

УДК 548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
2-ФЕРРОЦЕНИЛ-2-ПРОПАНОЛА© 2011 А.Д. Васильев¹, П.В. Фабинский^{2*}, Е.Е. Сергеев², В.А. Фёдоров²¹Учреждение Российской академии наук Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск²Сибирский государственный технологический университет, Красноярск

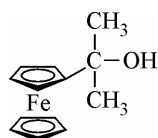
Статья поступила 21 июня 2010 г.

С доработки — 29 декабря 2010 г.

Физико-химическими методами исследована кристаллическая и молекулярная структура 2-ферроценил-2-пропанола. Соединение кристаллизуется в виде трех кристаллографически независимых молекул с малыми конформационными отличиями. Кристаллы моноклинные, $C_{13}H_{16}FeO$: $a = 6,2687(7)$, $b = 36,614(4)$, $c = 15,291(2)$ Å; $\beta = 97,786(2)^\circ$; $V = 3477,2(7)$ Å³, $Z = 12$, $d_x = 1,396$ г/см³, пространственная группа $P2_1/n$. Молекула состоит из ферроценового фрагмента и изопропилкарбинольного заместителя.

Ключевые слова: 2-ферроценил-2-пропанол, кристаллическая и молекулярная структура, РСА, ИК, электронный спектр.

Настоящая работа посвящена исследованию кристаллической и молекулярной структуры 10π -электронной сопряженной системы 2-ферроценил-2-пропанола (**1**), структурная формула которого приведена ниже, методами РСА, ИК и электронной спектроскопии. Сопоставление структуры карбинольных производных ферроцена по гомологическому ряду: гидроксиметилферроцен (**2**) [1] — 1-ферроценилэтанол (**3**) [2] — 2-ферроценил-2-пропанол предполагает исследование их физико-химических свойств в кристаллической фазе и в растворе. Интерес к этим соединениям обусловлен возможностью их практического использования [3].



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение **1** синтезировали по реакции Фриделя—Крафтса согласно работе [4]. Монокристаллы для рентгеноструктурного исследования получены медленной кристаллизацией при комнатной температуре из смеси изопропанол—хлороформ (1:1 по объему). Кристаллы темно-оранжевого цвета, ромбической формы.

Набор экспериментальных дифракционных данных получен с помощью монокристалльного рентгеновского автодифрактометра SMART APEX II (Bruker AXS) с двухкоординатным CCD-детектором (MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å). Поправки на поглощение рассчитаны по эквивалентным отражениям (SADABS [5]); модель структуры найдена и уточнена с использованием комплекса SHELXTL [6]. Положения атомов водорода выявлены из разностных синтезов электронной плотности и уточнены при атомах углерода по модели "наездника". Кристаллографи-

* 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	$C_{13}H_{16}FeO$	$2\theta(\max)$, град.	52
Молекулярная масса	244	Метод сканирования	$\varphi+\omega$
Сингония	Моноклинная	Число отражений изм. / незав.	27470 / 6823
Пространственная группа	$P2_1/n$	Число отражений [$I > 2\sigma(I)$]	3926
$a, b, c, \text{Å}$	6,2687(7), 36,614(4), 15,291(2)	$R_{\text{int}} / R_{\sigma}$	0,078 / 0,074
β , град.	97,786(2)	Число уточняемых параметров	416
$V, \text{Å}^3$	3477,2(7)	$R1$: по $I > 2\sigma(I)$ / по всем	0,060 / 0,119
Z	12	$wR2$	0,143
d_x , г/см ³	1,396	Качество подгонки (GOOF)	1,03
T , К	288(2)	Номер в КБСД	779520
μ , мм ⁻¹	1,261		

ческие 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⁻¹ (в матрице KBr). Обработка спектральной информации выполнена по программе OPUS. 3 (версия 2.2).

Электронный спектр поглощения в видимой и УФ области регистрировали на спектрофотометре Cary 5000 (Varian) в диапазоне от 290 до 600 нм в этаноле. Коротковолновая граница исследованного спектра лимитируется поглощением растворителя.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Соединение **1** кристаллизуется в виде трех кристаллографически независимых молекул (A, B и C) со слегка отличными конформациями ферроценильного фрагмента (рис. 1) Cr—Fe—Cr' (Cr и Cr' — незамещенное и замещенное цикlopentadiенальное кольцо соответственно).

