

УДК 547.1'3+546.11.2

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ, В. Н. СЕТКИНА,
Э. И. ФЕДИН, М. Н. НЕФЕДОВА, А. И. ХАТАМИ

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИЮ ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

Рассмотрение констант скорости водородного обмена с кислотами ряда производных ферроцена привело нас к выводу о малом вкладе эффекта сопряжения заместителя при электрофильном замещении в ряду ферроцена (1). В этой связи особый интерес представляет исследование влияния заместителей с противоположно направленными индуктивным эффектом и эффектом сопряжения, так как в этом случае наиболее ярко проявляется отличие ферроцена от других ароматических систем, в частности бензола.

В дополнение к исследованным ранее заместителям мы измерили константы скорости водородного обмена метилтио- и 1,1'-диметилтиоферроценов с CF_3COOH . Посон и сотрудники (2) изучили распределение изомеров при аминотилровании этих соединений нашли, что выходы продуктов замещения в свободное кольцо 1'- и в 2- и 3-положения замещенного кольца находятся в следующем соотношении:

$$\begin{aligned}\Phi\text{SCH}_3 \text{ 1' : 2 : 3} &= 0,6 : 1,45 : 1,0, \\ \Phi(\text{SCH}_3)_2 \text{ 2 : 3} &= 1,9 : 1,0\end{aligned}$$

(Φ — ферроценил или ферроценилен).

Однако осталось неясным, как изменяется общая скорость замещения при введении в ферроцен SCH_3 -группы. Результаты конкурирующего аминотилрования ΦSCH_3 и ферроцена свидетельствовали о большей активности незамещенного соединения, но в то же время выход гомоаннулярных продуктов замещения оказался выше, чем гетероаннулярных, что характерно для активирующих электронодонорных заместителей.

Приводим полученные нами константы скорости обмена ΦSCH_3 и $\Phi(\text{SCH}_3)_2$ и для сравнения ферроцена в смеси CF_3COOH и CH_3COOH (35,6 мол. % CF_3COOH) при 25°:

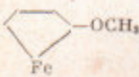
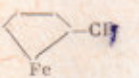
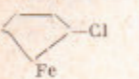
Соединение	ΦH	ΦSCH_3	$\Phi(\text{SCH}_3)_2$
$K_{\text{ВО}}$, сек ⁻¹	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
$K_{\text{ОТН}}$	1	0,35	0,20

Из этих данных видно, что SCH_3 -группа, подобно фенильной, при электрофильном замещении в ряду ферроцена оказывается слабым акцептором электронов.

Группа SCH_3 обладает несколько меньшей способностью к сопряжению с электронодефицитными реакционными центрами, чем OCH_3 -группа (3) ($\sigma_{\text{p-OCH}_3}^+ = -0,778$, $\sigma_{\text{p-SCH}_3}^+ = -0,604$, $\sigma_{\text{p-OCH}_3} = -0,268$, $\sigma_{\text{p-SCH}_3} = 0,0$ (4)). В соответствии с этим сопряжение SCH_3 -группы с ферроценом даже при электрофильном замещении оказывается недостаточным для того, чтобы компенсировать ее отрицательный индуктивный эффект; для OCH_3 -группы баланс иной и она оказывается по отношению к ферроцену донором электронов, но довольно слабым (1). При электрофильном водородном обмене в ряду бензола обе эти группы оказываются мощными активирующими заместителями (3).

Весьма существенным является вопрос об ориентации при электрофильном водородном обмене в производных ферроцена. Количество дейтерия, вступившего в 1'-, 2- и 3-положения замещенного ферроцена может быть определено по уменьшению интенсивности сигналов соответствующих протонов в спектре п.м.р. К сожалению, соответствующие сигналы циклопентадиенильных протонов в спектрах FSCl_3 и $\text{F}(\text{SCH}_3)_2$ расположены настолько близко (сдвиг меньше 0,1 м. д.)*, что изменение их интенсивности не удалось точно измерить даже при использовании спектрометра с рабочей частотой 100 Мгц.

Таблица 1

Соединение	δ	% D в данном положении от общего колич. дейтерия	f
	4,05	40	5
	3,95	37	11
	3,69	23	7
	4,05	80	0,04
	4,19	10	0,01
	3,86	10	0,01
	4,27	50	0,0007
	4,02	50	0,0007

Определение количества D с помощью спектров п. м. р. было проведено для FOCH_3 , FCl и FCl_2 , скорости обмена которых были измерены нами ранее. В спектрах FOCH_3 и FCl расстояние между сигналами протонов свободного кольца и одной из двух пар протонов замещенного кольца также мало, что снижает точность измерения интенсивности.

