

УДК 548.737

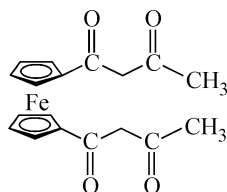
**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА  
1,1'-бис-(АЦЕТОАЦЕТИЛ)ФЕРРОЦЕНА**© 2010 А.Д. Васильев<sup>1</sup>, О.А. Баюков<sup>1</sup>, А.А. Кондрасенко<sup>2</sup>, Е.Е. Сергеев<sup>3</sup>,  
П.В. Фабинский<sup>3\*</sup>, В.А. Федоров<sup>3</sup><sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск<sup>2</sup>Специальное конструкторско-технологическое бюро "Наука" КНЦ СО РАН<sup>3</sup>Сибирский государственный технологический университет, Красноярск

Статья поступила 21 января 2009 г.

Физико-химическими методами исследована кристаллическая и молекулярная структура 1,1'-бис-(ацетоацетил)ферроцена. Соединение кристаллизуется в виде двух кристаллографически независимых молекул с немного различающимися конформациями и взаимно-перпендикулярной ориентацией. Кристаллы моноклинные;  $C_{18}H_{18}FeO_4$ ;  $a = 35,68(1)$ ,  $b = 5,733(2)$ ,  $c = 30,30(1)$  Å;  $\beta = 96,831(5)^\circ$ ;  $V = 6154(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 16$ ,  $d_x = 1,529$  г/см<sup>3</sup>, пространственная группа  $C2/c$ . Молекула состоит из ферроценового фрагмента и двух ацетилацетонильных заместителей.

**Ключевые слова:** 1,1'-бис-(ацетоацетил)ферроцен, ацетоацетилферроцен, кристаллическая и молекулярная структура, РСА, ИК, ЯМР, электронный спектр, эффект Мессбауэра.

Изучение ацетилацетонильных производных ферроцена в качестве лигандных систем предполагает исследование их физико-химических свойств в кристаллической фазе и в растворе. Интерес к этим соединениям обусловлен возможностью их практического использования в качестве катализаторов, экстрагентов, красителей и т.д. [ 1, 2 ]. Кроме того, в растворах ацетилацетонильных производных имеет место кето-енольная таутомерия, которая зависит от природы заместителя, в нашем случае ферроценильного фрагмента. Исследованию кристаллической и молекулярной структуры 18π-электронной сопряженной системы 1,1'-бис-(ацетоацетил)ферроцена (**1**), структурная формула которого приведена ниже, методами РСА, ИК, ЯМР, электронной и мессбауэровской <sup>57</sup>Fe спектроскопией посвящено настоящее сообщение.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Соединение **1** синтезировали путем сложноэфирной конденсации Кляйзена по измененной методике [ 3 ], которая приведена в работе [ 4 ]. Монокристаллы для рентгеноструктурного исследования получены медленной кристаллизацией при комнатной температуре из смеси *n*-бутанол—октан (1:10). Кристаллы вишневого цвета, игольчатой формы.

\* E-mail: chem.@sibstu.kts.ru

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, основные характеристики эксперимента и параметры уточнения модели структуры **1**

Брутто-формула	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> FeO <sub>4</sub>	Область сканирования, град.	2,30 ≤ θ ≤ 24,5
Молекулярная масса	354,17	Метод сканирования	φ + ω
Сингония	Моноклинная	Число отражений изм. / незав.	19941 / 5114
Пространственная группа	C2/c	Число отражений [I > 2σ(I)]	3801
a, b, c, Å	35,68(1), 5,733(2), 30,30(1)	R <sub>int</sub> / R <sub>σ</sub>	0,052 / 0,047
β, град.	96,831(5)	Число уточняемых параметров	435
V, Å <sup>3</sup>	6154(3)	R1: по I > 2σ(I) / по всем	0,057 / 0,081
Z	16	wR2	0,1301
d <sub>x</sub> , г/см <sup>3</sup>	1,529	Качество подгонки (GOOF)	1,09
T, К	288(2)	Номер в КБСД	714704
μ, см <sup>-1</sup>	0,1		