В целом молекула **1** представляет собой сочетание ферроценового фрагмента и изопропилкарбинольного заместителя, который связан с цикlopentadiенильным кольцом (рис. 2). Ферро-

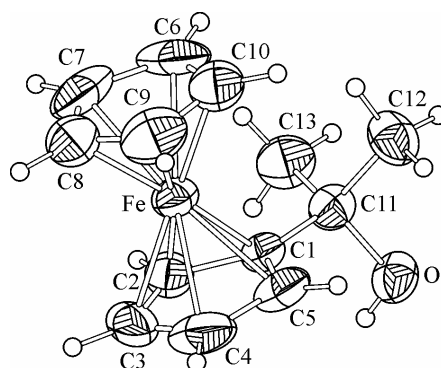
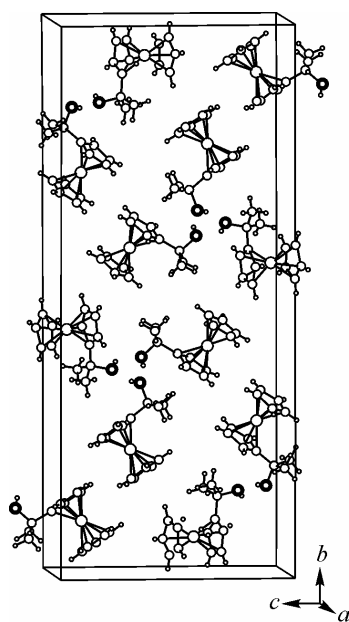


Рис. 1 (слева). Упаковка молекул **1** в ячейке

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

Т а б л и ц а 2

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

Связь	d	Угол	ω
C(1)—C(11)	1,504(6)	C(1)—C(11)—C(13)	112,1(4)
C(11)—C(13)	1,516(6)	C(1)—C(11)—O	108,2(4)
C(11)—C(12)	1,513(6)	C(1)—C(11)—C(12)	113,0(4)
C(11)—O	1,457(5)	C(13)—C(11)—C(12)	109,9(4)
		C(12)—C(11)—O	104,8(4)

Т а б л и ц а 3

Параметры водородной связи в кристалле соединения **1**

D—H...A	$d(D—H)$	$d(H...A)$	$d(D...A)$	$\angle(DHA)$	Оператор симметрии
O1—H1...O2	0,82	1,96	2,776(4)	171,3	$x-0,5, 0,5-y, z-0,5$
O2—H2...O3	0,82	1,94	2,734(5)	163,4	
O3—H3...O1	0,85	1,94	2,736(5)	164,5	$x-0,5, 0,5-y, z+0,5$

ценовая часть молекулы имеет обычную сэндвичевую структуру [7], а длины связей и валентные углы в заместителе имеют близкие значения с гомологами [1, 8].

Средние длины связей Fe—C для молекул **A**, **B** и **C** имеют значения 2,045(5), 2,030(5) и 2,034(4) Å. Атом железа расположен симметрично относительно центров замещенного (Cnt) и незамещенного (Cnt') циклопентадиенального кольца. Так, в молекуле **A** расстояния Fe—Cnt и Fe—Cnt' составляют 1,657 и 1,658 Å соответственно. Для молекул **B** и **C** эти значения составляют 1,649 и 1,651 Å, 1,649 и 1,650 Å. Средняя длина связи C—C в Sr-кольцах молекул **A**, **B** и **C** равна 1,402(7), 1,388(7) и 1,400(5) Å соответственно. Циклы фрагментов Sr—Fe—Sr' почти параллельны друг другу, двугранные углы между плоскостями Sr и Sr' для молекул **A**, **B** и **C** равны 2,5(3), 0,5(4) и 0,8(4)°.

Циклопентадиенальные кольца в молекуле **A** и **B** находятся в заслоненной конформации, псевдоторсионный угол C1—Cnt—Cnt'—C10 равен 15,38 и 9,83°, что указывает на скошенную конформацию Sr-колец. Для молекулы **C** аналогичный угол составляет 0,66°, что также свидетельствует о заслоненной конформации Sr-колец.

Плоскость изопропилкарбинольного заместителя молекул расположена практически перпендикулярно плоскости Sr-колец. Длины связей и основные валентные углы в этом фрагменте молекулы **A** представлены в табл. 2.

