

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Б. М. ЯВОРСКИЙ,
Н. С. КОЧЕТКОВА, Г. Б. ЗАСЛАВСКАЯ, Н. П. ГАМБАРЯН, Е. П. АФРИНА

К ВОПРОСУ О СВЯЗИ СТРОЕНИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ САНДВИЧЕВОГО ТИПА С ИХ ЭЛЕКТРОННЫМИ СПЕКТРАМИ ПОГЛОЩЕНИЯ

Двадцать лет назад было открыто вещество с формулой $(C_5H_5)_2Fe$ — циклопентадиенилжелезо, названное ферроценом. Молекула ферроцена представляет собой два плоских циклопентадиенильных кольца (C_5H_5) , расположенных в параллельных плоскостях, составляющих основание пятипризмы, в центре которой находится атом железа, причем $Fe-C$ -связи равноценны (см. рис. 1). Ферроцен является родоначальником большого класса дициклопентадиенильных производных металлов, имеющих строение, аналогичное ферроцену и называемых сандвичевыми.

Сандвичевые соединения находят все более широкое применение в практике. Стабилизаторы полимеров, защищающие их от действия космических излучений, лекарственные препараты, антидетонаторы, красители — вот далеко неполный перечень возможностей использования этих соединений.

Настоящая работа является развитием и продолжением наших предыдущих исследований⁽¹⁻⁴⁾, посвященных систематическому изучению электронных спектров поглощения (э.с.п.) ферроцена и его производных, содержащих заместители различной природы. Эти исследования позволили на основе теоретического анализа, подкрепленного квантовохимическими расчетами, дать отнесение полос в электронном спектре поглощения ключевого соединения — ферроцена, а также в э.с.п. и его алкильных, ацильных и карбалкоксипроизводных.

Наблюдаемые в э.с.п. ферроцена полосы могут быть разделены на две группы: первая — длинноволновая при 440 нм и вторая — система с максимумами при 325 (265) и 200 нм.

Полоса при 440 нм соответствует переходу со связывающей e_{2g} -орбитали (верхняя занятая орбиталь) на соответствующую разрыхляющую орбиталь. Эти м.о. образованы из $3d$ -а.о. металла и расположенных энергетически значительно выше м.о. циклопентадиенильных колец.

Вторая система полос принадлежит к переходам с орбитали e_{2g} на вакантные орбитали колец e_{2u} . Орбитали e_{2g} более чем на 80% принадлежат железу, поэтому переход $e_{2g} \rightarrow e_{2u}$ представляет собой своеобразный переход с внутримолекулярным переносом заряда. Совпадение теоретически ожидаемого и экспериментального характера изменений э.с.п. ферроцена при введении заместителей различной природы подтверждает правильность этого отнесения.

В настоящей работе изучены: 1) э.с.п. гомоаннулярных гомологов ферроцена, позволившие вновь подтвердить правильность сделанных ранее отнесений; 2) э.с.п. солей кобальтциния и его гомологов. Оказалось, что

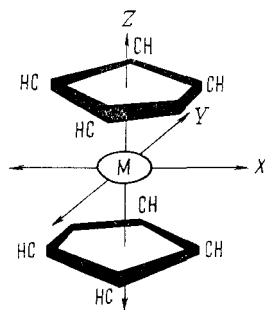


Рис. 1. Строение металлоорганических соединений сандвичевого типа: $M=Fe, Co$ — ферроцен и кобальтцен (соответственно)

введение односторонних заместителей приводит к сходным изменениям в э.с.п. ферроцена и изоэлектронного ему катиона кобальтциния.

Спектры гомоаннулярных гомологов ферроцена (табл. 1, рис. 2) сняты в изооктane при комнатной температуре в области 180–700 нм. Длинноволновый участок спектра снимался на спектрофотометре СФ-4 и японском регистрирующем спектрофотометре EPS-2 фирмы Хитачи; коротковолновый (180–220 нм) — на установке, сконструированной в Институте органической химии АН СССР. Очистку изооктана (ГОСТ 4374–48) проводили двухкратным хроматографированием на SiO₂.

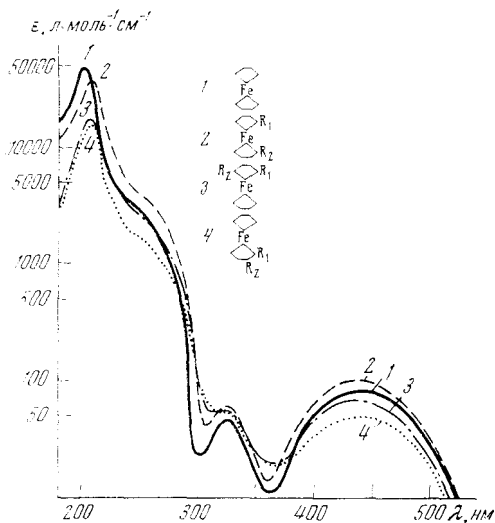


Рис. 2. Электронные спектры поглощения гомо- и гетероаннулярных изомеров диэтилферроцена

ново. Полученные нами экспериментальные данные представлены на рис. 2, 3, 4 и табл. 1.

