

Н. Н. ВЫШИНСКИЙ, Т. И. ЕРМОЛАЕВА, В. Н. ЛАТЯЕВА,
А. Н. ЛИНЕВА, Н. Е. ЛУХТОН

ИНФРАКРАСНЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛАЦИЛАТОВ ТИТАНА И ВАНАДИЯ

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 30 XI 1970)

Исследование взаимодействия органических соединений переходных металлов с перекисями представляет большой интерес. В частности, для циклопентадиенильных соединений установлено несколько направлений таких реакций. Если при действии перекиси бензоила на ферроцен происходит полное разрушение сэндвич-структуры и образуется трибензоат железа⁽¹⁾, то реакции дициклопентадиенилтитана с ацильными перекисями приводят в основном к образованию диацилатов дициклопентадиенилтитана, которые не реагируют с избытком перекиси⁽²⁾. Взаимодействие дициклопентадиенилванадия с ацильными перекисями происходит сложнее. В зависимости от соотношения исходных реагентов могут образовываться как моно-, так и дициклопентадиенильные производные ванадия^(3,4). В результате исследования указанных реакций был выделен ряд новых, не описанных в литературе смешанных циклопентадиенилацилатов титана и ванадия.

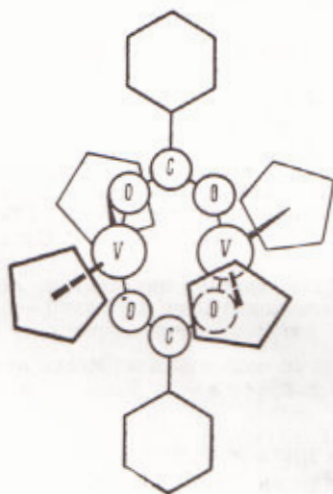
Настоящая работа посвящена изучению инфракрасных колебательных спектров следующих соединений: $(C_5H_5)_2Ti(OCOC_6H_5)_2$, $(C_5H_5)_2V(OCOC_6H_5)_2$, $(C_5H_5)_2Ti(OCOC_6H_5)$, $(C_5H_5)_2V(OCOC_6H_5)$, $(C_5H_5)Ti(OCOC_6H_5)_2$, $(C_5H_5)V(OCOC_6H_5)_2$, $(C_5H_5)_2Ti(OCOC_6H_4NO_2-n)_2$ и $(C_5H_5)_2V(OCOC_6H_4NO_2-n)_2$. Спектры были получены при помощи спектрометра UR-20 в диапазоне 450—3200 см⁻¹. Исследуемые образцы представляли собой пасту в вазелиновом масле. Волновые числа, соответствующие максимумам наблюдаемых полос поглощения, представлены в табл. 1.

При интерпретации колебательных спектров исследуемых веществ им можно приписать общую формулу $[(C_5H_5)_mM(OCOR)_n]_k$ и рассматривать пофрагментно. В частности, для бензоатов можно выделить два фрагмента: $(C_5H_5)M$ и $C_6H_5CO_2$. Последний можно представить состоящим из фенильной группы $-C_6H_5$, колебательный спектр которой будет весьма характерен по числу и положению полос поглощения, и карбоксильной группировки $C-\overset{O}{\underset{O}{\parallel}}$ (колебания ее должны быть весьма чувствительны к природе связи атома металла с кислородом и кристаллической структуре соединения).

В высокочастотной области (выше 2000 см⁻¹) все соединения должны иметь полосы поглощения малой интенсивности, принадлежащие валентным колебаниям C—H, и сгруппированные в области 3000—3100 см⁻¹, характерной для ароматических систем. Экспериментально нами обнаружено здесь от одной до трех перекрывающихся полос поглощения. Анализ и.к. спектров большого числа монозамещенных бензола показывает, что для этих соединений характерно наличие двух интенсивных полос поглощения в области 670—770 см⁻¹, двух полос средней интенсивности в области 1000—1100 см⁻¹ и полос переменной интенсивности в области 1500 и 1600 см⁻¹. Перечисленные полосы имеются в спектрах всех исследованных нами бензоатов.

