

В. Н. СЕТКИНА, Н. И. ПЫШНОГРАЕВА, П. В. ПЕТРОВСКИЙ,
Н. Е. КОЛОВОБА, член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПИРРОЛИЛМАРГАНЕЦТРИКАРБОНИЛА С КИСЛОТАМИ

Недавно было обнаружено, что атомы водорода в пирролильном лиганде пирролилмарганецтрикарбонила (I) обладают высокой реакционной способностью в реакции электрофильного водородного обмена с кислотами (1). При этом нуклеофильность комплекса I оказалась сопоставимой с нуклеофильностью ферроцена, так как константы скорости изотопного обмена водорода (и.о.в.) этих комплексов, измеренные в одинаковых условиях, были очень близкими: $3,6 \cdot 10^{-4}$ и $5,1 \cdot 10^{-4}$ сек⁻¹ соответственно. Для ферроцена ранее было показано (2), что скорость и.о.в. возрастает пропорционально увеличению кислотности среды, при этом соблюдается соотношение Гамметта (3) $\lg k_{\text{и.о.в.}} + H_0 = \text{const}$. Для получения более полных сведений о реакционной способности комплекса I мы изучили влияние кислотности среды на скорость и.о.в. I. С этой целью были использованы смеси уксусной и трифторуксусной кислот, значения кислотности которых определены ранее индикаторным методом (4). Было установлено, что скорость и.о.в. I возрастает с увеличением кислотности среды в интервале от $H_0 = +0,2$ до $H_0 = -3$, причем логарифм константы скорости этой реакции линейно зависит от функции кислотности среды (рис. 1, табл. 1). Однако соотношение Гамметта в исследуемом интервале кислотности не выполняется, а наблюдаемая зависимость выражается уравнением $\lg k_{\text{и.о.в.}} = -0,28H_0 - 4,3$. Заметим, что соотношение Гамметта соблюдается обычно в тех случаях, когда превращению подвергается протонированная форма и концентрация ее невелика. Очевидно, что в рассматриваемом случае наблюдается более сложная зависимость между кислотностью среды и скоростью реакции и.о.в. I.

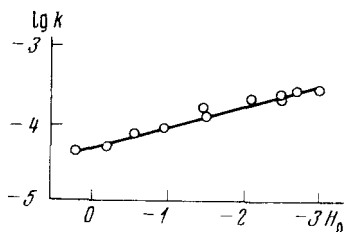


Рис. 1

Для выяснения причин, обуславливающих эту зависимость, мы попытались охарактеризовать состояние комплекса I в средах разной кислотности, исследуя его способность к протонированию спектральными методами (п.к. и я.м.р. спектроскопия на ядрах ¹H и ¹³C).

В п.м.р. спектрах I в дихлорэтаноле (ДХЭ) с добавкой CF₃COOH (соотношение по объему 5:1) нам не удалось непосредственно зафиксировать Mn—H-связь, вероятно, из-за быстрого обмена этого протона со средой или с атомом азота пирролильного лиганда, но мы наблюдали дезэкранирование α- и β-протонов (если для I в ДХЭ δ_α=6,10 а δ_β=5,22 м.д., то при добавлении кислоты происходит сдвиг этих сигналов в слабое поле и δ_α=6,28, а δ_β=5,35 м.д.). Прямое доказательство того, что протонирование I происходит по атому марганца, мы получили из данных я.м.р. на ядрах ¹³C. На рис. 2а представлен спектр я.м.р. ¹³C — {¹H} I в CH₂Cl₂. По аналогии с протонным спектром этого комплекса (5) сигнал в более слабом поле с химическим сдвигом 107,56 м.д. мы относим к α-углеродным атомам, а сигнал с химическим сдвигом 87,48 м.д. (в более сильном

