

УДК 547.514.72+547.1'3+661.7.18.1

ХИМИЯ

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

**СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ И ОРИЕНТАЦИЯ ПРИ КИСЛОТНОМ
ВОДОРОДНОМ ОБМЕНЕ ПРОИЗВОДНЫХ
ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛМАРГАНЕЦДИКАРБОНИЛ-
ТРИФЕНИЛФОСФИНА**

Продолжая исследование влияния заместителей в системе $C_5H_5Mn(CO)_2PPh_3$ (I) (¹), мы изучили скорость и ориентацию при электрофильном водородном обмене в производных I, содержащих Cl^* , SCN_3 - и $COOCH_3$ -группы в циклопентадиенильном кольце. Cl - и SCN_3 -производные вступают в обмен с CF_3COOD в растворе CH_2Cl_2 со скоростью, близкой к скорости обмена незамещенного I, так что в этом ряду возможно непосредственное сравнение. $COOCH_3$ -производное в этих условиях обменивается слишком медленно, константа скорости обмена этого соединения была измерена при большей кислотности среды ($CF_3COOD + BF_3 \cdot D_2O$ в растворе CH_2Cl_2) и сопоставлена со скоростью обмена $C_5H_5Mn(CO)_3$ в тех же условиях. Используя определенное ранее отношение $k_{C_5H_5Mn(CO)_2PPh_3} / k_{C_5H_5Mn(CO)_3} = 2000$ (²), мы подсчитали относительную константу скорости, $k_{отн}$, для $COOCH_3$ -производного I, принимая за единицу скорость обмена незамещенного соединения. Получены следующие значения $k_{отн}$ (для сравнения приведены $k_{отн}$ этил- и бензил-производных, определенные ранее)

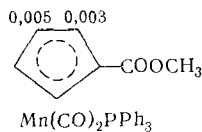
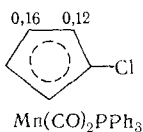
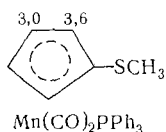
X	H	C_2H_5	$CH_2C_6H_5$	SCN_3	Cl	$COOCH_3$
$k_{отн}$	1	12,5	3,0	3,3	0,14	0,004

Кроме измерения суммарной скорости обмена, для Cl -, SCN_3 - и $COOCH_3$ -производных было изучено также распределение дейтерия между α - и β -положениями (по уменьшению интенсивности сигналов соответствующих протонов в спектре п.м.р. образцов после обмена). В этил- и бензил-производных различие в химических сдвигах α - и β -протонов слишком мало для точного интегрирования спектра. Во всех трех исследованных производных сигнал в более слабом поле относили к α -протонам, опираясь на данные Эггера и Никифорова для соответствующих производных $C_5H_5Mn(CO)_3$ (⁴). Такое отнесение представляется логичным, поскольку указанные заместители обладают отрицательным индуктивным эффектом. Следует отметить, что расстояние между сигналами α - и β -протонов в производных I, как правило, больше соответствующего расстояния в производных $C_5H_5Mn(CO)_3$ приблизительно на 0,2 м.д.

Определив изменение общей скорости обмена при введении заместителя и долю замещения в каждом положении, мы получили возможность подсчитать факторы парциальной скорости обмена, т. е. скорость обмена в данном положении замещенного соединения по отношению к одному

* При взаимодействии галогензамещенных I с кислотами возможно замещение галогена на протон (³). Специальными опытами показано, что в условиях водородного обмена незамещенное соединение не образуется даже при длительном времени реакции.

положению незамещенного соединения (табл. 2).



Несмотря на то, что исследованный набор заместителей велик, он позволяет сделать некоторые общие выводы относительно влияния заместителей в I, так как содержит и электронодонорные и электроноакцепторные заместители, в том числе две группы — Cl и SCH₃, обладающие неподеленной парой электронов. Рассмотрение полученных $k_{\text{отн}}$ показывает, что тип влияния заместителей в исследованной системе резко отличается от того, который наблюдается в «двумерных» ароматических системах типа бензола и пятичленных гетероциклов, и очень близок к тому, что наблюдается в «трехмерной» сэндвичевой системе ферроцена⁽⁵⁾. Не только алкильные группы, но и SCH₃-группа, обладающая свободной электронной парой и резко ускоряющая электрофильный водородный обмен в бензоле и тиофене^(6,7), весьма слабо влияет на скорость кислотного водородного обмена в I. В то же время существует и некоторое отличие от ряда ферроцена: группы Cl и COOCH₃ в ряду I оказываются более слабыми акцепторами, а группа SCH₃ — даже донором.

