

УДК 546.719

ХИМИЯ

С. П. ГУБИН, А. А. КОРИДЗЕ, Н. А. ОГОРОДНИКОВА,
Б. А. КВАСОВ

**СИНТЕЗ И СПЕКТРЫ Я. М. Р. F^{19} $(CO)_3MnC_5H_4 - C_6H_4F-m(-n)$
И $(CO)_3ReC_5H_4 - C_6H_4F-m(-n)$**

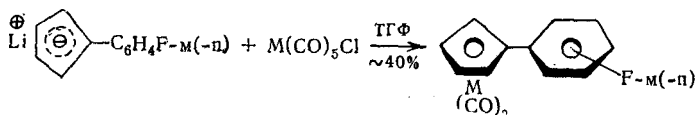
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 19 I 1972)

Сравнение химических свойств цикlopentadiенилмарганецтрикарбонила (ЦМТ) и цикlopentadiенилренийтрикарбонила (ЦРТ) показывает, что первый активнее в реакциях электрофильного замещения и труднее вступает в реакции с нуклеофильными агентами. Так, ЦМТ активнее ЦРТ в реакции ацетилирования ⁽¹⁾; в кислой среде скорость изотопного обмена водорода у ЦМТ выше, чем у ЦРТ, тогда как в основной среде наблюдается обратная зависимость ⁽²⁾.

Ряд работ посвящен изучению электронных свойств групп ЦМТ и ЦРТ. Сравнение констант диссоциации ЦМТ- и ЦРТ-карбоновых кислот (pK_a 4,99 и 4,73 соответственно) ⁽³⁾ указывает на электронодонорный характер группы ЦМТ по сравнению с группой ЦРТ. Исследование сольволиза α -ацетоксибензил — ЦМТ показало, что ЦМТ-группа более эффективна в стабилизации катионного центра, чем фенильное ядро ⁽⁴⁾. Результаты измерения основностей кетонов также свидетельствуют о том, что ЦМТ-группа является донором по сравнению с фенилом; найденная при этом электрофильная константа $\sigma^+ = -0,262$, для ЦРТ $\sigma^+ = -0,277$ ⁽⁵⁾.

В то же время в реакции протолиза соответствующих ртутных производных остаток ЦМТ по суммарному электронному влиянию является акцептором по сравнению с фенилом ⁽⁶⁾. Этот вывод согласуется с измерениями pK_a ЦМТ-карбоновой кислоты ^(7, 8), основности аминок-ЦМТ ⁽⁹⁾ и величины $E_{1/2}$ восстановления кетонов ряда ЦМТ ⁽¹⁰⁾.

Подобные различия в общем полярном влиянии означают, что указанные заместители обладают разными по знаку индуктивным и резонансным эффектом. Ранее в нашей работе измерение окислительно-восстановительного потенциала ферроценового ядра в $C_5H_5FeC_5H_4CH_2C_5H_4Mn(CO)_3$ позволило оценить индуктивную составляющую электронного влияния ЦМТ-группы σ_I , которая оказалась равной 0,18 ⁽¹¹⁾. Для полной количественной оценки индуктивной и резонансной составляющих электронного влияния групп ЦМТ и ЦРТ по методу Тафта нами синтезированы m - и n -фторфенилзамещенные производные ЦМТ и ЦРТ (I—IV) взаимодействием $Li^+C_6H_4F^-m(-n) - C_6H_4F-m(-n)$ ⁽¹²⁾ с соответствующими металлкарбонилхлоридами. Свойства соединений I—IV приведены в табл. 1.



I. $M = Mn$, $F-m$. II. $M = Mn$, $F-n$. III. $M = Re$, $F-m$. IV. $M = Re$, $F-n$.

В спектрах я.м.р. H^1 полученных соединений, наряду с мультиплетом фенильных протонов, присутствуют два хорошо разрешенных триплета от α - и β -протонов замещенного цикlopentadiенильного кольца. Величины химических сдвигов δ^F соединений I—IV использованы для расчета по

Таблица 1

Свойства фторфенилзамещенных ЦМТ и ЦРТ

Соединение	Т. пл., °C	Найдено, %			Формула	Вычислено, %			Я.м.р. H ¹ в CCl ₄	
		C	H	F		C	H	F	H _{2,4}	H _{3,4}
I. (CO) ₃ MnC ₅ H ₄ -C ₆ H ₄ F- <i>m</i>	Масло	56,45	2,81	6,22	C ₁₄ HgMnFO ₃	56,37	2,69	6,37	5,16	4,81
II. (CO) ₃ MnC ₅ H ₄ -C ₆ H ₄ F- <i>n</i>	52—53	56,40	2,72	6,28	C ₁₄ H ₈ MnFO ₃	56,37	2,69	6,37	5,16	4,83
III. (CO) ₃ ReC ₅ H ₄ -C ₆ H ₄ F- <i>m</i>	91—92	38,93	1,82	4,21	C ₁₄ H ₈ ReFO ₃	39,13	1,87	4,43	5,74	5,43
IV. (CO) ₃ ReC ₅ H ₄ -C ₆ H ₄ F- <i>n</i>	79—80	39,03	1,88	4,16	C ₁₄ H ₈ ReFO ₃	39,13	1,87	4,43	5,63	5,33

