

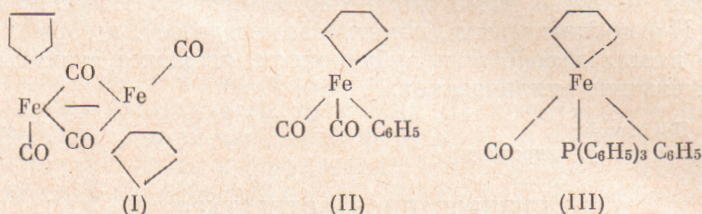
УДК 547.13

ХИМИЯ

Т. Ю. ОРЛОВА, В. Н. СЕТКИНА, Л. Г. МАКАРОВА, И. В. ПОЛОВЯНЮК,
член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ВОДОРОДА В ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА

Реакции замещения в циклопентадиенильном кольце π -связанном с атомом железа, широко изучены на примере ферроцена (¹). Для смешанных комплексов железа, содержащих наряду с циклопентадиенильными лигандами СО и другие группы, реакции замещения в π -циклопентадиенильных лигандах почти не исследовались. Представляло интерес охарактеризовать реакционную способность циклопентадиенильных лигандов, используя простейшую реакцию замещения — реакцию изотопного обмена водорода в кислых и основных средах. С этой целью мы исследовали три системы:



Недавно было замечено, что комплекс I при действии уксусного ангидрида в присутствии BF_3 образует моноацильное производное $\text{CH}_3\text{COC}_5\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ (²). В комплексе II циклопентадиенильное кольцо не ацилируется уксусным ангидридом в присутствии AlCl_3 , а ацилируется фенильное кольцо в пара-положение (³). Комплекс III в этих условиях разрушается с образованием $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ и ацетофенона (³).

Мы нашли, что соединение I не вступает в реакцию электрофильного изотопного обмена водорода даже с такими сильными кислотами, как $\text{BF}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$ ($H_0 = -11$). Изотопный обмен водорода в ферроцене осуществляется уже в CF_3COOH ($H_0 = -3$).

Однако оказалось, что в присутствии оснований, в частности при обработке 10% $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ в бензоле, изотопный обмен водорода в циклопентадиенильных лигандах комплексов I, II и III проходит с заметной скоростью. Протофильный изотопный обмен водорода в ферроцене осуществляется лишь в значительно более жестких условиях — в жидком аммиаке в присутствии амида калия (⁴). Приводим результаты кинетических исследований реакции изотопного обмена водорода в $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe})_2(\text{CO})_4$ (I), $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_5$ (II) и $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_5$ (III) (молярные отношения $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD} : \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} : \text{C}_6\text{H}_6 = 14 : 1 : 8$, температура 100°) *:

Вещество	I	II	III
$K_{\text{в.о}} \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$	35	146	2,6
$K_{\text{отн}}$	13	56	1

Полученные нами данные показывают, что, в отличие от π -циклопентадиенильных колец ферроцена, π -циклопентадиенильные кольца в ком-

* $K_{\text{в.о}}$ — константа скорости водородного обмена.

Таблица 1

Кинетика реакции изотопного обмена водорода в
 $(C_5H_5Fe)_2(CO)_4$ (I), $C_5H_5Fe(CO)_2C_6H_5$ (II), $C_5H_5Fe(CO)P(C_6H_5)_3C_6H_5$ (III)
 при температуре 100°

Веще- ство	Соотношение реагентов, моль				Время, сек.	И. п. в. с		$K_{в.о.}, \text{сек}^{-1}$
	в-во	C_2H_5OD	C_2H_5ONa	бензол		опыт	расчет	
I	1	70	5	40	8360	1720	79000	$K \cdot 10^6$
	1	90	7	40	7100	5140	80000	3,6
	1	75	6	40	18000	4200	79000	3,9
								$K_{ср} = 3,5$
II	1	24	2	17	4620	1650	30000	$K \cdot 10^5$
	1	24	2	18	5700	1517	30000	1,2
	1	90	8	45	9000	6450	42750	0,9
	1	10	0,7	3,6	12000	6800	29500	0,7
								1,9
								$K_{ср} = 1,4$
III	1	100	7	54	43800	200	15300	$K \cdot 10^7$
	1	100	7	46,5	57300	220	15260	3,0
	1	147	7,6	52,6	89100	320	15350	2,5
								2,3
								$K_{ср} = 2,6$

плексах I, II и III не проявляют склонности к реакциям электрофильного изотопного обмена водорода, но значительно легче ферроцена вступают в реакцию протофильного изотопного обмена водорода. Следовательно, акцепторные лиганды (CO, C_6H_5), координированные с атомом железа, существенно изменяют свойства связанного с тем же атомом железа π -циклопентадиенильного кольца, резко повышая кислотность C—H-связей.

Комплексы $(C_5H_5Fe)_2(CO)_4$, $C_5H_5Fe(CO)_2C_6H_5$, $C_5H_5Fe(CO)P(C_6H_5)_3C_6H_5$ получали по методикам (5–7). Все опыты по водородному обмену проводили в атмосфере аргона в запаенных ампулах при 100°. Реакции прерывали выливанием реакционной смеси в воду. Очистку выделенных соединений проводили хроматографированием на окиси алюминия. Выход продуктов реакции не превышал 30%. Содержание дейтерия определяли по избыточной плотности воды сжигения (и.п.в.с.). Данные, полученные при кинетических исследованиях, приведены в табл. 1.

Специальными опытами показано, что в водородном обмене в указанных выше условиях участвуют только атомы водорода циклопентадиенильного кольца. Так, для доказательства отсутствия обмена в фенильном кольце комплекса II дейтерированное соединение расщепляли сулемой на два соединения $C_5H_5Fe(CO)_2Cl$ и C_5H_5HgCl и анализировали каждое из них на содержание дейтерия. Также было показано отсутствие обмена в $P(C_6H_5)_3$, полученного при разрушении дейтерированного комплекса III.

Институт элементоорганических соединений
 Академии наук СССР
 Москва

Поступило
 24 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, Химия ферроцена, Избр. тр., «Наука», 1969. ² B. Fucks, M. Ichaq, M. Rosenblum, J. Am. Chem. Soc., **90**, № 19, 5294 (1968). ³ E. C. Bolton, G. K. Knox, C. G. Robertson, Chem. Commun., D, **12**, 664 (1969). ⁴ Ф. С. Якушин, В. Н. Сеткина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 206. ⁵ B. F. Hallam, O. S. Mills, P. L. Pauson, J. Inorg. and Nucl. Chem., **1**, 313 (1955). ⁶ А. Н. Несмеянов, Ю. А. Чаповский и др., J. Organomet. Chem., **7**, 329 (1967). ⁷ А. Н. Несмеянов, Ю. А. Чаповский и др., ДАН, **166**, № 5, 1125 (1966).