

УДК 546.711 + 547.741

ХИМИЯ

Н. В. КИСЛЯКОВА, Н. И. ПЫШНОГРАЕВА, В. Ф. СИЗОЙ, Н. Е. КОЛОБОВА,
В. Н. СЕТКИНА, член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ВОДОРОДА
ПИРРОЛИЛМАРГАНЕЦТРИКАРБОНИЛА С КИСЛОТАМИ

Пирролилмарганецтрикарбонил (I) был получен Посоном с сотрудниками еще в 1964 г. (1), однако данные о реакционной способности этого соединения до настоящего времени остаются весьма скудными (2, 3). Совершенно отсутствуют сведения о реакциях замещения в пирролильном лиганде этого комплекса*. Поэтому было интересно изучить поведение комплекса I в реакции электрофильного изотопного обмена водорода (и.о.в.) с кислотами.

В результате исследования мы обнаружили, что комплекс I легко вступает в реакцию и.о.в. с кислотами в мягких условиях, причем константа скорости и.о.в. комплекса I очень близка к константе скорости водородного обмена ферроцена в тех же условиях, что указывает на высокую нуклеофильную активность комплекса I. Напомним, что ферроцен вступает в реакцию ацетилирования (4) и и.о.в. с кислотами (5) почти на 6 порядков быстрее, чем бензол.

Результаты кинетических исследований и.о.в. комплекса I и распределение дейтерия в пирролильном лиганде представлены в табл. 1, там же

Таблица 1

Кинетика и.о.в. π -C₄H₄NMn(CO)₃ в смеси CF₃COOD—C₆H₆ при 25° С

№ опыта	Мольные отношения π -C ₄ H ₄ NMn(CO) ₃ : CF ₃ COOD : C ₆ H ₆	Время, мин.	Распределение дейтерия, * ат. %				Содержание дейтерия, ат. %		k · 10 ⁴ , сек ⁻¹		
			d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	найде- но	вычислено для равновесия			
1 **	1 : 30 : 15	30	0,4	0,9	9,1	31,3	41,7	86,2	3,7		
		60	0,3	1,5	14,0	46,7	62,7	87,3	3,5		
		120	0,2	2,8	19,7	50,8	73,5	85,4	3,6		
		150	0,5	3,4	22,0	56,8	82,7	равновесие			
2 ***	1 : 24 : 27	30	0,1	2,9	14,1	31,0	48,1	72,8	6,1		
		3	1 : 39 : 43	60	0,3	4,2	21,8	40,9	67,2	5,3	
		4	1 : 28 : 38	90	0,5	5,0	24,8	47,1	77,4	равновесие	
		5	1 : 24 : 31	20	0,0	0,6	8,5	24,3	33,4	65,3	5,6
		6	1 : 21 : 25	30	3,0	0,7	2,9	53,0	59,6	81,9	5,7
		7	1 : 21 : 30	90	0,4	4,9	24,6	41,5	71,4	равновесие	

* Определено масс-спектрометрическим методом.

** В этих условиях для ферроцена $k_{\text{и.о.в.}} = 5,1 \cdot 10^{-4}$ сек⁻¹.

*** $k_{\text{и.о.в.}} = 9,0 \cdot 10^{-4}$ сек⁻¹ для ферроцена.

для сравнения приведены значения констант скорости и.о.в. ферроцена, определенные в тех же условиях. Из данных табл. 1 следует, что все атомы водорода π -пирролильного лиганда комплекса I обладают высокой реакционной способностью в реакции электрофильного водородного обмена.

* Известна неудачная попытка метилировать комплекс I (4).

Кроме определения суммарной скорости п.о.в. комплекса I мы изучили также распределение дейтерия между α - и β -положениями в пирролильном кольце для оценки относительной реакционной способности неравноценных положений в этом лиганде. Для этого мы воспользовались заметным различием в химических сдвигах сигналов α - и β -протонов пирролильного лиганда в спектрах п.м.р. ($\Delta\delta = 0,9$ м.д. в CCl_4) и определили их интегральные интенсивности в образцах, выделенных на разных стадиях обогащения дейтерием в процессе п.о.в. (в соответствии с данными ⁽³⁾)

Таблица 2

Распределение дейтерия между α - и β -положениями пирролильного лиганда комплекса I *

Время, мин.	Содержание дейтерия **, ат. %		Распределение дейтерия **, ат. %		$k \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$
	найдено	вычислено для равновесия	α -H $\delta = 6,18$ м.д. ***	β -H $\delta = 5,35$ м.д. ***	
10	20,7	63,6	10,3	10,3	5,4
20	32,6	65,3	16,3	16,3	5,8
30	49,0	81,9	24,5	24,5	5,1
90	70,6	равновесие	35,3	35,3	

* Определено методом п.м.р. спектроскопии.

** Вычислено из сравнения интегральных интенсивностей сигналов протонов. Эталонном сравнения служил Ферроцен.

*** В CS_2 .

сигналы протонов в более слабом поле отнесли к α -протонам). Неожиданно для нас оказалось, что во всех исследованных образцах содержание дейтерия в α - и β -положениях было одинаковым (табл. 2). Эти данные свидетельствуют о полной тождественности в реакционной способности α - и β -положений π -пирролильного кольца в реакциях электрофильного изотопного обмена водорода.

