

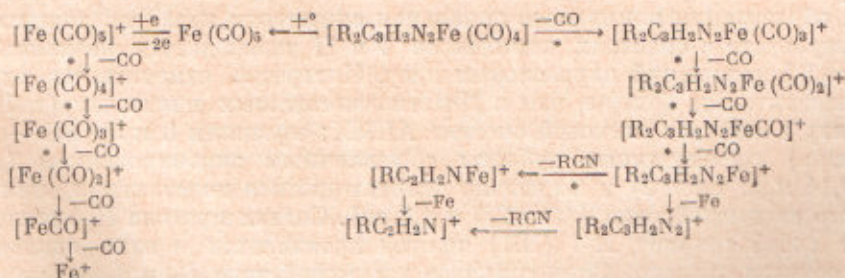
Академик А. Н. ПЕСМЕЯНОВ, В. Н. БАБИН,
Н. С. КОЧЕТКОВА, Ю. С. НЕКРАСОВ

ТЕТРАКАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА
С ПЯТИЧЛЕННЫМИ АЗОТИСТЫМИ ГЕТЕРОПИКЛАМИ

Известно (^{1, 2}), что азотистые основания могут давать с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в относительно жестких условиях комплексы ионного типа $[\text{FeB}_n][\text{A}]$, где А — двухзарядные анионы $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_8^{2-}$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}^{2-}$, $\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}^{2-}$, В — монодентатные азотистые основания — пиперидин, пиридин и т. д. Хибер и сотрудники, изучавшие эти соединения, полагали, что последние образуются в результате реакции окислительно-восстановительного диспропорционирования нульвалентного железа. С другой стороны, Эджелл и сотрудники (³), изучая реакцию $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с аминами, предложили образование на первых стадиях аддукта, который затем переходит в $\text{C}_5\text{H}_4\text{NFe}(\text{CO})_4$. Образование тетракарбонильного комплекса было констатировано на основании данных и.к. спектроскопии. Позднее, комплексы типа $\text{LFe}(\text{CO})_4$ удалось выделить препаративно при фотохимическом взаимодействии $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с пиридином и его гомологами (⁴). Из рассмотрения и.к. спектров в области поглощения металл-карбонильных валентных колебаний авторы предлагают для этих соединений строение тригопальной бипиримиды (т.б.п.) с аксиальным расположением гетероциклического лиганда, что характерно для «твердого» основания в смысле представлений Пирсона и Зонгстада (⁵). Моноядерные комплексы типа $\text{LFe}(\text{CO})_2$ были получены также и с 3,6-дизамещенными пиридазинами (¹⁰).

В настоящей работе мы сообщаем о синтезе соединений состава $\text{LFe}(\text{CO})_4$, где L — пятичленный N-гетероцикл (пиразол, 3,5-диметил-пиразол, бензимидазол). Эти соединения (наряду с другими комплексами) были получены при взаимодействии пона- и додекакарбонила железа с гетероциклами в среде тетрагидрофурана (ТГФ) или эфира при комнатной температуре. Полученные комплексы устойчивы в атмосфере аргона, растворимы в углеводородах и эфирах. Состав соединений установлен на основании элементарного анализа и масс-спектропии.

На рис. 1 приведены масс-спектры (пиразол) $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (I) и (3,5-диметилпиразол) $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (II). (Бензимидазол) $\text{Fe}(\text{CO})_4$ разлагается в системе напуска масс-спектрометра и в его масс-спектре присутствуют ионы L^+ и $\text{Fe}(\text{CO})_3$, которые, по-видимому, образуются в результате ионизации продуктов термического распада. Основным процессом фрагментации молекулярных ионов соединений I и II является последовательное элиминирование четырех CO-групп с образованием ионов $[\text{LFe}(\text{CO})_n]^+$ ($n = 0-4$). Ионы $[\text{LFe}]^+$ распадаются далее с выбросом H и RCN :



* Звездочками обозначены пути распада, подтвержденные наличием в масс-спектрах пиков соответствующих метастабильных ионов: $R=H$ или CH_3 .

В масс-спектрах I и II присутствуют интенсивные пики ионов $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^+$, наличие которых можно объяснить как результат ионизации пентакарбонила железа, образующегося при термическом распаде комплексов в системе напуска масс-спектрометра ⁽⁶⁾. Как и в случае шестичленных гетероциклов ⁽⁴⁾, и.-к. спектры имеют в области металл-карбонильных валентных колебаний три узкие полосы, что соответствует общей симметрии C_{3v} и аксиальному расположению лигандов (табл. 1).