Таблица 1

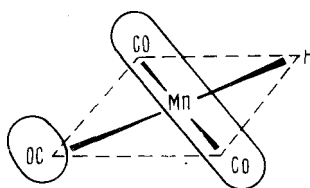
№ опыта	Количество реагента, ммол.			H_0	Продолжительность обмена, мин.	Содержание дейтерия, ат. %		k , сек ⁻¹	$\lg k$
	ЦТМ (I)	CF ₃ COOD 71,0 ат. % D	CH ₃ COOD 68,0 ат. % D			найде- но *	вычисле- по для равнове- сия		
1	0,88	6,09	33,61	+0,20	205	26,28	62,89	4,41·10 ⁻⁵	-4,36
2	0,39	3,74	14,10	-0,20	120	19,00	63,10	4,97·10 ⁻⁵	-4,30
3	1,02	12,96	34,75	-0,56	90	18,94	63,37	6,56·10 ⁻⁵	-4,18
4	0,83	12,00	23,28	-0,94	90	23,97	63,08	8,84·10 ⁻⁵	-4,05
5	1,32	26,09	34,92	-1,46	120	43,20	63,78	1,57·10 ⁻⁴	-3,80
6	1,17	24,00	31,97	-1,48	60	23,90	63,94	1,30·10 ⁻⁴	-3,89
7	0,88	20,52	20,49	-2,10	50	30,30	64,02	2,14·10 ⁻⁴	-3,67
8**	0,98	29,13	18,69	-2,49	40	28,16	64,60	2,38·10 ⁻⁴	-3,62
9**	0,98	28,26	17,54	-2,52	30	21,46	64,65	2,24·10 ⁻⁴	-3,65
10**	1,17	43,48	11,64	-2,69	20	20,43	71,16	2,82·10 ⁻⁴	-3,55
11	1,02	48,35	—	-3,03	30	26,19	65,45	2,84·10 ⁻⁴	-3,55

* Определено масс-спектрометрическим методом.

** В опытах №№ 8 и 9 использовалась CF₃COOD с 74,6 ат. % D, в опыте № 10 — CF₃COOD с 81,0 ат. % D, а CH₃COOD в обоих случаях содержала 63,0 ат. % D.

поле) — к β-углеродным атомам. Сигнал в слабом поле при 223,22 м.д. соответствует углеродным атомам трех эквивалентных карбонильных групп.

При добавлении CF₃COOH к раствору I в CH₂Cl₂ (соотношение по объему 1 : 8) помимо сигналов α- и β-атомов углерода исходного комплекса (106,65 и 87,55 м.д.) появляются еще два сигнала с химическими сдвигами 110,01 и 86,70 м.д. (рис. 2б), которые мы отнесли к α- и β-атомам углерода протонированной формы I соответственно. Одновременно в области карбонильных групп помимо сигнала с химическим сдвигом 220,16 м.д., отнесенного к СО-лигандам исходного I (интенсивность ~3), появляются еще два сигнала с химическими сдвигами 216,98 и 218,16 м.д. (соотношение интенсивностей ~1:2), соответствующие протонированной форме I. Появление двух новых сигналов в области карбонильных углеродов может произойти лишь в том случае, когда протон присоединится к атому марганца, так как это приведет к образованию двух неэквивалентных групп СО-лигандов



При дальнейшем увеличении кислотности среды (соотношение CF₃COOH:CH₂Cl₂=1:5 по объему) в спектре я.м.р. ¹³C—{¹H} полностью исчезают сигналы, относящиеся к непротонированной форме I (рис. 2в), и присутствуют лишь сигналы протонированной формы I: два сигнала с химическими сдвигами 108,92 и 86,77 м.д., соответствующие α- и β-атомам углерода, и два сигнала в области карбонильных углеродов при 216,65 и 220,62 м.д. (соотношение интенсивностей ~1:2), соответствующие двум неэквивалентным группам СО-лигандов.

