

УДК 541.49 + 547.489 + 547.52

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ, В. Н. СЕТКИНА,
Н. К. БАРАНЕЦКАЯ, Э. И. ФЕДИН, Е. И. МЫСОВ, К. Н. АНИСИМОВ

**О СВОЕОБРАЗНОМ ВЛИЯНИИ КАРБОМЕТОКСИЛЬНОГО
ЗАМЕСТИТЕЛЯ В СИСТЕМЕ
БЕНЗОЛХРОМДИКАРБОНИЛТРИФЕНИЛФОСФИНА
НА СКОРОСТЬ КИСЛОТНОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА**

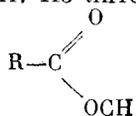
Ранее мы показали, что замена СО-лиганда в аренхромтрикарбонильных комплексах на $(C_6H_5)_3P$ -лиганд сильно увеличивает нуклеофильность ароматического кольца π -связанного с атомом хрома (¹). Это проявляется в том, что аренхромдикарбонилтрифенилфосфины, в отличие от аренхромтрикарбониллов, способны вступать в реакцию изотопного обмена водорода с кислотами в значительно более мягких условиях. Так, при комнатной температуре они обмениваются уже с CF_3COOD , функция кислотности которой ≈ -3 . В этих условиях аренхромтрикарбонильные комплексы в реакцию изотопного обмена водорода не вступают. Причем было найдено, что алкильные и метоксильный заместители в бензольном кольце ароматического лиганда оказывают лишь слабое влияние на скорость этой реакции (²).

Мы изучили реакцию изотопного обмена водорода метилбензоатхромдикарбонилтрифенилфосфина (I) с дейтеротрифторуксусной кислотой. Можно было ожидать, что карбометоксильная группа будет замедлять скорость этой реакции, так как в реакциях электрофильного замещения в бензольном ряду она проявляет ярко выраженный электроноакцепторный характер. Однако оказалось, что в изучаемом случае карбометоксильная группа не только не замедляет скорость реакции изотопного обмена водорода I с трифторуксусной кислотой, а ускоряет ее примерно на один порядок по сравнению со скоростью реакции водородного обмена бензолхромдикарбонилтрифенилфосфина. Константы скорости k_{rel} ($сек^{-1}$) изотопного обмена водорода π -ароматического кольца метилбензоат- и бензолхромдикарбонилтрифенилфосфинов с дейтеротрифторуксусной кислотой имеют соответственно значения $4,7 \pm 0,4 \cdot 10^{-6}$ и $5,0 \pm 0,5 \cdot 10^{-7}$ ($H_0 \approx -3$). Для доказательства того, что при реакции водородного обмена I не происходит обмена атомов водорода ни в метильной группе карбометоксильного остатка, ни в фенильных группах, связанных с атомом фосфора, мы изучили спектры п.м.р. и масс-спектры I (посходного и выделенного после изотопного обмена водорода с CF_3COOD).

Ранее нами показано, что атомы водорода трифенилфосфиновой группы аренхромдикарбонилтрифенилфосфинов в трифторуксусной кислоте не вступают в изотопный обмен водорода (²). Оказалось, что в спектре п.м.р. дейтерированного и недейтерированного I отношение интегральной интенсивности сигналов фенильных протонов трифенилфосфиновой группы и метильных протонов карбометоксильной группы всегда постоянно и в пределах ошибки измерений равно отношению 5 : 1. Эти данные указывают на то, что водороды метильной и фенильной групп не вступают в реакцию изотопного обмена водорода в трифторуксусной кислоте. Анализ масс-

спектров дейтерированного и недеийтерированного I тоже показал, что в пиках $P(C_6H_5)_3^+$ и CH_3^+ дейтерий не содержится.

Эти результаты указывают на то, что обмена водородов в метильной группе карбометоксильного остатка практически не происходит. Из лите-

ратурных данных также известно, что в сложных эфирах 

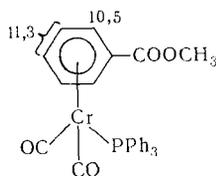
водороды метильной группы в кислотах не обмениваются (3).

Таким образом, данные об изотопном обмене водорода метилбензоат-хромдикарбонилтрифенилфосфина (I) в кислой среде свидетельствуют о необычном электронном влиянии карбометоксильной группы в бензольном кольце, π-связанном с $Cr(CO)_2PPh_3$ -группой.

