

УДК 541.1'3

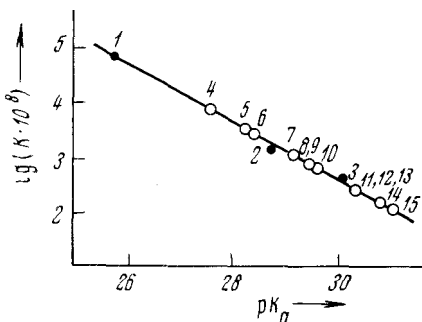
ХИМИЯ

Е. В. БЫКОВА, член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ,
В. Н. СЕТКИНА

КИСЛОТНОСТЬ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ИМЕЮЩИХ π -СВЯЗАННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ

Ряд комплексов переходных металлов, имеющих π -связанные ароматические лиганды, обладают способностью вступать в реакцию изотопного обмена водорода в основных средах ⁽¹⁾. Для некоторых из них, как например для ферроцена ⁽²⁾, никелецена ⁽³⁾, циклопентадиенилмарганецтрикарбонила ⁽⁴⁾, показано, что эта реакция протекает по механизму протофильного замещения, медленной стадией которого является отрыв протона основанием, и, следовательно, скорость ее может служить мерой кислотности этих соединений. Метод оценки кислотности по скорости изотопного обмена водорода ароматических соединений бензольного ряда был описан ранее ⁽⁵⁻⁷⁾.

Рис. 1. График зависимости между логарифмами констант скорости изотопного обмена водорода и значениями pK_a . 1 — 9-фенилксантен, 2 — трифенилметан, 3 — дифенилметан, 4 — циклопентадиенилренийтрикарбонил, 5 — метилциклопентадиенилренийтрикарбонил, 6 — анизохромтрикарбонил, 7 — бензолахромтрикарбонил, 8 — толуолахромтрикарбонил, 9 — сульфонат циклопентадиенилмарганецтрикарбонила, 10 — бензоатхромтрикарбонил, 11 — диметиланилахромтрикарбонил, 12 — циклопентадиенилмарганецтрикарбонил, 13 — карбоксилатциклопентадиенилмарганецтрикарбонил, 14 — метилциклопентадиенилмарганецтрикарбонил, 15 — этилциклопентадиенилмарганецтрикарбонил. Темные точки — эталоны



В настоящей работе была сделана попытка оценить значения pK_a некоторых π -комплексов переходных металлов по скорости изотопного обмена водорода в основных средах. До последнего времени сведения о кислотности комплексов переходных металлов, имеющих π -связанные ароматические лиганды, были весьма ограничены. По величине потенциала восстановления ртутьорганических производных соответствующих соединений методом, описанным ранее ⁽⁸⁾, определены значения pK_a ферроцена, π -циклопентадиенилмарганецтрикарбонила и π -циклопентадиенилренийтрикарбонила ⁽⁹⁾, которые оказались равными соответственно 39, 31, 30 ед. шкалы МСЭД ⁽⁶⁾.

Недавно мы применили метод изотопного обмена водорода для оценки кислотности никелецена ^(10, 11). Используя линейную зависимость логарифма константы скорости обмена от значений pK_a , мы определили кислотность никелецена в диэтиламине в присутствии диэтиламида лития ($pK_a = 24,5$) ⁽¹⁰⁾ и в смеси метанола и диметилсульфоксида в присутствии метилата калия ($pK_a = 22,6$) ⁽¹¹⁾.

В настоящей работе этот метод применялся для оценки значений pK_a карбонилсодержащих π -комплексов переходных металлов: π -циклопентадиенильных комплексов марганца и рения, а также аренхромтрикарбониллов. Водородный обмен этих соединений в 1,24 М растворе этилата натрия

в этаноле при 100° был изучен ранее (¹²⁻¹⁵). В тех же самых условиях мы изучили скорость изотопного обмена водорода (эталон) 9-фенилксантена, трифенилметана, дифенилметана, значения pK_a которых были установлены независимым методом. Была получена линейная зависимость (рис. 1) между логарифмами констант скорости обмена 9-фенилксантена, трифенилметана, дифенилметана и их значениями pK_a : $pK_a = 20,19 - 1,82 \lg k$. Пользуясь полученной зависимостью, мы рассчитали pK_a карбонилсодержащих комплексов переходных металлов (табл. 1) в той шкале кислотности, которую использовали Колмейер и Крам при установлении корреляции между термодинамической кислотностью и скоростью водородного обмена ароматических углеводов (¹⁶). Значения pK_a π -комплексов переходных металлов приведены в табл. 1 в порядке убывающей кислотности.

