

УДК 541.144.8

ХИМИЯ

В. Е. ФЕДОРОВ, В. А. САЗОНОВА, академик А. Н. ЕСМЕЯНОВ

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ФОТОЛИЗА ИОДМЕТИЛАТА α -ПИРИДИЛФЕРРОЦЕНА

Реакция фотолиза иодметилата α -пиридилферроцена была первым примером в серии аналогичных реакций, приводящих к легкому разрушению ферроценовой системы (¹). Она открыла новый путь получения труднодоступных монозамещенных цикlopentаденилидов пиридиния (²). Такого типа фотореакции проведены для ряда производных ферроцена, содержащих заместители, несущие положительный заряд в α -положении по отношению к ферроценильному остатку или отделенный от последнего системой сопряженных связей (³).

До появления работ по фотолизу производных ферроцена был известен лишь один путь деструкции ферроценовой системы на составляющие в мягких физических условиях. Это — восстановительное разрушение ферроцена растворами щелочных металлов в аминах и жидком аммиаке (⁴). Позднее предполагалось, что первой стадией такой реакции является перенос сольватированного электрона (⁵) на ферроцен с образованием $[C_5H_5FeC_5H_5]^-$, который вследствие своей неустойчивости распадается, вырывая протон из молекулы растворителя, на цикlopentадиеи и металлическое железо. Следует отметить, что окисление ферроцена, напротив, приводит к образованию стабильного феррицинийкатиона. Ферроцен устойчив при воздействии на него излучения (⁶). Сильное поглощение в у.-ф. области ферроценовых производных используется для фотостабилизации полимерных пленок (⁷).

В настоящей статье мы сообщаем о результатах измерения квантового выхода реакции фотолиза иодметилатов α -пиридилферроцена и 2-(хлор)- α -пиридилферроцена, а также обсуждаем механизм таких реакций.

У.-ф. и видимые спектры поглощения растворов α -пиридилферроцена, иодметилатов α -пиридилферроцена и 2-(хлор)- α -пиридилферроцена приведены на рис. 1. Первая полоса поглощения раствора иодметилата α -пиридилферроцена расположена в более длинноволновой части спектра по сравнению с первой полосой поглощения α -пиридилферроцена и имеет значительно большую интенсивность. Такое различие спектров можно связать с присутствием в спектре иодметилата α -пиридилферроцена полосы поглощения с переносом заряда, что характерно для иодметилатов пиридиновых производных (⁸).

Для разбавленных растворов иодметилатов ($C \sim 10^{-3}$ мол/л) α -пиридилферроцена и 2-(хлор)- α -пиридилферроцена в 0,01 *N* H_2SO_4 , а также для растворов α -пиридилферроцена в 0,01 *N* H_2SO_4 , найдена линейная зависимость между оптической плотностью (измеренной в максимуме первой полосы поглощения) и концентрацией растворенного вещества. Это позволило установить калибровочные графики (рис. 2), которые использованы нами для спектрофотометрического определения концентрации растворенных иодметилатов α -пиридилферроцена, 2-(хлор)- α -пиридилферроцена ($\epsilon = 0,741 \cdot 10^3$) и протонированной формы α -пиридилферроцена ($\epsilon = 1,726 \cdot 10^3$). Поскольку продукты фотолиза растворов иодметилатов в 0,01 *N* H_2SO_4 практически не поглощают при длине волны света, соответствующей максимуму первой полосы поглощения, стало возможным определить ко-

личество молекул иодметилатов, которое распалось при облучении раствора светом с известной длиной волны за 1 сек. Используя ферриоксалатный актинометр ⁽⁹⁾, мы определили значения квантового выхода реакций фотораспада молекул иодметилатов α -пиридилферроцена и его хлорзамещенного производного в 0,01 N H_2SO_4 для различных длин волн света (см. табл. 1).

Квантовый выход фоторас-

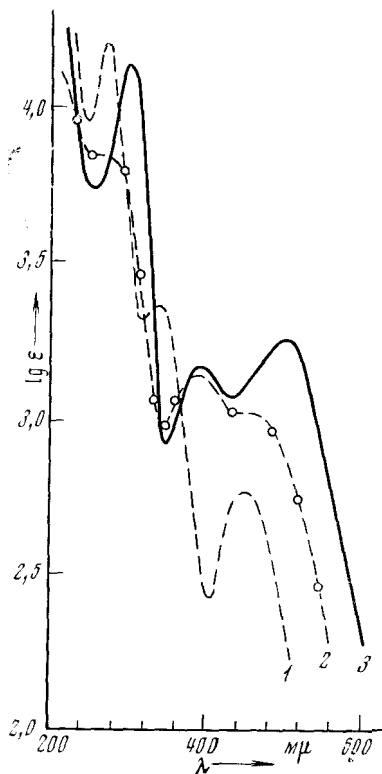


Рис. 1

Рис. 1. Спектры поглощения α -пиридилферроцена в C_2H_5OH (1), иодметилата α -пиридилферроцена в C_2H_5OH (3), иодметилата 2-(хлор)- α -пиридилферроцена в 0,01 N H_2SO_4 (2)