В настоящее время нельзя обоснованно объяснить это интересное явление, однако можно предположить, что необычное поведение карбометоксильной группы при водородном обмене с кислотами обусловлено различием в механизмах этой реакции для метилбензоата и его комплекса с $Cr(CO)_2PPh_3$ -группой. Если же допустить, что механизмы реакций водородного обмена с кислотами в обоих случаях одинаковы и представляют собой электрофильное замещение, то это означает, что карбометоксильная группа в ареновых комплексах хрома не акцептор, а донор (т.е. имеет место обращение электронного влияния этой группы в метилбензоате при координации с атомом хрома). Интересно отметить, что карбометоксильная группа в циклопентадиенильных комплексах переходных металлов, например в системах циклопентадиенилмарганецдикарбонилтрифенилфосфина и ферроцена (4), ведет себя как сильный электроноакцептор, замедляя скорость реакции изотопного обмена в трифторуксусной кислоте примерно на три порядка.

Чтобы определить, какое ориентирующее влияние будет оказывать карбометоксильная группа в I на скорость реакции электрофильного водородного обмена в неравноценных положениях бензольного кольца, мы воспользовались методом изотопного обмена водорода и п.м.р. спектроскопии. Для аренхромдикарбонилтрифенилфосфиновых комплексов такого рода данных в литературе не имеется.

Содержание дейтерия в процессе реакции изотопного обмена водорода I в CF_3COOD определяли по изменению интегральной интенсивности (I) сигналов орто- (I_o), мета- и пара-протонов ($I_{m,p}$) в спектре п.м.р. I. На основании полученных данных было вычислено значение фактора парциальной скорости для орто-положения и, из-за частичного наложения сигналов мета- и пара-протонов, обусловленного совместным влиянием PPh_3 - и CH_3OOC -групп, лишь среднее значение фактора для мета- и пара-положений (см. табл. 2).



Полученные данные показывают, что в реакции электрофильного изотопного обмена I, как и в реакциях протофильного изотопного обмена аренхромтрикарбонильных комплексов (5-7), факторы парциальной скорости для различных положений π-связанного бензольного кольца близки по своей величине. Эти данные согласуются с данными Джексона и др. (5), установивших малое различие в значениях факторов парциальной скорости для орто-, мета- и пара-положений в реакциях ацетилирования алкилзамещенных аренхромтрикарбониллов.

Таблица 1

Продолжительность обмена, час.	Избыточная плотность воды сжигания, $\mu\text{г}/\text{мл}$		$k_{\text{в.о}} \cdot 10^6$, сек ⁻¹	Продолжительность обмена, час.	Избыточная плотность воды сжигания, $\mu\text{г}/\text{мл}$		$k_{\text{в.о}} \cdot 10^6$, сек ⁻¹
	рассчит.	найдено			рассчит.	найдено	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$				$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$			
28	82100	271000	4,0	48	78600	5670	4,4
34	83500	34200	4,3	57	83500	7260	4,5
27	76500	27980	4,8	57	83500	8270	5,2
31	76500	31500	4,8	47,6	79500	7070	5,4
42	76500	41100	5,1	72,2	79500	10185	5,3
49	76500	45500	5,1				
$k_{\text{в.о}} \text{ ср.} = 4,7 \pm 0,4$				$k_{\text{в.о}} \text{ ср.} = 5,0 \pm 0,5$			

Таблица 2

$I_{\text{CH}_3\text{OOC}}$	I_{O}	$I_{\text{M}, \text{n}}$	$I_{\text{O}}/I_{\text{CH}_3\text{OOC}}$	$\frac{I_{\text{M}, \text{n}}}{I_{\text{CH}_3\text{OOC}}}$	f_{O}	$f_{\text{M}, \text{n}}$
18,6	7,0	10,2	1,12	1,64	11,1	11,5
18,0	6,7	9,8	1,08	1,41	10,5	11,9
15,2	6,4	8,8	1,24	1,72	9,9	11,2
13,3	5,3	7,9	1,20	1,79	10,6	10,6
				Ср.	10,5	11,3

Экспериментальная часть*

1. Получение метилбензоатхромдикарбонилтрифенилфосфина ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$, 0,61 г (2,2 ммоль) метилбензоатхромтрикарбонила и 0,81 (3,1 ммоль) трифенилфосфина в 100 мл смеси бензол—гептан (1:10) облучали у.-ф. светом до выделения 2,2 ммоль СО ($^{\circ}$). Источником облучения служила у.-ф. лампа ПРК-2М, мощность в 375 вт. Растворитель удаляли в вакууме, а остаток перекристаллизовывали из гексана. После двух перекристаллизаций вещество плавилось при 134—135°. Выход продукта составлял 0,71 г (63% от теории).

