

УДК 541-65

ХИМИЯ

Л. М. ЭЛШТЕЙН, Л. Д. АШКИНАДЗЕ, С. О. РАБИЧЕВА,
Л. А. КАЗИЦЫНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНОЙ СПОСОБНОСТИ
ФЕРРОЦЕНА МЕТОДОМ И.-К. СПЕКТРОСКОПИИ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 29 V 1969)

До настоящего времени не исследовалась способность ценовых соединений образовывать водородные связи с донорами протона. Между тем имеются литературные данные о существовании внутримолекулярных водородных связей в ферроценилкарбинолах (авторы указывают, что ОН-группа образует два типа связей — с циклопентаденильными кольцами и металлом) (1, 2). Это позволяет надеяться, что изучение водородных связей

Таблица 1

Спектральные характеристики ХН-колебаний доноров протона

Донор протона	в CCl ₄	Акцептор протона			Донор протона	в CCl ₄	Акцептор протона	
		диэтил-ферроцен	изобутил-ферроцен	ферроцен			диэтил-ферроцен	изобутил-ферроцен
C ₆ H ₅ ОН					C ₆ H ₅ C≡CH			
$\nu_{\text{ОН}}, \text{см}^{-1}$	3611	3539	3538	3550	$\nu_{\equiv\text{CH}}$	3320	3305	3300
$\Delta\nu$	—	72	73	61	$\Delta\nu$	—	15	20
$\Delta\nu_{1/2}$	16	41	44,8	—	$A \cdot 10^{-3}$	27,2	59	56
$A \cdot 10^{-4}$	1,6	2,5	2,8	—	CDCl ₃	4,4	5,3	5,3
ν					ν	2258	—	2248
$\Delta\nu$					$\Delta\nu$	—	—	10
$\Delta\nu_{1/2}$					$\Delta\nu_{1/2}$	9,2	—	9,2
					$A \cdot 10^2$	1,2	—	8,5

различных ценовых соединений с какой-либо Н-кислотой поможет количественно сопоставить электронодонорную способность этих соединений в зависимости от металла или заместителя в кольце.

В настоящей работе изучена способность ферроцена и двух его алкилзамещенных образовывать Н-комплексы с такими донорами протонов как фенол, фенилацетилен и дейтерохлороформ. Образование Н-комплексов регистрировалось по и.-к. спектрам в области проявления водородных связей. Ферроцен с фенолом в четыреххлористом углероде* образует водородную связь (рис. 1а, табл. 1): наряду с полосой поглощения свободных ОН-групп фенола (3611 см⁻¹) появляется низкочастотная полоса ОН-групп, связанных с ферроценом (3500 см⁻¹). Ограниченная растворимость ферроцена в CCl₄ (0,1 — 0,2 мол/л) не позволила зарегистрировать по и.-к. спектрам образование связей с такими слабыми Н-кислотами как фенилацетилен и дейтерохлороформ. Она явилась препятствием и для вычисления интегральной интенсивности водородной связи ферроцена с фенолом. Значительно лучше растворяются в четыреххлористом углероде алкилферроцены. К тому же жидкие алкилферроцены позволяют работать без растворителя (бинарные смеси).

* Специальными опытами показано, что ферроцен в статическом состоянии (в отличие от возбужденного (3)) не взаимодействует с CCl₄.

Как видно из данных табл. 1, образование водородных связей между диэтил- и изобутилферроценом и всеми выбранными Н-кислотами явно проявляется в и.к. спектрах: частоты валентных колебаний ХН донора протона снижаются, а их интегральная интенсивность растет. Наибольшие изменения происходят при использовании в качестве Н-кислоты фенола. Следует отметить, что алкилферроцены вызывают больший сдвиг ν_{OH} чем ферроцен, в соответствии с увеличением их электронодонорной способности.

Во всех исследованных случаях появляется единственная полоса поглощения, характеризующая водородную связь. Наличие только одной полосы поглощения связанных ХН-групп свидетельствует в пользу образования одного типа Н-комплексов с ферроценовыми соединениями. (По литературным данным, при образовании Н-комплексов с двумя электронодонорными центрами появляются две полосы ассоциированных ХН-групп (1, 2, 4).)

