

УДК 539.27

ХИМИЯН. Н. ВЕНИАМИНОВ, Ю. А. УСТЫНЮК, Н. В. АЛЕКСЕЕВ,  
И. А. РОНОВА, Ю. Т. СТРУЧКОВ**ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ  
МОЛЕКУЛЫ ТРИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛСТАНАНА  
В ПАРАХ***(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 14 I 1971)*

В последние годы большое внимание уделяется исследованию стереохимически нежестких молекул, способных к вырожденным внутримолекулярным перегруппировкам. Сигма-циклопентадиенильные соединения элементов группы IVB представляют собой один из многих классов таких соединений. Процессы металлотропной перегруппировки в них подробно исследованы методом я.м.р. (<sup>1-4</sup>). Если для соединений кремния и германия удается получить спектры, соответствующие стереохимически жесткой молекуле при температурах до  $-60^\circ$ , то для соединения  $C_5H_5Sn(CH_3)_3$  отдельные сигналы для олефиновых протонов кольца и протона  $H_5$  наблюдаются только при  $-140 \div -156^\circ$ . Это давало основания некоторым авторам утверждать, что это соединение имеет структуру типа полусащдвича (<sup>5</sup>). Прямой ответ на вопрос о строении этого и других циклопентадиенильных соединений можно получить путем структурного исследования. Между тем эта область остается мало изученной. В связи с тем, что метод электронографии позволяет получить информацию о молекуле в газовой фазе и тем самым снять сомнения относительно влияния внутрискристаллических взаимодействий, искажающих структуру, нами было предпринято исследование этим методом строения соединений серии  $C_5H_5A(CH_3)_3$ , где  $A = Si, Ge, Sn$ . Данные о структуре соединений кремния и германия приведены в работах (<sup>6, 7</sup>). В настоящей работе изложены результаты исследования молекулы  $C_5H_5Sn(CH_3)_3$  (I).

Электронограммы паров I были получены на электронографе ЭГ-100А при ускоряющем напряжении 40 кВ с применением кубического сектора. Для дальнейшей обработки было отобрано по 5 электронограмм, полученных на расстояниях сопла — пластинка  $\sim 400$  и  $\sim 200$  мм.

Выделение молекулярной составляющей интенсивности рассеяния осуществлено путем графического проведения линии фона на кривых общей интенсивности рассеяния  $I(s)$  (при этом учитывалось отклонение формы сектора от идеальной). В результате получена экспериментальная кривая  $sM(s)$  в интервале от 3,0 до  $23,5 \text{ \AA}^{-1}$  (рис. 1). Экстраполяция кривой  $sM(s)$  в область малых углов рассеяния выполнена с помощью методики проведения огибающей. После уточнения структурных параметров молекулы форма огибающей была соответствующим образом исправлена. Экспериментальная кривая радиального распределения  $f(r)$  представлена на рис. 2. Уже на самых первых стадиях анализа экспериментальных данных стало ясно, что полученные результаты можно интерпретировать, только исходя из модели молекулы с локализованной связью Sn — углерод циклопентадиенильного кольца.

Как видно из рис. 2, кривая радиального распределения весьма сложна, однако отнесение отдельных пиков не представляет особого труда. Первый двоянный пик кривой  $f(r)$  отвечает валентным расстояниям

C—H и C—C в молекуле. Главными компонентами второго пика (при 2,20 Å) являются пики, отвечающие валентным расстояниям Sn—C и расстояниям между несвязанными атомами в циклопентадиенильном кольце (типа C<sub>1</sub>'...C<sub>3</sub>', см. рис. 3). Далее идет сложная система пиков, соответствующих расстояниям от атомов циклопентадиенильного лиганда до атомов группы (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sn. Большой вклад в эту систему дают также расстояния Sn...H (водород из метильных групп) и расстояния типа C<sub>1</sub>...C<sub>2</sub>.

Так как в молекуле I имеются атомы с сильно различающимися зарядами ядер, обычная методика анализа кривой радиального распределения оказалась мало пригодной. Поэтому центр тяжести дальнейшей работы был перенесен на операцию сближения теоретических кривых  $sM(s)$ , вычисляемых для различных моделей, с экспериментальной.

С этой целью составлена программа (в машинном коде ЭЦВМ типа М-20), скомпонованная из следующих блоков: а) блока вычисления всех межъядерных расстояний в молекуле, исходя из независимых параметров, определяющих ее геометрическую конфигурацию; б) блока расчета теоретической кривой  $sM(s)$  (с использованием значений межъядерных расстояний, получаемых в блоке а), и сравнения ее с экспериментальной; в) блока, реализующего процесс поочередного варьирования независимых геометрических параметров и среднеквадратичных амплитуд колебаний.

В качестве блока б) была использована часть программы (6), вычисляющая теоретическую кривую  $sM(s)$  в борновском приближении с учетом фаз рассеяния, а также рассеяния на электронных оболочках атомов.

