

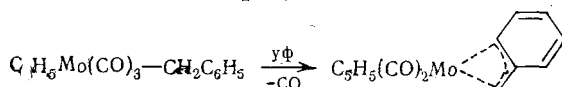
УДК 546.725+547.1'3+547.526

ХИМИЯ

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, И. И. КРИЦКАЯ

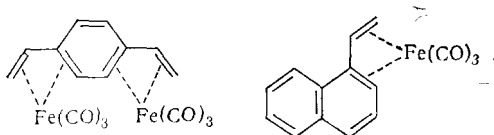
О СПОСОБНОСТИ ЖЕЛЕЗА КООРДИНИРОВАТЬСЯ С ФРАГМЕНТАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ ЦИКЛОВ

Возможность связывания ароматической молекулы с переходным металлом отдельными ее участками представляет значительный интерес в связи с вероятным нарушением сопряжения внутри ароматической молекулы и появлением неравноценности у олефиновых звеньев кольца, а также с точки зрения оценки способности металла преодолевать «ароматичность» органической молекулы. В настоящее время эта проблема находится на стадии выяснения принципиальной возможности такого взаимодействия и самых первых структурных исследований. Экспериментальные данные показывают, что такая возможность есть и координация отдельных фрагментов ароматической молекулы с металлом осуществляется иногда достаточно легко. Кинг и Фронзалья в 1966 г. открыли π -бензильные комплексы ⁽¹⁾. Они возникают в результате фотохимической перегруппировки соответствующих σ -бензильных производных с одновременным вытеснением СО-группы. Молибден и железо образуют комплексы



π -аллильного типа с участием двойной связи ароматического тиофенового цикла ⁽²⁾. Для железного комплекса эта реакция протекает значительно хуже, чем для молибденового. Получено π -бензильное производное с палладием ⁽³⁾.

Несколько ранее были выделены производные дивинилбензолов, с двумя железотрикарбонильными группами и винилнафталинов с одной такой группой ^(4, 5):



Здесь фрагмент бензольного кольца является одновременно частью бутadiеновой системы, связанной с металлом.

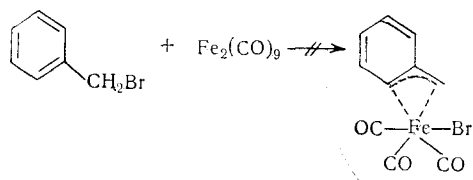
Серьезная перестройка системы предполагается в процессе реакции o - ω , ω' -дибромксилола с нонакарбонилем железа и инденильного аналога ⁽⁶⁾.

Наконец, известные примеры бис-инденил-железа, нафталинхромтрикарбонила, азуленовых и т. п. производных карбонилы металлов могут быть включены в круг рассматриваемых явлений.

Первые структурные данные ⁽⁷⁻⁹⁾ для некоторых из перечисленных соединений показывают, что координация ароматического соединения в форме π -бензильного (т. е. аллильного) или в форме бутadiенового производных сопровождается нарушением делокализации π -электронов и появлением альтернирования в длинах связей. Тот же вывод следует из я.м.р. спектральных исследований ⁽¹⁰⁾. Степень нарушения сопряжения, по-видимому, зависит от металла ^(9, 10). Кристаллографически обнаруженное нарушение сопряжения в ароматическом лиганде пока еще не подтверждено химически.

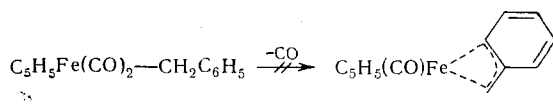
Изучая на протяжении нескольких лет π -аллильные производные железа, мы, естественно, попытались выяснить возможность образования π -бензильных комплексов с тем же металлом. Из приведенных выше примеров следует, что комплексы типа бутадиенжелезотрикарбонила, где железо формально нуль-валентное, образуются сравнительно легко. Преодоление энергии резонанса в случае производных бензола достигается лишь при связывании с двумя железотрикарбонильными группами, в случае нафталиновых — достаточно уже одной.

Мы изучили взаимодействие с нонакарбонилем железа бромистого бензила, ω -броммезитилена, дифенилбромметана, 9-бромфлюорена и др., которое могло бы привести к комплексам типа π -бензильных, но желаемого ре-



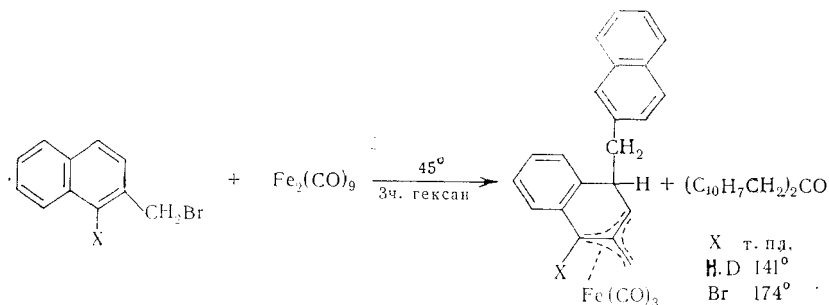
зультата не получили. Все эти реакции протекали легко, но вместо иско-
мых комплексов получались продукты димеризации углеводородных ради-
калов или соответствующие кетоны с высокими выходами (¹¹, ¹²).