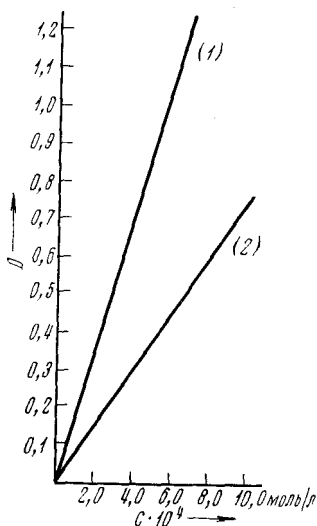


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость оптической плотности (измеренной в максимуме первой полосы поглощения) от концентрации растворенных иодметилатов α -пиридилферроцена (1) и 2-(хлор)- α -пиридилферроцена (2) в 0,01 N H_2SO_4

пада иодметилата α -пиридилферроцена не зависит от длины волны света. Это позволяет утверждать, что возбужденное состояние, в котором молекула иодметилата претерпевает распад, остается одним и тем же независимо от длины волны света, вызывающего фотореакцию. Поскольку облучение α -пиридилферроцена светом с длиной волны, соответствующей раз-

Таблица 1

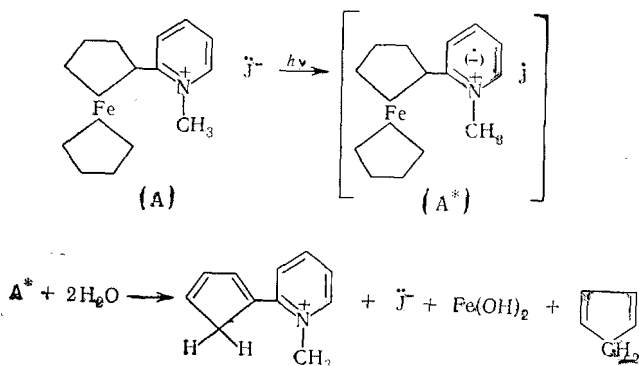
Значение квантового выхода реакции фотоллиза иодметилата

Основная длина волны света, выделенная светофильтром, мμ	α -Пиридилферроцен	2-(Хлор)- α -пиридилферроцен
546	0,65; 0,65; 0,64	1,13; 1,12
435	0,65; 0,64	1,13; 1,08
404+407	0,63; 0,62; 0,60	
302+313	0,64; 0,64; 0,66	

личным полосам поглощения, характерным для производных ферроцена, не приводит к фотоллизу, можно связать фотореакцию, имеющую место для иодметилата α -пиридилферроцена, с возбужденным состоянием, соответствующем полосе переноса заряда.

На основании этих данных мы предполагаем, что первой стадией фотоллиза

иодметилата α -пиридилферроцена является фотовосстановление ферроцен-пильной группы, после которого следует ее разрушение:



Для доказательства непосредственного участия молекул воды в реакции фотолиза иодметилата α -пиридилферроцена нами изучена зависимость квантового выхода от состава растворителя для водно-спиртовых растворов. Оказалось, что квантовый выход линейно уменьшается при увеличении процентного содержания спирта (рис. 3). Эти результаты находятся

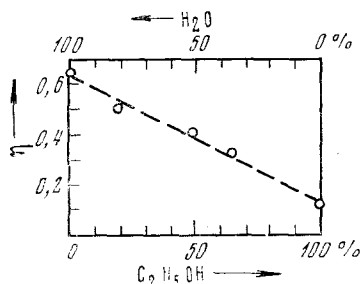


Рис. 3. Зависимость квантового выхода реакции фотолиза иодметилата α -пиридилферроцена в водном этаноле от соотношения компонентов

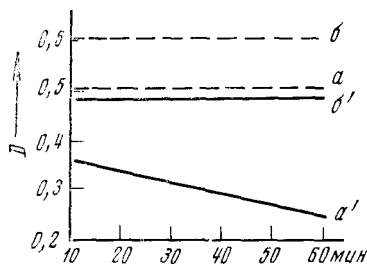
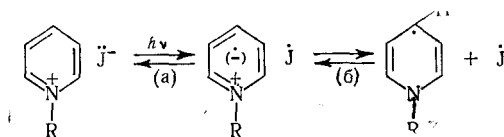


Рис. 4. Оптическая плотность необлученных (а, б) и облученных (а', б') растворов α -пиридилферроцена в 0,01 N H_2SO_4

в соответствии с механизмом, данным Франком и Леви (¹⁰), для реакции фотосенсибилизированного окисления неорганических анионов в присутствии некоторых красителей. В частности, они предполагают, что энергия гидратации OH^- -иона, получившегося в результате реакции, покрывает дефицит энергии, возникающий при образовании новых частиц, которым надо успеть разойтись и занять положение, соответствующее новому минимуму энергии, т. е. состоянию полной гидратации. В случае спиртового раствора выигрыш энергии незначителен.

