

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИЗВЕСТИЯ  
АКАДЕМИИ НАУК СССР  
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

2

---

МОСКВА · 1988

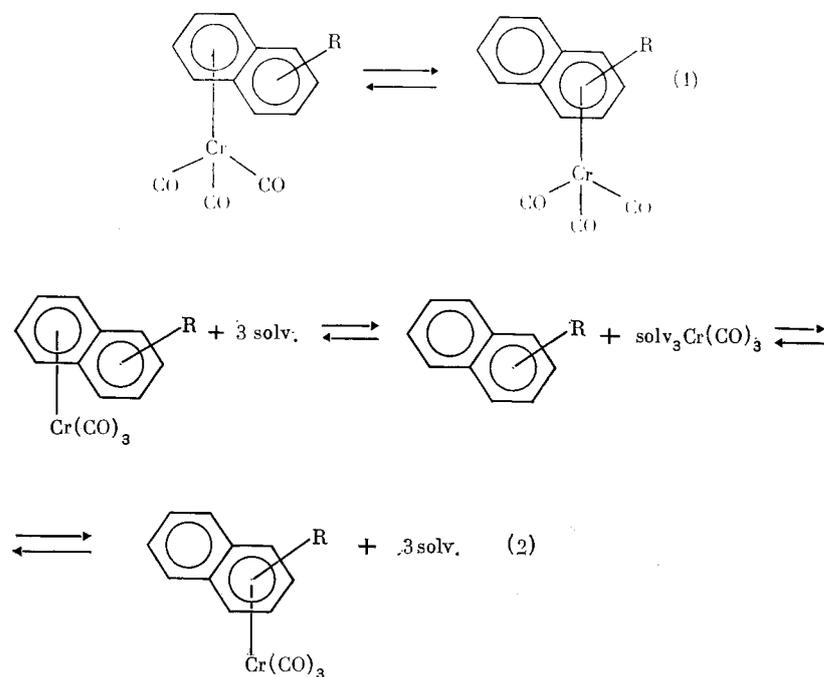
*Опруненко Ю. Ф., Малюгина С. Г., Трифонова О. И.,  
Бабушкина О. Я., Писаревский А. П., Устынюк Ю. А.,  
Устынюк Н. А., Кравцов Д. Н., Нестеренко П. Н.*

### МЕХАНИЗМ ГАПТОТРОПНЫХ ПЕРЕГРУППИРОВОК В ХРОМТРИКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ НАФТАЛИНА И ЕГО АНАЛОГОВ

В плане исследования межкольцевых гаптотропных перегруппировок в комплексах переходных металлов с полиядерными ароматическими углеводородами нами изучены перегруппировки в хромтрикарбонильных комплексах нафталина и его аналогов [1,2].

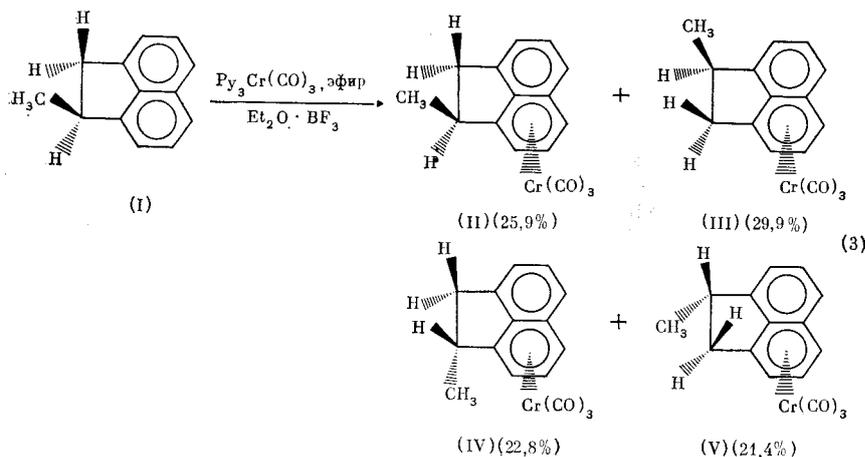
Механизм этих перегруппировок оставался неясным, так как данные квантово-механических расчетов методом РМХ [3] и экспериментальные данные [4, 5] свидетельствуют о возможности как диссоциативного межмолекулярного, так и внутримолекулярного механизма.