Поскольку в ферроцене есть два возможных центра образования водородных связей (металл и кольцо), исследовалось влияние Н-кислот как на частоту колебания металл — кольцо, так и на полосы поглощения, связанные с колебаниями циклопентадиенильных колец (1005 см^{-1} дважды вырожденное деформационное колебание кольца типа E_1 и 1100 см^{-1} валентное колебание кольца типа A_1 (5)). Оказалось, что полоса антисимметричного колебания железа — кольцо ферроцена (480 см^{-1}) ни

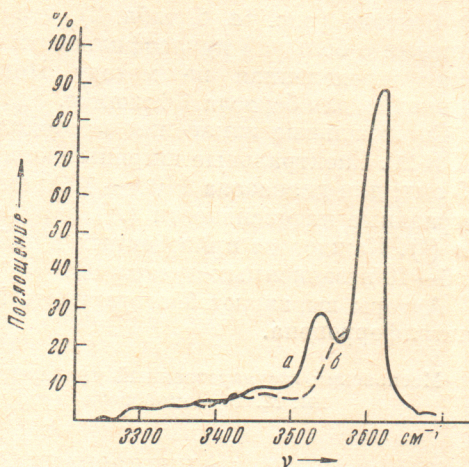


Рис. 1. Полосы поглощения ОН-групп фенола ($C = 0,0048 \text{ мол/л}$) в растворе ферроцена (а) ($C = 0,2 \text{ мол/л}$) и бензола (б) ($C = 0,2 \text{ мол/л}$) в CCl_4

Спектральные характеристики Н-комплексов фенола с некоторыми ароматическими соединениями

Донор протона	Акцепторы протона					
	бензол (4)	фенетол (4)	дифениловый эфир	ферроцен	диэтилферроцен	изобутилферроцен
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$						
$\nu, \text{см}^{-1}$	3571	3539	3347	3350	3539	3538
$\Delta\nu$	40	72	64	61	72	73
$\Delta\nu_{1/2}$	31				41	44,8
$A \cdot 10^4$	2,1	2,1	2,1	2	2,5	2,8
$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$						

полоса поглощения существенно не изменяется и в сильно сольватирующих апротонных растворителях (диметоксиэтан, гексаметанол), вследствие чего полученные данные не могут служить доказательством отсутствия взаимодействия Н-кислоты с металлом.

При изучении полос поглощения в области $1100 - 1000 \text{ см}^{-1}$ в тройной смеси (ферроцен, фенол CCl_4) оказалось, что форма полос поглощения меняется — существенно уширяется полоса при 1005 см^{-1} . При добавлении в раствор ферроцена в CCl_4 более слабой Н-кислоты — хлороформа, или достаточно сильного апротонного растворителя — ацетона форма полос не изменилась. Можно думать, что уширение чувствительной к изменениям

Таблица 2

в растворе хлороформа, ни при добавлении в раствор ферроцена в CCl_4 одного моля фенола не меняется по сравнению с раствором в циклогексане и CCl_4 ($\nu = 480 \text{ см}^{-1}$, $\epsilon = 110 \pm 5$). Это можно рассматривать как свидетельство против представления об участии металла в водородной связи. Однако

в кольце (например, к введению заместителей⁽⁶⁾) полосы при 1105 см^{-1} вызвано участием π -электронов кольца в образовании водородной связи. Подтверждением такого предположения служит также близость изменений частот и интенсивностей ОН-колебаний фенола при образовании Н-комплексов с ферроценильными и ароматическими соединениями (табл. 2). В случае ферроценильных соединений изменения несколько больше, чем для бензола (рис. 1а, б, табл. 2), что вполне согласуется с химическими данными о большей нуклеофильности ферроцена⁽⁷⁾. Энергия Н-связи фенола, определенная по методу Иогансена⁽⁴⁾, для диэтилферроцена $2,1\text{ ккал/м}$, для бензола $1,6\text{ ккал/м}$.

Спектральные измерения проводились на спектрофотометрах ИКС-14 и UR-20. Спектральные ширины щели: $2,6\text{ см}^{-1}$ в области $3700\text{—}3200\text{ см}^{-1}$, $5,5\text{ см}^{-1}$ для диапазона $1100\text{—}1000\text{ см}^{-1}$ и $3,8\text{ см}^{-1}$ для $500\text{—}470\text{ см}^{-1}$. Интегральные интенсивности (A) определялись по методу Кабана и Сандорфи⁽⁸⁾. Каждое из приведенных в табл. 1 значений получено как среднее из 6—10 независимых измерений.

Авторы выражают благодарность Н. С. Кочетковой за предоставление диэтилферроцена.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 IV 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. S. Trifan, J. L. Weinmann, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6566 (1957). ² A. W. Baker, D. E. Publitz, Spectrochim. acta, **22**, 1787 (1966). ³ J. C. D. Brand, W. Snedden, Trans. Farad. Soc., **53**, 894 (1957). ⁴ А. В. Иогансен, Б. В. Рассадин, Журн. прикл. спектроскоп., **6**, 493 (1967). ⁵ Л. С. Маянц, Б. В. Локшиц, Г. Б. Шалтупер, Оптика и спектроскопия, **13**, 317 (1962). ⁶ Л. С. Маянц, Г. Б. Шалтупер, Там же, **20**, 1014 (1966). ⁷ А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, ДАН, **103**, 81 (1955). ⁸ A. Cubana, C. Sandorfy, Spectrochim. acta, **16**, 335 (1960).