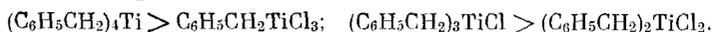


Академик Г. А. РАЗУВАЕВ, В. Н. ЛАТЯЕВА, А. Н. ЛИНЁВА,
В. В. ДРОБОТЕНКО

О БЕНЗИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ВАНАДИЯ

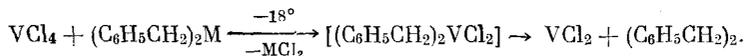
Бензильные производные переходных металлов занимают особое место, что обусловлено более высокой термической стабильностью их по сравнению с алкильными и арильными соединениями металлов (1). В ряду $(C_6H_5CH_2)_nTiX_{4-n}$ наиболее термически устойчивым является соединение с $n = 4$, и стабильность падает с уменьшением количества связанных с металлом бензильных радикалов (2):



В нашей лаборатории проводятся исследования по синтезу и изучению свойств различных органических соединений титана и ванадия, а также сравнению их реакционной способности. Поэтому казалось интересным получить бензильные производные ванадия типа $(C_6H_5CH_2)_nVCl_{4-n}$, где $n = 1-4$, и сравнить их свойства с описанными соединениями титана. К моменту начала данной работы в литературе не имелось сведений о бензильных производных ванадия, за исключением данных о $(C_5H_5)_2VC_6H_5CH_2$ (3). При оформлении результатов нашей работы появилось краткое сообщение о синтезе тетрабензилванадия (4), однако в кристаллическом виде соединение не было выделено.

Для получения бензильных производных ванадия нами изучены обменные реакции четыреххлористого ванадия с бензилмагнийхлоридом, дибензилмагнием и дибензилцинком в различных условиях (изменялось соотношение реагентов, порядок их прибавления, методы выделения и др.).

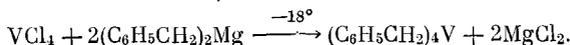
Взаимодействие четыреххлористого ванадия с бензилмагнийхлоридом (соотношение 1:4) в растворе диэтилового эфира проходило с образованием тетрабензилванадия. Реакция сопровождалась восстановлением ванадия и образованием органических соединений ванадия низкой степени окисления. Это затрудняло выделение $(C_6H_5CH_2)_4V$, выход которого не превышал 10%. При соотношении реагентов $VCl_4 : C_6H_5CH_2MgCl = 1 : 2$, что могло привести к получению смешанного производного $(C_6H_5CH_2)_2VCl_2$, гладко проходило восстановление по VCl_2 . Образование дигалогенида ванадия наблюдалось также в изученных нами реакциях VCl_4 с дибензилмагнием и дибензилцинком при соотношении компонентов 1:1. Реакции проводились в растворе диэтилового эфира при -18° . Продуктами были MCl_2 , где $M = Mg$ или Zn , дихлорид ванадия, дибензил и небольшое количество толуола. Логично предположить образование промежуточного продукта дибензилванадийдихлорида ванадия и дибензил:



Попытки получения смешанных бензильных производных ванадия типа $(C_6H_5CH_2)_nVCl_{4-n}$ путем обменного взаимодействия тетрабензилванадия с четыреххлористым ванадием также не увенчались успехом. Так, при добавлении VCl_4 (0,0030 моля) к тетрабензилванадию (0,0030 моля) в эфирно-гексановом растворе при -10° происходило восстановление ванадия и образование в качестве конечных продуктов VCl_2 (0,0047 моля) и дибензила (0,0047 моля). Это еще раз подтверждает нестабильность



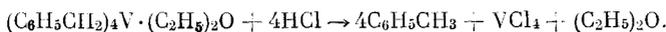
Наиболее удовлетворительные результаты по синтезу тетрабензилванадия получены при взаимодействии тетрахлорида ванадия с дибензилмагнием (соотношение компонентов 1 : 2):



Реакция проводилась в растворе диэтилового эфира при температуре -18° . В продуктах реакции определено 88–90% MgCl_2 . Тетрабензилванадий выделяли экстракцией гексаном остатка после удаления эфира из реакционной смеси. Из насыщенного гексанового раствора, содержащего $\sim 30\%$ тетрабензилванадия (от теории), при охлаждении до -78° кристаллизовался эфират состава $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{V} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, представляющий собой пирофорные на воздухе кристаллы черного цвета.

Найдено %: С 79,10; Н 7,50; V 10,40
 $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{VO}$. Вычислено %: С 78,55; Н 7,77 V 10,41

Выделение продукта следует проводить быстро и при температурах ниже 0° , так как при комнатной температуре наблюдалось быстрое изменение цвета раствора от зеленого до коричневого. Тетрабензилванадий хорошо растворим в бензоле, хуже в n -углеводородах. Для подтверждения строения проведен гидролиз тетрабензилванадия. Методом газожидкостной хроматографии в продуктах гидролиза определен толуол и эфир, отношение $\text{V} : \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 = 1,0 : 3,9$.



Наличие σ -связи $\text{V} - \text{бензил}$ доказано также реакцией с сулемой, проходящей с образованием бензилртутихлорида. Кристаллический тетрабензилванадий устойчив при температурах ниже 0° при 0° не изменяется в течение суток, при комнатной температуре распадается за несколько минут.

Таким образом, по сравнению с тетрабензилтитаном (т. пл. 72°) тетрабензилванадий менее устойчив термически. В ряду несимметричных бензилгалогенидов ванадия термостабильность падает аналогично производным титана. Если соединения $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_n\text{TiX}_{4-n}$ получены в индивидуальном состоянии, то соединения такого типа для ванадия не удается выделить из раствора в результате их быстрого разложения.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Получено
19 X 1972

Горьковский медицинский институт

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ U. Giannini, U. Zucchini, Chem. Commun., 940 (1968). ² K. S. Boustany, K. Bernauer, A. Jacot-Guillarmod, Helv. chim. acta, 50, 1980 (1967). ³ H. J. L. Meijer, G. J. M. van der Kerk, Rec. trav. chim., Pays.-Bas., 80, 831 (1961). ⁴ S. D. Ybekwe, J. Myatt, J. Organomet. Chem., 31, 65 (1971). ⁵ A. Jacot-Guillarmod, R. Tabacchi, J. Porret, Helv. chim. acta, 53, 1491 (1970).