

УДК 547.489.546.723:542.922+542.943

ХИМИЯ

Л. Г. АБАКУМОВА, Г. А. АБАКУМОВ, академик Г. А. РАЗУВАЕВ

РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ СОЛЕЙ ФЕРРИЦИНИЯ

В настоящее время имеется ряд работ, в которых отмечается неустойчивость солей феррициния по отношению к нуклеофильным реагентам (1-7). Так, тетрафенилборат- и пикрат феррициния распадаются при действии анионов хлора и брома, *o*-фенантролина с образованием ферроцена и солей железа (3). Автор полагает, что первой стадией реакции является обмен лигандов около атома железа с выделением циклопентадиенильных анионов, которые восстанавливают катион феррициния в ферроцен. Следовательно, образование ферроцена должно сопровождаться появлением солей железа. Этот вывод подтверждают, на первый взгляд, данные по гидролитическому разложению солей феррициния (6). Однако, согласно данным Али (4, 5), при щелочном восстановлении феррициния в дегазированной воде образуется до 92% ферроцена.

Некоторые разногласия в предшествующих работах побудили нас к детальному изучению реакций разложения солей феррициния. Простейшим вариантом распада солей под действием нуклеофильных реагентов, по-видимому, можно считать их терморазложение в отсутствие растворителя: единственным нуклеофилом в данном случае выступает анион.

Нами исследован термораспад феррихлорида — $(\text{Cr}_2\text{FeFeCl}_4)$, пикрата — $(\text{Cr}_2\text{FePic})$, тетрафенилбората — $(\text{Cr}_2\text{FeBPh}_4)$ феррициния (синтезированы по методикам (2, 8, 9)) и полученной нами соли *o*-фенантролята феррихлорида феррициния $([\text{Cr}_2\text{Fe}^+][\text{FeCl}_4\text{-фен}^-] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3)$ (I).

I образуется в виде зеленого мелкокристаллического осадка при сливании эквимольных растворов $\text{Cr}_2\text{FeFeCl}_4$ и безводного *o*-фенантролина в обезвоженном ацетоне в отсутствие воздуха. I не растворяется в неполярных растворителях, разлагается при контакте с водой, спиртом, диметилформамидом.

Найдено %: С 48,16; Н 4,01; Fe 17,63; Cl 22,81
 $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{Fe}_2\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}$. Вычислено %: С 48,25; Н 3,86; Fe 17,96; Cl 22,81

Электронный спектр отражения: λ_{max} 620 нм, и.-к. спектр в вазелиновом и фторированном маслах: 730 с, 785 ср, 855 с, 1015 с, 1065 ср, 1110 ср, 1150 ср, 1245 с, 1345 с, 1360 с, 1425 с, 1455 пл, 1520 ср, 1585 ср, 1620 сл, 1705 с, 3100.

Термораспад солей проводился в вакуумированной системе, позволяющей вымораживать летучие продукты разложения. Температурные условия экспериментов определялись началом разложения соли с выделением ферроцена.

Выход Cr_2Fe и солей железа при термораспаде солей феррициния (в молях на моль исходной соли):

	Cr_2Fe	Fe^{+2} или Fe^{+3}
$\text{Cr}_2\text{FeFeCl}_4$	0,496	0,906
$[\text{Cr}_2\text{Fe}^+][\text{FeCl}_4\text{-фен}^-] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$	0,534	0,529
Cr_2FePic	0,620	0,410
$\text{Cr}_2\text{FeBPh}_4$	0,987	—

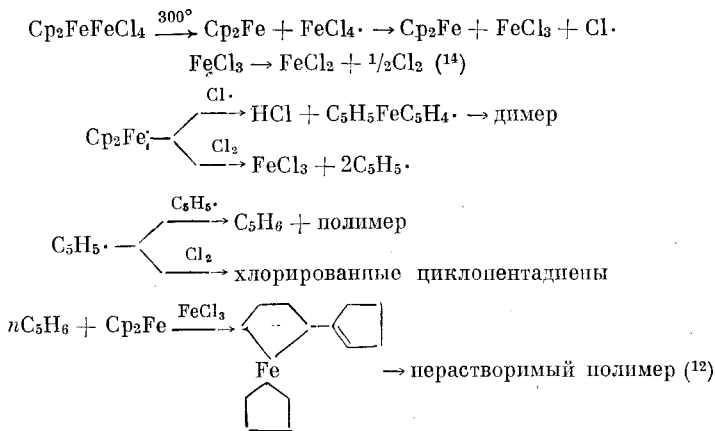
Наиболее детально изучено терморазложение $\text{Cr}_2\text{FeFeCl}_4$. Основные продукты реакции, проведенной при 300°, Cr_2Fe (0,5 моля), HCl (1 моль), FeCl_2 (1 моль) и черный полимер (выход 55—65 вес. %), содержащий С,

H, Fe, Cl. В следах найдены циклопентадиен, дициклопентадиен и продукты хлорирования.

