

УДК 547.13.76

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ, В. Н. СЕТКИНА,
Ю. Д. КОНОВАЛОВ, М. Н. НЕФЕДОВА, Н. К. БАРАНЕЦКАЯ,
Г. А. ПАНОСЯН, Ф. И. АДЫРХАЕВА

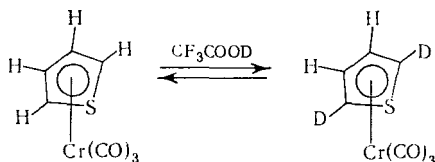
ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ВОДОРОДА ТИОФЕНХРОМТРИКАРБОНИЛА С КИСЛОТАМИ

Изучение химических свойств тиофенхромтрикарбонила, в частности реакций замещения в тиофеновом кольце этого комплекса, представляет значительный интерес для выяснения влияния координации с атомом переходного металла на реакционную способность лиганда. Однако такие реакции замещения до сих пор не были известны, хотя методы синтеза и физико-химические свойства тиофенхромтрикарбонила и его производных изучены довольно широко (см. например, ⁽¹⁾ и ссылки, цитированные в этой работе).

Мы нашли, что тиофенхромтрикарбонил вступает в реакцию изотопного обмена водорода с кислотами в мягких условиях в растворах CF_3COOD в бензоле при 25° С.

Для сравнения можно отметить, что бензолхромтрикарбонил вступает в эту реакцию в значительно более жестких условиях в смеси CF_3COOD и $\text{BF}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$ ⁽²⁾. Таким образом, было обнаружено, что тиофенхромтрикарбонил является ароматической системой, способной вступать в реакции замещения при действии электрофильных агентов, в частности H^+ .

Исследование п.м.р.— и масс-спектров дейтерированных образцов тиофенхромтрикарбонила, полученных в результате обмена, показывает, что в использованных условиях в обмен вступают только α -водороды тиофенового кольца. Так, в масс-спектрах образцов, содержащих около 30 ат. %



дейтерия, не обнаруживаются пики три- и тетрадейтерированных молекул; соотношение моно-, ди- и недедейтерированных молекул в пределах ошибки измерения соответствует рассчитанному для обмена двух атомов водорода. Содержание D, рассчитанное по спектру п.м.р. в предположении, что интенсивность сигнала β -протонов соответствует двум H-атомам, совпадает с определенным по масс-спектру в пределах 3%. Таким образом, в тиофенхромтрикарбониле, как и в свободном тиофене, α -водороды вступают в водородный обмен (и, вероятно, в другие реакции электрофильного замещения) значительно легче, чем β -водороды. Однако количественная мера этого различия остается невыясненной, так как нам не удалось найти условия, при которых в заметной степени протекал бы обмен β -водородов. Следует отметить, что тиофенхромтрикарбонил в кислых растворах мало устойчив даже в инертной атмосфере, и это не позволяет вести реакцию в течение длительного времени или в более жестких условиях.

Далее, для того чтобы оценить влияние хромтрикарбонильного фрагмента на легкость водородного обмена в тиофеновом кольце, мы измерили

константы скорости обмена тиофенхромтрикарбонила и некоторых производных тиофена в одних и тех же условиях (мольные соотношения вещество: CF_3COOD : бензол = 1:30:75, 25°C). Оказалось, что скорость обмена тиофенхромтрикарбонила близка к скорости обмена 2-хлор- и 2-бромтиофенов, константы скорости обмена составляют $0,6 \cdot 10^{-4}$, $1,4 \cdot 10^{-4}$ и $1,0 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$ соответственно, в расчете на обмен одного α -атома водорода.

Таким образом, координация с $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -фрагментом снижает скорость водородного обмена в тиофеновом кольце приблизительно в такой же степени, как введение в 2-положение тиофена слабых электроноакцепторных заместителей — галогенов. (Известно, что в смеси уксусной и трифторуксусной кислот 2-хлор- и 2-бромтиофены обмениваются в 6 и 8 раз медленнее незамещенного тиофена (³).) Этот результат дополняет имеющиеся данные о влиянии координации ароматических соединений с хромтрикарбонильной группировкой на их реакционную способность. На примере аренхромтрикарбонилов установлено, что это влияние неоднозначно и зависит от типа реакции. Хромтрикарбонильная группировка действует подобно сильным электроноакцепторным заместителям в реакциях с отрицательно заряженным реакционным центром (⁴) и в то же время эффективно стабилизирует положительно заряженные центры в α -положении к кольцу (⁵). Кислотный водородный обмен бензолхромтрикарбонила протекает приблизительно с той же скоростью, что и обмен самого бензола (²). Из наших данных следует, что в случае тиофена связывание с $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -фрагментом снижает скорость обмена в тиофеновом кольце, но в небольшой степени (в пределах одного порядка). Таким образом, как и следовало ожидать, влияние $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группы зависит не только от типа реакции, но и от природы лиганда.

