

УДК 547.1. 13:66.046.46

Е.А. Калеников, В.Г. Ткачева

ВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИХ
 β -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КЕТОНОВ

Ранее нами было показано, что $ZrAlH_4$ восстанавливает α -непредельные ферроценсодержащие кетоны до соответствующих оксипроизводных ферроцена [1].

В настоящей работе было проведено восстановление ферроценсодержащих β -непредельных кетонов, полученных конденсацией формилферроцена с алифатическими, циклическими и ароматическими кетонами [2].

Реакцию восстановления β -кетонс проводили в диэтиловом эфире, в качестве восстановителя использовали литийалюмогидрид. Методом тонко-

слоистой хроматографии установлено, что оптимальным является проведение реакции в течение 3 ч при 40°C. Выход продуктов 50–60% от теории. Уменьшение времени реакции приводило к снижению выхода продукта, а увеличение – к повышению содержания смол в продуктах реакции.

ИК-спектры синтезированных соединений содержали полосы поглощения, характерные для ферроценовой структуры: 1440–1420 см⁻¹ (валентные колебания С-С связи); 1100 см⁻¹ (деформационные колебания циклопентадиенильного кольца); 3100 см⁻¹ (валентные колебания С-Н связи) и 820, 1005–1010 см⁻¹ (деформационные колебания С-Н связи). Поглощение ароматического кольца характеризовали полосы с максимумом в областях 1610–1620 и 1420–1440 см⁻¹ [3].

В спектрах всех восстановленных соединений наблюдали полосу поглощения в области 3450 см⁻¹, принадлежащую валентным колебаниям ОН. Характер радикала не влиял на положение данной полосы.

Полосы в области 1300–1370 и 2860 см⁻¹ принадлежали валентным и деформационным колебаниям СН-группы. Полосы поглощения 2860–2930 см⁻¹ объясняли характеристическими колебаниями группы –СН₂–СН₂. Кроме того, в спектре каждого полученного соединения присутствовали индивидуальные полосы поглощения [4].

Табл. 1. Продукты восстановления ферроценосодержащих β-непредельных кетонов

Характеристика соединений	ферроцил-циклопентанол-2-метан (I)	1-ферроцил-3-фенил-пропанол-3 (II)	ферроцил-циклогексанол-2-метан (III)	1-ферроцил-бутанол-3 (IV)
Формула				
Выход, %				
От теоретического	55	60	58	52
С	Найдено	71,25	68,45	65,11
	Вычислено	67,23	70,60	67,75
Н	Найдено	6,25	7,38	6,89
	Вычислено	6,89	6,77	6,19
Fe	Найдено	17,50	18,80	21,70
	Вычислено	19,70	17,17	18,12

Исследование электронных спектров соединений показало наличие одной-двух полос поглощения в области 200–350 нм. Первая полоса с максимумом в области 225–240, вторая – 270–280 нм. Первая полоса является bathochromносмещенной полосой ферроцена, вторая связана с поглощением отдельных хромофоров [5]. В спектрах всех соединений, кроме III, обе полосы проявлялись в виде плеча.

Восстановление ферроценсодержащих β -непредельных кетонов проводили следующим образом. В колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 10-кратный избыток $ZrAlH_4$ в абсолютном диэтиловом эфире. При $0^\circ C$ прибавляли по каплям раствор ферроценсодержащего β -кетона в смеси диэтилового эфира и хлористого метилена (3:1). После окончания прикапывания реакцию смесь перемешивали в течение 40 мин при комнатной температуре, а затем нагревали на водяной бане до $40^\circ C$ в течение 2 ч. После этого реакцию смесь охлаждали и непрореагировавший $ZrAlH_4$ разлагали водой.

Органическую часть отделяли, выпавший осадок многократно промывали эфиром. Эфирные вытяжки соединяли, промывали водой до нейтральной реакции и сушили над $MgSO_4$. Растворитель отгоняли. Полученный продукт очищали хроматографически на Al_2O_3 второй степени активности (элюент – гексан:этилацетат = 2:1).

ИК-спектры соединений были записаны на приборе UR-20 (образцы прессовали в таблетки совместно с KBr).

Электронные спектры сняты на спектрофотометре СФ-4А в растворе этанола (концентрация – $2 \cdot 10^{-5} M$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование продуктов восстановления ферроценсодержащих α -непредельных кетонов/Е.А. Калеников, Я.М. Полушкин, С.П. Губин, Э.Г. Перевалова. – Докл. АН БССР, 1975, т. 19. №5, с. 443–445.
2. Синтез и спектры поглощения некоторых ферроценсодержащих непредельных α - β -кетонов/Н.С. Козлов, Е.А. Калеников, И.П. Стремек, Л.И. Моисеенок. – Докл. АН БССР, 1973, т. 17, № 7. – 640 с.
3. Накомато К. ИК-спектры неорганических и координационных соединений. – М., 1966.
4. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – Ил, 1963.
5. Градберг К.И., Губин С.П., Перевалова Э.Г. Влияние заместителей на сдвиги полос поглощения в спектрах монозамещенных ферроценов. – Изв. АН СССР. Сер. хим. наук, 1966, № 3. с. 549.