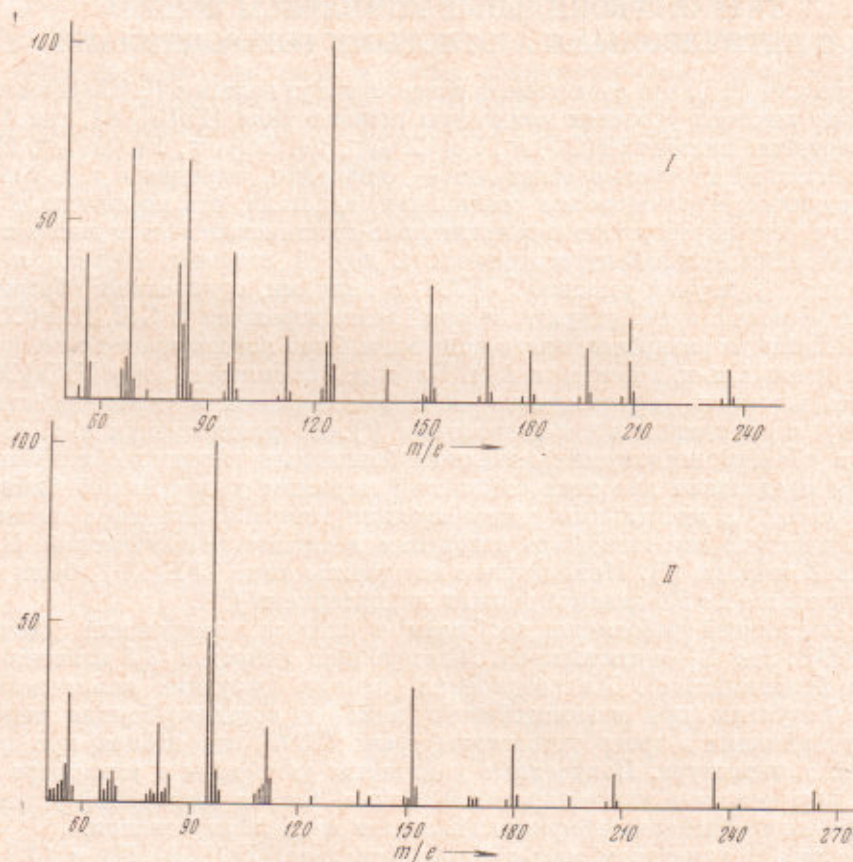


Рис. 1. Масс-спектры пиразол $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (I) и 3,5-диметилпиразол $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (II)

Спектры п.м.р. комплексов I—III заметно отличаются от спектров исходных гетероциклов (табл. 2). В спектрах незакомплексированных пиразолов, вследствие «быстрой» (в я.м.р.-шкале времени вплоть до -100°) миграции NH-протона, 3,5-положения имеют одинаковое экранирование. При образовании комплексов локальная симметрия лигандов понижается. В результате в спектрах комплексов I и II наблюдается неэквивалентность 3,5-положений пиразольных ядер. Интересно отметить, что эта неэквивалентность больше, чем в N-метилзамещенных пиразолах (табл. 3). Спектр I отвечает спиновой системе АВМХ: протонам 3 и 5 (АВ — часть спектра) соответствуют дублеты с различным экранированием ($\Delta\delta = 0,14$ м.д., табл. 2) и несколькими отличающимися константами спин-спинового взаимодействия ($J_0 = 2,4$ и $1,5$ гц). Сигнал протона Н-4 представляет собой триплет, Н-1 (NH) протон проявляется в виде одиночного уширенного сигнала. Спин-спиновое взаимодействие J_{35} и J_{NH} не обнаружено. При понижении температуры до -90° никаких изменений (в том числе и в химических сдвигах), кроме сужения сигнала NH-протона не за-

Таблица 1

Частоты валентных колебаний CO-группы в комплексах

Лиганд	Комплекс	$\nu(\text{CO})$, см ⁻¹		
Пиразол	I	2055	1964	1947
3,5-Диметилпиразол	II	2040	1950	1933
Бензимидазол	III	2046	1958	1947

мечено. В спектре II, помимо одиночных сигналов Н-4- и Н-1-протонов, наблюдаются в области сильных полей два синглета метильных групп, ставших при комплексообразовании диастереотопными (¹¹). Расстояние между ними составляет 3 гц и не имеет температурной зависимости в диапазоне (+34°) — (—60°). Аналогичным образом, в спектре комплекса III, полученного из бензимидазола, наряду с одиночными сигналами Н-2- и Н-1-протонов, в области δ 8,5—9 м.д. наблюдается мультиплет спиновой системы ABCD-протонов бензогруппировки (Н-4, Н-5, Н-6, Н-7), вместо мультиплета AA'BB', характерного для самого гетероцикла. Вид мультиплета ABCD не меняется при понижении температуры до —100°.

Таблица 2

Параметры спектров п. м. р. некоторых пиразолов и их Fe(CO)₄-комплексов (в ГТФ при 34°, спектрометр R-12 фирмы «Perkin — Elmer»)

Соединение	δ от TMS, м. д. *				$\Delta = \delta_2 - \delta_1 $, гц
	R ₁	R ₂ ** (3(5))	R ₄	R ₅ (3)	
Пиразол	13,07 ***	7,63д	6,32т	7,63д	0
1-Метилпиразол	3,81с	7,48д	6,18т	7,48д	0
(Пиразол) Fe(CO) ₄	12,72	7,69д	6,34т	7,55д	8
3,5-Диметилпиразол	10,29	2,18с	5,71с	2,18с	0
1,3,5-Триметилпиразол	3,59с	2,04с	5,69с	2,09с	3
(3,5-Диметилпиразол) Fe(CO) ₄	11,29	2,20с	5,75с	2,25с	4

* с — синглет, д — дублет, т — триплет.