Образование ферроцена может проходить в результате одноэлектронного восстановления анионом FeCl_4^- , который затем распадается до FeCl_3 и активного Cl. Образовавшийся хлор вызывает разложение ферроцена до FeCl_3 (11) и C_5H_6 . Кроме того, хлор дегидрирует углеводородные фрагменты с выделением HCl, что в итоге приводит к образованию высокооспиритного черного полимера (12, 13).

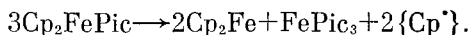
На основании выделенных продуктов можно предположить следующую схему термораспада феррихлорида феррициния:

Схема 1

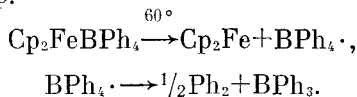


Термораспад I протекает в более мягких условиях (150°), продукты его в основных чертах соответствуют схеме 1. Выход ферроцена составляет около 0,5 моля на моль исходного соединения. Соль $\text{Fe}(+2)$ выделяется в виде устойчивого фенантролинового комплекса $\text{Feфен}_3\text{Cl}_2$.

Разложение Cp_2FePic проводилось в ацетоновом растворе при температуре $\sim 60^\circ$, так как в твердом состоянии соль взрывается при 100° . Здесь, как и в предыдущих случаях, наряду с восстановлением Cp_2Fe^+ в Cp_2Fe идет его разложение до соли $\text{Fe}^{3+} - \text{FePic}_3$. Суммарное уравнение реакции:



В отличие от перечисленных соединений термораспад $\text{Cp}_2\text{FeVPh}_4$ ведет к 100% выходу ферроцена без образования солей железа. Другими продуктами реакции являются продукты разложения неустойчивого $\text{VPh}_4 \cdot$ — дифенил и трифенилбор.



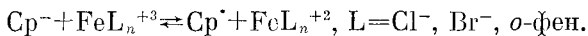
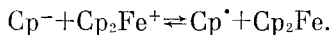
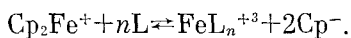
Общей особенностью всех рассматриваемых реакций является выделение ферроцена за счет одноэлектронного восстановления анионом. В тех случаях, когда продукты окисления не склонны к атаке на ферроцен, образования солей железа не наблюдается ($\text{Cp}_2\text{FeVPh}_4$). В реакции $\text{Cp}_2\text{FeFeCl}_4$ один из путей образования солей железа связан с процессом хлорирования ферроцена. В случае Cp_2FePic образование соли железа может быть объяснено вытесняющим действием пикринового аниона с большим сродством к железу. Этот же процесс ответствен, по-видимому, за некоторую часть выделившейся соли железа при распаде I.

Образование комплексных соединений железа в той или иной валентной форме определяется их термодинамической стабильностью, что отчет-

ливо прослеживается при распаде солей с разными анионами: в случае I образуется более устойчивый FeFe_3Cl_2 ⁽¹⁵⁾, тогда как распад пикрата феррициния приводит к единственно стабильному FeFe_3 . В то время в случае $\text{Cr}_2\text{FeVPh}_4$ солей железа не обнаружено, так как комплекс VPh_4^- с Fe^{+3} или Fe^{+2} не стабилен ⁽¹⁶⁾.

Таким образом, в предлагаемой нами схеме первичным актом распада солей феррициния является одноэлектронное восстановление катиона. Это утверждение не согласуется со схемой Принса ⁽³⁾, согласно которой в первичном акте происходит образование аниона $\text{C}_5\text{H}_5^\ominus$ — энергичного восстановителя (схема 2).

Схема 2



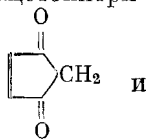
Однако разложение тетрафенилбората феррициния демонстрирует отсутствие генетической связи между процессами образования соли железа и ферроцена.

Следует привести еще некоторые аргументы в пользу первичного восстановления. 1) Реакция пикрата феррициния с *N,N*-диметил-*n*-фенилендиамином в диметоксигтане проходит со 100% выходом ферроцена и катион-радикала амина, зафиксированного методом э.п.р. В данном случае циклопентадиенильные анионы отсутствуют, и тем не менее процесс протекает гладко за счет восстановления нуклеофилом. 2) При проведении реакции Cr_2Fe^{+} со щелочью в тщательно обескислороженном водном растворе количественно выделяется ферроцен, солей железа не обнаружено.