Мы попытались также использовать в наших целях описанный в (¹)
путь — фотохимическую перегруппировку σ -бензильного производного
циклопентадиенилжелезодикарбонила (¹³):

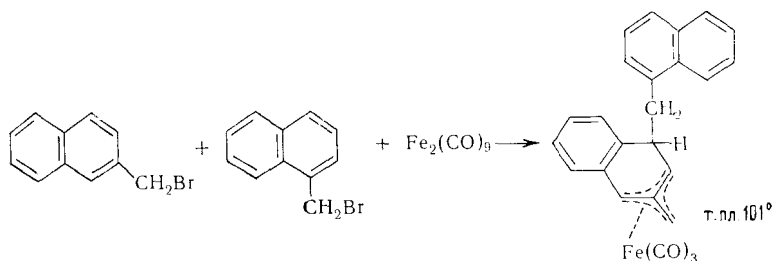


Однако и здесь π -бензильного производного получить не удалось. Вместо
него образуются димер циклопентадиенилжелезодикарбонила и небольшое
количество ферроценбензилкетона.

Отсутствие склонности у двухвалентного железа связываться с π -бен-
зильным лигандом иллюстрирует также изученное нами превращение
(бромметил)-нафталинов (¹¹, ¹², ¹⁴). Выше упоминалось, что винилнафталин
образует комплекс диенового типа с железом. Можно было ожидать, что из
(бромметил)-нафталина получится комплекс, содержащий π -бензильный
лиганд. Однако продуктом реакции α -(бромметил)-нафталина был только
1,3-динафталиацетон. β -(Бромметил)-нафталин и нонакарбонил железа реа-
гировали особым образом, давая устойчивый комплекс триметиленметана.



При взаимодействии смеси α - и β -(бромметил)-нафталинов с карбонилем
железа в тех же условиях получилось аналогичное производное. Система
триметиленметана возникает, таким образом, на базе β -метилнафталина.



Для последнего соединения проведены рентгеноструктурное ⁽¹⁴⁾ и я.м.р. исследования ⁽¹²⁾, позволившие точно установить ⁽¹¹⁾ строение этой группы веществ. Найденные для координированной части молекулы расстояния и углы соответствуют таковым для простейших комплексов триметилметана ⁽¹⁵⁾. Эта часть молекулы нафталина полностью потеряла ароматичность и планарность, а четвертый углеродный атом стал тетраэдрическим. Свободное бензольное кольцо и вторая нафтометильная группа сохраняют обычные для ароматических молекул параметры.

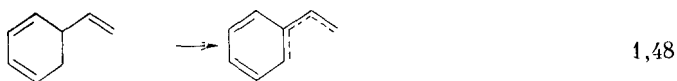
Таким образом, ни моноядерные ароматические молекулы, ни легче трансформируемая система нафталина не проявляют склонности связываться с железом в форме л-бензила в той комбинации лигандов, которая имела в изучавшихся молекулах.

Одной из причин затрудненности фрагментной координации может быть потеря энергии резонанса при расчленении единой ароматической системы на автономные системы л-электронов фрагментов. А строение комплекса в том случае, когда он образуется, может быть обусловлено размерами этой потери. Мы попытались приблизительно оценить, используя табличные данные, потерю энергии резонанса для рассмотренных выше случаев и получили следующую картину:

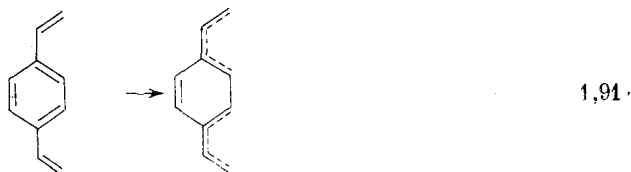
Бензильный радикал → аллильный радикал + бутадиен $\Delta E_{\pi}(3)$