Критерием сходимости теоретической и экспериментальной кривых  $sM(s)$  служила величина

$$R = \left( \sum_{s_1}^{s_2} |sM(s)_{\text{эксп}} - ksM(s)_{\text{теор}}| / \sum_{s_1}^{s_2} |sM(s)_{\text{эксп}}| \right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $k$  — масштабный коэффициент, а суммирование проводится по всем точкам в интервале от  $s_1$  до  $s_2$ . Как видно из (1), весовая функция принималась равной 1 внутри определенного интервала и равной 0 вне его.

В процессе расшифровки были приняты следующие допущения: 1) атом олова обладает неискаженной тетраэдрической валентной конфигурацией; 2) углеродный остов молекулы имеет плоскость симметрии, проходящую через атомы Sn, C<sub>1</sub>' и середину связи C<sub>3</sub>'—C<sub>4</sub>', причём грушировка вокруг связи Sn—C<sub>1</sub>' имеет «шахматную» конфигурацию; 3) все валентные расстояния C—H в молекуле равны между собой; 4) угол  $\gamma$  равен 109°; 5)  $r(C_2'-C_3') = r(C_3'-C_4')$ .

Обоснование 4-го и 5-го допущений изложено в работе (6).

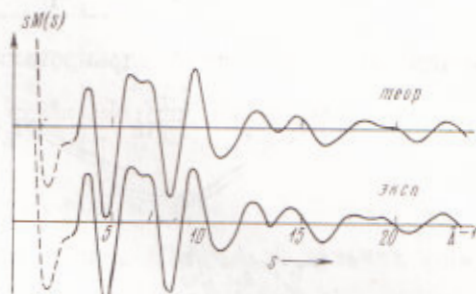


Рис. 1. Экспериментальная и теоретическая кривые молекулярной составляющей интенсивности рассеяния

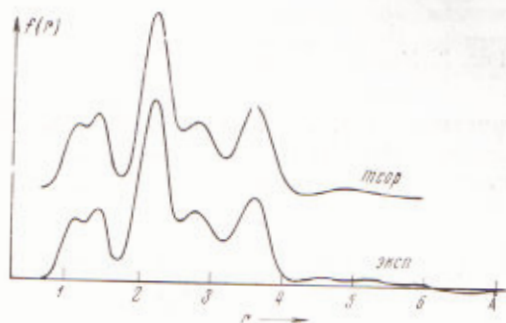


Рис. 2. Экспериментальная и теоретическая кривые радиального распределения

В рамках сделанных предположений геометрия углеродного остова молекулы однозначно определяется следующими шестью параметрами:

1.  $r(C'_1 - C'_2)$ ;      4.  $r(\text{Sn} - C_1)$ ;
2.  $r(C'_2 - C'_3)$ ;      5.  $r(\text{Sn} \dots C'_2)$ ;
3.  $r(\text{Sn} - C'_1)$ ;      6.  $r(\text{Sn} - C'_3)$ .

Помимо этих расстояний, варьировались  $r(\text{C}-\text{H})$  и  $r(\text{Sn} \dots \text{H})$ , не играющие роли в описании геометрии остова молекулы, но дающие большой вклад в молекулярную составляющую интенсивности расстояния.

Каждый цикл уточнения геометрических параметров молекулы и среднеквадратичных амплитуд колебаний дополнялся анализом кривых радиального распределения, получаемых Фурье-преобразованием теоретических кривых  $sM(s)$ .

Минимальное значение «фактора расходимости»  $R$ , полученное в процессе сближения экспериментальной и вычисленных

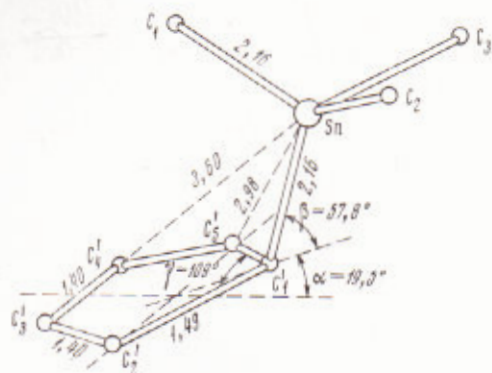


Рис. 3. Модель молекулы  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$

кривых  $sM(s)$ , составило 16,5%. Геометрические параметры модели молекулы  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ , соответствующие этому этапу уточнения, следующие:

$r(\text{C} - \text{H})$	$1,09 \pm 0,02$
$r(C'_1 - C'_2)$	$1,49 \pm 0,03$
$r(C'_2 - C'_3)$	$1,40 \pm 0,02$
$r(\text{Sn} - C'_1) = r(\text{Sn} - C_1)$	$2,16 \pm 0,01$
$r(\text{Sn} \dots C'_2)$	$2,98 \pm 0,03$
$r(\text{Sn} \dots C'_3)$	$3,60 \pm 0,03$
$r(\text{Sn} \dots \text{H})$	$2,71 \pm 0,03$
$\alpha$	$19,5 \pm 4^\circ$
$\beta$	$57,7 \pm 4^\circ$
$\angle \text{SnC}_1\text{H}$	$108,5 \pm 2^\circ$

На рис. 1 и 2 представлены теоретические кривые  $sM(s)$  и  $f(r)$  для этой модели.

