

УДК 547.1'3+546.11.2

ХИМИЯ

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

СКОРОСТЬ И ОРИЕНТАЦИЯ ПРИ КИСЛОТНОМ ВОДОРОДНОМ ОБМЕНЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА С ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Количественные данные о влиянии электроноакцепторных заместителей в ферроцене при электрофильном замещении ограничены такими сравнительно слабыми заместителями, как Cl и Ph (¹⁻³). В настоящей работе исследованы скорость реакции и ориентация при кислотном водородном обмене производных ферроцена с сильными электроноакцепторными заместителями: метилового эфира ферроценкарбоновой кислоты (ФСООМе) и фенилферроценилсульфона (ФSO₂Ph).

Ранее (⁴) было установлено, что COOМе-группа в ферроцене резко замедляет обмен водорода циклопентадиенильных колец; общая скорость обмена этого соединения с CF₃COOD составляет $1 \cdot 10^{-3}$, если за единицу принять скорость обмена незамещенного соединения. Группа PhSO₂ замедляет обмен в еще большей степени: измеримая скорость реакции достигается только при повышении кислотности среды добавлением к CF₃COOD комплексной кислоты BF₃·D₂O. Измерив в тех же условиях константу скорости обмена ФСООМе и принимая для этого соединения $k_{\text{отн}} = 1 \cdot 10^{-3}$, мы нашли, что скорость обмена ФSO₂Ph относительно ферроцена составляет $1 \cdot 10^{-4}$. Такой пересчет является довольно грубым приближением, так как $k_{\text{отн}}$ могут изменяться с изменением среды, однако к этому приему приходится прибегать при изучении соединений, сильно различающихся по реакционной способности. Возможная неточность полученных значений $k_{\text{отн}}$, конечно, не может поставить под сомнение вывод, что сильные электроноакцепторные заместители резко уменьшают общую скорость кислотного водородного обмена циклопентадиенильных колец ферроцена.

Наиболее интересные и неожиданные, на наш взгляд, результаты были получены при определении скоростей замещения в разных положениях молекулы ферроцена, несущей электроноакцепторный заместитель. Оказалось, что различие в скоростях обмена свободного и замещенного колец очень мало по сравнению с общим изменением скорости обмена при введении заместителя. В ФСООМе отношение скоростей обмена свободного и замещенного колец составляет ~ 3 , в ФSO₂Ph ~ 10 . Аналогичный результат получен и при исследовании ферроценилметилсульфона (ФSO₂Me). Это соединение обменивается в смеси CF₃COOD — BF₃·D₂O медленнее, чем ФSO₂Ph (k скорости не измерена). Отношение скоростей обмена свободного и замещенного колец для него также составляет ~ 10 . Невелико также и различие между двумя положениями замещенного кольца. Так, в ФСООМе факторы парциальной скорости f составляют $f_2 = 0,7 \cdot 10^{-3}$, $f_3 = 0,45 \cdot 10^{-3}$. Таким образом, вывод о слабо выраженном ориентирующем влиянии заместителей в ряду ферроцена (²) оказывается справедливым и для сильных электроноакцепторных заместителей.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что в ФСООМе и ФSO₂Ph протоны замещенного кольца, дающие сигнал в более слабом поле, обмениваются быстрее, чем протоны, дающие сигнал в более силь-

ном поле. Аналогичное наблюдение было сделано и при изучении замещения в метоксиферроцене (², ⁵).

1. Исследованные вещества синтезированы по описанным методикам: ФСООМе (⁶) ФСО₂Ph и ФСО₂Me (⁷). Образцы после обмена очищали хроматографией на Al₂O₃, чистоту контролировали элементным анализом.

2. Все кинетические опыты по водородному обмену проводили при 25° в атмосфере N₂. Молярное соотношение вещество : CF₃COOD : BF₃·D₂O составляло 1,6 : 105 : 1. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Соединение	Продолжительность опыта, мин.	Степень замещения (% от равновесия)	k · 10 ⁵ , сек ⁻¹	k _{ср} · 10 ⁻⁵ , сек ⁻¹
ФСООМе	90	17,3	3,69	3,70
	90	18,3	3,73	
	120	23,4	3,69	
ФСО ₂ Ph	120	3,5	0,39	0,41
	240	5,1	0,37	
	300	7,9	0,48	
	480	10,1	0,40	

3. Количество дейтерия, вступившего в 2 и 3 положения замещенного кольца и в свободное кольцо (положение 1'), определяли по уменьшению интенсивности сигналов соответствующих протонов в спектре п.м.р. образцов, выделенных после обмена.