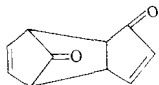
Если первичный акт одноэлектронного восстановления соли таким образом достаточно аргументирован, то влияние кислорода на направление реакции щелочного разложения выглядит более чем странным. Между тем, если предположить, что эффект кислорода есть следствие его нуклеофильности, можно считать, что реакция с ним есть общее свойство солей феррициния.

Действительно, мы показали, что $\text{Cr}_2\text{FeFeCl}_4$ и Cr_2FeFe в ацетонитриле необратимо поглощают 1 моль кислорода на 1 моль соли. Для $\text{Cr}_2\text{FeFeCl}_4$ был проверен ряд растворителей — вода, ацетон, ацетонитрил, изопропиловый спирт, диметилформамид. Инициированного окисления растворителей не наблюдалось. Ферроцен в продуктах реакции отсутствует. Качественно обнаружено, что при окислении $\text{Cr}_2\text{FeFeCl}_4$ в ацетонитри-

ле образуется смесь двух кетонов — циклопентен-3,5-диона



димера циклопентадиенона

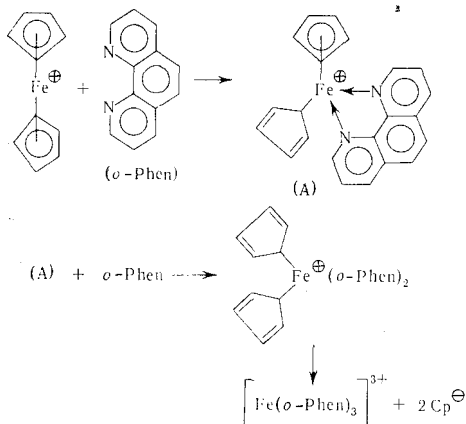


. И.-к. спектр смеси этих соеди-

нений содержит полосы 1716, 1750, 1790 cm^{-1} , соответствующие литературным данным ⁽¹⁷⁾.

Возможны два варианта взаимодействия нуклеофильного реагента с Cr_2Fe^{+} , приводящего в итоге к обмену лигандов у железа: 1) атака на заряженный атом железа в Cr_2Fe^{+} и 2) атака на циклопентадиенильное кольцо.

По-видимому, возможна атака на железо, протекающая по механизму синхронного перераспределения связей и приводящая к образованию промежуточного σ -Cr-производного (рис. 1). Однако этот процесс будет термодинамически выгоден только в том случае, если энергия связи атакующего лиганда с ионом железа велика. Следующий эксперимент служит доводом в пользу промежуточного σ -Cr-производного железа. При обработке свежеприготовленного I газообразным HCl не образуется циклопентадиена. Если же проводить реакцию HCl с комплексом, хранявшимся в запаянной ампуле в течение месяца, идет выделение CrH.



В случае более слабых нуклеофилов атака реагента направлена на кольцо, примером чего может служить реакция солей феррициния с кислородом. В данном случае обнаружение продуктов, окисления циклопентадиена подтверждает локализацию первичной атаки, приводящей в итоге к полному разрушению ценовой структуры.

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
18 XI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. M. Golding, L. E. Orgel, J. Chem. Soc., 1962, 363. ² A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, L. P. Yuryeva, Chem. Ber., B. 93, 2729 (1960). ³ R. Prins, A. R. Korswagen, A. G. T. G. Kortbeek, J. Organomet. Chem., v. 39, 335 (1972). ⁴ M. M. Aly, Inorg. Nucl. Chem. Letters, v. 9, 369 (1973). ⁵ M. M. Aly, Indian J. Chem., v. 11, 134 (1973). ⁶ А. А. Пендин, М. С. Захарьевский, П. К. Леонтьевская, Кинетика и катализ, т. 7, 1074 (1966). ⁷ А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалов, Л. Юрьева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2406. ⁸ I. Pavlik, J. Klikorka, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., v. 30, 664 (1965). ⁹ E. O. Fisher, W. Pfab, Zs. Naturforsch., B. 7b, 374 (1952). ¹⁰ А. Н. Несмеянов, Р. Б. Материкина, Б. Я. Гетнарски, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 731. ¹¹ А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 739. ¹² А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова и др., ДАН, т. 152, 875 (1963). ¹³ В. В. Коршак, С. А. Сосин, В. П. Алексеева, Высокмолек. соед., т. 3, 1332 (1961). ¹⁴ Б. В. Некрасов, Курс общей химии, М., 1955, стр. 780. ¹⁵ J. E. Dickens, F. Basolo, H. M. Neumann, J. Am. Chem. Soc., v. 79, 1286 (1957). ¹⁶ В. П. Козицкий, А. И. Холькин, Тез. Международн. конгресса по металлорг. химии, М., 1971, стр. 206. ¹⁷ C. H. De Puy, E. F. Zaweski, J. Am. Chem. Soc., v. 81, 4920 (1959).