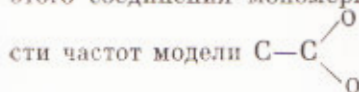
Ввиду того, что циклопентадиенильная группа, π -связанная с атомом металла, обладает осевой симметрией (точечная группа C_{5v}), спектр поглощения соединений, содержащих этот фрагмент, весьма беден. В области 3050 см^{-1} , как указывалось выше, обнаруживаются слабые полосы, принадлежащие валентным колебаниям C—H класса A_1 и E_1 , если исходить из собственной симметрии рассматриваемого фрагмента. Проведенный нами расчет частот колебаний модели $(C_5H_5)Ti$ в группе C_{5v} показал, что валентные и деформационные колебания циклопентадиенильного кольца класса E_1 и деформационные колебания Ti—C—H той же симметрии имеют практически совпадающие частоты в области 1420 см^{-1} . Из других колебаний этого фрагмента только два имеют частоты в области $500\text{—}2000\text{ см}^{-1}$. Это симметричные деформационные колебания Ti—C—H класса A_1 с частотой 800 см^{-1} и пульсационные колебания циклопентадиенильного кольца с частотой $\sim 1000\text{ см}^{-1}$. И.к. полосы поглощения, принадлежащие карбоксильной группе, расположены в области $1420\text{—}1450$ и $1550\text{—}1600\text{ см}^{-1}$ (⁵, ⁶). Первая из них относится к симметричному колебанию связей C—O, вторая — к антисимметричному.

Изложенное позволяет сделать однозначное отнесение большинства наблюдаемых нами экспериментально полос поглощения (см. табл. 1). По своей спектральной характеристике $(C_5H_5)V(OCOCH_3)_2$ чрезвычайно сходен с кристаллогидратами диацетатов хрома и меди (⁶), имеющими димерную структуру. Это позволяет предполагать, что $(C_5H_5)V(OCOCH_3)_2$ является димерным соединением, аналогично $[(C_5H_5)V(OCOCF_3)_2]_2$ (⁷). Такую же структуру можно приписать на основании положения полос поглощения карбоксильной группы и всем остальным производным ванадия за исключением $(C_5H_5)_2V(OCOC_6H_4NO_2)_2$, а также $(C_5H_5)Ti(OCOC_6H_5)_2$. В частности, пространственную конфигурацию $(C_5H_5)_2V(OCOC_6H_5)$ можно представить следующим образом



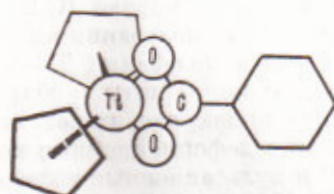
Такой вывод подтверждается результатами криоскопии и данными по диэлектрическим и магнитным измерениям.

В отличие от рассмотренных выше соединений, спектр $(C_5H_5)_2Ti(OCOC_6H_5)$ характеризуется низким значением частоты антисимметричного валентного колебания $\nu_{as}(C—O)$ карбоксильной группы — 1510 см^{-1} . Криоскопические и магнитные (⁹) измерения показывают, что молекулы этого соединения мономерны. Выполненный нами расчет чувствительности частот модели



(точечная группа симметрии C_{2v}) к измене-

нию параметров, характеризующих ее геометрическую конфигурацию и силовое поле, показывает, что наблюдаемое смещение рассматриваемой полосы поглощения может быть объяснено уменьшением величины угла $O-C-O$. Изменение геометрической конфигурации карбоксильной группы в этом случае, по-видимому, связано с образованием клешнеобразной хелатной структуры



Спектры $(C_5H_5)_2Ti(OCOC_6H_5)_2$ и $(C_5H_5)_2Ti(OCOC_6H_4NO_2-n)_2$, напротив, характеризуются увеличением разности частот симметричного и антисимметричного валентных колебаний связей $C-O$. Низкочастотная полоса в случае $(C_5H_5)_2Ti(OCOC_6H_5)_2$ состоит из трех перекрывающихся компонент с частотами 1300, 1320 и 1350 cm^{-1} . Сложная структура высокочастотной полосы выражена не столь явно. Ее максимум расположен в области 1630 cm^{-1} . Проведенный нами анализ показал, что наблюдаемое в этих случаях изменение спектров не может быть объяснено изменением геометрической конфигурации и силового поля модели с эквивалентными атомами кислорода. Следовательно, можно допустить, что в молекулах $(C_5H_5)_2Ti(OCOC_6H_5)_2$ и $(C_5H_5)_2Ti(OCOC_6H_4NO_2-n)_2$ атомы кислорода карбоксильной группы неэквивалентны.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
17 XI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Pousaker, Austral. J. Chem., 11, 509 (1958). ² Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Л. И. Вышинская, ДАН, 138, 1126 (1961). ³ В. Н. Латяева, А. Н. Линева, Г. А. Разуваев, ЖОХ, 39, 408 (1969). ⁴ R. V. King, J. Inorg. Chem., 5, 2231 (1966). ⁵ К. Накаиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, М., 1965. ⁶ К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, М., 1966. ⁷ Г. Г. Александров, Ю. Т. Стручков, ЖСХ, 11, 479 (1970). ⁸ R. S. P. Coutts, P. C. Wailes, Austral. J. Chem., 20, 1579 (1967).