

УДК 547.257.2

ХИМИЯ

Л. М. ДЯГИЛЕВА, Б. Я. АНДРЕЕВ, Г. И. ФЕКЛИСОВ

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ФЕРРОЦЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ*(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 28 VI 1971)*

Настоящая работа посвящена исследованию термической стабильности ферроцена и его производных с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями (¹⁻⁵) и выяснению влияния заместителей в циклопентадиенильном кольце на реакционную способность ферроцена в реакции термораспада. Изучение кинетики термического распада ряда аналогичных соединений, в котором наблюдается последовательное изменение структуры, дает возможность сравнивать относительную реакционную способность изучаемых соединений.

Парофазный пиролиз ферроценов исследовался манометрическим методом в стеклянных реакционных сосудах, подготовленных для кинетических измерений путем проведения в них многократных предварительных опытов. При этом продукты разложения вымывались из сосуда после каждого опыта. Для рассмотрения влияния твердых продуктов распада и влияния природы поверхности на скорость пиролиза на внутренние стенки сосуда наносился слой железо-углеродного покрытия (полученный многократным разложением реагента в одном и том же сосуде) или слой пиролитического углерода (полученный многократным пиролизом аллилбромидов). В некоторых случаях сосуд обрабатывался насыщенным раствором хлористого калия или споласкивался 2% раствором тетрабората калия.

Предварительно было установлено на примере разложения ферроцена, что уменьшение концентрации ферроцена по ходу разложения находится в обратно пропорциональной зависимости от увеличения общего давления в системе. Для всех изученных соединений пиролиз в его начальной стадии удовлетворительно описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка. Полученные данные сведены в табл. 1. В нее также включены количественные данные по кинетике разложения 1,1-дидецилферроцена и 2-бифенилферроцена, приведенные в (⁶).

Из табл. 1 видно, что различным образом обработанная стеклянная поверхность (KCl и $K_2B_4O_7$) не влияет на скорость распада. Твердые же продукты пиролиза (металлическое железо и углерод, нанесенные на внутренние стенки реакционного сосуда) сильно катализируют процесс распада. Углеродное покрытие также оказывает некоторый эффект ускорения. Так, при разложении ферроцена на стекле и на железо-углеродном покрытии константы скоростей пиролиза при 550° относятся как 1:1840, а при разложении этилферроцена на стекле, углеродном и железо-углеродном покрытиях константы скоростей относятся как 1:8, 4:3100.

Из анализа полученных данных можно видеть, что термическая стабильность ферроценов убывает в следующем ряду: ферроцен, этил-, монобутил-, де-трет.-бутил-, моноацетил-, 1,1',3'-три-трет.-бутил-, 1,1',3,3'-тетра-трет.-бутил-, 1,1'-диацетилферроцен. Замена одного алкильного заместителя другим вызывает снижение термической стабильности ферроцена параллельно увеличению стабильности радикалов, образующихся при гомолитическом отщеплении боковой цепи в замещенных ферроценах. Так как устойчивость радикалов увеличивается от этила до трет-бутила, то и константа скорости возрастает в том же порядке.

Таблица 1

Количественные данные по термическому распаду ферроцена и его производных

	Т-ра, °C	Нач. дав- ление, мм рт. ст.	E, ккал/моль	k ₀ , сек ⁻¹	Поверхность	Относит. скорость
Ферроцен	550	138	$k_{550} =$ $=1,6 \cdot 10^{-8}$ сек ⁻¹		Стекло	1
Ферроцен	400—470	97—182	40,9	$2,15 \cdot 10^9$	(Fe—C)-покрытие	
Этилферроцен	480—560	19—90	43,7	$1,9 \cdot 10^8$	Углерод. покрытие	
Этилферроцен	400—450	39—103	47,0	$5,25 \cdot 10^{11}$	(Fe—C)-покрытие	
Этилферроцен	550	116	$k_{550} =$ $=5,6 \cdot 10^{-8}$ сек ⁻¹		Стекло	3,5
Монобутилферроцен	540—600	37—88	51,5	$3,33 \cdot 10^9$	"	4,37
Ди-трет.-бутилферроцен	540—600	50	55,5	—	"	9,06
То же	540—600	50	54,0	—	KCl	
" "	540—600	50	57,0	—	K ₂ B ₄ O ₇	
1,1',3'-три-трет.-бутилферроцен	450—510	13—130	52,0	$1,3 \cdot 10^{11}$	Стекло	125,06
1,1',3,3'-тетра-трет.-бутилферроцен	430—500	12—120	55,0	$1,2 \cdot 10^{12}$	"	188,8
Моноацетилферроцен	530—570	70—188	41,8	$1,28 \cdot 10^9$	"	44,4
1,1'-Диацетилферроцен	480—540	72—135	48,3	$3,0 \cdot 10^{10}$	"	279,4
1,1'-Диэтилферроцен	328	—	58,3	$9 \cdot 10^{11}$	—	393,7
2-Бифенилферроцен	350	—	51,7	$7 \cdot 10^{10}$	—	81,2

Накопление трет.-бутильных групп в ферроценильном ядре увеличивает константу скорости термораспада гораздо в большей степени, чем замена одного алкильного радикала другим. Этот эффект особенно значителен при переходе к гетероаннулярным замещенным. Из табл. 1 также видно, что введение заместителей в ферроценильное ядро как электронодонорных (алкилы), так и электроноакцепторных (ацилы, бифенил) ускоряет процесс распада. Причем введение одной электроноакцепторной группы снижает термическую стабильность ферроцена в большей степени, чем введение любой электронодонорной группы. Наименее термически устойчивыми являются гетероаннулярные полизамещенные ферроцены с электроноакцепторными заместителями.

Для выяснения характера влияния заместителей на термическую стабильность ферроцена были проведены корреляции с σ_p^0 - и σ_r -константами заместителей. Как и следовало ожидать, получилась ломаная прямая с минимумом на ферроцене. Подобные корреляции с минимумом на незамещенном соединении характерны для реакций, идущих через образование свободных радикалов⁽⁷⁾. Вероятно, реакционная способность замещенных ферроценов в реакции термораспада определяется полярными влияниями заместителей различной электрохимической природы, а также стабильностью радикалов, образованных при распаде.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
23 IV 1971

Московский вечерний металлургический институт

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, Г. И. Феклисов и др., ДАН, 177, 859 (1967). ² Л. М. Дягилева, Б. Я. Андреев, В. Ф. Горева, Тр. по химии и хим. технол., н.-и. инст. хим. при Горьковском гос. ун-в. им. Н. И. Лобачевского, в. 2, 162 (1969). ³ Л. М. Дягилева, Б. Я. Андреев и др., там же, в. 2, 166 (1969). ⁴ Л. М. Дягилева, Б. Я. Андреев и др., там же, в. 2, 171 (1969). ⁵ Л. М. Дягилева, Т. С. Лысенкова, Уч. зап. Горьковск. гос. ун-в., в. 105, 21 (1970). ⁶ E. Blake, W. C. Hamman et al., J. Chem. and Eng. Data, 6, 87 (1961). ⁷ P. R. Wells, Chem. Rev., 63, 171 (1963).