Найдено %: С 66,33; Н 4,74; Р 6,07
 $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{PCrO}_4$. Вычислено %: С 66,43; Н 4,54; Р 6,12

И.-к. спектр (ν_{CO} , см⁻¹, в циклогексане) 1877, 1924. В спектре п.м.р. фенольных протонов ароматического лиганда найдено два мультиплета: дублет с относительной интенсивностью 2 ($\delta = 5,36$ м.д.) отвечает орто-протонам и мультиплет с относительной интенсивностью 3 ($\delta = 4,47$ м.д.) отвечает пара- и мета-протонам.

2. Изотопный обмен водорода и факторы парциальной скорости. Опыты по изотопному обмену водорода метилбензоатхромдикарбонилтрифенилфосфина проводили с дейтеротрифторуксусной кислотой при мольных отношениях вещество: $\text{CF}_3\text{COOD} = 1 : 2000$ при 27,7°. Вещество очищали перекристаллизацией из гексана. Чистоту выделенных образцов контролировали по температурам плавления и в некоторых случаях элементарным анализом. Содержание дейтерия в $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$, определенное по избыточной плотности воды сжигания капельным методом, и константы скорости k изотопного обмен-

* В выполнении экспериментальной части принимала участие В. И. Лосилкина.

на водорода $C_6H_6Cr(CO)_2PPh_3$ и для $C_6H_5COOCH_3Cr(CO)_2PPh_3$ приведены в табл. 1. Факторы парциальной скорости для неравноценных положений бензольного кольца в $C_6H_5COOCH_3Cr(CO)_2PPh_3$ определяли по изменению интегральной интенсивности сигналов соответствующих протонов ароматического лиганда по отношению к сигналам протонов карбометоксильной группы. Так как в спектре п.м.р. $C_6H_5COOCH_3Cr(CO)_2PPh_3$ мета- и пара-протоны не разрешаются, для этих положений вычислили лишь среднее значение фактора парциальной скорости f_i . Расчеты проводили по формуле (¹⁰)

$$f_i = (n_i k_i a_i) / k,$$

где n_i — отношение числа равноценных положений в бензольном кольце $C_6H_5COOCH_3Cr(CO)_2PPh_3$ к числу равноценных положений в $C_6H_6Cr(CO)_2PPh_3$; k_i и k — константы скорости изотопного обмена водорода $C_6H_5COOCH_3Cr(CO)_2PPh_3$ и $C_6H_6Cr(CO)_2PPh_3$ соответственно; a_i — доля замещения водорода на дейтерий в данном положении i .

Спектры п.м.р. измеряли на приборе Р-12 Перкин — Эльмер (рабочая частота 60 Мгц) в растворах $CDCl_3$ и CS_2 в присутствии гексаметилдисилоксана в качестве внутреннего стандарта. Точность определения интегральной интенсивности сигналов протонов составляла $\pm 10\%$.

Масс-спектры получены на приборе СН-8 при энергии ионизирующих электронов 70 эв и температуре нагревателя, введенного в ионный источник, 100° .

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
23 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина и др., ДАН, **190**, № 5, 1103 (1970).
² В. Н. Сеткина, В. И. Зданович и др., ЖОХ, **41**, 1338 (1971). ³ В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Е. В. Быкова, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1367.
⁴ М. Н. Нефедова, Д. Н. Курсанов и др., ДАН, **166**, 374 (1966). ⁵ Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, № 7, 1622. ⁶ Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина и др., ДАН, **183**, № 6, 1340 (1968). ⁷ Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, № 11, 1830. ⁸ W. R. Jackson, W. B. Jennings, J. Chem. Soc., B, **1969**, 1221. ⁹ W. Strohmeier, H. Hellmann, Chem. Ber., **96**, 2859 (1963). ¹⁰ А. И. Шатенштейн, Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях, Изд. АН СССР, 1960, стр. 326.