

УДК 547.257.2

ХИМИЯ

Академик А. Н. ЕСМЕЯНОВ, Г. К. СЕМИН, Т. Л. ХОЦЯНОВА,
Е. В. БРЮХОВА, Н. А. ВОЛЬКЕНАУ, Е. И. СИРОТКИНА

СПЕКТРЫ ЯДЕРНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСА ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ АРЕН-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА

Продолжая изучение распределения электронной плотности и передачи влияния заместителей в молекуле арен-циклопентадиенилжелеза ⁽¹⁾, мы исследовали спектры я.к.р. Cl^{35} некоторых хлорзамещенных соединений этого ряда и хлорферроценов. Спектры изученных соединений приведены в табл. 1. Оказалось, что частота я.к.р. Cl^{35} в борофториде хлорциклопентадиенилбензолжелеза существенно выше частоты хлора в монохлорферроцене. Это свидетельствует о меньшей электронной плотности на циклопентадиенильном кольце катиона арен-циклопентадиенилжелеза по сравнению с ферроценом. Частоты хлора в борофториде и гексафторфосфате хлорбензолциклопентадиенилжелеза значительно выше частоты я.к.р. Cl^{35} хлорбензола (34, 62 Мгц) ⁽²⁾ и приближаются к частотам нитрохлорбензолов, 1,2- $ClC_6H_4NO_2$ — 37,26 Мгц ⁽³⁾, 1- Cl -2,4- $(NO_2)_2C_6H_3$ — 37,79 Мгц ⁽⁴⁾. Из приведенных данных следует, что нуклеофильный обмен галоида в арен-циклопентадиенильных катионах железа должен происходить много легче, чем в ферроцене и бензоле, что и имеет место в действительности ⁽⁵⁾. Значительное повышение частоты я.к.р. хлора в комплексе $[ClC_6H_5FeC_5H_5]^+PF_6^-$ по сравнению с хлорбензолом говорит о сильном электроноакцепторном влиянии группировки $[-C_6H_5FeC_5H_5]^+PF_6^-$. Это хорошо согласуется с количественной оценкой величины электронного влияния этой группировки, полученной методом я.м.р. F^{19} (см. ⁽¹⁾).

Несмотря на значительное понижение электронной плотности на бензольном кольце арен-циклопентадиенильного катиона железа, характер передачи влияния заместителей в нем не претерпевает заметных изменений по сравнению с хлорпроизводными бензола. Действительно, частоты я.к.р. Cl^{35} ряда $[n = XC_6H_4ClFeC_5H_5]PF_6$ ($v_{компл}$) линейно зависят от частот анало-

Таблица 1

Спектры я.к.р. Cl^{35} хлорпроизводных арен-циклопентадиенильных катионов железа и некоторых хлорферроценов (при 77° К)

Соединение	Частота я.к.р. Cl^{35} , Мгц	Сигнал шум	Соединение	Частота я.к.р. Cl^{35} , Мгц	Сигнал шум
$[n-ClC_6H_4(COOH)FeC_5H_5]PF_6$	37,55	~5	$[m-ClC_6H_4(CH_3)FeC_5H_5]PF_6$	37,06	~5
$[n-Cl_2C_6H_3FeC_5H_5]PF_6$	37,23	~1,5	$[m-ClC_6H_4(COOH)FeC_5H_5]PF_6$	38,42	~2
	37,74	~1,5	$[m-ClC_6H_4FFeC_5H_5]PF_6$	37,51	~1,5
$[n-ClC_6H_4FFeC_5H_5]PF_6$	37,64	~2	$[m-ClC_6H_4(COOCH_3)FeC_5H_5]PF_6$	37,17	~1,5
$[n-ClC_6H_4(OCN)FeC_5H_5]PF_6$	37,16	~2	$[m-ClC_6H_4(OCN)FeC_5H_5]PF_6$	37,66	~2
$[n-ClC_6H_4(CN)FeC_5H_5]PF_6$	37,49	~1,5	$[ClC_6H_5FeC_5H_4COOH]PF_6$	37,27	~2,0
$[n-ClC_6H_4(CH_3)FeC_5H_5]PF_6$	37,37	~4	$[ClC_6H_5FeC_5H_4C_2H_5]PF_6$	36,55	~3
	37,23	~4	$[ClC_6H_5FeC_5H_4C_2H_5]BF_4$	36,57	~7
	36,55	~2	$[ClC_6H_5FeC_5H_5]BF_4$	36,45	~7
	36,47	~1,0	$C_6H_5FeC_5H_4Cl$	35,91	~3
$[C_6H_5ClFeC_5H_5]PF_6$	37,46	~2,0	$ClC_6H_4FeC_5H_4Cl$	35,47	~7
	37,11	~2,0	$ClC_6H_4FeC_5H_4B(OH)_2$	35,66	~4
	36,96	~2,0	$[C_6H_5FeC_5H_4Cl]BF_4$	36,98	~4

