

УДК 547.514.72+547.1'3+661.718.1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Н. НЕФЕДОВА, В. Н. СЕТКИНА, А. И. ХАТАМИ, А. Г. ГИНЗБУРГ,
член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ВОДОРОДА В ЭТИЛЬНЫХ И БЕНЗИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ $C_5H_5Mn(CO)_3$ И $C_5H_5Mn(CO)_2PPh_3$

Продолжая проводимое в нашей лаборатории систематическое исследование влияния заместителей на скорость электрофильного изотопного обмена водорода (в.о.) в сандвичевых соединениях различного типа (¹), мы обратились к производным $C_5H_5Mn(CO)_3$. Однако в этой системе обмен атомов водорода цикlopentadiенильного кольца на дейтерий протекает только при сравнительно высокой кислотности среды (например, растворы D_2SO_4 в CF_3COOD). Соединения с электрооакцепторными заместителями в таких условиях разрушаются быстрее, чем протекает в.о. Ранее было установлено (²), что замена одного карбонила в $C_5H_5Mn(CO)_3$ на PPh_3 и его аналоги повышает скорость в.о. цикlopentadiенильного кольца более чем на три порядка, поэтому система $C_5H_5Mn(CO)_2PPh_3$ представляет значительно большие возможности для изучения влияния заместителей.

В настоящей работе изучено влияние этильной и бензильной групп на скорость в.о. цикlopentadiенильного кольца в кислой среде в системах двух типов, $C_5H_5Mn(CO)_3$ и $C_5H_5Mn(CO)_2PPh_3$. Соединения, содержащие лиганд PPh_3 , вступают в реакцию в.о. при малой кислотности среды (растворы CF_3COOD в CH_2Cl_2), при этих условиях фенильные кольца в обмен не участвуют. При более высокой кислотности среды, необходимой, как уже отмечалось, для обмена производных $C_5H_5Mn(CO)_3$, производные бензола также способны обменивать ароматические водороды на дейтерий. Так, ранее было найдено, что в использованных нами условиях скорость в.о. для $C_5H_5Mn(CO)_3$ лишь в 1,5—2 раза превышает скорость в.о. бензола (³), поэтому в случае $C_5H_5CH_2C_6H_4Mn(CO)_3$ следовало учитывать возможность одновременного обмена водородов цикlopentadiенильного и фенильного колец.

Известно также, что при ацилировании этого соединения продукты замещения в фенильном кольце могут образовываться, но лишь при избытке ацилирующего агента (⁴). Мы определили количество дейтерия в цикlopentadiенильном и фенильном кольцах путем измерения интенсивности соответствующих сигналов в спектре п.м.р. на разных стадиях обмена $C_5H_5CH_2C_6H_4Mn(CO)_3$ и нашли, что заметный обмен в фенильном кольце наблюдается лишь тогда, когда обмен в цикlopentadiенильном кольце практически достигает равновесия (см. экспериментальную часть). Небольшая поправка на содержание дейтерия в фенильном кольце на разных стадиях обмена существенно не изменяет константу скорости в.о. цикlopentadiенильного кольца.

Ниже приведены относительные скорости обмена исследованных соединений, за единицу в каждом ряду принимали скорость обмена незамещенного соединения:

R	H	Et	$CH_2C_6H_5$
$K_{отн} (C_5H_5Mn(CO)_3)$	1	5,0 (^a)	4,2
$K_{отн} (C_5H_5Mn(CO)_2PPh_3)$	1	12,5	3,1

Из этих данных, а также из полученных ранее результатов по обмену алкилзамещенных $C_5H_5Mn(CO)_3$, следует, что введение алкильного и бензильного заместителей в системах $C_5H_5Mn(CO)_3$ и $C_5H_5Mn(CO)_2PPh_3$ ускоряет электрофильный в.о. в цикlopентадиенильном кольце в такой же степени, как и в ряду ферроцена (¹).

Полученные результаты позволяют также судить о влиянии группы $(CO)_3MnC_5H_4$ как заместителя. Соединение $C_6H_5CH_2C_5H_4Mn(CO)_3$ можно рассматривать как толуол, в котором один α -водород замещен группой — $C_5H_4Mn(CO)_3$. Из данных спектров п.м.р. (см. таблицу. 1) следует, что константа k_{Pb} скорости в.о. фенильного кольца в $C_6H_5CH_2C_5H_4Mn(CO)_3$ по

Таблица 1

Число атомов D		k_{Cp}/k_{Ph}
в Cp-кольце	в Ph-кольце	
0,6	0,0	—
0,8	0,0	—
1,0	0,2	7,2
2,4	0,9	6,6
2,8	1,3	—

крайней мере в 7 раз меньше, чем константа k_{Cp} скорости в.о. цикlopентадиенильного кольца. Если за единицу принять константу скорости обмена $C_5H_5Mn(CO)_3$, то величина k_{Pb} составит не более 0,6. В то же время относительная скорость обмена ароматических водородов толуола в тех же условиях (³) составляет ~ 100 , т. е. замена α -водорода в толуоле на группу $(CO)_3MnC_5H_4$ — снижает скорость обмена водородов фенильного кольца по крайней мере на два порядка. Следовательно, заместитель $(CO)_3MnC_5H_4$ — обладает значительным отрицательным индуктивным эффектом, что согласуется с данными (⁵) по окислительно-восстановительным потенциалам ферроценов, содержащих заместители $CH_2C_6H_5$ и $CH_2C_6H_4Mn(CO)_3$.