Таким образом, во всех трех соединениях —  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ , — свободная молекула характеризуется локализованной связью элемент — углерод кольца, длина которой, с учетом точности эксперимента, практически не отличается от длины связи элемент — углерод метильных групп и близка к сумме ковалентных радиусов соответствующих элементов (см. табл. 1).

Второй характерной особенностью исследованных молекул является неплоская конфигурация циклопентадиенильного лиганда. К сожалению, точность определения не позволяет сделать вывод о какой-либо тенденции в изменении углов  $\alpha$  и  $\beta$  при переходе от одного члена ряда к другому. Весьма интересным результатом является тот факт, что для согласования теоретических данных с экспериментом требуется введение довольно больших ( $\sim 0,15$  и более) среднеквадратичных амплитуд

Геометрические параметры молекул некоторых  $\sigma$ -циклопентадиенильных производных элементов IV группы периодической системы

Молекула	Угол $\alpha$	Угол $\beta$	Длина связи А—С
$C_5H_5Si(CH_3)_3$	$22 \pm 4^\circ$	$55,7 \pm 4^\circ$	$1,90 \pm 0,01 (1,94)^*$
$C_5H_5Ge(CH_3)_3$	$24 \pm 4^\circ$	$52 \pm 4^\circ$	$1,97 \pm 0,01 (1,99)$
$C_5H_5Sn(CH_3)_3$	$19,5 \pm 4^\circ$	$57,7 \pm 4^\circ$	$2,16 \pm 0,01 (2,17)$
$[(\pi-C_5H_5)Fe(CO)_2]_2 \cdot Sn(\sigma-C_5H_5)_2$	$27 \pm 2^\circ$	$37 \pm 2^\circ$	$2,17 \pm 0,02 (2,17)$

\* В скобках указаны суммы ковалентных радиусов (10).

колебаний для расстояний от атомов группы  $(CH_3)_3A$  до дальних атомов углерода  $C_2'$  и  $C_3'$  в кольце.

С одной стороны, это можно объяснить тем, что фрагмент  $AC_5H_5$  в действительности не имеет плоскости симметрии, с другой — наличием деформационных колебаний с большими амплитудами. Оба подхода имеют, по-видимому, связь с вопросом о механизме вырожденной металлотропной внутримолекулярной перегруппировки. В частности, авторы рентгеноструктурного исследования бис-(дикарбонил- $\eta$ -циклопентадиенилжелезо)-дициклопентадиенилолова, в молекуле которого фрагмент  $SnC_5H_5$  не имеет локальной симметрии  $C_5$ , из-за стерических затруднений, рассматривают этот факт как предпосылку 1—2-миграции атома олова (9).

В заключение авторы выражают благодарность И. М. Прибытковой за предоставление объекта для исследования, а также Н. И. Гапотченко за передачу обширного парка программ для расшифровки электрограмм молекул.

Институт элементорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
23 XII 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Р. Fritz, C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem., 4, 313 (1965). <sup>2</sup> N. M. Sergeev, G. I. Avramenko, Yu. A. Ustynyuk, J. Organomet. Chem., 22, 63 (1970); N. M. Sergeev, G. I. Avramenko, Yu. A. Ustynyuk, J. Organomet. Chem., 22, 79 (1970). <sup>3</sup> Yu. K. Grishin, N. M. Sergeev, Yu. A. Ustynyuk, J. Organomet. Chem., 22, 88 (1970). <sup>4</sup> A. Davison, P. E. Rakita, Inorg. Chem., 9, 289 (1970). <sup>5</sup> Э. И. Федин, Л. А. Федоров, Р. Б. Материкова, ЖСХ, 11, 174 (1970). <sup>6</sup> N. N. Veniaminov, Yu. A. Ustynyuk et al., J. Organomet. Chem., 22, 551 (1970). <sup>7</sup> Н. Н. Веняминов, Ю. А. Устынюк и др., ЖСХ, 11, 127 (1970). <sup>8</sup> Н. И. Гапотченко, Н. В. Алексеев, И. А. Рогова, ЖСХ, 11, 131 (1970). <sup>9</sup> Б. П. Вирюков, Ю. Т. Стручков, ЖСХ, 10, 95 (1969). <sup>10</sup> Н. Г. Боккий, Ю. Т. Стручков, ЖСХ, 9, 722 (1968).