** Отнесение сигналов R₂ и R₄ не проводилось. Обозначение дается условно.

*** Данные по спектрам п. м. р. пиразолов согласуются с сообщенными ранее (¹¹).

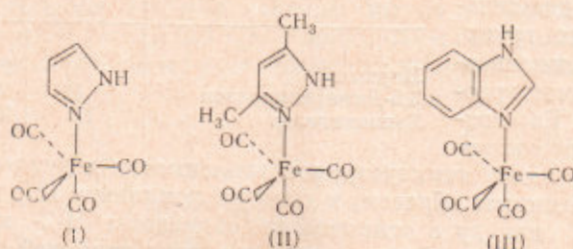
Таблица 3

Температурная зависимость химических сдвигов NH-протонов (δ , м. д.) у свободных пиразолов и их Fe(CO)₄-комплексов

Соединение	+34°	—30°	—60°	—80°
Пиразол	11,49		13,40	13,49
(Пиразол) Fe(CO) ₄	12,72			12,70
3,5-Диметилпиразол	10,29	12,46		12,9
(3,5-Диметилпиразол) Fe(CO) ₄	11,29		11,34	

Для суждения о строении комплексов I—III важна температурная зависимость формы сигнала и химического сдвига NH-протона. Было найдено, что при понижении температуры этот сигнал сужается. Это, вероятно, связано с замедлением межмолекулярного обмена NH-протонов, характерного также и для исходных гетероциклов (наряду с внутримолекулярным) (⁸). С другой стороны их железо-тетракарбонильные комплексы не обнаруживают постепенного дезакрирования NH-протонов, наблюдающегося при низких температурах (в свободных лигандах) и объясняющегося (⁸) упрочнением водородных связей NH...N (табл. 3).

На основании полученных данных, мы полагаем, что комплексы LFe(CO)_4 являются σ -комплексами и имеют форму тригональной бипирамиды с аксиальным расположением гетероцикла и координацией атома металла по пиридиновому атому азота.



Экспериментальная часть

Все опыты проводились в атмосфере аргона.

Синтез (пиразол)-тетракарбонилжелеза. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, вводом для аргона и капельной воронкой, помещено 6,0 г пиразола и 10,2 г додекакарбонила железа и 100 мл эфира. После 1,5-часового перемешивания, растворитель удален в вакууме. Остаток темно-красного цвета экстрагирован эфиром и хроматографирован на дезактивированной Al_2O_3 (элюент — эфир). После удаления растворителя получено 190 мг (0,95% выход) темно-красного вещества.

Найдено %: C 35,5; H 1,81; N 12,02
 $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2\text{Fe}$. Вычислено %: C 35,5; H 1,70; N 11,8

Синтез (3,5-диметилпиразол)-тетракарбонилжелеза. Проведен по аналогичной методике. Взято 4 г 3,5-диметилпиразола и 6 г $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Выделено 690 мг (6,4% выход) вещества.

Найдено %: C 41,8; H 3,3; N 11,0
 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{Fe}$. Вычислено %: C 41,0; H 3,0; N 10,6

Синтез (бензимидазол)-тетракарбонилжелеза. Проведен по аналогичной методике. Взято 5 г бензимидазола и 7,1 г. Выделено 80 мг (0,67% выход) вещества.

Найдено %: C 47,5; H 2,32; N 10,0; Fe 18,6
 $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2\text{Fe}$. Вычислено %: C 47,0; H 2,10; N 9,6; Fe 19,6

И.-к. спектры соединений получены на спектрометре UR-10.

Масс-спектры получены на приборе MX-1303 с системой испарения вещества непосредственно в ионном источнике, вблизи области ионизации, при температуре 30°, температуре ионизационной камеры 150°, ионизующем напряжении 30 эв.

Институт элементоорганических соединений
 Академии наук СССР
 Москва

Поступило
 15 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Hieber, A. Lipp, Chem. Ber., 92, 2075 (1959). ² W. Hieber, W. Beck, G. Braun, Angew. Chem., 72, 795 (1960). ³ W. Edgell, M. T. Yang et al., J. Am. Chem. Soc., 87, 3080 (1965). ⁴ E. H. Schubert, R. K. Sheline, Inorg. Chem., 6, 1071 (1966). ⁵ Р. Д. Пирсон, Н. Зонгстад, Усп. хим., 38, 1223 (1969). ⁶ E. K. Gustorf, M. C. Henry, D. J. McAloo, Adv., 707, 190 (1967). ⁷ В. Ф. Быстров, И. И. Грандберг, Г. И. Шарова, ЖОХ, 35, 293 (1965). ⁸ J. Finar, E. Mooney, Spectr. acta, 20, 1269 (1964). ⁹ Дж. Пиментел, О. Мак-Клеелан, Водородная связь, М., 1959. ¹⁰ А. Н. Несмеянов, Л. В. Рыбин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, № 9. ¹¹ К. Мислоу, М. Рабан, Избранные проблемы стереохимии, М., 1970.