Таким образом, из полученных данных следует, что, несмотря на наличие в рассматриваемом комплексе двух возможных реакционных центров — атома азота и атома металла, протонирование происходит по атому

металла. Вместе с тем можно предположить, что атом азота пирролильного лиганда, несущий неподеленную пару электронов, по-видимому, образует с присоединившимся по металлу протоном водородную связь*. Это следует из того факта, что степень экранирования α - и β -атомов углерода существенно различается в протонированной и непротонированной формах I. Если для α -углерода, как и следовало ожидать, происходит заметное дезэкранирование $\Delta\delta_\alpha = -3,36$ м.д., то для β -углерода степень экранирования возрастает $\Delta\delta_\beta = +0,85$ м.д. Такое резкое различие во влиянии

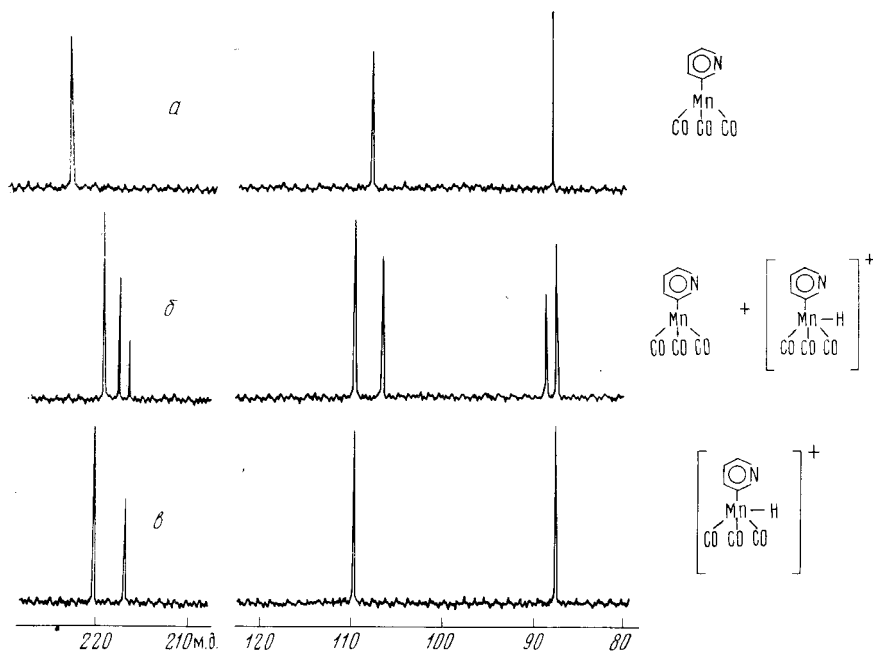


Рис. 2

протонирования по металлу на степень экранирования α - и β -атомов углерода пирролильного лиганда и является, вероятно, следствием взаимодействия этого протона с атомом азота. Следует отметить, что и в п.м.р. спектрах комплекса I также наблюдается неодинаковая степень дезэкранирования α - и β -протонов пирролильного лиганда при протонировании I. Разница в значениях химических сдвигов сигналов для α - и β -протонов в протонированной и непротонированной формах I составляет $-0,18$ и $-0,13$ м.д. соответственно.

В пользу высказанного предположения свидетельствуют и данные п.-к. спектров I, снятых в среде с такой кислотностью, когда по данным я.м.р. ^{13}C одновременно присутствуют протонированная и непротонированная формы I ($\text{CF}_3\text{COOH}:\text{CH}_2\text{Cl}_2=1:8$ по объему). Действительно, в этих условиях в области карбонильных колебаний наблюдается не одна, а две пары полос поглощения с частотами колебания 1978 и 2050 см^{-1} и 2010 и 2077 см^{-1} , которые естественно отнести к валентным колебаниям CO-групп непротонированной и протонированной форм I соответственно (при разложении водой полосы поглощения при 2010 и 2077 см^{-1} полностью исчезали и оставались лишь полосы при 1978 и 2050 см^{-1}). При этом сдвиг полос поглощения валентных колебаний CO-групп в высокочастотную область при протонировании I составляет лишь около 30 см^{-1} ($\Delta\nu_{\text{as}} =$

* Известны случаи, когда заместители в лигандах, обладающие подвижным водородом (как например, OH-группа), образуют водородные связи с центральным атомом металла ($6-8$).