Рентгеноструктурное исследование кристаллического образца **1** выполнено с помощью монокристалльного автодифрактометра SMART APEX II (Bruker) с двухкоординатным CCD-детектором (MoK<sub>α</sub>-излучение, λ = 0,71073 Å). Модель структуры найдена и уточнена с использованием комплекса SHELXTL [5] с введенными поправками на поглощение, рассчитанными по программе SADABS [6]. Положения атомов водорода выявлены из разностных синтезов электронной плотности и уточнены при атомах углерода по модели "наездника", а на водородных связях уточнены свободно. Кристаллографические данные, основные характеристики эксперимента и параметры уточнения модели структуры **1** представлены в табл. 1.

ИК спектр поглощения кристаллического соединения **1** получен на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27 (Bruker) в диапазоне 4000—400 см<sup>-1</sup> (в матрице KBr). Обработка спектральной информации выполнена по программе OPUS.3 (версия 2.2).

ЯМР спектр соединения **1** снят в КРЦКП СО РАН на NMR спектрометре Avance (Bruker) с частотой протонного резонанса 200 МГц, а на ядрах <sup>13</sup>C 50 МГц в CDCl<sub>3</sub>. Запись спектра <sup>1</sup>H выполнена с использованием стандартного метода 90°-импульса (16 накоплений). Спектр <sup>13</sup>C получен по методу 90°-импульса с подавлением протонов (8000 накоплений).

Электронный спектр поглощения в видимой и УФ-области регистрировался на спектрофотометре Cary 5000 (Varian) в диапазоне от 190 до 800 нм в CH<sub>3</sub>CN.

Мессбауэровский <sup>57</sup>Fe-спектр поглощения получен на γ-резонансном спектрометре, работающем в режиме постоянного ускорения с источником <sup>57</sup>Co в матрице Cr. Спектр обработан в рамках метода наименьших квадратов.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Соединение **1** кристаллизуется в виде двух кристаллографически независимых молекул (**A** и **B**) с немного различающимися конформациями и взаимно перпендикулярной ориентацией (рис. 1).

В целом молекула **1** представляет собой сочетание ферроценового фрагмента и двух ацетилацетонильных заместителей, которые связаны с разными циклопентадиенильными кольцами (Cr-кольцами) (рис. 2). Ферроценовая часть молекулы имеет обычную сэндвичевую структуру [7], а заместители схожи с молекулярной структурой ацетилацетона [8].

Конформация сэндвичей близка к заслоненной, Cr-кольца повернуты относительно друг друга на угол 4,1(1) и 6,1(1)° для молекул **A** и **B** соответственно. Циклы фрагментов Cr—Fe—Cr' почти параллельны друг другу, двугранные углы между плоскостями Cr и Cr' для молекул **A** и **B** равны 1,8(3) и 2,8(3)°. Средние длины связей Fe—C для молекул **A** и **B** имеют значения 2,043(5) и 2,039(5) Å. Атом железа находится на расстоянии 1,651(2) и 1,648(2) Å от центроидов

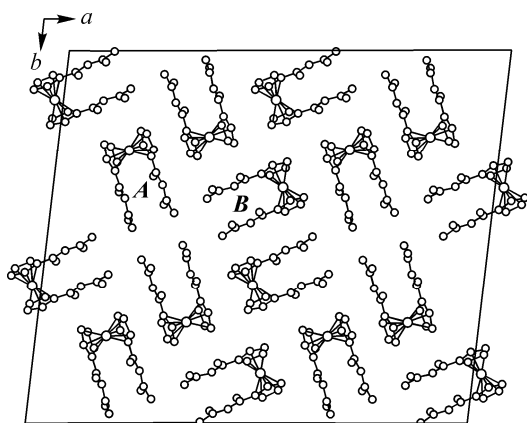


Рис. 1. Проекция кристаллической ячейки соединения **1** на плоскость *ac* (атомы водорода не указаны)