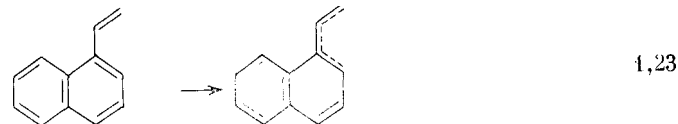
Стирол → бутадиен + бутадиен



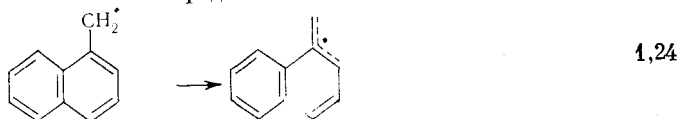
Дивинилбензол → бутадиен + бутадиен + этилен

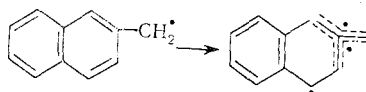


Винилнафталин → бутадиен + винилбензол



Нафтилметильный радикал → аллильный радикал + винилбензол





Для бензильного радикала и стирола получаются практически одинаковые значения, около 1,4β и, ни тот, ни другой не образуют комплексов с железом*. Большая потеря энергии резонанса должна происходить при расчленении дивинилбензола на два бутadiеновых и один этиленовый фрагменты (1,91β). Однако образование связи с двумя $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -группами, по-видимому, компенсирует эту потерю. Сопоставляя с цифрами для стирола можно видеть, что выигрыш от связывания с каждой из двух $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -групп должен быть не менее 0,44β.

Более низкое значение получается для винилнафталина (1,23β). Это согласуется с экспериментальным фактом образования комплекса уже с одной группой $\text{Fe}(\text{CO})_3$.

С этой точки зрения не находит себе, однако, объяснения то обстоятельство, что α- и β-(бромметил)-нафталины не связываются с железом по бензильному типу ($\Delta E = 1,24\beta$) и что, с другой стороны, последний очень прочно связывается в форме триметиленметанового производного ($\Delta E = 2,24\beta$). Очевидно, интерпретация экспериментальных результатов только с учетом перестройки π-электронной системы лиганда недостаточна. По-видимому, не оказывает решающего влияния и формальное валентное состояние металла, так как и в бензильном и в триметиленметановом комплексах оно было бы одинаковым. Связывание с системой триметиленметана или бутadiена, вероятно, позволяет более полно компенсировать эту потерю. Без специальных расчетов, учитывающих также образование связи Fe -галонд (в случае возможного π-бензильного производного) или C—C в описанной выше реакции с (бромметил)-нафталинами, нельзя сколько-нибудь строго оценить выигрыш от связывания с $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -группой в каждом данном случае.

Оба радикала — аллильный и триметиленметан имеют сильно разрыхляющие молекулярные орбитали, взаимодействие с которыми, вероятно, невелико, и сильно связывающие низшие заполненные молекулярные орбитали, подходящие по энергии и симметрии для взаимодействия с sd^2 -гибридной орбитой металла. Различие между ними состоит в числе следующих частично заполненных орбит, что, возможно, и оказывает влияние (наряду с геометрией) при выборе типа связывания, так как железо предпочитает лиганды, вносящие в общую электронную оболочку электрона.

Авторы приносят благодарность Д. А. Бочвару и Н. П. Гамбарян за помощь и обсуждение.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
29 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. B. King, A. Fronzaglia, J. Am. Chem. Soc., 88, 709 (1966). ² R. B. King, R. N. Kapoor, Inorg. Chem., 8, 2535 (1969). ³ R. R. Stevens, G. D. Shier, J. Organomet. Chem., 21, 495 (1970). ⁴ T. A. Manuel, S. L. Staifford, F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc., 83, 3597 (1961). ⁵ T. A. Manuel, Inorg. Chem., 3, 1794 (1964). ⁶ W. R. Roth, J. D. Meier, Tetrahedron Letters, № 22, 2053 (1967). ⁷ F. A. Cotton, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 91, 1339 (1969). ⁸ F. A. Cotton, M. D. La Prade, J. Am. Chem. Soc., 90, 5418 (1968). ⁹ R. E. Davis, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc., 92, 716 (1970). ¹⁰ H. Günther, R. Wenzl, H. Klose, Chem. Commun., № 10, 605 (1970). ¹¹ А. Н. Несмеянов, И. И. Крипкая и др., ДАН, 182, 1091 (1968). ¹² I. I. Kritskaya, G. P. Zol'nikova et al., J. Organomet. Chem., 30, 103 (1971). ¹³ А. Н. Несмеянов, Т. Б. Ченская и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1187. ¹⁴ А. Н. Несмеянов, I. S. Astachova et al., Chem. Commun., № 2, 85 (1970). ¹⁵ M. R. Churchill, K. Gold, Inorg. Chem., 8, 401 (1969). ¹⁶ R. Victor, R. Ben-Shoshan, S. Sorel, Tetrahedron Letters, № 49, 4257 (1970).

* Недавно появилось сообщение о том, что в жестких условиях образуется комплекс стирол — $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (18).