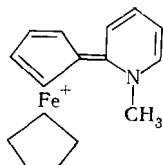
Предложенный выше механизм реакции фотолиза иодметилата α -пиридилферроцена согласуется с данными, полученными Косовым при изучении спектров переноса заряда для иодистых N-алкилпиридиниев (¹¹). Возникновение полосы переноса заряда сопоставлено им с процессом переноса электрона от иодид-иона к пиридиниевому кольцу (а):



Исследования с использованием метода импульсного фотолиза подтвердили также возможность возникновения пиридил-радикала и атома иода

(б), как короткоживущих промежуточных соединений (¹², ¹³). Обратимость всех процессов, вследствие неустойчивости промежуточных продуктов, приводит к регенерации исходной пиридиниевой соли.

Следует отметить, что сохранение характерного для производных ферроцена набора полос поглощения в у.-ф. спектре иодметилата α -пиридилферроцена указывает на невозможность образования промежуточной структуры с переносом электрона от атома железа и возникновение фуль-



вена в качестве одного из лигандов. При этом мы не исключаем возможности делокализации положительного заряда атома азота с участием ферроценильной группы. Спектр я.г.р. хлоргидрата α -пиридилферроцена, полученный нами, также подтверждает отсутствие положительного заряда на атоме железа. Заметного уменьшения квадратурного расщепления не наблюдается: $\Delta = 2,29$ мм/сек для хлоргидрата, $\Delta = 2,24$ мм/сек для α -пиридилферроцена *.

Изучение реакции фотоллиза кислых растворов α -пиридилферроцена осложнено тем, что образующиеся продукты реакции в этом случае неустойчивы. Это подтверждается уменьшением оптической плотности облученных растворов после самой реакции фотоллиза. Растворы, не подвергавшиеся облучению, сохраняют оптическую плотность постоянной в тех же условиях (рис. 4). Вторичный процесс не наблюдается при добавлении перед облучением в раствор фотолита иодистого калия ($C = 10^{-2}$ мол/л) (рис. 4б). Это позволило измерить квантовый выход реакции фотоллиза α -пиридилферроцена в $0,01 N H_2SO_4$. Он оказался равным 0,70. Увеличение концентрации иодистого калия ($C = 1,0$ мол/л) приводит к незначительному уменьшению квантового выхода (0,64). В данном случае можно предположить, что иодид-ионы участвуют в фотореакции как доноры электронов.

Механизм фотовосстановительного разрушения некоторых производных ферроцена справедлив не только в частном случае фотоллиза иодметилата α -пиридилферроцена, но и может быть распространен для других подобных реакций, которые протекают в водной среде. Так, например, при фотоллизе 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты в щелочной среде (¹⁴) донором электронов является анион этой же кислоты. Известно, что слабые двухосновные кислоты являются хорошими донорами электронов, появлению которых способствует щелочная среда (¹⁵).

Постоянство значений квантового выхода в широком интервале длин волн света, большая оптическая плотность при невысокой концентрации, доступность получения и устойчивость при хранении — все это делает возможным применение иодметилата α -пиридилферроцена для химического актинометра.

Авторы благодарят Н. Н. Делягина за снятие спектров я.г.р.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
4 VIII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова и др., ДАН, **149**, 1354 (1963). ² А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. Е. Федоров, ДАН, **194**, 1332 (1970). ³ А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова и др., ДАН, **173**, 589 (1967). ⁴ D. S. Trifan, L. Nicholas, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2747 (1957). ⁵ G. W. Watt, L. J. Baye, J. Inorg. and Nucl. Chem., № 26, 2099 (1964). ⁶ B. K. Krotoszynski, J. Chem. Phys., **41**, 2220 (1964). ⁷ A. M. Tarr, D. M. Wiles, Canad. J. Chem., **46**, 2725 (1968). ⁸ E. M. Kosower, J. C. Burbach, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5838 (1956). ⁹ C. G. Hatchard, C. A. Parker, Proc. Roy. Soc., **235A**, 518 (1964). ¹⁰ J. Franck, H. Levi, Zs. phys. Chem. (B), **27**, 409 (1935). ¹¹ Э. М. Косовер, Новые проблемы физич. органич. химии, М., 1969, стр. 36. ¹² E. M. Kosower, L. Lindqvist, Tetrahedron Letters, № 50, 4481 (1965). ¹³ R. F. Cozzens, T. A. Gover, J. Phys. Chem., **74**, 3003 (1970). ¹⁴ А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1965 1694. ¹⁵ А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, «Наука», 1970.

* Источник Co^{57} в Pd.