Что касается разницы в скоростях обмена α - и β -положений, то она оказалась удивительно малой (1,5—2 раза, см. табл. 2) для всех трех исследованных заместителей, в том числе и для COOCH₃-группы, которая весьма существенно изменяет реакционную способность молекулы в целом. Столь же малое различие в реакционной способности α - и β -положений обнаружено Эггером и Никифоровым⁽⁸⁾ при ацилировании Cl- и SCH₃-производных C₅H₅Mn(CO)₃. Аналогичное явление наблюдается и в ряду ферроцена. По-видимому, слабо выраженное ориентирующее влияние заместителей характерно вообще для циклопентадиенильных производных

Таблица 1

Соединение	Молярные соотношения реагентов	Продолж. опыта, мин.	Степень замещения (% от равновесия)	$k_{\text{средн}} \cdot 10^3, \text{сек}^{-1}$	$k_{\text{отн}}^*$	
I. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2 \text{PPh}_3$	I (или II): CF_3COOD : $:\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1:26:50$	30	9,03	5,40	1	
		30	9,86			
		65	17,95			
II. $\text{ClC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2 \text{PPh}_3$		240	8,43	0,60	0,14	
		375	12,96			
		630	20,86			
I. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$	I (или II): $\text{CF}_3\text{COOD} : \text{BF}_3\text{D}_2\text{O}$: $:\text{CH}_2\text{Cl}_2 =$ $= 1:45:5:210$	60	0,99	0,29	$5 \cdot 10^{-1}$	
		95	1,53			
		200	3,50			
II. $\text{H}_3\text{CO}_2\text{CC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2 \text{PPh}_3$		60	6,64	1,85	0,004	
		120	11,90			
		135	14,43			
		158	16,81			
I. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2 \text{PPh}_3$	I (или II): CF_3COOD : $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1:10:50$			$1,60^{(1)}$	1	
II. $\text{CH}_3\text{SC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2 \text{PPh}_3$		92	20,47	$4,20$		
		125	28,92			
		152	30,06		3,3	

* Отношение констант скорости обмена замещенного и незамещенного соединения умножали на 5/4, чтобы учесть изменение числа обменивающихся водородов.

Таблица 2

Соединение	δ_{Cr}^* , м. д. в CS_2	Количество атомов D в данном положении			Доля D **	f	f_β/f_α
		опыт 1	опыт 2	опыт 3			
 —SCH_3	4,25	0,40	0,65	1,0	0,55	3,6	0,8
$\text{Mn}(\text{CO})_2 \text{PPh}_3$	3,91	0,35	0,55	0,7	0,45	3,0	
 —Cl	4,40***	0,40	0,50	0,6	0,42	0,12	1,3
$\text{Mn}(\text{CO})_2 \text{PPh}_3$	3,96	0,50	0,70	0,9	0,58	0,16	
 —COOCH_3	4,85	0,15	0,15	0,25	0,35	0,0028	1,85
$\text{Mn}(\text{CO})_2 \text{PPh}_3$	3,97	0,35	0,25	0,45	0,65	0,0052	

* Cr — цикlopentadiенил.

** От общего количества в соединении.

*** В CCl_4 .

переходных металлов. Однако сочетание электронных и стерических факторов, приводящих к некоторому преобладанию одного изомера, вероятно, специфично для каждой системы. Так, в ряду ферrocена преимущественное замещение в α -положение наблюдали для различных по характеру заместителей (SCH_3 , SCH_3 , Ph , COOCH_3) в разных реакциях. В ряду I SCH_3 -группа также направляет замещение в большей степени в α -положение, а COOCH_3 — уже в β -положение. Во всяком случае, нет однозначной связи между общим активирующим или дезактивирующим влиянием заместителя и его ориентирующим влиянием.

Полученные в настоящей работе данные свидетельствуют о том, что особенности во влиянии заместителей, обнаруженные ранее при кислотном водородном обмене в производных ферrocена (т. е. малая роль эффекта сопряжения заместителя и нивелирование реакционной способности неравноценных положений молекулы) оказались присущими и системе $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2 \text{PPh}_3$, несмотря на весьма существенные различия в структуре этих соединений. Это заставляет предполагать, что упомянутые особенности являются общими для всего класса цикlopentadiенильных производных переходных металлов.

Исследованные соединения получены из соответствующих замещенных $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$ фотохимическим обменом CO-группы на PPh_3 . Описание синтеза и характеристики полученных соединений будут даны в отдельной статье. Водородный обмен проводили всегда при 25° в атмосфере N_2 . Полученные данные приведены в табл. 1. Данные спектров п.м.р. приведены в табл. 2. В случае CH_3S - и CH_3OOC -замещенных стандартом для определения интенсивности служил синглет CH_3 -группы, в случае Cl-производного количество дейтерия в каждом положении рассчитывали из отношения интенсивности сигналов α - и β -протонов и общего содержания дейтерия в молекуле, определенного по избыточной плотности воды сжигания. Спектры я.м.р. снимали на приборе «Перкин-Эльмер R-12».

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
30 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Н. Нефедова, В. Н. Сеткина и др., ДАН, 198, № 4 (1971). ² Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2842. ³ Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2412. ⁴ Н. Egger, A. Nikiforov, Monatsh. Chem., 100, 483 (1969). ⁵ В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Усп. хим., 37, 1729 (1963). ⁶ А. И. Шатенштейн, Е. А. Рабинович, В. А. Павлов, ЖОХ, 34, 3991 (1964). ⁷ Е. Н. Звягннцева, Л. И. Белецкий и др., ЖОХ, 38, 2004 (1968). ⁸ Н. Egger, A. Nikiforov, Monatsh. Chem., 99, 2296 (1968); 100, 1069 (1969).