

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

### ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ ФЕРРОЦЕНА ПРИ 77° К

Электронные спектры поглощения растворов ферроцена исследовались в основном при комнатной температуре (<sup>1-5</sup>). В этих условиях спектр поглощения раствора ферроцена (рис. 1) в большинстве растворителей состоит из трех полос с максимумами 440 нм, 325 нм и 200 нм, но в четыреххлористом углероде и бензоле вид спектральной кривой изменяется (<sup>6</sup>).

При низких температурах исследование спектров поглощения и спектров фосфоресценции растворов ферроцена проводилось в изопентане (<sup>7</sup>), в

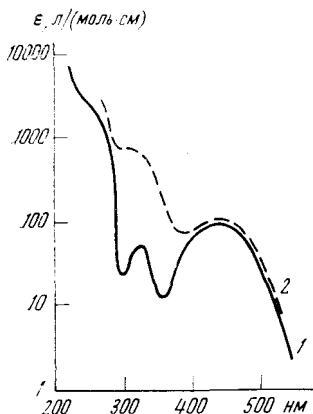


Рис. 1

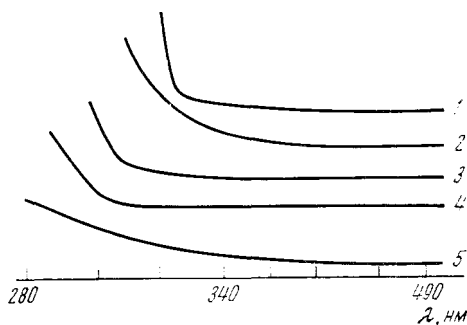


Рис. 2

Рис. 1. Спектр поглощения раствора ферроцена при комнатной температуре в  $C_2H_5OH$  (1) и в  $CCl_4$  (2)

Рис. 2. Спектры поглощения растворителей при 77° К. 1 — ацетон для у.-ф. спектроскопии, 2 —  $CCl_4$  для у.-ф. спектроскопии, 3 — ряд парафинов от *n*-пентана до ундекана, 4 — бензол для у.-ф. спектроскопии, диоксан, хлороформ, 5 — этиловый спирт ( $C_2H_5OH$  при 77° К дает стеклообразную матрицу, поэтому кривая его спектра поглощения в указанной области совпадает с аппаратной функцией)

ЕРА (смесь этилового спирта, изопентана и диэтилового эфира) (<sup>7, 8</sup>), в матрицах инертных газов (<sup>9</sup>) и в этиловом спирте. В работах (<sup>7, 8</sup>) сообщается, что полоса 440 нм в стеклообразных матрицах при понижении температуры до 90 и 77° К испытывает гипсохромный сдвиг на 16—18 нм, а максимум полосы 325 нм смещается в сторону коротких длин волн значительно меньше (на 2—4 нм).

Эти авторы также отмечают отсутствие влияния исследованных ими растворителей на положение максимумов полос. При 20° К (<sup>8</sup>) в матрицах инертных газов наблюдается резкое сужение полосы 440 нм (почти в 10 раз) и смещение максимума в область 396 нм. В этих условиях в полосе 325 нм появилась колебательная структура с частотой 400—500  $cm^{-1}$ .

Нами исследован спектр поглощения ферроцена при 77° К в различных растворителях. Работа проводилась на отечественном кварцевом спектрографе средней дисперсии ИСП-28.

Источником света служила ксеноновая лампа ДКСШ-1000. Спектры регистрировались на пленку РМ-1 и спектрографические пластинки ТИП-2 через кварцевый девятиступенчатый ослабитель. Толщина исследуемого слоя раствора изменялась от 1 мм до 4 мм, концентрация всех растворов оставалась постоянной  $10^{-2}$  мол/л. Использовано 16 различных растворителей: ряд нормальных парафинов от пентана до ундекана; циклопентан, циклогексан, бензол, ацетон, диоксан, диэтиловый эфир, этиловый спирт,  $CCl_4$  и хлороформ. Чистота циклопентана, циклогексана и *n*-декана контролировалась методом г.ж.х. Диоксан и хлороформ предварительно очищались<sup>(19)</sup>. Остальные растворители не подвергались предварительной очистке\*.

