

Б. М. МИХАЙЛОВ и Н. Г. ЧЕРНОВА

О КОМПЛЕКСНОЙ ПРИРОДЕ ОКРАШЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

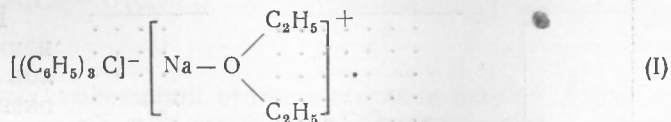
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 29 VII 1950)

Недавно, в связи с изучением состава литийорганического соединения тетрафенилэтилена, нами было высказано предположение, что органические соединения щелочных металлов, обладающие окраской и электропроводностью в эфирных растворах, являются комплексными соединениями (1).

Накопленный к настоящему времени опытный материал в отношении состава и строения натриевых и литиевых соединений представителей различных классов органических веществ — триарилметиллов, фенилированных этиленовых углеводородов, конденсированных ароматических углеводородов и азометинлов — полностью подтверждает эту точку зрения.

Оказалось, что, аналогично литиевому соединению тетрафенилэтилена, натриевое соединение этого углеводорода и натриевые и литиевые соединения трифенилметила, трифенилэтилена и антрацена, получаемые все в эфирной среде, содержат в своем составе комплексно связанный диэтиловый эфир в количестве от одной до двух молекул на молекулу вещества.

Выяснилось, что трифенилметилнатрий, являющийся классическим примером окрашенных и проводящих электрический ток органических соединений щелочных металлов и служивший постоянным объектом обсуждения при рассмотрении вопросов строения металлоорганических соединений, содержит в своем составе одну молекулу эфира и ему, таким образом, следует придать следующее комплексное строение (I):



До сих пор вопрос о строении трифенилметилнатрия рассматривался только в рамках состава $(C_6H_5)_3 CNa$ в соответствии с данными Шленка и Маркуса (2), не обнаружившими в его составе эфира. Шленк и Маркус допустили ошибку, видимо, потому, что определяли только металл, содержание которого в $(C_6H_5)_3 CNa$ (8,66%) и в эфирате $(C_6H_5)_3 CNa \cdot C_4H_{10}O$ (6,76%) отличается всего лишь на 2%, а они получили для содержания натрия среднее значение между ними (7,66%). Проведенный же нами анализ не только металлической, но и углеводородной части не оставляет никакого сомнения в составе рассматриваемого соединения, так как в трифенилметилнатрии трифенилметила

Таблица 1

Соединение	Комплекс, в г			Эквиваленты			Найдено, %			Вычислено, %		
	компл-кс	вещ-ство	металл	эфир	вещ-ство	металл	дифе	вещ-ство	металл	эфир	вещ-ство	металл

Эфирные комплексы

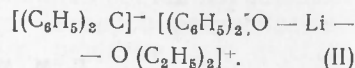
Соединение	Комплекс, в г			Эквиваленты			Найдено, %			Вычислено, %		
	компл-кс	вещ-ство	металл	эфир	вещ-ство	металл	дифе	вещ-ство	металл	эфир	вещ-ство	металл
$\text{Ph}_3\text{C} \cdot \text{Na} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	2,3794	1,7573	0,1457	0,4764	1	0,88	0,89	73,85	6,13	20,02	74,47	6,76
$\text{Ph}_3\text{C} \cdot \text{Li} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	1,2423	0,7496	0,0181	0,4446	1	0,85	1,95	61,84	1,49	36,67	61,06	1,74
$\text{Ph}_2\text{C} = \text{CPh}_2 \cdot 2\text{Na} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	1,1954	0,7493	0,0954	0,3507	1	1,84	2,10	64,84	7,98	29,34	63,12	8,73
$\text{PhCH} = \text{CPh}_2 \cdot 2\text{Na} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	1,2687	0,8635	0,1510	0,2542	1	1,99	0,99	68,06	11,91	20,04	68,09	12,22
$\text{PhCH} = \text{CPh}_2 \cdot 2\text{Li} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	1,0651	0,7897	0,0407	0,2347	1	1,9	1,00	74,11	3,82	22,03	74,46	4,03
$\text{C}_{14}\text{H}_{10} \cdot 2\text{Na} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	1,4184	0,8639	0,2036	0,3509	1	1,82	0,98	60,91	14,35	24,73	59,72	15,43
$\text{C}_{14}\text{H}_{10} \cdot 2\text{Li} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	1,4512	0,5680	0,0478	0,5554	1	2,16	2,26	49,34	4,15	46,51	52,34	4,08
											без эфира	
											94,36	8,64
											97,23	2,77
											87,85	12,15
											84,79	15,21
											5,14	5,14
											79,47	20,53
											96,25	3,75