$=32 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu_s=27 \text{ см}^{-1}$), что значительно меньше, чем обычно наблюдаемое смещение в карбонильных комплексах переходных металлов, протонированных по металлу ($\Delta\nu \sim 100 \text{ см}^{-1}$) (⁹, ¹⁰). Очевидно, что взаимодействие протона, находящегося у атома марганца, с атомом азота пирролильного лиганда должно уменьшить влияние положительного заряда на СО-лиганды, что в действительности и наблюдается.

Для выяснения соотношения между скоростью п.о.в. комплекса I и степенью его протонирования мы провели реакции п.о.в. этого комплекса в условиях, в которых были сняты спектры я.м.р. ¹³C. В результате было установлено, что с увеличением кислотности среды наблюдается симбатное возрастание скорости п.о.в. I и степени его протонирования (при соотношении $\text{CF}_3\text{COOD}:\text{CH}_2\text{Cl}_2=1:8$ (по объему) $k_{\text{нов}}=3,20 \cdot 10^{-4}$, при $1:5$ $k_{\text{нов}}=4,38 \cdot 10^{-4}$ и при $1:2$ $k_{\text{нов}}=5,86 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$). Существенно, что скорость водородного обмена продолжает возрастать с ростом кислотности среды и в тех случаях, когда исходный комплекс практически полностью протонирован. Это наблюдение, а также тот необычный факт, что п.о.в. α - и β -протонов проходит с одинаковой скоростью (¹), дает нам возможность предположить, что пирролильный лиганд способен вступать в п.о.в. и тогда, когда комплекс находится в протонированной форме.

Пирролилмарганецтрикарбонил (I) $\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NMn}(\text{CO})_3$ получен по описанной ранее методике (¹). Все опыты по изотопному обмену водорода I в смесях $\text{CF}_3\text{COOD}+\text{CH}_2\text{COOD}$ проводили при 25°C в атмосфере аргона. Продукт реакции выделяли аналогично описанному в (¹).

Содержание дейтерия определяли масс-спектрометрическим методом. Масс-спектры получены на спектрометре MX-1303. Спектры я.м.р. ¹³C получены на спектрометре Брукер НХ-90 (рабочая частота 22,63 Мгц) в растворе CH_2Cl_2 и в смеси CH_2Cl_2 с CF_3COOH с соотношением компонентов 5:1 (по объему) при $+10^\circ$, а в смеси с соотношением компонентов 8:1 (по объему) при -50° .

Спектры п.м.р. измеряли на приборе РЯ-2305 (рабочая частота 60 Мгц) в дихлорэтано (ДХЭ) и в смеси ДХЭ с CF_3COOH (5:1) при -10° в присутствии ТМС в качестве внешнего стандарта.

И.-к. спектры были сняты на приборе UR-20 в растворе CH_2Cl_2 и CF_3COOH (8:1) при -10° (повышение температуры сопровождалось заметным разложением комплекса).

Авторы благодарят Е. Б. Русач за помощь в снятии и.-к. спектров.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Кислякова, Н. И. Пышнограева и др., ДАН, т. 212, № 2, 367 (1973).
² Е. В. Быкова, В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, ДАН, т. 178, № 2, 352 (1968). ³ L. P. Hammett, A. J. Deyrup, J. Am. Chem. Soc., v. 54, 2724 (1932). ⁴ Е. В. Быкова, В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Реакцион. способн. орг. соед., т. 3, в. 3, 192 (1966). ⁵ P. L. Pauson, A. R. Qazi, B. W. Rockett, J. Organomet. Chem., v. 7, 325 (1967). ⁶ D. S. Trijan, R. Bacskai, J. Am. Chem. Soc., v. 82, 5040 (1960). ⁷ H. E. Rubalcava, J. B. Thomson, Spectrochim. acta, v. 18, 449 (1962). ⁸ G. A. Olah, Y. K. Mo, J. Organomet. Chem., v. 60, 341 (1973). ⁹ B. V. Lokshin, V. I. Zdanovich et al., J. Organomet. Chem., v. 37, 331 (1972). ¹⁰ B. V. Lokshin, A. G. Ginzburg et al., J. Organomet. Chem., v. 37, 347 (1972).