

УДК 547.514.72

ХИМИЯ

А. Г. ГИНЗБУРГ, И. Б. НЕМИРОВСКАЯ, В. Н. СЕТКИНА,
член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ

КИНЕТИКА АЦЕТИЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛМАРГАНЕЦТРИКАРБОНИЛА В ГОМОГЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Данные, характеризующие относительную реакционную способность Cr^* -кольца циклопентадиенилмарганецтрикарбонила (ЦТМ) в реакциях замещения с количественной стороны, получены только при изучении реакции изотопного обмена водорода ⁽¹⁾. Было найдено, что константа скорости водородного обмена ЦТМ в кислой среде в 1,3—2 раза выше, чем у бензола в одинаковых условиях. Есть качественные данные по относительной реакционной способности ЦТМ и бензола в реакции ацетилирования по Фриделю — Крафтсу. Козиковский и др. ⁽²⁾ методом конкурирующего ацетилирования установили, что скорость реакции падает в ряду: $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5 > \text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3 > \text{CrMn}(\text{CO})_3 > \text{C}_6\text{H}_6$. Фишер и др. ⁽³⁾ подтвердили их данные, расширив ряд изученных объектов другими π -циклопентадиенильными соединениями переходных металлов: $\text{Cr}_2\text{Fe} > > \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5 > \text{Cr}_2\text{Ru} > \text{CrMn}(\text{CO})_3 > \text{Cr}_2\text{Os} > \text{CrCr}(\text{CO})_2\text{NO} > > \text{CrV}(\text{CO})_4 > \text{C}_6\text{H}_6 > \text{CrRe}(\text{CO})_3$.

Мы предприняли кинетическое изучение ацетилирования ЦТМ в условиях реакции Фриделя — Крафтса. Реакцию проводили в дихлорэтаноле при -20° , используя в качестве катализатора AlCl_3 и в качестве ацетилирующего агента CH_3COCl . Соотношение образующегося ацетил-ЦТМ и исходного ЦТМ в отбираемых пробах после обрыва реакции определяли методом п.м.р. интегрированием сигналов при $\delta = 2,20$ и $4,66$ м.д., соответствующих синглетам COCH_3 и незамещенного кольца исходного ЦТМ. Для подтверждения пригодности этой методики при кинетическом изучении реакции ацетилирования нами были воспроизведены результаты Брауна ⁽⁴⁾ и Корриу ⁽⁵⁾ по ацетилированию бензола в дихлорэтаноле при 0° .

Реакция ацетилирования ЦТМ, как и ацетилирования бензола, имеет кинетический второй порядок: первый порядок по субстрату и первый порядок по концентрации комплекса $[\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COCl}]$. При температуре -20° за 30 мин. реакция протекает примерно на 40%, после чего увеличения соотношения ацетил-ЦТМ / ЦТМ не наблюдалось. Константа скорости второго порядка, полученная по уравнению $k_2 = (1/at)(x/(a-x))$, где a — исходная концентрация реагентов, t — продолжительность и x — концентрация ацетил-ЦТМ в момент времени t , равна $6,3 \pm 0,8 \cdot 10^{-3}$ л/моль · сек. Значение k_2 для бензола в тех же условиях составляет $\sim 0,05 \cdot 10^{-3}$ л/моль · сек **. Таким образом, ацетилирование ЦТМ идет примерно в 100 раз быстрее, чем ацетилирование бензола.

Эти результаты интересно сравнить с данными по относительной реакционной способности других ценовых соединений и бензола.

* $\text{Cr} = \pi\text{-C}_5\text{H}_5$.

** Ацетилирование бензола при -20° идет с очень малой скоростью, поэтому значение k_2 для бензола было получено экстраполяцией имеющихся в литературе данных. Корриу и др. ⁽⁵⁾ показали, что k_2 ацетилирования бензола при 0° линейно зависит от концентрации AlCl_3 . Экстраполяция от 0,2 до 0,064 мол/л дает значение $k_2 = 0,26 \cdot 10^{-3}$ л/моль · сек. Результаты Брауна ⁽⁴⁾ позволяют вычислить температурный коэффициент этой реакции из значений констант при 0 и 25° , который равен 2,27. Экстраполяция от 0 до -20° дает значение $k_2 \simeq 0,05$ л/моль · сек.

Розенблум и др. ⁽⁶⁾ показали, что ацетилирование ферроцена по Фриделю — Крафтсу протекает в $\sim 10^6$ раз быстрее, чем ацетилирование бензола в тех же условиях ($k_{\text{отн}} = 3,3 \cdot 10^6$), что хорошо согласуется с данными по относительной реакционной способности этих соединений в реакции водородного обмена ⁽⁷⁾ ($k_{\text{отн}} = 7,8 \cdot 10^5$). Браун и Хугес ⁽⁸⁾ нашли, что ацетилирование бензолхромтрикарбонила в присутствии AlCl_3 протекает со скоростью, практически равной скорости ацетилирования бензола в тех же условиях.

Таблица 1

Продолжит. реакции, мин.	Полнота протекания реакции, %	$k_2 \cdot 10^3$, л/моль·сек
12	28,7	8,8
17	30,6	6,7
19	31,8	6,7
22	33,3	5,9
25	36,7	6,0
27	34,5	5,1
30	40,0	5,8
33	41,5	5,6
47	41,5	(3,9)

$$k_{\text{ср}} = 6,3 \pm 0,8$$

Все исходные реагенты перед реакцией перегоняли в токе аргона. AlCl_3 возгоняли по методике Брауна ⁽⁸⁾. ЦТМ возгоняли в вакууме. К раствору AlCl_3 (3,7 моля) и CH_3COCl (7 ммол., избыток) в 54 мл дихлорэтана при -20° при перемешивании добавляли раствор ЦТМ (3,7 ммоль) в 3,5 мл дихлорэтана. За кинетикой следили при помощи отбора проб и обрыва реакции выливанием в раствор соды. Органический слой экстрагировали хлористым метиленом, сушили над CaCl_2 , и растворитель отгоняли. Соотношение продукта реакции — ацетил-ЦТМ и исходного ЦТМ определяли интегрированием соответствующих сигналов в спектрах п.м.р., записанных на приборе «Перкин — Эльмер R-12».

В табл. 1 приведены результаты изучения кинетики ацетилирования ЦТМ хлористым ацетилом в присутствии AlCl_3 при -20° и начальных концентрациях реагентов $[\text{ЦТМ}] = [\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3] = 0,064$ мол/л в растворе дихлорэтана.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
3 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Усп. хим., **37**, № 10, 1729 (1968). ² J. Kozikowski, K. E. Maginn, M. S. Klore, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2995 (1959). ³ E. O. Fisher, M. von Foerster et al., J. Organomet. Chem., **7**, 113 (1967). ⁴ H. C. Brown, G. Marino, L. M. Stock, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3310 (1959). ⁵ R. Corriu, M. Dore, R. Thomassin, Tetrahedron, **27**, 5819 (1971). ⁶ M. Rosenblum, S. O. Santer, W. C. Howells, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1450 (1966). ⁷ А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1932. ⁸ D. A. Brown, F. G. Hughes, Inorg. chim. acta, **1**, 448 (1967).