Тиофенхромтрикарбонил получали действием избытка тиофена в растворе диоксана на $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ в инертной атмосфере (выходы 30–40%), очищали переосаждением из бензола гептаном или перекристаллизацией из смеси бензол — гептан, 1:1. Чистоту вещества контролировали т.с.х., элементным анализом и по масс-спектру.

Спектр п.м.р. полученного соединения совпадает с описанным в литературе (¹). В спектре я.м.р. ^{13}C —{H} тиофенхромтрикарбонила в бензольном растворе имеются три сигнала. Сигнал с химическим сдвигом δ 233,47 м.д. (относительно ТМС) принадлежит углеродам карбонильных групп, сигнал δ 85,97 м.д. относится, по-видимому, к α -углеродам, а 91,40 м.д. — к β -углеродам тиофенового кольца. Химические сдвиги α - и β -углеродных атомов тиофена в бензольном растворе составляют 127,04 и 125,28 м.д. соответственно.

Изотопный обмен водорода тиофенхромтрикарбонила. В сосуд со смесью 0,77 г (6,7 ммол.) CF_3COOD и 1,32 г (17 ммол.) бензола, предварительно насыщенным азотом и охлажденным смесью ацетон — сухой лед, вносили 0,05 г (0,23 ммол.) тиофенхромтрикарбонила, сосуд вакуумировали, заполняли азотом и помещали в термостат при $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ (время, необходимое для растворения вещества и установления нужной температуры раствора — 2–3 мин., незначительно по сравнению со временем реакции). Через определенный промежуток времени реакцию прерывали добавлением водного раствора NaHCO_3 , вещество, выделенное из бензольного экстракта после обычной обработки, очищали переосаждением из бензола гептаном. Содержание дейтерия в полученном веществе определяли по масс-спектру, используя группу пиков молекулярного иона. Вследствие полиизотропности Cr и S расчет содержания D в тиофенхромтрикарбониле требует решения сложной системы уравнений, поэтому расчет проводился на ЭВМ БЭСМ-6 по программе, разработанной в ИНЭОС АН СССР Ю. Н. Сухаревым. Константу скорости обмена подсчитывали по уравнению первого порядка. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Продолжительность опыта, мин.	Содержание D, ат. %	% от равновесия	$k \cdot 10^4$, сек ⁻¹
30	12,8	16,3	0,98
60	23,6	29,9	0,99
75	35,6	45,9	1,36
90	39,3	49,9	1,20
120	50,8	65,8	1,47
			$k_{\text{средн}} 1,2 \cdot 10^{-4}$

Таблица 2

Продолжитель- ность опыта, мин.	Содержание D, ат. %	% от равно- весия	$k \cdot 10^4$, сек ⁻¹	$k_{\text{ср}} \cdot 10^4$, сек ⁻¹
2-хлортиофен				
30	1,72	23,5	1,48	1,4
45	1,98	27,2	1,17	
90	4,05	55,0	1,48	
2-бромтиофен				
45	1,80	24,5	1,04	1,0
90	3,11	42,2	1,0	

В п.м.р. спектре дейтерированных образцов тиофенхромтрикарбонила интенсивность сигнала α -протонов δ 3,94 м.д. (растворитель — бензол), уменьшается по сравнению с исходным соединением, а также меняется форма сигнала β -протонов, δ 4,32 м.д. (уменьшается его расщепление). В п.м.р. спектре образца, содержащего 0,71 атома D (определено по масс-спектру), отношение интенсивностей сигналов α/β составляет 0,64, в образце, содержащем 0,89 атома D, это отношение составляет 0,57.

Изотопный обмен водорода галогентииофенов проводили, смешивая навески вещества, CF_3COOD и бензола в тех же молярных соотношениях, что и при обмене тиофенхромтрикарбонила, при 25° С. От полученного после обычной обработки бензольного раствора галогентииофена отгоняли большую часть бензола, из остатка выделяли исследуемое вещество с помощью препаративной г.ж.х. (колонка l 5 м, d 10 мм, 30% ПЭГ-20М на целите-545, 140° С). Содержание D в полученных образцах определяли по избыточной плотности воды сжигания капельным методом. Полученные данные приведены в табл. 2.

П.м.р. спектры снимали на приборе «Хитахи Перкин — Эльмер» R-20 (60 Мгц), спектры я.м.р. ^{13}C — на приборе Брукер НХ-90 (90 Мгц), масс-спектры — на приборе МХ-1303 с прямым вводом в ионизационную камеру вещества.

Авторы приносят благодарность масс-спектрометрической группе ИНЭОС АН СССР за снятие масс-спектров.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
5 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

¹ C. Segard, C. Pommier et al., J. Organomet. Chem., v. 77, 49, 59 (1974). ² Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1359. ³ Дж. Марино, Хим. гетероцикл. соед., т. 5, 577 (1973). ⁴ B. Nichols, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1959, 551. ⁵ W. S. Trahanovsky, D. K. Wells, J. Am. Chem. Soc., v. 91, 5870 (1969).