Таблица 1

Кислотность C—H-связи ароматических лигандов, π -связанных с атомом марганца, рения, хрома

Соединение	$k_{B.O.}$, сек ⁻¹ *	Источ- ник	pK_a **	Соединение	$k_{B.O.}$, сек ⁻¹ *	Источ- ник	pK_a **
$C_5H_5Re(CO)_3$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	(13)	27,6	$\odot OOC C_6H_5Cr(CO)_3$	$7 \cdot 10^{-6}$	(14)	29,5
$CH_3C_5H_4Re(CO)_3$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	(1)	28,3	$(CH_3)_2NC_6H_5Cr(CO)_3$	$3 \cdot 10^{-6}$	(14)	30,2
$CH_3OC_6H_5Cr(CO)_3$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	(14)	28,4	$C_5H_5Mn(CO)_3$	$3 \cdot 10^{-6}$	(13)	30,2
$C_6H_6Cr(CO)_3$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	(14)	29,1	$\odot OOC C_5H_4Mn(CO)_3$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	(12)	30,2
$CH_3C_6H_5Cr(CO)_3$	$8 \cdot 10^{-6}$	(14)	29,4	$CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	(15)	30,7
$\odot SO_3C_5H_4Mn(CO)_3$	$8 \cdot 10^{-6}$	(15)	29,4	$C_2H_5C_5H_4Mn(CO)_3$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	(15)	30,9

* $k_{B.O.}$ — константа скорости реакции изотопного обмена водорода.

** Значения pK_a приводятся с точностью $\pm 4,6\%$.

Из данных табл. 1 следует, что на кислотность карбонилсодержащих π -комплексов переходных металлов заместители в ароматическом кольце влияют слабо. Следует отметить, что значение pK_a циклопентадиенилмарганецтрикарбонила (30,2), определенное в настоящей работе по скорости водородного обмена, с удовлетворительной точностью совпадает с тем ($pK_a = 31$), которое было получено полярографическим методом.

Таким образом, использование линейной зависимости логарифма константы скорости протофильного водородного обмена от значений pK_a может оказаться полезным для оценки кислотности π -комплексов переходных металлов.

Этанол- H^2 получен при гидролизе этилформиата окисью дейтерия в присутствии окиси кальция. Метод получения и очистки 9-фенилксантена описан ранее (¹²). Трифенилметан очищен кристаллизацией из этанола, т. пл. 94°. Дифенилметан очищен перегонкой в вакууме, т. пл. 29°.

Влияние концентрации субстрата на скорость реакции. Концентрация субстрата в растворе в случае циклопентадиенильных производных ($1,3 \cdot 10^{-4} M$) (^{4, 5}) отличалась от концентрации, которая применялась для изучения изотопного обмена водорода в аренхромтрикарбонилах ($1,8 \cdot 10^{-2} M$) (⁶). Поэтому было проведено изучение влияния концентрации субстрата (на примере трифенилметана) на константу скорости изотопного обмена водорода. Было показано, что при изменении концентрации исследуемого вещества в пределах $1,7 \cdot 10^{-2} M$ до $1,3 \cdot 10^{-1} M$ константа скорости обмена практически не изменяется.

Опыты по водородному обмену. В инертной атмосфере растворяли навеску металлического натрия в этаноле- H^2 . Полученный раствор использовали для кинетических опытов, которые проводили в атмосфере аргона в запаянных ампулах при 100°. Концентрация исследуемого вещества составляла $6,8 \cdot 10^{-2} M$. Реакцию обрывали, выливая содержимое ампулы в воду, вещество экстрагировали, растворитель упаривали, остаток

перекристаллизовывали. Дифенилметан очищали возгонкой в вакууме. Определение содержания дейтерия в веществе описано ранее (¹⁰). Константы скорости изотопного обмена водорода, рассчитанные по уравнению первого порядка, оказались равными для 9-фенилксантена $k = 8,9 \cdot 10^{-4}$; трифенилметана $k = 1,2 \cdot 10^{-5}$ и дифенилметана $k = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
27 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Усп. хим., **37**, в. 10, 1729 (1968). ² Ф. С. Якушин, В. Н. Сеткина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 206. ³ Ф. С. Якушин, А. И. Шатенштейн и др., V Международн. конгресс по металлоорганической химии. Тез. докл., **1**, М., 1971, стр. 162, 449. ⁴ Ф. С. Якушин, В. Н. Сеткина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 316. ⁵ A. J. Shatenshtein, Tetrahedron, **18**, 95 (1962). ⁶ Д. Крам, Основы химии карбанионов, М., 1967, стр. 29. ⁷ A. Steitwieser jr., J. I. Brauman et al., J. Am. Chem. Soc., **87**, № 2, 384 (1965). ⁸ К. П. Бутин, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, Электрохимия, **2**, в. 6, 635 (1966). ⁹ Л. И. Денисович, Кандидатская диссертация, М., 1968. ¹⁰ Е. В. Быкова, В. Н. Сеткина, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1628; Д. Н. Курсанов, Е. В. Быкова, В. Н. Сеткина, ДАН, **184**, № 1, 100 (1969). ¹¹ Е. В. Быкова, В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 1655. ¹² Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 915. ¹³ А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 944. ¹⁴ В. Н. Сеткина, Н. К. Баранецкая и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 473. ¹⁵ В. Н. Сеткина, Н. В. Кислякова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 117. ¹⁶ W. D. Kollmeyer, D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc., **90**, № 7, 1784 (1968).