Аминные комплексы

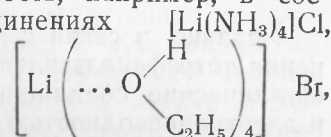
Соединение	Комплекс, в г			Эквиваленты			Найдено, %			Вычислено, %		
	компл-кс	вещ-ство	металл	эфир	вещ-ство	металл	дифе	вещ-ство	металл	эфир	вещ-ство	металл
$\text{PhCH} = \text{CPh}_2 \cdot 2\text{Na} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	0,5508	0,3545	0,0641	0,1201	1	2,01	0,86	64,36	11,64	21,81	63,53	11,40
$\text{PhCH} = \text{CPh}_2 \cdot 2\text{Li} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	1,1138	0,7807	0,0398	0,2633	1	1,88	0,85	70,09	3,57	23,64	69,02	3,74
$\text{Ph}_2\text{C} = \text{NPh} \cdot 2\text{Li} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	1,9910	1,3700	0,0725	0,4916	1	1,96	0,91	68,80	3,84	24,49	69,10	3,73
$\text{Ph}_2\text{C} = \text{NPh} \cdot 2\text{Na} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	1,8378	1,1565	0,2120	0,4003	1	2,05	0,88	62,25	11,41	21,55	63,61	11,37
											без амина	
											84,79	15,21
											94,86	5,14
											94,88	5,12
											84,84	15,16

содержится 91,36%, а в эфире содержание последнего составляет 71,47% (см. табл. 1).

В состав трифенилметиллития входят две молекулы эфира и его строение следует выразить следующим образом (II):



В данном соединении литий использовал свойственную ему максимальную побочную валентность, например, в соединениях



только наполовину.

Исследование состава органических соединений щелочных металлов фенилированных этиленовых углеводородов, получаемых в эфирной среде, показало, что натриевое соединение тетрафенилэтилена содержит две молекулы эфира $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{Na} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$, а натриевое и литиевое соединения трифенилэтилена координационно связывают только по одной молекуле эфира $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{Na} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}; \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{Li} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$.

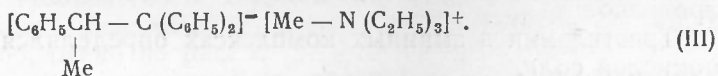
Продукты присоединения щелочных металлов к антрацену также оказались эфирами, содержащими две молекулы эфира в дилитиевом соединении $(\text{C}_{14}\text{H}_{10} \cdot 2\text{Li} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$ и одну молекулу эфира в диатриевом соединении $(\text{C}_{14}\text{H}_{10} \cdot 2\text{Na} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$.

Шленк и сотр. (3), подвергавшие анализу последнее соединение, обнаружили в нем 21,38%

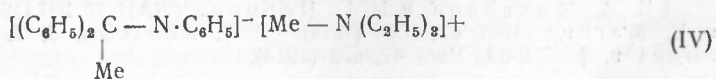
натрия (при содержании металла в 20,53% для $C_{14}H_{10}Na_2$). Допустив ошибку в 6% против истинного содержания металла (15,43%, см. табл. 1) и не предприняв анализа углеводородной части металлоорганического соединения, авторы сделали неправильное заключение о составе динатриевого соединения антрацена.

Вопрос о строении эфирных комплексов щелочноорганических соединений является сложным. Освещению его способствовало получение и изучение состава аминных комплексов органических соединений щелочных металлов, образующихся, как это было нами установлено на большом числе примеров, путем прямого присоединения щелочных металлов к органическим ненасыщенным веществам в присутствии третичных аминов. Так, удалось осуществить присоединения натрия к антрацену при применении в качестве среды триэтиламина (комплекс черного цвета), а также получить натриевый и литиевый аминные комплексы того же углеводорода (оба красного цвета), используя в качестве среды диметиланилин; тетрафенилэтилен присоединяет натрий в диметиланилине с образованием комплекса черного цвета. Осуществлено было также присоединение щелочных металлов в диметиланилине к бензофенонанилу; натровый комплекс этого азометина окрашен в красный цвет, а литиевый — в фиолетово-красный. Об образовании комплексов в перечисленных примерах можно было судить как по возникновению окрашенных веществ, так и на основании химических превращений продуктов реакций, характерных для двуметаллических производных избранных объектов исследования. Кроме того, был установлен количественный состав аминных комплексов (см. табл. 1), получающихся при присоединении щелочных металлов к трифенилэтилену и бензофенонанилу в присутствии триэтиламина (натровый комплекс трифенилэтилена окрашен в черный цвет, а литиевый обладает карминовым цветом, натриевое соединение бензофенона окрашено в карминовый, литиевое — в темнокарминовый цвет). Оказалось, что эти комплексные соединения состоят из молекулы исходного вещества, двух атомов металла и одной молекулы амина.