Спектры гомоаннулярных гомологов ферроцена по числу, положению, интенсивности и форме полос сходны со спектрами ферроцена и соответствующих гетероаннулярных гомологов.

Согласно тем же соображениям, которые предсказывают гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы э.с.п. ферроцена (λ_{\max} 440 нм) при введении в кольцо алкильного заместителя, следует ожидать увеличения гипсо-

Таблица 1*

	λ	ϵ	λ	ϵ	λ^{**}	ϵ^{**}	λ	ϵ
Ферроцен	440	87	325	50	265	1700	200	49000
Монозтилферроцен	438	96	325	58	265	2000	203	42000
1,1'-Диэтилферроцен	437	105	325	63	265	2600	206	38000
1,2-Диэтилферроцен	439	50	324	53	260	1300	207	18000
1,3-Диэтилферроцен	434	70	323	60	258	2200	206	16000
Кобальтциний хлороплатинат	400	670	300	1060	262	42000		
Монозтилкобальтциний хлороплатинат	380	700	310**	1250**	267	64000		
1,1'-Диэтилкобальтциний хлороплатинат	380	1000	330**	1200**	269	43000		

* Приведенные спектры растворов веществ, помещенных в табл. 1, в спирте и в изооктane практически совпадают; λ_{\max} —нм, ϵ_{\max} —л/моль·см.

** Длина волны и молярный коэффициент поглощения средней точки перегиба.

сохранного сдвига в 1,3-диалкилферроцене. И действительно, гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы 1,3-диэтилферроцена более чем в три раза превышает сдвиг этой полосы в моноэтилферроцене. В 1,2-диэтилферроцене положение этой полосы мало меняется, что связано, очевидно, со стерическими факторами.

Спектры солей кобальтициния сходны со спектрами изоэлектронных им ферроцена и его гомологов как по количеству полос, так и по их

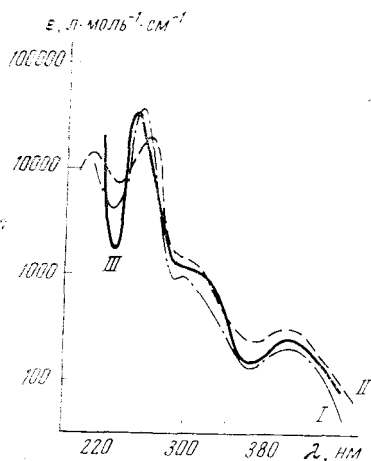


Рис. 3

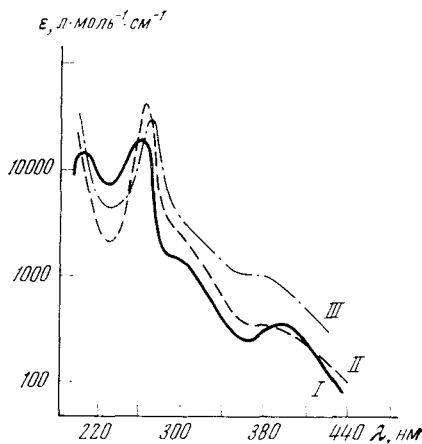


Рис. 4

Рис. 3. Электронные спектры поглощения кобальтициний хлороплатината (I), моноэтилкобальтициний хлороплатината (II), 1, 1'-диэтилкобальтициний хлороплатината — (III)

Рис. 4. Электронные спектры поглощения пербромид кобальтициния (I), кобальтициний хлороплатината (II), кобальтициний татрафторбората (III)

характеру (табл. 2, рис. 3). Тенденция в изменении полос, которые наблюдаются при переходе от ферроцена к его алкильным гомологам в э.с.п. кобальтициния проявляются еще более четко (см. табл. 2).

Это позволяет предположить, что отнесение полос в э.с.п. солей кобальтициния аналогично отнесению полос в э.с.п. соответствующих соединений ферроцена.

Сходство спектров двух рядов соединений — ферроцена и его гомологов, с одной стороны, солей кобальтициния и соответствующих гомологов, с другой стороны, — свидетельствует о сходстве изоэлектронных систем ферроцена и катиона кобальтициния, сходстве настолько глубоким, что влияние замещения одинаково сказывается не только на основном, но и на возбужденных состояниях.

Окончательное решение этого вопроса требует исследования э.с.п. замещенных солей кобальтициния, содержащих электроноакцепторные заместители.

Интересно заметить, что характер аниона не оказывает существенного влияния на положение полос в э.с.п. солей кобальтициния (см. рис. 4).

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
25 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. М. Яворский, Н. С. Кочеткова и др., ДАН, т. 149, 111 (1963). ² Г. Б. Заславская, Н. С. Кочеткова и др., ДАН, т. 179, 589 (1968). ³ А. Н. Несмеянов, Г. Б. Заславская и др., Оптика и спектроскопия, т. 26, 945 (1969). ⁴ Б. М. Яворский, Е. И. Африна и др., ДАН, т. 192, 350 (1970).