

Академик Г. А. РАЗУВАЕВ, Г. А. ДОМРАЧЕВ, В. Д. ЗИНОВЬЕВ

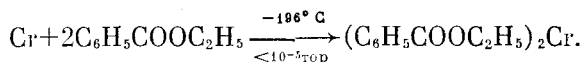
ПРЯМОЙ СИНТЕЗ БИС-(ЭТИЛБЕНЗОАТ)-ХРОМА

Известно ⁽¹⁾, что атомы хрома взаимодействуют с органическими соединениями, давая хроморганические соединения. Так соконденсация атомов хрома на стенках вакуумированного сосуда с циклопентадиеном или бензолом ⁽²⁾ дает соответственно хромоцен и бис-(бензол)-хром. За последние несколько лет появилось значительное количество работ, позволяющих судить о возможностях прямого синтеза металлоорганических соединений. Этот метод позволяет избежать трудностей, которые связаны с использованием катализаторов Фриделя — Крафтса. Например, прямым синтезом получены комплексы бис-(алкилбензол)-хрома и бис-(галогидбензол)-хрома ⁽³⁾, тогда как при обычном методе синтеза таких соединений идет пералкилирование в ароматическом кольце или элиминирование галогенда.

Ранее сообщалось ⁽⁴⁾, что сильные электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце под действием атомов металла элиминируются, что приводит к осмолению веществ.

Целью данной работы было получение хроморганического соединения с электроноакцепторными кислородсодержащими заместителями в ароматическом кольце и выяснение влияния этих заместителей на свойства хроморганического соединения.

Нами была проведена реакция атомов хрома с большим избытком этилбензоата, в установке, аналогичной той, о которой сообщалось в работе ⁽²⁾. При этом происходит осмоление этилбензола, но также был выделен бис-(этилбензоат)-хром с выходом 30% в расчете на испаренный хром.



Бис-(этилбензоат)-хром (0), для отделения этилбензоата и смолы, окисляли в присутствии воды и восстанавливали водный слой дитионитом натрия в нейтральной среде с экстракцией в бензол.

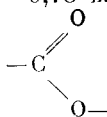
Возгонкой в вакууме бис-(этилбензоат)-хром (0) получен в виде темно-красного кристаллического вещества с температурой плавления 80—82°C, которое окисляется кислородом воздуха в присутствии воды, давая гидроокись бис-(этилбензоат)-хрома (I). Для реинеката бис-(этилбензоат)-хрома (I), осажденного в водно-спиртовом растворе:

Найдено %: С 38,70; Н 4,02; Cr 15,54; N 12,36
Вычислено %: С 39,39; Н 3,91; Cr 15,50; N 12,53

Образование бис-(этилбензоат)-хрома подтверждается сравнением и.к. спектров свободного этилбензоата и полученного комплекса. Наблюдается широкая расщепленная полоса с пиками поглощения 452, 480, 495, 535 см⁻¹, которую относят к валентным колебаниям связи хром — кольцо ⁽⁵⁾. Спектр свидетельствует о наличии этильных групп (2983, 2962, 2934, 2860 см⁻¹), причем интенсивность колебаний СН₃-группы ниже, чем СН₂-группы, тогда как в свободном этилбензоате наоборот. Наблюдается очень интенсивная карбонильная полоса 1715 см⁻¹. Наличие ароматического кольца подтверждается поглощением 3060, 1605, 1528, 880, 850, 820 см⁻¹.

Электронный спектр гидроокиси бис-(этилбензоат)-хрома(I) характеризуется тремя интенсивными полосами 232, 274, 358 нм и тремя малоинтенсивными — 281, 308, 410 нм. Полосы 232, 274, 281 нм соответствуют поглощению ароматического кольца и эфирной группы. Полоса 358 нм является характеристической полосой для бис-(ареп)-хром(I) катионов⁽⁶⁾ и то, что она смещена в длинноволновую область относительно бис-(бензол)-хром(I) катиона (343 нм), свидетельствует о наличии сопряженного заместителя. Об этом же свидетельствует поглощение в области 410 нм.