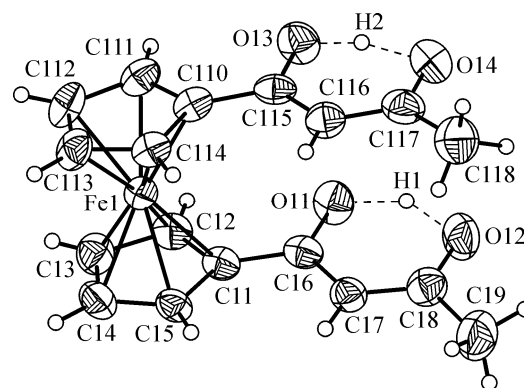


Рис. 2. Структура одной из кристаллографически независимых молекул (**A**) соединения **1** в представлении атомов в виде эллипсоидов тепловых колебаний с вероятностью 0,5

Ср-кольца молекул **A** и **B**. Средняя длина связи С—С в Ср-кольцах молекул **A** и **B** равна 1,415(7) и 1,411(7) Å соответственно.

Атомы заместителей в обеих молекулах находятся практически в одной плоскости (среднеквадратичное отклонение от планарности не превышает 0,007(3) Å для **A** и 0,003(3) Å для **B**), а сами заместители практически компланарны соседним Ср-кольцам. Заместители в молекулах расположены по одну сторону ферроцена, имеют одинаковую направленность и развернуты на угол 5,3(3)° **A**, и 7,3(3)° **B**, относительно друг друга. Молекулы в кристалле принимают U-образную форму. Геометрические параметры молекул соединения **1** очень схожи с параметрами молекулярной структуры ацетоацетилферроцена [9]. Длины связей и основные валентные углы в заместителях одной из кристаллографически независимых молекул (**A**) соединения **1** представлены в табл. 2.

В заместителях длина связи С—О является промежуточной между одинарной (1,417 Å) и двойной (1,221 Å), а длина связи С—С в цикле почти такая же, как и в бензоле (1,397 Å). Атомы кислорода в заместителях находятся в *цис*-позиции, что указывает на существование внутримолекулярной Н-связи между ними. Атомы водорода на этой связи расположены примерно на равных расстояниях (~1,3 Å) от атомов кислорода, образуя тем самым подвижный шестичленный цикл структуры заместителя. Возникновение общей π-системы взаимодействия "псевдо-

Т а б л и ц а 2

Длины связей *d* (Å) и основные валентные углы ω (град.) в заместителях молекулы **A**

Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>
C(110)—C(115)	1,458(7)	C(117)—C(118)	1,475(8)	C(16)—O(11)	1,282(5)
C(115)—C(116)	1,383(6)	C(117)—O(14)	1,295(7)	C(17)—C(18)	1,372(7)
C(115)—O(13)	1,294(7)	C(11)—C(16)	1,455(6)	C(18)—C(19)	1,481(7)
C(116)—C(117)	1,382(7)	C(16)—C(17)	1,396(6)	C(18)—O(12)	1,293(6)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
C(110)—C(115)—C(116)	122,4(4)	C(118)—C(117)—O(14)	117,3(5)	C(16)—C(17)—C(18)	121,4(5)
C(110)—C(115)—O(13)	116,7(4)	C(116)—C(117)—O(14)	120,5(5)	C(17)—C(18)—C(19)	123,4(5)
C(116)—C(115)—O(13)	120,9(5)	C(11)—C(16)—C(17)	121,5(4)	C(19)—C(18)—O(12)	115,5(5)
C(115)—C(116)—C(117)	121,6(5)	C(11)—C(16)—O(11)	117,5(4)	C(17)—C(18)—O(12)	121,2(5)
C(116)—C(117)—C(118)	122,2(6)	C(17)—C(16)—O(11)	120,9(4)		