Экспериментальная часть

Использованные вещества. Этил- и бензил-циклопентадиенилмарганецтрикарбонил получены по описанным ранее методикам (⁶), чистоту их контролировали элементным анализом. Комплексы $RC_5H_4Mn(CO)_2PPh_3$ получены реакцией эквимолекулярных количеств соответствующего $RC_5H_4Mn(CO)_3$ и PPh_3 в бензоле при облучении у.-ф. светом (лампа ПРК-4, мощность 200 Вт) в течение 15—30 час. в атмосфере аргона. После окончания выделения CO смесь фильтруют, растворитель удаляют в вакууме и остаток перекристаллизовывают из смеси бензол — спирт (1:3). Кристаллы на фильтре промывают разбавленной HCl (1:1), затем водой, спиртом и *n*-гексаном, сушат в вакууме. Выход 50—60%. Полученные комплексы — желтые кристаллические вещества, устойчивые на воздухе. Температуры плавления $EtC_5H_4Mn(CO)_2PPh_3$ и $C_6H_5CH_2C_5H_4Mn(CO)_2PPh_3$ составляют соответственно 112—113° и 144—146°.

Все опыты по исследованию кинетики в.о. проводили при 25° в атмосфере N_2 . Содержание дейтерия определяли по избыточной плотности воды сжигения (и.п.в.с.) капельным методом. Полученные данные приведены в табл. 2 и сопоставлены с результатами работы (²).

Исследование в.о. в $C_6H_5CH_2C_5H_4Mn(CO)_3$ при помощи спектров п.м.р. Использовали прибор Перкин — Эльмер R-12 с электронным интегратором. Спектр $C_6H_5CH_2C_5H_4Mn(CO)_3$ в CCl_4 содержит три синглета δ 3,50 (2H), 4,55 (4H), 7,10 (5H) м.д., соответствующих метиленовым, цикlopентадиенильным и фенильным протонам. Внутренним стандартом служила группа CH_2 . В табл. 1 приведено содержание в цикlopентадиенильном (Cp) и фенильном (Ph) кольцах на разных стадиях обмена. Равновесное содержание D везде составляло 70 ат.%. Отношение констант скорости k_{Cp}/k_{Pb} рассчитывали как $\lg[C_\infty/(C_\infty - C_{Cp})]/\lg[C_\infty/(C_\infty - C_{Ph})]$, где C_∞ — равновесное содержание D, C_{Cp} — содержание D в цик-

Таблица 2

Молярное соотношение реагентов	Продолжительность опыта, мин	И. п. в. с. $\gamma/\text{мл}$		$10^4 k_{\text{в.о.}}$ сек $^{-1}$	$k_{\text{в.о.}}$ (средн), сек $^{-1}$	K^* $K_{\text{отн}}$
		найденная в опыте	равновесная			
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$						
В-во: CF_3COOD : D_2SO_4 : $\text{CH}_2\text{Cl}_2 =$ 1:12:1:12	60	1070	12 700	2,44	$(2,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	1
	90	1980	12 700	3,17		
	210	2910	9 800	2,79		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$						
	60	2180	7400	9,79	$(9,7 \pm 2,0) \cdot 10^{-4}$	4,2
	60	2280	7400	10,7		
	210	3040	7400	7,97		
	300	6350	7500	10,4		
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2 \text{PPh}_3$						
					$1,6 \cdot 10^{-3} **$	1
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2 \text{PPh}_3$						
В-во: CF_3COOD $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1:10:50$	30	1235	5200	15,2	$(1,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	12,5
	60	2375	5200	17,0		
	75	2570	5200	15,1		
	90	3075	5450	15,4		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2 \text{PPh}_3$						
	65	680	4850	3,83	$(4,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	3,1
	120	1125	4850	3,85		
	140	1410	4850	4,00		
	180	1855	4850	4,40		
	270	1965	4850	3,65		

* При подсчете отношение $k_{\text{замещ}} : k_{\text{незамещ}}$ умножали на статистическую поправку $1/2$, учитывающую изменение числа обменоспособных H в молекуле.

** Эта величина определена ранее (7).

лопентадиенильном кольце, C_{Ph} — содержание D в фенильном кольце в один и тот же момент времени.

Возможно, что величина $k_{\text{Cr}} / k_{\text{Ph}} = 7$, приведенная в табл. 1, несколько занижена, так как ошибка интегрирования ($\pm 0,1$ атома H) не позволяет точно измерить содержание D на ранних стадиях обмена, позднее же может сказываться замедление обмена в Cr-кольце при приближении к равновесию.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
25 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Усп. хим., **37**, 1729 (1968).
² Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 2842.
³ А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 30.
⁴ Н. Egger, A. Nikiforov, Monatsh., **99**, 2311 (1968).
⁵ А. Н. Несмеянов, С. П. Губин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 1405.
⁶ А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, ДАН, **154**, 394 (1964).