

УДК 547.1'13

ХИМИЯ

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

### ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ СОЛЕЙ КОБАЛЬТИЦИНИЯ

Настоящая работа является продолжением предыдущих исследований (<sup>1-4</sup>), посвященных систематическому изучению электронных спектров поглощения ферроцена и его производных, содержащих заместители различной природы. Систематическое исследование влияния природы заместителя на характер спектров поглощения позволило провести отнесение полос поглощения, причем совпадение экспериментальных и теоретических данных служит убедительным доводом в пользу предложенного отнесения (<sup>3</sup>).

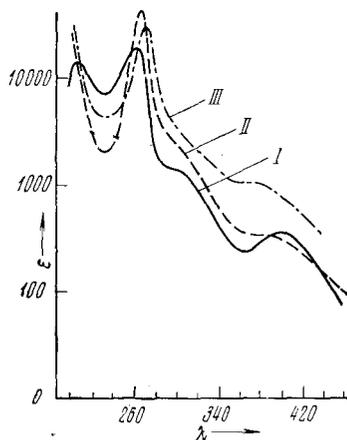


Рис. 1. Спектры поглощения кобальтициний хлороплатината (I), моноэтилкобальтициний хлороплатината (II), 1,1'-диэтилкобальтициний хлороплатината (III)

В данной работе впервые исследованы спектры поглощения солей кобальтициния и его гомологов и проведено сравнение этих спектров со спектрами поглощения аналогичных гомологов ферроцена. Это сравнение дает возможность сопоставить спектры поглощения изоэлектронных систем ферроцена и катиона кобальтициния и выяснить, как сказывается на характере спектра поглощения появление положительного заряда в солях кобальтициния. Для получения сравнимых данных были рассмотрены два ряда производных изоэлектронных систем с одинаковыми заместителями (<sup>5, 6</sup>): I. моно- и диэтилферроцен, 1,1'-ди-трет.-бутилферроцен, 1,3-ди-трет.-бутилферроцен, 1,1',3,3'-тетра-трет.-бутилферроцен; II. соли моно- и диэтилкобальтициния, 1,1'-ди-трет.-бутилкобальтициния, 1,3-ди-трет.-бутилкобальтициния, 1,1',3,3'-тетра-трет.-бутилкобальтициния.

Спектры поглощения всех исследуемых соединений снимались в одинаковых условиях: при комнатной температуре, на спектрофотометре «Сару 15» в области 205—600 мμ, в интервале концентраций 10<sup>-3</sup> — 10<sup>-5</sup> мол/л. В качестве растворителя был выбран этиловый спирт. Чистота растворителя в данной области контролировалась по спектру поглощения. Полученные нами экспериментальные данные приведены в табл. 1 и 2 и на рис. 1—3. Сравнение спектров поглощения двух групп исследованных соединений показывает, что соли кобальтициния имеют сходную с ферроценом картину спектров поглощения как по

Таблица 1\*

	λ	ε	λ	ε	λ	ε
Ферроцен	440	87	325	50	200	49 000
1,1'-Ди-трет.-бутилферроцен	438	89	325	108	208	38 000
1,3'-Ди-трет.-бутилферроцен	437	74	325	65	206	32 000
1,1',3,3'-Тетра-трет.-бутилферроцен	463	145	335	91	213	55 000

\* Здесь и в табл. 2: λ, мμ; ε, л/мол·см.

количеству полос, так и по их характеру (см. рис. 1 и 2). Однако интенсивная полоса поглощения в спектрах солей кобальтициния в области 260—290 м $\mu$  в спектрах поглощения гомологов ферроцена проявляется только в виде плеча.

При введении одной или двух этильных групп в молекулу ферроцена полоса поглощения в области 400 м $\mu$  испытывает небольшой, неизменно повторяющийся во всех измерениях гипсохромный сдвиг. При введении

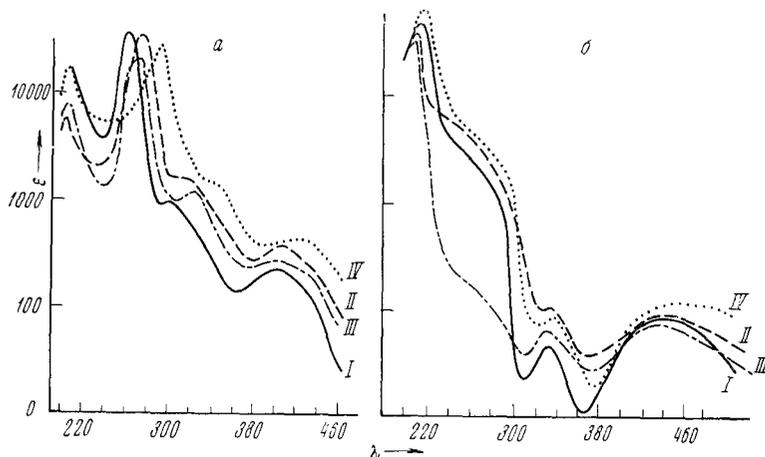


Рис. 2. *a* — спектры поглощения пербромидов кобальтициния (I), пербромидов 1,1'-ди-трет.-бутилкобальтициния (II), пербромидов 1,3-ди-трет.-бутилкобальтициния (III), пербромидов 1,1',3,3'-тетра-трет.-бутилкобальтициния (IV); *b* — спектры поглощения ферроцена (I), 1,1'-ди-трет.-бутилферроцена (II), 1,3-ди-трет.-бутилферроцена (III), 1,1',3,3'-тетра-трет.-бутилферроцена (IV)