Был также определен полярографически потенциал восстановления гидроокиси бис-(этилбензоат)-хрома(I) в водном 0,1 N растворе KCl (Pt-катод/нас.к.э.), который составляет —0,65 в. Тогда как потенциал восстановления бис-(бензол)-хром(I) катиона в этих же условиях составляет —0,78 в. Это свидетельствует о наличии электроноакцепторных групп



в структуре комплекса и о том, что бис-(этилбензоат)-хром(0)

окисляется труднее, чем бис-(бензол)-хром(0). Спектр электронного парамагнитного резонанса бис-(этилбензоат)-хрома(I) показывает, что это парамагнитный катион, с g-фактором равным 1,986, имеющий сверхтонкую структуру, обусловленную расщеплением спиновой плотности на десяти атомах водорода с $A_{\text{H}}=3,5$ э. Это свидетельствует о наличии сэндвич-структуры и о симметричности замещения в комплексе.

Масс-спектр бис-(этилбензоат)-хрома(0) (50 эв, ток эмиссии 1,5 ма, 60° C) дает пики m/e : 352(17%) — M^+ , 278(20%) — $\text{C}_6\text{H}_4\text{CrC}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$, 256(43%), 244(35%), 243(26%), 223(56%) — $\text{C}_6\text{H}_5\text{CrC}_6\text{H}_5\text{OH}$, 219(22%) — $\text{HOOC}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$, 205(53%), 202(14,3%) — $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5\text{Cr}$, 178(35%) — $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cr}$, 167(44%), 152(20%), 150(34%) — $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5^+$, 149(100%) — $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2^+$, 122(40%) — $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}^+$, 121(23%) — $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^+$, 115(25%), 106(17%) — $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}^+$, 105(51%) — $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$, 104(46%), 77(82%) — C_6H_5^+ , 76(30%), 58(44%), 57(35%), 56(25%), 52(27%) — Cr^+ .

Исследование термораспада бис-(этилбензоат)-хрома методом дифференциального термического анализа в запаянной вакуумированной ампуле показало экзотермический характер распада, который начинается при 260° C и протекает с образованием соединений Cr(III). Это указывает на внутри- или межмолекулярное окисление, так как обычно хроморганические соединения распадаются эндотермически⁽⁷⁾. Однако термораспад в постоянно откачиваемой высоковакуумированной системе приводит к образованию блестящей, токопроводящей пленки хрома.

Обнаруженные свойства бис-(этилбензоат)-хрома(0) и его катиона свидетельствуют о том, что введение электроноакцепторных групп в структуру бис-(бензол)-хрома(0) уменьшает склонность к окислению реагентами-окислителями, однако проявляется склонность к внутри- или межмолекулярному окислению нейтрального комплекса за счет кислорода заместителя, что также подтверждается анализом масс-спектра, содержащего фрагменты с хромом в окисленном состоянии, например: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5\text{CrOH}$; $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cr}$.

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
11 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. L. Timms, Chem. Commun, v. 18, 1033 (1969).
- ² P. L. Timms, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., v. 14, 121 (1972).
- ³ P. S. Skell, D. L. Williams-Smith, M. J. McGlinchey, J. Am. Chem. Soc., v. 95, 3337 (1973).
- ⁴ V. Graves, J. J. Lagowski, Proc. of the XV Intern. Conf. on Coordination Chemistry, June, 25–30, Moscow, 1973, p. 2771.
- ⁵ H. P. Fritz, W. Lüttke et al., Chem. Ber., B. 92, 3246 (1959); Spectrochim. acta, v. 17, 1068 (1961).
- ⁶ Химия металлоорганических соединений, под ред. Цейса, М., «Мир», 1964, стр. 443.
- ⁷ Н. Н. Травкин, В. П. Румянцева, Б. Г. Грибов, ЖОХ, т. 41, 1916 (1971).