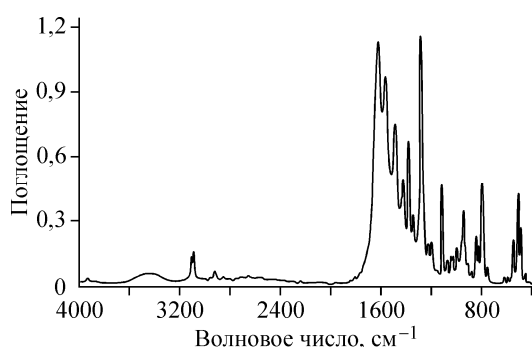


Рис. 3. ИК спектр поглощения кристаллического соединения **1**

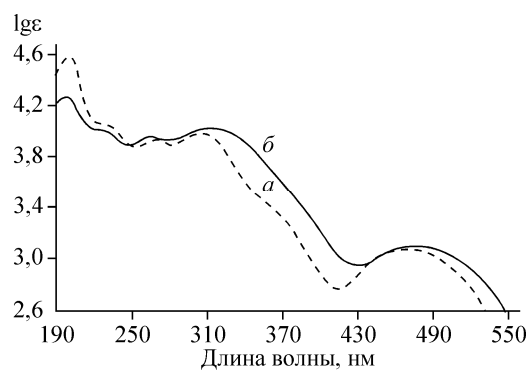


Рис. 4. ЭСП ацетоацетил- (а) и 1,1'-бис-(ацетоацетил)ферроцена в  $CH_3CN$  (б)

ароматической" структуры заместителя с ароматической структурой ферроценового сэндвича создает сопряжение, приводящее к делокализации электронной плотности, снижая тем самым напряженность молекулы в кристалле.

Молекулярная структура соединения **1**, установленная методом РСА, подтверждается четкими аналитическими признаками в ИК спектральном анализе. ИК спектр поглощения соединения **1** представлен на рис. 3.

Присутствие в ИК спектре полос поглощения (п.п.) в области  $3094\text{—}3092\text{ см}^{-1}$ , а также  $1421$ ,  $823$ ,  $503$  и  $483\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии ферроценовой структуры в составе соединения [10]. Отсутствие п.п.  $1108\text{ см}^{-1}$   $\delta_{as}$ (Ср-кольца) и  $1002\text{ см}^{-1}$   $\delta$ (С—Н, Ср-кольца) доказывает, что заместители находятся в разных Ср-кольцах [11]. Существование ацетилацетонильных заместителей характеризуют широкие п.п.  $1624$  и  $1563\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к  $\nu$ (СО—СН<sub>2</sub>—СО), появление дублета полос обусловлено механическим взаимодействием двух независимых колебаний  $\nu_{as}$  и  $\nu_s$  групп С=О. Наличие метильных групп, входящих в состав заместителей, характеризуют п.п. в области  $2950\text{—}2910\text{ см}^{-1}$   $\nu$ (СН<sub>3</sub>) и  $1379\text{ см}^{-1}$   $\delta_s$ (СН<sub>3</sub>) [12, 13]. Полосы поглощения при  $3420\text{ см}^{-1}$   $\nu$ (О—Н) и  $1282\text{ см}^{-1}$   $\nu$ (С—О), согласно [13], указывают на существование енольной структуры заместителя. При этом группа ОН является связанной внутримолекулярной Н-связью.

В растворе соединение **1** находится в двух изомерных формах, существование которых подтверждается ЯМР спектрами  $^1H$  и  $^{13}C$ .

$\delta$ (H, м.д.) (енольная форма) 2,09 (с, 6H,  $2\times CH_3$ ), 4,48 (м, 4H,  $2\times C_5H_4$ ), 4,76 (м, 4H,  $2\times C_5H_4$ ), 5,65 (с, 2H,  $2\times CH$ ), 15,86 (с, 2H,  $4\times COH$ ); (дикето-форма) 2,33 (с, 6H,  $2\times CH_3$ ), 3,82 (с, 4H,  $2\times CH_2$ ), 4,52 (м, 4H,  $2\times C_5H_4$ ), 4,80 (м, 4H,  $2\times C_5H_4$ ).

