

Б. М. ЯВОРСКИЙ, Е. И. АФРИНА, Н. С. КОЧЕТКОВА,
академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ

**ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ
ПОЛИФЕРРОЦЕНОВ**

Настоящая работа является продолжением систематического исследования электронных спектров поглощения ферроцена и его производных содержащих электронодонорные и электроноакцепторные заместители⁽¹⁻³⁾. Исследовались спектры поглощения ферроцена и соединений, содержащих два и три ферроценовых ядра, непосредственно связанных одно с другим. В известной нам литературе не встречалось данных об электронных спектрах поглощения диферроценила и терферроценила в области 205—600 м μ . Имеются только данные Гольдберга⁽⁴⁾ о спектре поглощения диферроценила в области 220—380 м μ .

Нами сняты электронные спектры поглощения растворов производных ферроцена в циклогексане в области спектра 205—600 м μ на спектрофотометре «Сару 15» при комнатной температуре в интервале концентраций от 10^{-2} до 10^{-6} мол/л при различной толщине поглощающего слоя. В качестве растворителя был выбран циклогексан, так как он достаточно прозрачен в исследуемой области и в нем довольно хорошо растворяются все вещества. Для всех веществ проверялось выполнение закона Бера и определялся молярный коэффициент погашения. Растворитель очищался хроматографически на колонке с силикагелем марки ШСМ 150. Никаких изменений спектров в процессе снятия не наблюдалось. Воспроизводимость результатов хорошая.

Сравнение спектров поглощения ферроцена, диферроценила и терферроценила указывает на сохранение числа полос, bathochromный сдвиг максимумов поглощения в области 440—450 м μ и 205—230 м μ при переходе к соединениям, содержащим два и три ферроценовых остатка, по сравнению со спектром поглощения ферроцена, и гипсохромный сдвиг полосы в области 250—330 м μ в том же ряду.

Характерной особенностью спектров поглощения ди- и терферроценильных производных является заметное увеличение интенсивности поглощения в видимой области (аналогичные изменения в электронных спектрах поглощения наблюдаются в ряду бензол — дифенил — терфенил в области 250—300 м μ , растворитель гексан⁽⁵⁾):

	Бензол	Дифенил	Терфенил	Дифенилэтан
λ_{\max} , м μ	255	256	276	262
ϵ , л·мол $^{-1}$ ·см $^{-1}$	245	20300	35000	400

В спектрах поглощения диферроценила и терферроценила⁽⁶⁾ (см. табл. 1) наблюдается bathochromный сдвиг полосы поглощения в области 440 и 200 м μ и гипсохромный сдвиг полосы 325 м μ .

Таблица 1

	Ферроцен	Диферроценил	Терферроценил	Диферроценил-этан-1,1	Диферроценил-этан-1,2
λ_{\max} , м μ	440; 325; 200	450; 297; 222	453; 303; 225	435; 323; —	437; 324; —
ϵ , л·мол $^{-1}$ ·см $^{-1}$	87; 50; 49000	570; 8000; 54000	1200; 15000; 60000	240; 250; —	220; 170; —

По сравнению со спектром поглощения ферроцена наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения в области 440 м μ у диферроценила

в пять раз и у терферроценила в тринадцать раз в той же области. Еще более резко возрастает интенсивность поглощения в области 325 мμ. В этой области у диффероценила и терферроценила интенсивность максимумов полос поглощения возрастает соответственно в 40 и 3000 раз. В области 200 мμ такого резкого изменения интенсивностей не наблюдается (см. рис. 1).

Наблюдаемые характерные отличия спектров диффероценила и терферроценила от известных спектров поглощения ферроцена и его производных (7-9), по-видимому, следует объяснить сопряжением системы ферроцена со второй ферроценильной группой.

Для подтверждения этого предположения мы сравнили спектры поглощения диффероценилэтана-1,1 и диффероценилэтана-1,2 со спектром ферроцена. Эти соединения содержат два ферроценовых остатка, разделенные одним и двумя углеродными атомами, что препятствует сопряжению между остатками ферроцена и в то же время не должно оказывать существенного влияния на изменение типа симметрии молекулы при условии сохранения свободного вращения вокруг связи С—С в диффероцениле и вокруг связей —С—С(СН₃)₂—С— в диффероценилэтанах. В спектрах поглощения диффероценилэтана-1,1 и диффероценилэтана-1,2 наблюдается гипсохромный сдвиг первой полосы (см. табл. 1 и рис. 1). Гипсохромный сдвиг максимума второй полосы поглощения незначителен и лежит в пределах ошибок измерения. Интенсивности полос поглощения диффероценилэтанов мало отличаются от интенсивности полос поглощения самого ферроцена.

