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником и вводом для аргона, помещено 30,0 мг π -C₅H₅Fe(CO)₂-(2-C₆H₄N₃) в 50 мл бензола. После 1 часа нагревания при кипении бензола раствор хроматографирован. Выделено 90 мг (30%) π -C₅H₅Fe(CO)₂-(1-C₆H₄N₃).

Спектры я.м.р. получены на модели R-12 фирмы Perkin — Elmer с рабочей частотой 60 Мгц. И.к. спектры получены на спектрометре UR-10, а масс-спектры на приборе фирмы Varian, модель CH-8.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. R. King, J. Am. Chem. Soc., **90**, 1417 (1968). ² A. N. Nesmeyanov, V. N. Babin et al., Tetrahedron, **25**, 4667 (1969). ³ L. Canonica, R. Leone, C. Bersano, Rend. lomb. sci., **87**, 176 (1954); Chem. Abstr., **49**, 15592H (1954). ⁴ E. Müller, H. Meier, Ann., **716**, 11 (1968). ⁵ J. G. A. Luijten, G. J. M. van der Kerk, Rec., **82**, 1181 (1963). ⁶ Д. Н. Кравцов, Л. А. Федоров и др., ДАН, **196**, 110 (1971).