Присутствие в аминных комплексах одной молекулы амина, способной, очевидно, присоединять только один ион металла, свидетельствует с несомненностью о том, что второй атом металла входит в состав аниона. Естественно допустить, что в трифенилэтилен-анионе он ковалентно связан с углеродным атомом, несущим только одну фенильную группу, так как в этом случае осуществляется наиболее прочная связь углерод — металл и в то же время достигается наибольшая делокализация дополнительного электрона (III):



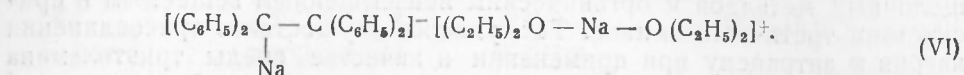
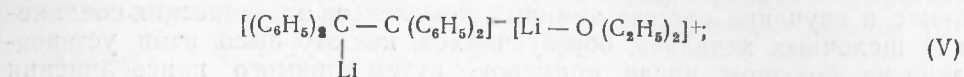
Из двух возможных положений атома металла в анионе бензофенонанила нам кажется более вероятным присоединение его к атому углерода, нежели к атому азота, так как система с двухвалентным отрицательным атомом азота более устойчива из-за большой электроотрицательности последнего (IV):



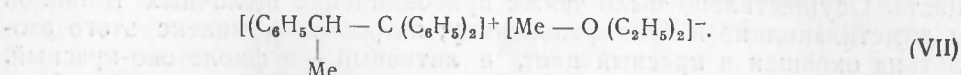
Исходя из указанных представлений о строении аминных комплексов, мы имеем основание считать, что и в эфирных комплексах рассматриваемых соединений в состав катиона входит только один ион щелочного металла, координационно связывающий одну или две

молекулы эфира, а анион представляет собой отрицательно заряженную ненасыщенную систему, ковалентно соединенную со вторым атомом щелочного металла.

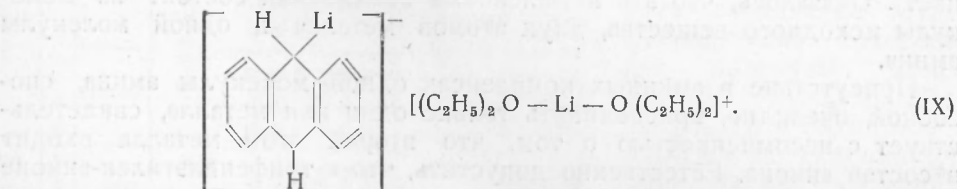
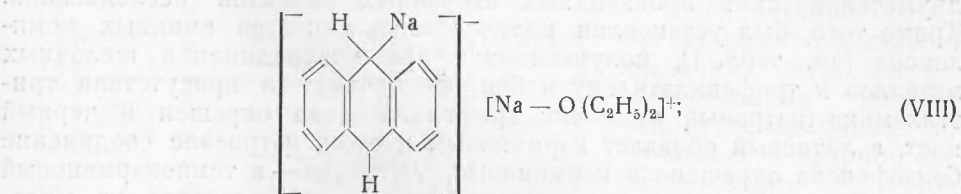
Следовательно, эфирату литиевого соединения тетрафенилэтилена следует придать строение (V), а натриевому — (VI); в подобных симметричных соединениях атом металла связан ковалентно с любым из центральных углеродных атомов



В несимметричном соединении трифенилэтилена атом щелочного металла (натрия или лития) связан в анионе с углеродным атомом, несущим меньшее число электроотрицательных заместителей (VII).



Строение динатриевого (VIII) и дилитиевого соединения антрацена (IX) следует изобразить следующим образом:



Анализ металлоорганических соединений проводился в условиях, описанных ранее (1), с той только разницей, что при взвешивании фильтровальная воронка не наполнялась азотом, а оставлялась эвакуированной.

Триэтиламин в аминных комплексах определялся в виде его соли-нокислой соли.

Институт нормальной и патологической морфологии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
28 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. М. Михайлов и Н. Г. Чернова, ДАН, **70**, 237 (1950). ² W. Schlenk и E. Markus, Ber., **47**, 1664 (1914). ³ W. Schlenk, J. Appenrodt, M. Michael и A. Thol, Ber., **47**, 473 (1914).