Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 1

ХИМИЯ

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Э. Г. ПЕРЕВАЛОВА и Р. В. ГОЛОВНЯ

ВЛИЯНИЕ ФЕРРОЦЕНИЛЬНОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ В БЕНЗОЛЬНОМ ЯДРЕ

В предыдущих работах ([1-3]) нами был описан синтез ряда арилзамещенных ферроценов.

В настоящей работе мы приводим константы диссоциации K_b и K_a полученных ранее *п*-ферроцениланилина, *м*-ферроцениланилина, ферроцениламина и *п*-ферроценилфенола. Измерения проводились в 80% этиловом спирте, так как в более разбавленном спирте растворимость исследуемых соединений мала. Полученные данные приведены в табл. 1.

Для сравнения в табл. 1 приведены константы диссоциации фенола, анилина, *п*-аминодифенила и *п*-оксидифенила, измеренные нами также в 80% спирте.

Таблица 1

Вещество	$k_{дис}$ при 20°	pK
п-Ферроцениланилин	$2{,}2\cdot10^{-10}$	9,66
м-Ферроцениланилин	$1{,}4\cdot10^{-10}$	9,85
п-Ферроценилфенол	$1{,}6\cdot10^{-12}$	11,79
Ферроценилламин . .	$1{,}55\cdot10^{-9}$	8,81
Анилин	$7{,}2\cdot10^{-11}$	10,14
п-Аминодифенил . .	$1{,}3\cdot10^{-11}$	10,89
Фенол	$4{,}7\cdot10^{-12}$	11,33
п-Оксидифенил . . .	$0{,}91\cdot10^{-11}$	11,04

Рассмотрение приведенных в таблице данных показывает, что K_b *п*-ферроцениланилина в 3 раза больше K_b анилина и в 17 раз больше K_b *п*-аминодифенила. K_b *м*-ферроцениланилина в $1^1/_2$ раза меньше, чем *п*-ферроцениланилина. Как всегда, влияние заместителя — ферроценила — в метаположении слабее, чем в пара-. Ферроценил является электронодонорной группой значительно более сильной, чем фенил. К такому же заключению приводит сравнение констант диссоциации *п*-ферроценилфенола, фенола и *п*-оксидифенила. *п*-Ферроценилфенол обладает значительно менее кислыми свойствами, чем фенол и *п*-оксидифенил.

Таким образом, ферроценильная группа, введенная в бензольное кольцо, ведет себя как резко выраженный заместитель I рода (орто-пара-ориентант). Установить этот факт прямым изучением реакций замещения в ферроценилбензоле трудно вследствие большой реакционной способности и легкой окисляемости ферроценового ядра. Значение K_b для описанного нами совместно с Л. С. Шиловцевой в предыдущей работе ферроцениламина составляет $1{,}55\cdot10^{-9}$. Таким образом, ферроцениламин является в 21 раз более сильным основанием, чем анилин, что еще раз указывает на электронодонорные свойства ферроценильной группы.

Константы диссоциации фенолов и аминов вычислены по формулам (1) ([4]) и (2):

$$K_a = \frac{[H^+]\left\{[Na^+] + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]}\right\}}{M - \left\{[Na^+] + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]}\right\}}, \qquad (1)$$

$$K_b = \frac{K_w \left\{[Cl^-] - [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]}\right\}}{[H^+] \cdot \left\{M - \left[[Cl^-] - [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]}\right]\right\}}, \qquad (2)$$

где K_w — ионное произведение растворителя — принято нами для 80% спирта равным $1 \cdot 10^{-16}$.

Концентрация водородных ионов 0,005 *М* водно-спиртового раствора фенола, *п*-ферроценилфенола и *п*-оксидифенила, нейтрализованных 0,05 *н* раствором едкого натра на 30; 50 и 70%, измерялись на потенциометре ЛП-4 стеклянным электродом при 20°. pH буфера 9,20 (бура). $K_{дис}$, рассчитанные для растворов, нейтрализованных на 30; 50 и 70%, отличались не более, чем на 0,05. Для растворов аминов измерения проведены аналогично. pH буфера 3,3 (лимонная кислота — фосфат натрия).

Взятые для определения $K_{дис}$ вещества тщательно очищались, константы их соответствовали литературным данным. Ферроцениламин дважды возгонялся непосредственно перед приготовлением раствора.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, О. А. Несмеянова, ДАН, **97**, 459 (1954). [2] А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, ДАН, **99**, 539 (1954). [3] А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, Л. С. Шиловцева, ДАН, **102**, № 3 (1955). [4] W. D. Kumler, J. Am. Chem. Soc., **60**, 863 (1938).