Следует заметить, что в спектрах я.м.р. комплекса I на ядрах C^{13} значення химических сдвигов для α - и β -положений заметно различаются и составляют 106,6 и 86,25 м.д. соответственно (относительно $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ в растворе CHCl_3). Основываясь на этих данных, нельзя было ожидать полной идентичности в реакционной способности обоих положений пирролильного кольца. Кроме того известно, что в реакциях алкилирования ^(6, 7) и ацилирования ⁽⁸⁾ пирролильное кольцо в N-металлических производных пиррола, фактически являющееся моделью некоординированного лиганда комплекса I, дает преимущественно α -алкил и α -ацилпирролы, что демонстрирует особую склонность α -положений этого кольца к электрофильным атакам. Для пиррола также характерна значительно большая реакционная способность α -положений в реакциях электрофильного замещения ^(8, 9).

Таким образом, π -координация пирролильного кольца с атомом марганца приводит к полному нивелированию различий в реакционной способности неравноценных положений этого лиганда. Этот предельный случай находится в соответствии с полученными ранее данными о том, что результатом π -координации замещенных карбоциклических ароматических лигандов с атомами переходных металлов является слабое ориентирующее влияние заместителей как донорного, так и акцепторного характера, причем эта особенность проявляется независимо от природы атома переходного металла и других лигандов, с ним связанных, как в реакциях п.о.в. ⁽¹⁰⁻¹⁷⁾, так и в изученных реакциях электрофильного замещения ⁽¹⁸⁻²⁰⁾.

Пирролимарганецтрикарбонил(I) $\pi\text{-C}_2\text{H}_4\text{NMn}(\text{CO})_3$ получен по измененной методике ⁽²⁾ взаимодействием пиррола с $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ в присутствии CaH_2 в *n*-октане. I очищали хроматографией на окиси алюминия 2 степени

активности, элюировали смесью гексан — дихлорметан (1:1), т. пл. 40—41°. Выход продукта составлял 60% от теоретического.

Опыты по изотопному обмену водорода I с CF_3COOD в растворе бензола проводили при 25° в атмосфере аргона. Реакцию обрывали удалением CF_3COOD в вакууме и последующей нейтрализацией насыщенным раствором NaHCO_3 . Вещество извлекали CH_2Cl_2 , растворитель отгоняли, и остаток хроматографировали на Al_2O_3 . Чистоту выделенного вещества контролировали по температуре плавления и методом тонкослойной хроматографии. Выход продукта реакции не превышал 60%. Содержание дейтерия определяли масс-спектрометрическим методом. Распределение дейтерия между α - и β -положениями пиррольного кольца определяли методом п.м.р., измеряя интегральную интенсивность сигналов соответствующих протонов и сопоставляя их с интенсивностью сигналов протонов ферроцена, взятого в качестве эталона.

Спектры п.м.р. измеряли на приборе «Перкин — Эльмер R-12» (рабочая частота 60 Мгц) в растворе CS_2 , в присутствии ТМС в качестве внешнего станцарта. Спектр я.м.р. C^{13} получен на спектрометре «Брукер НХ-90» (рабочая частота 22,63 Мгц) в растворе CHCl_3 .

Масс-спектры получены на масс-спектрометре МХ-1303, снабженном системой прямого ввода образца в область ионизации, при ионизирующем напряжении 30 в и температуре 10° С.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
6 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. K. Joshi, P. L. Pauson et al., *J. Organomet. Chem.*, **1**, 471 (1964). ² R. B. King, A. Efraty, *J. Organomet. Chem.*, **20**, 264 (1969). ³ P. L. Pauson, A. R. Qazi, B. W. Rockett, *J. Organomet. Chem.*, **7**, 325 (1967). ⁴ M. Rosenblum, J. O. Santer, W. G. Howells, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1450 (1963). ⁵ Е. В. Быкова, В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, *ДАН*, **178**, 352 (1968). ⁶ P. S. Skell, G. P. Bean, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4655 (1962). ⁷ P. A. Cantor, C. A. Wanderwegf, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 970 (1958). ⁸ P. Linda, G. Marino, *Ric. Sci.*, **37**, 424 (1967). ⁹ S. Clementi, G. Marino, *Tetrahedron*, **25**, 4599 (1969). ¹⁰ В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, *Усп. хим.*, **37**, 1729 (1968). ¹¹ Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1966**, 944. ¹² Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1971**, 1830. ¹³ Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина и др., *ДАН*, **192**, 339 (1970). ¹⁴ Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина и др., *ДАН*, **202**, 601 (1972). ¹⁵ А. И. Хатами, М. Н. Неведова и др., *ДАН*, **203**, 1094 (1972). ¹⁶ V. N. Setkina, M. N. Nefedova et al., *Progr. in Organomet. Chem. Proc. Four Intern. Conf. on Organomet. Chem.*, Bristol, 1969, p. 17. ¹⁷ J. A. Mangravite, T. G. Traylor, *Tetrahedron Letters*, № 45, 4458 (1967). ¹⁸ G. R. Knox, J. G. Morrison et al., *J. Chem. Soc. C*, **1967**, 1842, 1847, 1851, 1853. ¹⁹ W. R. Jackson, W. B. Jennings, *J. Chem. Soc. B*, **1969**, 1221. ²⁰ H. Egger, A. Nikiforov, *Monatsh. Chem.*, **99**, 2296 (1968).