Внутримолекулярный механизм таких перегруппировок подразумевает «скольжение» металлоорганической группы вдоль плоскости  $\pi$ -лиганда (возможные маршруты такого перемещения обсуждаются в [3]) без разрыва связи с последним (схема 1), тогда как диссоциативный механизм характеризуется распадом аренового комплекса с образованием в качестве кинетически независимой частицы комплекса с растворителем  $\text{Solv}_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$  и последующего взаимодействия его с другим кольцом  $\pi$ -лиганда (схема 2)



В настоящей работе для ответа на этот вопрос изучены металлотропные перегруппировки в хромтрикарбонильных комплексах 1-метилаценафтена(I) и заключение о внутримолекулярном механизме этого процесса сделано на основании сохранения конфигурации метильной группы в индивидуальных стереоизомерах или их смесях.

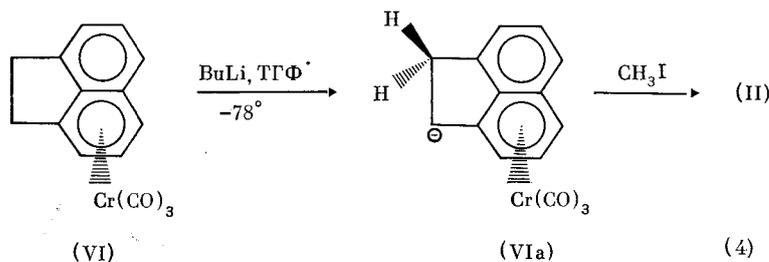
Взаимодействие (I) с  $\text{Pu}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  в абсолютном эфире в присутствии эфира  $\text{BF}_3$  (реакция Офеле [6]) приводит к образованию смеси двух экзо-метильных (II), (III) и двух эндо-метильных комплексов (IV), (V) (схема 3)



Комплексы (II)—(V) разделены методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. При этом (II) и (III) выделены в чистом виде, тогда как (IV) и (V) получены в виде смеси\*. Методом ТСХ смесь (II)—(V) может быть разделена только на пары изомеров (II), (III) и (IV), (V).

Сtereoхимия (II)—(V) установлена на основании эффекта изменения химических сдвигов метильных и бензильных протонов, индуцированных ароматически растворителем (ASIS-эффект) [7], с учетом более сильного экранирования протонов, расположенных вблизи координированного с хромом кольца по другую, нежели  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группа, сторону от плоскости  $\pi$ -лиганда, на основании различия химических сдвигов протонов координированного ядра в зависимости от экзо- или эндо-ориентации метильной группы в  $\alpha$ -(бензильном) положении [8] и, кроме этого, на основании величин вицинальных  $\text{KCCB } ^3\text{H}-\text{CH}_3$  [9].

Комплекс (II) получен в чистом виде при депротонировании  $\eta^6$ -аценафта-тен $\text{Cr}(\text{CO})_3$  и последующем метилировании аниона (VIa) (схема 4)



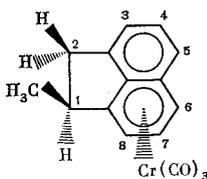
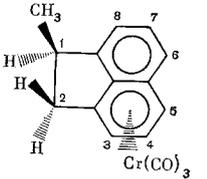
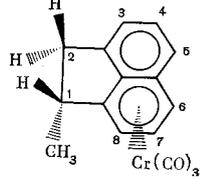
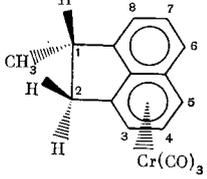
Отрыв протона в комплексе (VI) происходит у  $sp^3$ -гибридизованного атома С, связанного с координированным ядром, а метилирование проходит стереоселективно с образованием экзо-комплекса (II) (ср. с данными [10]). Нагревание чистых (II) и (III) в декане (6 ч при  $130^\circ$ ) приводит к образованию равновесной смеси (II) и (III) вследствие обратимого перемещения  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группы из одного кольца в другое (схема 5)



\* В небольшом количестве смесь (IV) и (V), сильно обогащенную изомером (IV) (до 80%), удалось получить при нагревании (IV) + (V) после ТСХ в смеси декан: ТГФ = 10 : 1 (4 ч при  $50^\circ$ ), что использовано в дальнейшем для отнесения сигналов в спектре ПМР смесей (IV) и (V) (таблица).