Спектры п.м.р. ФСООМе снимали в CCl₄. Трехпротонный синглет Me-группы (δ 3,74) служил стандартом для определения интенсивности сигналов. Сигнал в наиболее слабом поле относили к протонам в положении 2 (⁸). Для сульфонов единственным подходящим растворителем оказался бензол, так как различие в химических сдвигах 1'-, 2- и 3-протонов в этом анизотропном растворителе значительно больше, чем в CCl₄, CHCl₃ и др. Отнесение сигналов 2- и 3-протонов затруднительно в связи с тем, что расположение их в обоих сульфонах, по-видимому, не определяется электронными эффектами заместителя. Так, в CCl₄, CHCl₃, C₆H₆, CS₂ один из сигналов замещенного кольца расположен в более сильном поле, чем сигнал незамещенного кольца; а в ацетоне, например, сигнал незамещенного кольца лежит в наиболее сильном поле. Применение C₆D₆ в случае

Таблица 2

Соединение	δ, м.д.	Колич. атомов D в дан- ном положении		α _{ср}	f · 10 ³	f ₁ /f ₂₊₃
		опыт 1	опыт 2			
ΦCOOMe	4,12 (5H)	1,60	3,0	0,77	1,5	2,8
	4,67 (2H)	0,30	0,55	0,14	0,7	
	4,26 (2H)	0,15	0,35	0,09	0,45	
ΦSO ₂ Ph	4,44 (5H)	3,6	4,5 *	0,93 **		10,6 ***
	4,62 (2H)	0,25	0,45 }	0,07		
	3,92 (2H)	0,0	0,25 }			
ΦSO ₂ Me	4,27 (5H)	3,0	4,0	0,92 **		9,2
	4,56 (2H)	0,1	0,2 }	0,08		
	4,05 (2H)	0,15	0,25 }			

* Соответствует рассчитанному для равновесия.

** Из опыта 1.

*** Как отмечалось выше, эта величина менее достоверна, чем для ФСООМе, так как обмен в свободном кольце приближается к равновесию.

ФСО₂Ph позволило использовать в качестве стандарта для определения интенсивности сигналов мультиплет (δ 7,85—8,10, 2H), относящийся, по-видимому, к мета-протонам фенильного кольца ФСО₂Ph. Однако воспроизводимость результатов в этом случае хуже, чем при использовании в качестве стандартного сигнала синглета; количества D, меньшие чем 0,2 атома, не удастся определить с уверенностью.

Поэтому наличие D в замещенном кольце FSO_2Ph оказалось возможным обнаружить только на той стадии, когда обмен в свободном кольце достигает значительной глубины (80% от равновесия) и скорость его уменьшается. Поэтому для FSO_2Ph не рассчитывали f -факторы парциальной скорости.

Для FSOOMe f рассчитывали по формуле $f = k_{\text{отн}} \cdot \alpha / n$, где α — доля, которую составляет D в данном положении от общего количества D в молекуле, n — отношение числа водородов в данном положении к числу водородов в незамещенном ферроцене.

Отношение скоростей обмена в свободном и замещенном кольцах соответственно $f_1 / f_{2+3} = \alpha_1 n_{2+3} / \alpha_{2+3} n_1$.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Rosenblum, W. G. Howells, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1167 (1962). ² J. A. Mangravite, T. G. Traylor, Tetrahedron Letters, № 45, 4458 (1967). ³ Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина и др., ДАН, **192**, 339 (1970). ⁴ М. Н. Нефедова, Д. Н. Курсанов и др., ДАН, **166**, 374 (1966). ⁵ S. McVey, J. G. Morrison, P. L. Pauson, J. Chem. Soc. C, **1967**, 1847. ⁶ L. Wolf, M. Beer, Naturwiss., **44**, 442 (1957). ⁷ В. А. Нефедов, ЖОХ, **36**, 122 (1966); **38**, 2184 (1968). ⁸ Г. Г. Дворянцева, С. А. Портнова и др., ДАН, **160**, 1075 (1965).