$\delta$ (C, м.д.) (енольная форма) 24,5 (с,  $2\times CH_3$ ), 70,1 (с,  $2\times C_5H_4$ ), 73,4 (с,  $2\times C_5H_4$ ), 79,6 (с,  $2\times C_5H_4$ ), 97,5 (с,  $2\times CH$ ), 188,5 (с) и 189,2 (с) ( $4\times COH$ ); (дикето-форма) 30,9 (с,  $2\times CH_3$ ), 55,8 (с,  $2\times CH_2$ ), 71,5 (с,  $2\times C_5H_4$ ), 74,6 (с,  $2\times C_5H_4$ ), 80,2 (с,  $2\times C_5H_4$ ), 196,9 (с) и 202,5 (с) ( $4\times CO$ ).

В ПМР спектре широкий синглет 15,86 м.д. является результатом миграции протона между двумя атомами кислорода карбонильных групп. Таутомерное равновесие, как и в случае ацетоацетилферроцена [9], смещено в сторону *цис*-енольной структуры, стабилизированной внутримолекулярной Н-связью.

Дополнительное исследование молекулярной структуры соединения **1** проведено методом электронной спектроскопии в координирующем растворителе. Электронный спектр поглощения (ЭСП) ацетоацетил- и 1,1'-бис-(ацетоацетил)ферроцена в  $CH_3CN$  представлен на рис. 4.

Изменения в ЭСП ацетоацетил- и 1,1'-бис-(ацетоацетил)ферроцена примерно схожи. В области длин волн от 550 до 250 нм интенсивность п.п. 1,1'-бис-(ацетоацетил)ферроцена выше ацетоацетилферроцена, тогда как в области от 250 до 190 нм наблюдается прямо противоположная закономерность. В УФ области 1,1'-бис-(ацетоацетил)ферроцена имеет интенсивные

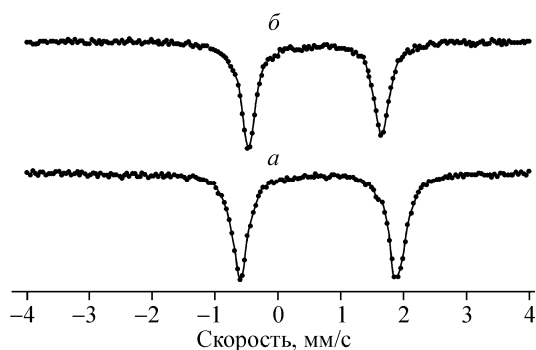


Рис. 5. Мессбауэровские  $^{57}\text{Fe}$ -спектры поглощения: а) ацетоацетил- и б) 1,1'-бис-(ацетоацетил)ферроцена

п.п. 312, 266, 232 и 198 нм, отвечающие своеобразным переходам с внутримолекулярным переносом заряда с орбиталей атома железа на вакантные орбитали Ср-колец [ 14 ]. Аналогичным переходам ацетоацетилферроцена отвечают п.п. 305, 270, 232 и 198 нм, похожий спектр наблюдается и в других растворителях [ 15 ]. При этом п.п. 312 и 305 нм относят к полосам переноса заряда на заместитель. Полосы поглощения 232 и 198 нм обоих соединений сдвинуты bathochromно и гипсоchromно относительно п.п. ферроцена в этой области, которую относят к  $\pi-\pi^*$ -переходам Ср-кольца. В видимой области спектра наблюдаются широкие п.п. 476 нм 1,1'-бис-(ацетоацетил)ферроцена, 468 нм ацетоацетилферроцена и 440 нм ферроцена [ 16 ]. Такие п.п. отвечают переходам электронов со связывающей на соответствующую разрыхляющую молекулярную орбиталь. Эти молекулярные орбитали образованы в основном из 3d-атомных орбиталей металла. Смещение п.п. в сторону длинных волн в видимой области спектра может рассматриваться как мера степени оттягивания  $\pi$ -электронов Ср-колец от атома металла и, следовательно, как критерий прочности связи металла с Ср-кольцами, несущими такие электроноакцепторные заместители.

Для исследования электронной структуры ацетоацетил- и 1,1'-бис-(ацетоацетил)ферроцена в области центрального атома изучены спектры Мессбауэра, способствующие глубже понять природу химической связи в этих соединениях.