Параметры спектров ПМР хромтрикарбонильных комплексов 1-метилаценафтена (II)–(V)

C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 МГц, δ, м. д., J, Гц \*

Соединение	Координированное ядро	Некоординированное ядро	Алифатические протоны	CH <sub>3</sub> -группа
 (II)	H <sup>6</sup> 5,176, <sup>3</sup> J=6,60, д H <sup>7</sup> 4,775, <sup>3</sup> J=6,60, т H <sup>8</sup> 4,652, <sup>3</sup> J=6,62 д	H <sup>4</sup> 6,910, <sup>3</sup> J=7,08, 7,10 д. д H <sup>5</sup> 6,830, <sup>3</sup> J=7,8, д H <sup>3</sup> 6,520, <sup>3</sup> J=7,10, д	H <sup>2</sup> <sub>экзо</sub> 2,330, <sup>2</sup> J = 6,60, д H <sup>2</sup> <sub>эндо</sub> + H <sup>1</sup> 3,323, м	δ 0,760, <sup>3</sup> J=6,84
 (III)	H <sup>5</sup> 5,176, <sup>3</sup> J=6,60, д H <sup>4</sup> 4,775, <sup>3</sup> J=6,60, т H <sup>3</sup> 4,652, <sup>3</sup> J=6,60, д	H <sup>7</sup> 6,910, <sup>3</sup> J=7,08, 7,10, д. д H <sup>6</sup> 6,830, <sup>3</sup> J=7,08, д H <sup>8</sup> 6,520, <sup>3</sup> J=7,10, д	H <sup>1</sup> <sub>эндо</sub> 3,560 м H <sup>2</sup> <sub>экзо</sub> 2,235 д. д H <sup>2</sup> <sub>эндо</sub> 3,170 д. д	δ 0,950, <sup>3</sup> J=6,07
 (IV)	H <sup>6</sup> 5,320, <sup>3</sup> J=6,58, д H <sup>8</sup> 4,700, <sup>3</sup> J=6,55, д H <sup>7</sup> 4,610, <sup>3</sup> J=6,60, т	H <sup>3</sup> , H <sup>4</sup> , H <sup>5</sup> м 6,50–7,00	H <sup>2</sup> <sub>экзо</sub> 2,950 м H <sup>2</sup> <sub>эндо</sub> + H <sup>2</sup> <sub>экзо</sub> 2,800, м	δ 1,300, <sup>3</sup> J=6,60
 (V)	H <sup>5</sup> 5,120, <sup>3</sup> J=6,60, д H <sup>4</sup> 4,710, <sup>3</sup> J=6,60, т H <sup>3</sup> 4,742, <sup>3</sup> J=6,58, д	H <sup>6</sup> , H <sup>7</sup> , H <sup>8</sup> м 6,50–7,08	H <sup>1</sup> <sub>экзо</sub> 3,052 м H <sup>2</sup> <sub>экзо</sub> + H <sup>2</sup> <sub>эндо</sub> 2,804, м	δ 1,370, <sup>3</sup> J=6,83

\* Отнесение сигналов в спектрах индивидуальных изомеров и их смесей осуществлялось на основании прецизионного интегрирования и двойного резонанса <sup>1</sup>H – {<sup>1</sup>H}.

Соотношение (II)/(III) составляет 55 : 45, что близко к соотношению соответствующих изомеров в смеси, полученной реакцией Офеле (схема 3) в условиях кинетического контроля (46,5 : 53,5). Образование эндо-комплексов (IV) и (V) согласно данным ПМР не наблюдается.

Аналогично нагревание смеси эндо-комплексов (IV) и (V) не сопровождается появлением сигналов соответствующих экзо-комплексов (II) и (III), происходит лишь значительное изменение соотношения (IV)/(V) от 1,06 до 1,6. Это может быть обусловлено как перегруппировкой типа (1), т. е. различной термодинамической устойчивостью (IV) (V), так и частичным разложением термически менее стабильного (V).

Из приведенных данных следует, что в алканах при температурах ≤ 130° металлтропные перегруппировки в хромтрикарбонильных комплексах нафталина и его аналогов протекают по внутримолекулярному механизму (ранее это было продемонстрировано с использованием кросс-экспериментов [1,2]). Тем не менее межмолекулярный механизм начинает играть некоторую роль при температурах > 130° в алканах или при добавлении координирующих растворителей (эфиры, ТГФ). В этих условиях в равно-

весных смесях (II)  $\rightleftharpoons$  (III) и (IV)  $\rightleftharpoons$  (V) появляется некоторое количество соответственно эндо-(IV), (V) и экзо-комплексов (II), (III), хотя их количество и не превышает 10%.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, кроме хроматографии, выполняли в атмосфере очищенного Ar. Растворители (декан, ТГФ) кипятили со сплавом K/Na и перегоняли. Спектры ПМР регистрировали на приборе «Varian XL-400» ( $^1\text{H}$  400 МГц).

