

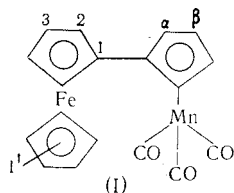
Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ,
В. Н. СЕТКИНА, В. А. САЗОНОВА, Э. И. ФЕДИН, П. В. ПЕТРОВСКИЙ,
Н. Н. СЕДОВА, Ю. В. ВОЛГИН

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН АТОМОВ ВОДОРОДА ЦИМАНТРЕНИЛФЕРРОЦЕНА С КИСЛОТАМИ

В химии π -комплексов переходных металлов мало изученным является вопрос о характере передачи электронных эффектов π -ароматических лигандов в бис- и полиядерных комплексах. Совершенно отсутствуют количественные данные, характеризующие относительную реакционную способность отдельных положений в таких системах. Исследование в этой области мы начали на примере биядерного комплекса — цимантренилферроцена (I), синтез и свойства которого были недавно описаны (¹⁻⁴). Авторы показали, что свойства σ -связанных ферроценильных и цимантренильных остатков в I заметно отличаются от свойств ферроцена и цимантрена. Так, например, I окисляется в ферроценилкатион труднее, чем ферроцен (³): несколько труднее, чем в ферроцене, протекают реакции замены галлоидов в ферроценильной группе I при взаимодействии с солями меди (⁴). Установлено, что ацетилирование I (уксусным ангидридом в присутствии H_3PO_4) проходит в незамещенном циклопентадиенильном кольце ферроценильной группы, в то время как металлизирование — в циклопентадиенильном кольце цимантренильной группы (²). Мы нашли, что I способен вступать в реакции изотопного обмена водорода (и.о.в.) с кислотами и это открыло возможность применить реакцию и.о.в. для более глубокого изучения реакционной способности I.

В настоящем исследовании сделана попытка количественно оценить, в какой мере изменяется реакционная способность ферроценильного ядра в I в присутствии цимантренильного заместителя и охарактеризовать относительную реакционную способность неравноценных положений (2,3,1', α и β) в этой системе, используя для этих целей реакцию и.о.в. с кислотами.



Были измерены константы скорости и.о.в. I с трифторуксусной кислотой, обогащенной дейтерием, в растворе дихлорэтана и сопоставлены с константами скорости и.о.в. ферроцена в тех же условиях. Оказалось, что в указанных условиях в обмен вступают лишь атомы водорода ферроценильного остатка, а цимантренильный заместитель в реакцию и.о.в. практически не вступает (см. экспериментальную часть).

Среднее значение констант скорости и.о.в. I и ферроцена составляли соответственно $4,2 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ и $4,9 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ (при 25° и мольных соотно-

Таблица 1

Данные я.м.р. спектров на ядрах ^1H и ^{13}C для различных положений I

	Положение	П.м.р. спектр *			Я.м.р. ^{13}C **
		^1H , м.д.	число атомов H	мультиплетность	^{13}C , м.д.
	1	—	—	—	77,47
	2 ***	4,28	2	Триплет	67,20
	3 ***	4,14	2	Триплет	69,57
	1'	3,99	5	Синглет	70,26
	4	—	—	—	104,30
	5	4,63	2	Триплет	81,17
	6	4,83	2	Триплет	81,59
	CO	—	—	—	224,96

* В CS_2 , отсчитан от сигналов атомов водорода тетраметилсилана (ТМС), Хитачи — Перкин — Эльмер R-20 (60 Мгц).

** В CHCl_3 относительно ТМС, Брукер НХ-90 (22,635 Мгц).

*** Учитывая акцепторный характер $(\text{CO})_2\text{MnC}_5\text{H}_4$ -группы, мы приняли сигнал протонов в более слабом поле ($\delta=4,28$ м.д.) для положения 2, а в более сильном поле ($\delta=4,14$ м.д.) для положения 3.

Таблица 2

И.о.в. цимантренилферроцена и ферроцена с CF_3COOD (85 ат.% D) в растворе дихлорэтана (при 25°)

№ опыта	Условия и.о.в. Соотношение реагентов вещество: $\text{CF}_3\text{COOD} : \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	Время, мин.	Содержание D, ат.%		$k_{\text{и.о.в.}} \cdot 10^3, \text{сек}^{-1}$
			вычислено для равновесия *	найдено	

Цимантренилферроцен

1	1 : 18 : 106	30	38,0	2,5	4,06
2	1 : 24 : 111	240	42,7	20,8	4,65
3	1 : 20 : 115	250	32,8	17,4 **	4,63
4	1 : 25 : 103	300	43,4	21,3 **	3,54
5	1 : 19 : 100	318	42,0	20,4 **	4,32
6	1 : 22 : 101	2640	42,0	43,8	Равновесие