Таблица 2

Соединение	δF^* (CCl ₄)	σ_I	σ_R^0	Изменение относительно C ₅ H ₄ ⁻	
				$\Delta\sigma_I$	$\Delta\sigma_R^0$
I. (CO) ₃ MnC ₅ H ₄ -C ₆ H ₄ F- <i>m</i>	-0,62				
II. (CO) ₃ MnC ₅ H ₄ -C ₆ H ₄ F- <i>n</i>	-0,04	+0,21	-0,06	0,43	0,23
III. (CO) ₃ ReC ₅ H ₄ -C ₆ H ₄ F- <i>m</i>	-0,99				
IV. (CO) ₃ ReC ₅ H ₄ -C ₆ H ₄ F- <i>n</i>	-0,57	+0,27	-0,06	0,49	0,23
V. Li ⁺ C ₅ H ₄ ⁻ -C ₆ H ₄ F- <i>m</i>	+2,20				
VI. Li ⁺ C ₅ H ₄ ⁻ -C ₆ H ₄ F- <i>n</i>	+10,65	-0,22	-0,29		

* Измерены относительно C₆H₅F как внутреннего стандарта.

методу Тафта и сотрудников (¹³) индуктивной и резонансной составляющих электронного влияния ЦМТ- и ЦРТ-групп. Обработка данных (¹³) для ряда заместителей обычными методами статистического анализа дала следующие уравнения (для CCl₄ как растворителя):

$$\int_H^{m-x} = -7,26\sigma_I + 0,939, \quad n = 16, \quad r = 0,972;$$

$$\int_H^{p-x} - \int_H^{m-x} = -34,84\sigma_R^0 - 1,53, \quad n = 10, \quad r = 0,976.$$

В табл. 2 приведены найденные значения σ_I и σ_R^0 . Для сравнения здесь же приведены данные по Li⁺C₅H₄⁻-C₆H₄F-*m*(-*n*) и изменение в величинах σ_I и σ_R^0 при переходе от некоординированной C₅H₄-группы к координированной с переходными металлами Mn и Re.

Из полученных данных видно, что группы ЦМТ и ЦРТ обладают отрицательным индуктивным и слабым положительным резонансным эффектом. При переходе от марганцевого производного к ренийскому аналогу электронное влияние изменяется таким образом, что акцепторное влияние группы по индуктивному механизму увеличивается на ~0,06, в то время как резонансное влияние практически не меняется.

Следует отметить, что найденная в настоящей работе величина индуктивной константы для ЦМТ-группы хорошо совпадает с $\sigma_I = 0,18 \pm 0,01$, найденным ранее путем измерения окислительно-восстановительного потенциала ферроценового звена в C₅H₅FeC₅H₄CH₂C₅H₄Mn(CO)₃ (¹¹).

При сравнении электронного влияния групп ЦМТ и ЦРТ видно, что при переходе от Mn к Re возрастает электрофильный характер атомов углерода цикlopentadiенильного кольца, т. е. уменьшается отрицательный заряд на атомах углерода; в то же время π -электронная плотность в ЦПД-кольце практически не изменяется. Далее, если сравнить измене-

ния σ -констант при переходе от группы $C_5H_5^\ominus$ к ЦМТ- и ЦРТ-группам, можно отметить существенное изменение не только σ_R^0 , но и σ_I -константы. Если исходить из предположения (¹²), что в ЦПД-анионе значительная часть отрицательного заряда находится на σ -орбиталях кольца, то такое большое изменение индуктивной константы при координации ЦПД-аниона с марганец- или ренийтрикарбонильной группой можно рассматривать как подтверждение участия в связи с металлом как π -электронов, так и σ -остова кольца.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
6 VIII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. O. Fischer, M. von Foerster et al., *J. Organomet. Chem.*, **7**, 113 (1967).
- ² В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, *Усп. хим.*, **37**, 1729 (1968). ³ А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов и др., *ДАН*, **178**, 1335 (1968). ⁴ W. E. McEwen, J. A. Manning, J. Kleinberg, *Tetrahedron Letters*, № 31, 2195 (1964). ⁵ С. П. Губин, К. Н. Анисимов и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1967**, 460. ⁶ A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova et al., *J. Organomet. Chem.*, **11**, 577 (1968). ⁷ А. Н. Несмеянов, А. Г. Розловский, С. П. Губин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1966**, 387. ⁸ G. I. Reilly, W. E. McEwen, *Tetrahedron Letters*, № 10, 1231 (1968).
- ⁹ M. Cais, N. Narkis, *J. Organomet. Chem.*, **3**, 188 (1965). ¹⁰ J. Tirouflet, R. Dabard, E. Laviron, *Bull. Soc. chim. France*, **1963**, 1955. ¹¹ А. Н. Несмеянов, С. П. Губин и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1969**, 1405. ¹² A. A. Koridze, S. P. Gubin et al., *J. Organomet. Chem.*, in press. ¹³ R. W. Taft, E. Price et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3146 (1962).