В заместителе длина связи C—O является типично одинарной, и ее среднее значение для трех независимых молекул составляет 1,448(5) Å. Гидроксильная группа заместителя в каждой из молекул пространственно не заслонена и участвует в водородном связывании с двумя соседними молекулами, при этом она является одновременно и донором, и акцептором. В результате образуется винтовая бесконечная цепочка с порядком расположения молекул в ней **ВАСВАС...** Кристаллы исследуемого соединения centrosymmetric, поэтому в них имеют место как лево-, так и правозакрученные спирали (рис. 3). Параметры водородных связей в кристалле соединения **1** представлены в табл. 3. Сопоставляя длину H-связей в кристаллах трех α -карбинольных производных ферроцена, следует отметить, что меньшее значение относится к соединению **2**. Это, по-видимому, связано с меньшей пространственной заслоненностью функциональной группы.

Молекулярная структура соединения **1**, установленная методом РСА, подтверждается четкими аналитическими признаками в ИК спектральном анализе. ИК спектр испускания соединения **1** представлен на рис. 4.

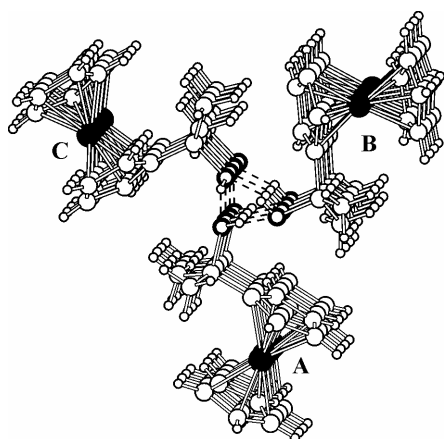


Рис. 3. Фрагмент цепочки связанных водородными связями молекул соединения **1**. Водородные связи обозначены штриховыми линиями

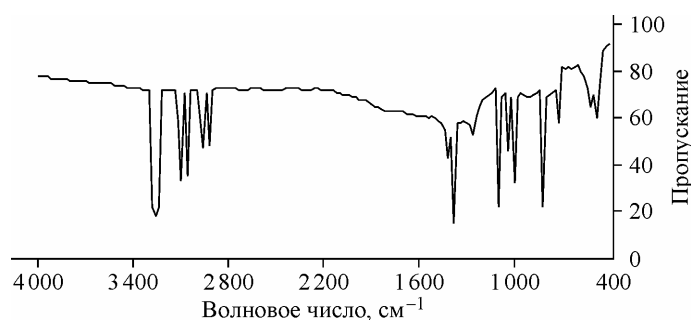


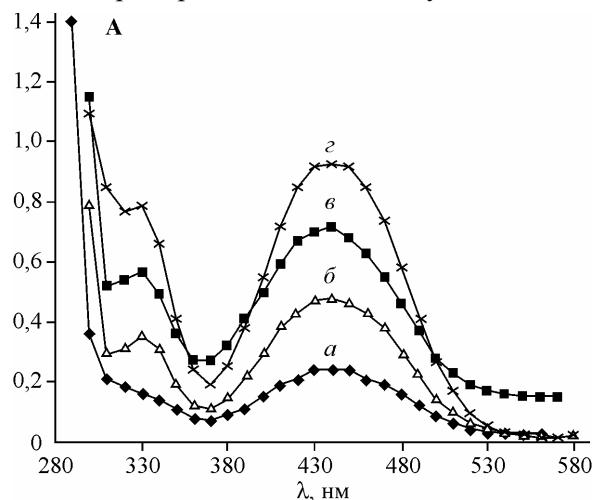
Рис. 4. ИК спектр поглощения кристаллического соединения **1**