гичных пара-хлорзамещенных бензолов ($\nu_{\text{бенз}}$), где $X = \text{Cl}, \text{F}, \text{OCH}_3, \text{CN}, \text{H}, \text{CH}_3$:

$$\nu_{\text{компл}} = [(8,81 + 0,82\nu_{\text{бенз}}) \pm 0,09] \text{ Мгц}, \quad r = 0,93.$$

Для $X = \text{COOH}$ наблюдается заметное отклонение от зависимости (4), что, по-видимому, обусловлено некоторым различием в межмолекулярных водородных связях $\text{O} \dots \text{H}$ в парахлорбензойной кислоте и соответствующем π -комплексе. К сожалению, для метапроизводных имеется значительно меньше экспериментальных данных. Однако и в этом случае существует приближительная линейная зависимость.

Для исследования характера передачи влияния заместителей в арен-циклопентадиенильных катионах железа полученные частоты я.к.р. $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{XFeC}_5\text{H}_5\text{PF}_6$ были коррелированы с некоторыми константами σ заместителей. Наилучшие линейные зависимости были найдены с индуктивными константами (σ_I) заместителей согласно уравнениям (2) и (3) для пара- и метарядов $[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{XFeC}_5\text{H}_5]\text{PF}_6$ соответственно:

$$\nu_{\text{компл}} = [(37,13 + 0,82\sigma_I) \pm 0,08], \text{ Мгц} \\ (n\text{-X} = \text{H}; \text{Cl}, \text{F}, \text{OCH}_3, \text{CN}, \text{CH}_3); r = 0,92; \quad (2)$$

$$\nu_{\text{компл}} = [(37,13 + 0,72\sigma_I) \pm 0,05], \text{ Мгц} \\ (m\text{-X} = \text{H}, \text{F}, \text{COOCH}_3, \text{CH}_3); r = 0,96. \quad (3)$$

Корреляции с σ_n и σ_m оказались неудовлетворительными. При двухпараметровой корреляции с (σ_I и σ_R) вклад конъюгационного члена не превышал неопределенность, вносимую полем кристалла.

Для соответствующих n -замещенных хлорбензолов наилучшая линейная зависимость также была найдена с константами σ_I :

$$\nu_{\text{бенз}} = [(34,57 + 0,99\sigma_I) \pm 0,07], \text{ Мгц} \\ (n\text{-X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{F}, \text{OCH}_3, \text{CN}, \text{CH}_3, \text{COOH}); r = 0,95. \quad (4)$$

Сравнение коэффициентов при σ_I в уравнениях (4) и (2) свидетельствует о некотором незначительном ослаблении проводимости влияния заместителей в π -комплексе по сравнению с несордвнированным бензольным кольцом. Это явление, по-видимому, связано с оттягиванием электронной плотности с бензольного кольца, происходящим при образовании арен-циклопентадиенильного катиона железа.

Следует отметить, что наблюдение спектров я.к.р. было довольно сильно затруднено малой интенсивностью и большой шириной (порядка 200—400 кгц) линий. Наиболее узкая и интенсивная линия (ширина порядка 20 кгц) наблюдалась только для дихлорферроцена. Кроме того, в случае $[n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{FeC}_5\text{H}_5]^+\text{PF}_6^-$ спектр состоит из четырех близких линий с довольно сложным соотношением интенсивностей. Вместе с тем известно, что в чистых соединениях значительное усложнение спектра и, в первую очередь, уширение линий может быть вызвано статистической разупорядоченностью расположения молекул в кристалле (6). В данном случае можно предполагать различное взаимное расположение замещенного фенильного и циклопентадиенильного колец в различных молекулах π -комплекса в кристалле. Для выяснения этого обстоятельства было предпринято рентгенографическое исследование некоторых из упоминавшихся выше арен-циклопентадиенильных π -комплексов (см. табл. 2).