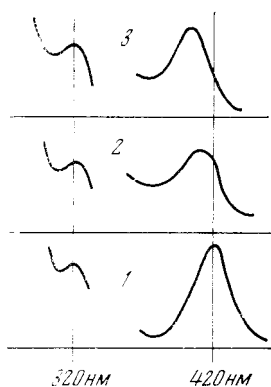


Рис. 3. Спектры поглощения растворов ферроцена при 77°K: 1 — в *n*-гексане, 2 — в бензоле, 3 — в циклогексане

Перед приготовлением раствора ферроцена снимались спектры поглощения всех растворителей в условиях, описанных выше, чтобы определить границы их пропускания. Спектры поглощения некоторых растворителей при 77°K показаны на рис. 2.

В этих условиях во всех растворителях для ферроцена мы наблюдали не более двух полос. Исследование показало (табл. 1), что во всех исследованных растворителях, кроме бензола и циклогексана, максимум длинноволновой полосы 400 нм смещается гипсохромно на 20 нм, полоса становится уже.

В бензоле и циклогексане (рис. 3) максимум этой полосы смещается значительно сильнее (на 33—36 нм), чем в других растворителях, в сторону коротких длин волн. Расщепление полосы 440 нм, в отличие от данных<sup>(7)</sup>, нами не наблюдалось.

Полоса ферроцена 325 нм во всех растворителях, кроме  $CCl_4$  и хлороформа, при понижении температуры до 77°K становится уже и смещается гипсохромно на 4—5 нм. В  $CCl_4$  и хлороформе полоса 325 нм в данных условиях нами не наблюдалась.

Таким образом установлено, что при 77°K характер изученных растворителей (парафины, простые эфиры, этиловый спирт, ацетон, галогенал-

Таблица 1

Положение максимумов полос поглощения растворов ферроцена при 77°K

Растворитель	$\lambda_{\max}$ , нм	Граница пропускания растворителя, нм	Растворитель	$\lambda_{\max}$ , нм	Граница пропускания растворителя, нм
Циклопентан	420	320	Хлороформ	420	--
Циклогексан	405	320	<i>n</i> -Пентан	420	320
Бензол	407	320	<i>n</i> -Гексан	420	320
Ацетон	420	--	<i>n</i> -Гептан	420	320
Диоксан	420	320	<i>n</i> -Октан	420	320
Диэтиловый эфир	420	320	<i>n</i> -Нонан	420	320
Этиловый спирт	420	320	<i>n</i> -Декан	420	320
$CCl_4$	420	--	Ундекан	420	320

кылы) и их полярность не оказывают существенного влияния на положение полос 440 нм и 325 нм, за исключением циклогексана и бензола.

На основании совпадения экспериментальных данных, полученных при комнатной температуре, и теоретического рассмотрения по методу Хьюкк-

\* *n*-Пентан — МРТУ 6-09, 4612-67; *n*-гексан — МРТУ 6-09, 2937-66; *n*-гептан — ГОСТ — 5.395-70;  $CCl_4$  — МРТУ 6-09 4611-67; ундекан — МРТУ 275-59; бензол — ГОСТ 5955-68; этиловый спирт ТУ-09-1999-72.

ля, изменений, происходящих в спектре ферроцена от введения заместителей различной природы, было сделано предположение, что в образовании полосы 440 нм играют роль и молекулярные орбитали циклопентадиенильных колец (<sup>4</sup>). Нам замечено влияние растворителей на этот оптический переход, что еще раз подтверждает верность сделанного предположения (<sup>4</sup>).

Московский государственный педагогический институт им. В. И. Ленина

Поступило  
25 VI 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. Wilkinson, M. Rosenblum et al., J. Am. Chem. Soc., v. 74, 2125 (1952). <sup>2</sup> Б. М. Яворский, Н. С. Кочеткова и др., ДАН, т. 149, 111 (1963). <sup>3</sup> Г. Б. Заславская, Б. М. Яворский и др., ДАН, т. 160, 837 (1965). <sup>4</sup> Г. Б. Заславская, Н. С. Кочеткова и др., ДАН, т. 179, 589 (1968). <sup>5</sup> А. Н. Несмеянов, Г. Б. Заславская и др., Оптика и спектроскопия, т. 26, 945, 1969. <sup>6</sup> D. R. Scott, R. S. Becker, J. Chem. Phys., v. 35, 516 (1961). <sup>7</sup> A. T. Armstrong, F. Smith et al., J. Chem. Phys., v. 46, № 11, 4321 (1967). <sup>8</sup> J. J. Smith, B. Meyer, J. Chem. Phys., v. 48, 5432 (1968). <sup>9</sup> А. Вайсберг, Э. Проскауэр и др., Органические растворители, ИЛ, 1958.