 $k_{\text{ср}} = 4,2$

Ферроцен

7	1 : 19 : 101	30	56,3	32,9	48,6
8	1 : 21 : 107	30	57,4	35,8	54,3
9	1 : 23 : 105	20	59,3	28,7	55,2
10	1 : 17 : 98	30	42,7	21,5	39,1

 $k_{\text{ср}} = 49,3$

* Равновесие рассчитано для 9 обменоспособных атомов водорода I и для 10 — в случае ферроцена.

** Определено методом п.м.р.

пениях реагентов — вещество: $\text{CF}_3\text{COOD} : \text{ClCH}_2\text{—CH}_2\text{Cl} = 1 : 18\text{—}25 : 100\text{—}110$) и, следовательно, цимантренильный заместитель в ферроцене проявляет электрооакцепторный характер, уменьшая скорость и.о.в. ферроценильного ядра почти на целый порядок (табл. 2).

Для определения реакционной способности различных положений ферроценильного ядра в I мы воспользовались сочетанием методов и.о.в. и я.м.р. спектроскопии. В табл. 1 представлены параметры я.м.р. ^1H и ^{13}C цимантренилферроцена.

На основании данных об изменении интегральных интенсивностей различных сигналов протонов в процессе и.о.в. I (табл. 3) было определено содержание дейтерия в соответствующих положениях и вычислены значе-

ния факторов парциальной скорости и.о.в. для 2, 3 и 1' положений ферроценильного фрагмента I относительно ферроцена, для которого скорость обмена одного атома водорода принята за единицу (рис. 1).

Сопоставление значений факторов парциальной скорости для положений 2, 3 и 1' (0,05; 0,09 и 0,12 соответственно) со значением химических

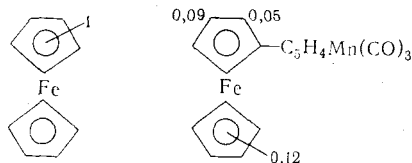


Рис. 1. Факторы парциальной скорости при и.о.в. I с CF_3COOD

сдвигов в спектрах п.м.р. соответствующих протонов ($\delta=4,28; 4,14$ и $3,99$ м.д.) показывает, что в исследованном нами случае протоны, сигналы которых проявляются в более сильном поле, оказываются и наиболее реакционноспособными.

Существенно, что сигнал я.м.р. ^{13}C незамещенного ЦП-кольца в ферроценильном фрагменте I оказывается в более слабом поле, чем сигналы во 2 и 3 положениях замещенного кольца и в ферроцене ($\delta^{13}\text{C}=67,9$ м.д.) (сдвиг $\Delta\delta_{\text{C}}=-2,36$ м.д. относительно незамещенного ферроцена).

Естественно предположить, что в электрофильном и.о.в. атакующая частица в равной мере испытывает влияние изменений как заряда на атоме водорода, так и заряда на углеродном атоме атакуемого фрагмента С—Н. На атоме водорода — это положительная величина ($\Delta q_{\text{H}} \approx 3 \cdot 10^{-3}$ электрона), а на атоме углерода значение Δq_{C} — отрицательное и в 4—5 раз больше по абсолютной величине (⁹). Это приводит, в рамках предлагаемой модели, к уменьшению в положении 1' парциальной скорости и.о.в. в 8 раз по сравнению с незамещенным ферроценом.

Таблица 3

Распределение числа атомов дейтерия и значения факторов парциальной скорости для 2, 3 и 1' положений в I

№ опыта	D рассчитано для равновесия	Найдено D *				Факторы парциальной скорости **		
		во всей молекуле	в свободном кольце 1'	в замещенном кольце		$f_{1'}$	f_2	f_3
				2	3			
1	3,28	1,57	1,07	0,18	0,32	0,12	0,05	0,09
2	4,34	2,77	1,84	0,33	0,60	0,11	0,05	0,09
3	4,16	1,44	0,95	0,17	0,32	0,11	0,05	0,09
4	4,20	2,04	1,48	0,21	0,35	0,12	0,04	0,07
5	5,46	5,98	3,88	1,30	1,30	0,12	Равновесие	0,09
					f_{CP}		0,05	

* Определено по интегральной интенсивности (и.и.), записанной 12—16 раз в спектрах и.м.р. образцов I. Эталоном служила и.и. водородов цимантранильного остатка.