В ИК спектре соединения **1** в области $3094\text{--}3075\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения (п.п.) средней интенсивности, отвечающие колебаниям $\nu(\text{C—H})$, а также полосы при 1422 , 1108 , 1005 , 823 , 505 и 483 см^{-1} , что свидетельствует о наличии ферроценовой структуры в составе соединения [9]. При этом полосы при 1422 ($\nu_{\text{as}}(\text{C—C}, \text{Sr-кольца})$) и 1108 см^{-1} ($\delta_{\text{as}}(\text{Sr-кольца})$), а также при 1005 см^{-1} ($\delta(\text{C—H}, \text{Sr-кольца})$) указывают на наличие свободного незамещенного цикlopentadiенильного ферроценового кольца. Полосы при 823 см^{-1} соответствуют колебаниям $\pi(\text{C—H Sr-кольца})$, 505 — $\nu_{\text{as}}(\text{Fe—Sr-кольцо})$, а при 483 см^{-1} — дважды вырожденному колебанию $\nu_{\text{as}}(\text{Fe—Sr-кольцо})$. Наличие метильных групп, входящих в состав заместителей, характеризуют п.п. в области $2950\text{--}2910\text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{CH}_3)$ и 1379 см^{-1} $\delta_s(\text{CH}_3)$ [10]. Полосы поглощения при 1270 см^{-1} $\delta(\text{O—H})$ и 1050 см^{-1} $\nu(\text{C—O})$, согласно [10], указывают на присутствие гидроксильной группы в составе заместителя. Наличие широкого синглета при 3263 см^{-1} $\nu(\text{OH})$ свидетельствует, что группа OH является связанной межмолекулярной H-связью [11].

Дополнительное исследование молекулярной структуры соединения **1** проведено методом электронной спектроскопии и результаты сопоставлены с гомологами. Электронный спектр поглощения (ЭСП) ферроцена и α -ферроценилкарбинолов в этаноле представлен на рис. 5.

В подтверждение предыдущих исследований [12], нами было установлено почти полное совпадение спектров внутри гомологического ряда монопроизводных ферроцена. Изменения в ЭСП ферроцена и его трех α -ферроценилкарбинолов примерно схожи, но следует отметить возрастание интенсивности полос поглощения (п.п.) в ряду: ферроцен—**3**—**2**—**1**. В УФ области все соединения имеют интенсивные п.п. 312 нм , отвечающие переходам с внутримолекулярным переносом заряда с орбиталей атома железа на вакантные орбитали Sr-колец [13]. Анализ ЭСП карбинольных производных ферроцена выявил дополнительную полосу поглощения при 328 нм и отсутствие ее для ферроцена. Можно предположить, что появление дополнительной полосы в спектрах карбинолсодержа-

Рис. 5. ЭСП ферроцена (а), соединения **1** (з), **2** (в) и **3** (б)



щих ферроценов связано с поглощением хромофора — гидроксильной группы. Положение этой полосы в спектрах свидетельствует в пользу $n \rightarrow \pi^*$ -перехода. В видимой области спектра наблюдаются широкие п.п. 440 нм как для ферроцена [14], так и для его карбинольных производных. Такие п.п. отвечают переходам электронов со связывающей на соответствующую разрыхляющую молекулярную орбиталь. Эти молекулярные орбитали образованы в основном из $3d$ -атомных орбиталей металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gasser G., Fischmann A.J., Forsyth C.M. // *J. Organomet. Chem.* – 2007. – **69**, N 2. – P. 3835.
2. Glidewell C., Klar R.B., Lightfoot P. et al. // *Acta Crystallogr. Sec. B.* – 1996. – **52**, N 5. – P. 110.
3. Бакалейник А.М., Воронин С.М., Демьяненко Е.А. и др. Добавка к бензину, топливная композиция: Пат. 2129141 Россия // Б.И. – 1999. – № 11. – С. 378.
4. Темеров С.А., Сачивко А.В., Твердохлебов В.П. и др. // *Журн. орган. химии.* – 1988. – **24**, № 11. – С. 2265.
5. Sheldrick G.M. SADABS. Version 2.01. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2004.
6. Sheldrick G.M. SHELXTL. Version 6.10. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2004.
7. Takusagawa F., Koetzle T.F. // *Acta Crystallogr. Sec. B.* – 1979. – **35**, N 5. – P. 1074.
8. Pool B.R., Sun C., White J.M. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1998. – **102**. – P. 1269.
9. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991.
10. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: ИЛ, 1963.
11. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976.
12. Несмеянов А.Н., Яворский Б.М., Заславская Г.Б., Кочеткова Н.С. // *Докл. АН СССР.* – 1965. – **160**, № 4. – С. 837.
13. Заславская Г.Б., Яворский Б.М., Кочеткова Н.С., Гамбарян Н.П. // *Докл. АН СССР.* – 1968. – **179**, № 3. – С. 589.
14. Hennig H., Gürtler O. // *J. Organomet. Chem.* – 1968. – **11**, N 2. – P. 307.