На рис. 5. представлены мессбауэровские  $^{57}\text{Fe}$  спектры поглощения ацетоацетил- и 1,1'-бис-(ацетоацетил)ферроцена, из которых вычислены вероятности квадрупольных расщеплений. Симметричность их свидетельствует о том, что основной квадрупольный дублет принадлежит одной фазе железа.

Незначительное уменьшение химического сдвига ацетоацетил- 0,439(5) мм/с и 1,1'-бис-(ацетоацетил)ферроцена 0,433(5) мм/с по сравнению с незамещенным ферроценом [ 17 ] свидетельствует о том, что возмущения, которые испытывают собственные молекулярные орбитали Ср-колец с появлением заместителей, оказывают малое влияние на электронную структуру атома железа. Это связано с относительной устойчивостью  $\pi$ -орбиталей Ср-колец, определяющих электронную плотность около ядра металла. Увеличение электронной плотности на атоме железа происходит вследствие переноса малой доли электронов с молекулярных орбиталей Ср-колец на 4s-орбиталь атома железа. Уменьшение квадрупольного расщепления при переходе от ферроцена к ацетоацетил- 2,21(1) мм/с и 1,1'-бис-(ацетоацетил)ферроцену 2,12(1) мм/с свидетельствует о том, что обобщенная молекулярная орбиталь "Fe—Ср-кольца" становится пространственно более симметричной. Параметр эффекта Гольданского—Карягина, связанный с динамическими свойствами кристаллической решетки, для ацетоацетилферроцена равен 1,03, а для 1,1'-бис-(ацетоацетил)ферроцена 0,88.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Olsewski E.J., Martin D.F. // J. Organomet. Chem. – 1966. – 5, N 2. – P. 203.
2. Врублевский А.И., Гапоник П.Н., Лесникович А.И., Орлик Ю.Г. // Тез. докл. XIII Всесоюз. Чугаевского совещ. по химии компл. соед. – М., 1978. – С. 91.
3. Cain C.E., Mashburn T.A., Hauser C.R. // J. Org. Chem. – 1961. – 26, N 4. – P. 1030.

4. Поляков Б.В., Твердохлебов В.П., Целинский И.В. и др. // Журн. общ. химии. – 1983. – **53**, № 9. – С. 2046.
5. *Sheldrick G.M.* SHELXTL. Version 6.10. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2004.
6. *Sheldrick G.M.* SADABS. Version 2.01. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2004.
7. *Takusagawa F., Koetzle T.F.* // Acta Crystallogr. Sec. B. – 1979. – **35**, N 5. – P. 1074.
8. *Boese R., Antipin M.Yu., Bläser D., Lyssenko K.A.* // J. Phys. Chem. Sec. B. – 1998. – **102**. – P. 8654.
9. *Bell W., Crayston J.A., Glidewell C. et al.* // J. Organomet. Chem. – 1992. – **434**. – P. 115.
10. *Lippincott E.R., Nelson R.D.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1995. – **77**, N 19. – P. 4990.
11. Несмеянов А.Н., Казицына Б.В., Локишин Б.В., Крицкая И.И. // Докл. АН СССР. – 1957. – **117**, № 3. – С. 433.
12. Нейланд О.Я., Страдынь Я.П., Силиньш Э.А. и др. Структура и таутомерные превращения β-дикарбонильных соединений. – Рига: Зинатне, 1977.
13. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: ИЛ, 1963.
14. Заславская Г.Б., Яворский Б.М., Кочеткова Н.С., Гамбарян Н.П. // Докл. АН СССР. – 1968. – **179**, № 3. – С. 589.
15. *Imai H., Yaehashi Y.* // Nippon Kagaku Zasshi. – 1970. – **91**, N 5. – P. 452.
16. *Hennig H., Gürtler O.* // J. Organomet. Chem. – 1968. – **11**, N 2. – P. 307.
17. *Wertheim G.K., Herber R.H.* // J. Chem. Phys. – 1963. – **38**, N 9. – P. 2106.