Тем не менее, полученные данные позволяют утверждать, что различие в скорости обмена 1'-, 2- и 3-положений в исследованных соединениях невелико (менее одного порядка) и совершенно несравнимо с различием м- и п-положений в замещенных бензолах или α - и β -положений в гетероциклах.

В табл. 1 приведены факторы парциальной скорости обмена в исследованных производных, рассчитанные по формуле: $f = k_{\text{ФХ}} \alpha n / k_{\text{ФН}}$, где $k_{\text{ФХ}}$ и $k_{\text{ФН}}$ — константы скорости обмена замещенного и незамещенного ферроценов, α — доля замещения D в данном положении от общего количества D в молекуле, n — статистическая поправка, равная отношению числа атомов Н в данном положении к числу атомов Н в незамещенном ферроцене.

Количество дейтерия, внедрившегося в 2- и 3-положения 1,1'-дихлорферроцена в результате обмена, оказалось приблизительно одинаковым. Скорость обмена свободного кольца в хлорферроцене превышает скорость обмена замещенного кольца ~ в 4 раза. В метоксиферроцене свободное кольцо обменивается в 3,5 раза медленнее замещенного. Неожиданным оказалось то обстоятельство, что протоны замещенного кольца метоксиферроцена, сигнал которых расположен в более слабом поле (δ 3,95), обмениваются несколько быстрее протонов, дающих сигнал в более сильном поле (δ 3,69). Однако малая точность определения не позволяет с уверенностью обсуждать это малое различие. При аминометилировании метоксиферроцена Посон и сотрудники⁽⁵⁾ обнаружили также небольшое различие между 1'-, 2- и 3-положениями (1' : 2 : 3 = 1 : 3,7 : 2,3) и несколько большую скорость замещения в 2-положении.

Эти результаты в сочетании с имеющимися в литературе данными об ориентации при ацилировании и аминометилировании алкил- и арилферроценов⁽⁶⁾, а также об ориентации при водородном обмене в фенилфер-

* FSCl_3 δ 4,23; 4,08; 4,14 (свободное кольцо), $\text{F}(\text{SCH}_3)_2$ δ 4,14, 4,21.

роцене (7) приводят к выводу о выравненном, нивелированном влиянии заместителей на разные положения молекулы замещенного ферроцена.

Экспериментальная часть

Измерение скоростей водородного обмена проводили аналогично описанному ранее (1). Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Соединение	Продолжительность	Равновесное содержание D	И.п.в.с.* γ/мл	% обмена	K _{скор}	K _{средн}
ФН	2 ч.	46000	2730	6,0	$0,98 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
	4 ч.	46000	6100	13,2	$0,85 \cdot 10^{-5}$	
	7 ч. 40 м.	40000	9950	25,0	$1,06 \cdot 10^{-5}$	
ФСCH ₃	5 ч.	30700	2255	7,3	$3,66 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
	10 ч.	30700	3575	12,2	$3,42 \cdot 10^{-6}$	
	4 ч.	31100	1600	5,1	$3,65 \cdot 10^{-6}$	
Ф(SCH ₃) ₂	8 ч. 20 м.	31100	2910	9,3	$3,26 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
	5 ч.	24600	820	3,3	$1,88 \cdot 10^{-6}$	
	8 ч.	25000	1470	5,9	$2,09 \cdot 10^{-6}$	
	10 ч.	24300	1855	7,6	$2,07 \cdot 10^{-6}$	

Измерение скорости водородного обмена проводилось в смеси CF₃COOH и CH₃COOD (35,6 мол. % CF₃COOD), H₀ ≈ -1.

* Избыточная плотность воды сгорания.

Спектры дейтерированных образцов измеряли на приборе Перкин — Эльмер Р-12, частота 60 Мгц. Точность электронного интегратора этого прибора близка к 1%.

Авторы выражают благодарность В. С. Петросяну за измерение спектров на приборе JNM-4H-100.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
25 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Н. Нефедова, Д. Н. Курсанов и др., ДАН, 166, 374 (1966). ² G. R. Knox, J. G. Morrison, P. L. Pauson, J. Chem. Soc. C, 1967, 1842. ³ S. Oae, A. Ohno, W. Tagaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 681 (1962). ⁴ В. А. Пальм, Усп. хим., 30, 1069 (1961). ⁵ G. R. Knox, J. G. Morrison, P. L. Pauson, J. Chem. Soc. C, 1967, 1847. ⁶ G. R. Knox, J. G. Morrison et al., J. Chem. Soc. C, 1967, 1853. ⁷ J. A. Mangravite, T. G. Traylor, Tetrahedron Letters, № 45, 4458 (1967).