** Вычислены по формуле: $f_i = n_i k_{\text{I}} / k_{\text{Фер}} a_i$, где k_{I} и $k_{\text{Фер}}$ — константы скорости обмена цимантранилферроцена и ферроцена соответственно; a_i — доля замещения дейтерия в данном положении от общего количества дейтерия в молекуле; n_i — статистическая поправка, равная отношению числа атомов H в незамещенном ферроцене к числу атомов H в данном положении.

Аналогичное рассмотрение для положений 2 и 3 в замещенном ЦП-кольце I приводит к удовлетворительному соответствию наблюдаемой для них парциальной скорости и.о.в. и суммарного изменения электронной плотности на фрагментах С—Н. Более подробный анализ этой проблемы с использованием данных я.м.р. ^1H и ^{13}C будет приведен нами дополнительно.

Найденные значения факторов парциальной скорости для положений 2, 3 и 1' в ферроценильном ядре I оказались весьма близкими, отличающимися лишь в 1,5—2,5 раза, а общая реакционная способность ферроце-

пильного ядра, как уже отмечалось, уменьшилась почти на порядок от введения цимантранильного заместителя. Напомним, что малое различие в реакционной способности неравноценных положений в замещенных ферроценовых системах наблюдалось и ранее как для донорных, так и для акцепторных заместителей даже в тех случаях, когда реакционная способность изменялась на несколько порядков (⁵⁻⁸).

Таким образом, эта особенность π -циклопентадиенильного лиганда оказалась присущей и биядерным комплексам.

Данные по и.о.в. с кислотами I, полученные в настоящем исследовании, хорошо согласуются с наблюдавшимися ранее свойствами этой системы (²⁻⁴). Действительно, большая устойчивость к окислению характерна для производных ферроцена с электрооакцепторными заместителями, а наиболее реакционноспособными участками молекулы I для электрофильного замещения являются положения 1' и 3. В электрофильном и.о.в. I положение 1' оказалось в 8 раз менее активно, чем в ферроцене, положение 3 в 11 раз, а положение 2 — в 20 раз.

Экспериментальная часть*. I получен по методу (¹). Все опыты по водородному обмену I проводились в аргоне в смеси CF_3COOD и дихлорэтана по методике (⁸). Вещество, выделенное из опыта, очищали хроматографией на окиси алюминия и двух- или трехкратной кристаллизацией из водной спирта (2 : 5 по объему) и далее высушивали в вакууме при 56° в течение 8—10 час. Содержание дейтерия определяли масс-спектрометрическим методом (м.с.) или по избыточной плотности воды сожжения (и.п.в.с.). Данные по водородному обмену I приведены в табл. 2, в которой для сравнения приведены значения констант скорости и.о.в. ферроцена, измеренные в тех же условиях.

Результаты опыта по и.о.в., в котором было достигнуто изотопное равновесие 43,8% D (опыт № 6, табл. 2), использованы для установления числа обменнспособных атомов водорода в I. Для этого найденное при изотопном равновесии количество дейтерия в I сопоставляли с рассчитанными значениями для случаев, когда в обмен вступали бы все 13 атомов водорода, 9 атомов водорода ферроценильного фрагмента или 5 атомов водорода незамещенного циклопентадиенильного кольца. Рассчитанные значения составляли 69,5, 42,0 и 26,7% соответственно.

Полученные данные показывают, что в и.о.в. вступают лишь 9 атомов водорода ферроценильного фрагмента I, а цимантранильный фрагмент в исследованных условиях в обмен не вступает.

Распределение дейтерия в I и значения факторов парциальной скорости (*f*) для различных положений в ферроценильном фрагменте приведены в табл. 3.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 XI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, стр. 735.
² А. Н. Несмеянов, Н. Н. Седова и др., ДАН, т. 207, 617 (1972). ³ Н. Н. Седова, Канд. дисс., МГУ, 1973. ⁴ А. Н. Несмеянов, Н. Н. Седова и др., ДАН, т. 218, 356 (1974). ⁵ В. Н. Сеткина, Н. В. Кислякова и др., ДАН, т. 178, 119 (1968). ⁶ Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина и др., ДАН, т. 192, 339 (1970). ⁷ Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина и др., ДАН, т. 207, 111 (1972). ⁸ М. Н. Нефедова, Д. Н. Курсанов и др., ДАН, т. 166, 374 (1966). ⁹ А. Н. Несмеянов, Э. И. Федин и др., ЖСХ, т. 13, 1033 (1972).

* В экспериментальной части принимала участие А. Н. Астахова.