Для разделения хромтрикарбонильных комплексов 1-метилаценафтена использовали адсорбционный вариант высокоэффективной жидкостной хроматографии. Выбор условий проводили на колонке Partisil Silica 10 $\mu$  в изократическом режиме с учетом стабильности разделяемых соединений и растворимости в подвижной фазе. Наилучшие результаты достигнуты при использовании смеси бензол — гептан (5 : 95). Разделение проводили на аналогичной полупрепаративной колонке (время выхода (II) 17,05 мин, (III) 18,29 мин, (IV) + (V) 21,05 мин, детектирование осуществлялось при  $\lambda$  254 нм).

Получение смеси изомеров (II)—(V). К смеси 0,45 г (2,7 ммоль) 1-метилаценафтена (I) и 1,3 г (3,5 ммоль)  $\text{Ru}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  в абс. эфире (50 мл) при  $-10^\circ$  добавили 2,2 г (15,6 ммоль) свежеперегнанного  $\text{Et}_2\text{OBF}_3$ . После перемешивания в течение 30 мин при  $25^\circ$  раствор профильтровали, промыли 3 раза водой и эфирный слой высушили над  $\text{MgSO}_4$ . После удаления эфира в вакууме остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (3  $\times$  40 см). Метилаценафтеневые комплексы элюировали смесью бензол — петр. 1 : 2. После отгонки растворителя получено 0,3 г (37%) красных кристаллов. Найдено: С 63,21; Н 4,23%. Вычислено: С 63,16; Н 3,97%.

Получение  $\eta^6$ -1-экзо-метилаценафтенхромтрикарбонилла (VI) в 30 мл ТГФ при перемешивании добавили 0,10 г (1,5 ммоль) *n*-BuLi в гексане. Перемешивание продолжали 15 мин при  $-70^\circ$ , при этом раствор приобретает темно-красную окраску. Затем к реакционной смеси добавили 0,29 г (2 ммоль) свежеперегнанного MeI и перемешивали еще 30 мин. Растворитель отгоняли в вакууме при  $0^\circ$ . Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (3  $\times$  40 см), элюировали смесью бензол — петр. эфир 1 : 2. Получено 0,36 г (23%) оранжево-красных кристаллов с т. пл.  $115-117^\circ$  (из пентана). Найдено: С 63,30; Н 4,12%. Вычислено: С 63,16; Н 3,97%. Масс-спектр,  $m/z$ : 304 ( $\text{M}^+$ ), 276 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 248 ( $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ), 220 ( $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ ), 16 ( $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$ ), 52 ( $\text{Cr}^+$ ).

#### ВЫВОДЫ

1. Гаптотрошные перегруппировки в хромтрикарбонильных комплексах 1-метилаценафтена протекают преимущественно с сохранением стереохимии (т. е. в ходе перегруппировки сохраняется экзо- или соответственно эндо-конфигурация взаимопревращающихся комплексов).

2. Обоснован механизм наблюдаемых в хромтрикарбонильных комплексах нафталина и его аналогов перегруппировок, заключающийся во внутримолекулярном перемещении металлоорганической группировки между шестичленными кольцами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Опруненко Ю. Ф., Малюгина С. Г., Устынюк Ю. А., Устынюк Н. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 2405.
2. Опруненко Ю. Ф., Малюгина С. Г., Устынюк Ю. А., Устынюк Н. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 2156.
3. Albright T. A., Hofmann P., Hoffmann R. A et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 3396.
4. Desorby V., Kündig E. P. // Helv. chim. acta. 1981. V. 64. P. 1288.
5. Howell J. A. S., Dixon D. T., Kola J. C., Ashford N. F. // J. Organometal Chem. 1985. V. 94. C1 — C4.
6. Öfele K. // Chem. Ber. 1966. B. 99. S. 1752.
7. Ustynuk N. A., Novikova L. N., Belskii V. K. et al. // J. Organometal Chem. 1985. V. 294. P. 31—44.
8. Gracey D. E. F., Jackson W. E., Jennings W. B. A et al. // J. Chem. Soc. B. 1969. P. 1210.
9. Sutherland R. G., Pannekoek W. J., Lee C. C. // Canad. J. Chem. 1978. V. 56. P. 1782.
10. Trahanovsky W. S., Card R. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 2897.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова  
Академии наук СССР, Москва

Поступило  
30.VI.1986