Из отнесения полос поглощения ферроцена (7) и его производных следует, что первый и второй электронные переходы являются запрещенными. Это подтверждается малой интенсивностью поглощения в этих областях. В диффероцениле, напротив, интенсивность полос поглощения, соответствующих этим переходам, значительно возрастает по сравнению с самим ферроценом. Это может быть связано с возрастанием вероятности соответствующего перехода и обусловлено снятием запрета и изменением типа симметрии молекулы.

На возможность сопряжения системы диффероценила указывают также рентгенографические исследования. Они показывают, что присутствие второй ферроценильной группы меняет геометрию циклопентадиенильных колец. В работах (12-14) отмечается некоторая неравноценность расстояний С—С в циклопентадиенильных кольцах и заметное сокращение расстояния С—С между двумя ферроценовыми остатками. Пространственная группа диффероценила $Pz_{1/c}$ и число молекул в элементарной ячейке ($z = 2$) позволяют предположить, что молекула диффероценила является центрально симметричной. Расстояние С—С между двумя ферроценовыми остатками в диффероцениле составляет 1,48 Å (в дифениле 1,51 Å, в этане 1,54 Å). По мнению авторов (12-14), это сокращение С—С-связи указывает на наличие сопряжения между циклопентадиенильными кольцами. Кроме того, наличие второго ферроценового остатка в молекуле изменяет относительное расположение и С—С-расстояния в самих сопряженных циклопентадиенильных кольцах. В одном из ферроценовых остатков происходит сдвиг циклопентадиенильных колец относительно друг друга. В противоположность антипризматической структуре молекул ферроцена и его про-

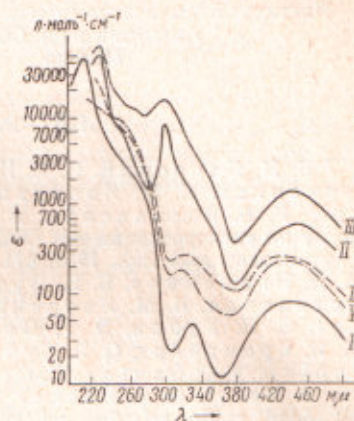


Рис. 1. Спектры поглощения (растворитель циклогексан): I — ферроцен, II — диффероценил, III — терферроценил, IV — диффероценилэтан-1,1, V — диффероценилэтан-1,2

изводных в дифферроцениле циклопентадиенильные кольца расположены параллельно и их вершины расходятся примерно на 16° . Этот факт объясняет то обстоятельство, что межциклические расстояния С—С внутри ферроценового скелета дифферроцинила короче (3,3 А), чем в ферроцене (3,4 А). Отмечено также, что в дифферроцениле атом железа и центры двух циклопентадиенильных колец не лежат на одной прямой.

В заключение выражаем благодарность В. А. Сазоновой и В. Н. Дрозду за предоставленные препараты дифферроцинила и терферроцинила, а также Л. М. Эпштейн и Н. Б. Куплетской, давшим нам возможность снять электронные спектры поглощения на «Сary 15».

Московский государственный
педагогический институт им. В. И. Ленина
Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
29 X 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. М. Яворский, Н. С. Кочеткова и др., ДАН, 160, 837 (1965). ² А. Н. Несмеянов, Б. М. Яворский и др., ДАН, 149, 111 (1963). ³ Б. М. Яворский, Г. Б. Заславская и др., Матер. IV совещ. по спектроскопии, Тр. комиссии по спектроскопии АН СССР, 1, в. 1, 1965, стр. 350. ⁴ S. J. Goldberg, D. W. Mayo, Chem. and Ind., 1959, 671. ⁵ Cillam, Hey, J. Chem. Soc., 58, 2296 (1936). ⁶ А. Н. Несмеянов, В. Н. Дрозд и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 667. ⁷ Г. Б. Заславская, Б. М. Яворский и др., ДАН, 179, 539 (1968). ⁸ К. И. Грандберг, С. П. Губин, Э. Г. Перевалова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 549. ⁹ К. И. Грандберг, С. П. Губин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 551. ¹⁰ M. Rosenblum, J. O. Santer, W. Glenn Howells, J. Am. Chem. Soc., 85, 1450 (1963). ¹¹ D. R. Scott, R. S. Becker, J. Chem. Phys., 35, 516 (1961). ¹² Z. Kaluski, Bull. Acad. polon. sci. Ser. sci. chim., 12, 837 (1964). ¹³ З. Л. Калуский, Р. Л. Авоян, Ю. Т. Стручков, ЖСХ, 3, 599 (1962). ¹⁴ Z. L. Kaluski, J. T. Struchkov, Bull. Acad. polon. sci., Ser. sci. chim., 14, 607 (1966).