Как видно из табл. 1, спектр $[\text{ClC}_6\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5]\text{PF}_6$ состоит из трех линий равной интенсивности. Соединение кристаллизуется в пространственной группе $Pna2_1$ с четырьмя молекулами в ячейке. Поэтому триплетный спектр с линиями равной интенсивности может быть объяснен единствен-

Таблица 2

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	Z	Число кристаллограф. независимых, мол/л	Пространственная группа	Примечания
$[\text{ClC}_6\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5] \text{PF}_6$	14,17	7,90	12,50	4	1	<i>Pna</i>	Три поворотных изомера в кристалле
$[\eta\text{-ClC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{FeC}_5\text{H}_5] \text{PF}_6$	11,97	29,46	8,51	8	2	<i>Pna</i>	Статистически неупорядоченная структура
$[\eta\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5] \text{PF}_6$	12,00	21,82	8,38	6	2	<i>Pba2</i>	Вращение или статистически неупорядоченное расположение пятичленного кольца в молекулах типа 2
$[\eta\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{FFeC}_5\text{H}_5] \text{PF}_6$	11,92	21,18	8,39	6	2	<i>Pba2</i>	Статистически неупорядоченная структура в отношении расположения атомов Hал и пятичленного кольца в молекулах типа 2

ным образом: кристалл построен из молекул трех поворотных изомеров, причем все три изомера присутствуют примерно в равных количествах.

Для $[\eta\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5]^+\text{PF}_6^-$ представляет собой дублет с линиями равной интенсивности. В этом случае (см. табл. 2) кристалл построен из кристаллографически независимых молекул двух типов, причем молекулы типа 2 статистически разупорядочены (или подвижны). Последнее обстоятельство препятствует наблюдению сигнала от атомов хлора в молекулах типа 2. Очевидно, подобная же ситуация реализуется и в случае изоморфных кристаллов $[\eta\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{FFeC}_5\text{H}_5]\text{PF}_6$. Здесь синглетный спектр соответствует одному атому хлора молекулы типа 1. Молекулы второго типа обладают в данном случае не только свободой в расположении незамещенного циклопентадиенильного кольца, но и статистической неупорядоченностью в расположении атомов заместителей. Поэтому сигнал я.к.р. для атома хлора молекул типа 1 не обнаруживается. Поскольку различия между атомами хлора в данном случае носят чисто кристаллографический характер, расщепление в спектре между линиями, отвечающими молекулам типа 1 и 2, было бы незначительным и не могло сильно изменить среднюю частоту я.к.р., которая учитывалась при построении корреляционных уравнений.

Спектры я.к.р. Cl^{35} сняты на импульсном ЯКР-спектрометре ИС-3 при температуре жидкого азота (77° K). Соединения, исследованные в настоящей работе, синтезированы по описанным ранее методикам (⁷, ⁸).

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
27 VIII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. N. Nesmeyanov, I. F. Leschova et al., J. Organomet. Chem., **22**, 689 (1970). ² R. Livingston, J. Phys. Chem., **57**, 496 (1953). ³ H. Meal, J. Am. Chem. Soc., **74**, 6121 (1952). ⁴ K. Torizuka, J. Phys. Soc. Japan, **9**, 645 (1954). ⁵ А. Н. Несмеянов, Н. А. Волькепау и др., ДАН, **183**, 834 (1968). ⁶ Т. Л. Ходянова, В. И. Робас, Г. К. Семин, Сборн. Радиоспектроскопия твердого тела, 1967, стр. 233. ⁷ А. Н. Несмеянов, Н. А. Волькепау и др., ДАН, **177**, 1110 (1967). ⁸ Е. И. Сироткина, А. Н. Несмеянов, Н. А. Волькепау, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 1524.