таких же заместителей в молекулу кобальтициний хлороплатината этот гипсохромный сдвиг составляет уже примерно 20 м $\mu$ , что далеко выходит за пределы погрешности эксперимента. При анализе полосы поглощения в области 200 м $\mu$  обращает на себя внимание сходство характера ее изменения при переходе от ферроцена и его гомологов к соответствующим солям кобальтициния (см. табл. 1 и 2). Для трет-бутильных производных ферроцена в спирте наблюдается небольшой гипсохромный сдвиг в области 400 м $\mu$ , а для соответствующих производных пербромидов кобальтициния — заметный bathochromный сдвиг порядка 20 м $\mu$ .

Таким образом, тот же характер изменения полос, который мы наблюдали ранее при переходе от ферроцена к его алкильным (электроподонорным) производным<sup>(1-3)</sup> проявляется еще более четко в спектрах поглощения солей кобальтициния. Это позволяет предположить, что отнесение по-

Таблица 2

	$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$
Кобальтициний хлороплатинат	400	670	300	1060	262	42 000
Моноэтилкобальтициний хлороплатинат	380	700	310 пл.	1250	267	64 000
1,1'-Диэтилкобальтициний хлороплатинат	380	1000	330 пл.	1200	269	43 000
Пербромид кобальтициния	400	220	303	900	262	35 000
Пербромид 1,1'-ди-трет.-бутилкобальтициния	405	330	320	1600	272	35 000
Пербромид 1,3-ди-трет.-бутилкобальтициния	405	250	325	1100	275	20 000
Пербромид 1,1',3,3'-тетра-трет.-бутилкобальтициния	425	410	330	1600	291	29 000

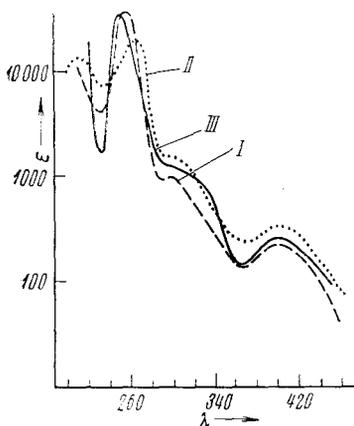


Рис. 3. Спектры поглощения пербромиды кобальтиция (I), кобальтициий хлорплатината (II), кобальтициий тетрафенилбората (III)

на (см. рис. 3). Характер аниона не оказывает существенного влияния на положение полос поглощения пербромиды кобальтиция и хлорплатината кобальтиция. Положение полос поглощения в области 400 и 268 мμ практически не изменяется. Для хлорплатината кобальтиция несколько увеличивается интенсивность соответствующих полос поглощения по сравнению с интенсивностью полос пербромиды кобальтиция. Несколько большие изменения происходят в коротковолновой области — полоса при 205 мμ пербромиды кобальтиция смещается для хлорплатината кобальтиция в область 214 мμ, интенсивность ее возрастает почти в 4 раза.

Для получения сравнимых данных у различных солей кобальтиция следует анализировать те полосы, положение которых мало зависит от характера аниона (полосы при 400 и 268 мμ).

Данные и.к. спектров также подтверждают, что смена аниона в солях кобальтиция не приводит к существенным изменениям частот спектра<sup>(6)</sup>. Полученные нами экспериментальные данные находятся в полном соответствии с данными спектров я.м.р.<sup>(7, 8)</sup>. Наблюдается много общего в характере изменения спектров я.м.р. изоэлектронных систем ферроцена и солей кобальтиция, а также соединений, несущих одни и те же гомо- и гетероаннулярные алкильные заместители. Электронодонорные заместители, обладающие положительным индуктивным эффектом, способствуют увеличению электронной плотности в циклопентадиенильном ядре. Это влияние в большей степени сказывается у замещенных солей кобальтиция, чем у более нейтральной молекулы ферроцена.

Авторы благодарят Е. В. Леонову за предоставленные вещества.

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

Поступило  
29 X 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. М. Яворский, Н. С. Кочеткова и др., ДАН, **149**, 411 (1963). <sup>2</sup> Г. Б. Заславская, Н. С. Кочеткова и др., ДАН, **179**, 589 (1968). <sup>3</sup> А. Н. Несмеянов, Г. Б. Заславская и др., Оптика и спектроскопия, **26**, 945 (1969). <sup>4</sup> Б. М. Яворский, Е. И. Африца и др., ДАН, **192**, 350 (1970). <sup>5</sup> А. Н. Несмеянов, Р. Б. Материкова и др., ДАН, **177**, 431 (1967). <sup>6</sup> А. Н. Несмеянов, Е. В. Леонова и др., ДАН, **191**, 1070 (1970). <sup>7</sup> А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова и др., ДАН, **178**, 362 (1968). <sup>8</sup> А. Н. Несмеянов, Р. Б. Материкова и др., ДАН, **177**, 586 (1967).