

УДК 544.124+542.91:547.1'821

ХИМИЯ

Академик А. Н. ЕСМЕЯНОВ, О. В. НОГИНА, Э. И. ФЕДИН,
В. А. ДУБОВИЦКИЙ, Б. А. КВАСОВ, П. В. ПЕТРОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕДАЧИ ЭЛЕКТРОННЫХ ВЛИЯНИЙ
В НЕКОТОРЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ТИТАНА МЕТОДАМИ Я. М. Р. H^1 , F^{19} И C^{13}

В продолжение изучения передачи электронных влияний через атом титана в его циклопентадиенильных (ЦПД) производных были синтезированы бис-ЦПД-титандифториды с циклопентадиенилами, содержащими различное число метильных групп, и исследованы методами я.м.р. H^1 и F^{19} в растворителях с различной координирующей способностью. Рассмотрение химических сдвигов F^{19} показало, что при введении в циклопентадиенильное кольцо электронодонорных метильных групп электронная плотность на атомах фтора в дифторидах бис-ЦПД-титана повышается, причем на порядок сильнее, чем в случае ранее нами исследованных соответствующих парафторфеноксипроизводных бис-ЦПД-титана (¹), что естественно объясняется тем, что в дифторидах атом фтора непосредственно связан с атомом титана. Так, в нитробензоле величины химического сдвига F^{19} равны: $-156,4$ м. д. для $(C_5H_5)_2TiF_2$; $-153,9$ м. д. для $(CH_3C_5H_4)_2TiF_2$; $-145,0$ м.д. для $[(CH_3)_5C_5]C_5H_5TiF_2$.

Было установлено (¹), что парафторфеноксипроизводные бис-ЦПД-титана, в отличие от моно-ЦПД-производных, не координируются с сольватирующими растворителями. Мы исследовали комплексобразующую способность дифторидов бис-ЦПД-титана. Оказалось, что $(ЦПД)_2TiF_2$ не координируются с тетрагидрофураном и трифенилфосфином — химический сдвиг F^{19} оставался неизменным при добавлении в нитробензольный раствор $(CH_3C_5H_4)_2TiF_2$ и $[(CH_3)_5C_5]C_5H_5TiF_2$ различных количеств указанных веществ (в молярном отношении к дифториду от 0,5 до 10). Однако при добавлении в нитробензольный раствор дифторида воды и абсолютного этанола (в молярном отношении к дифториду от 0,5 до 10) наблюдается смещение сигнала я. м. р. F^{19} в сильное поле; при молярном отношении 10 этот сдвиг составляет 3,3 м.д. для воды и 7,8 м.д. для этанола. В то же время влияние циклопентадиенилов с различным числом электронодонорных метильных групп в ряду $(C_5H_5)_2TiF_2$, $(CH_3C_5H_4)_2TiF_2$, $[(CH_3)_5C_5]C_5H_5TiF_2$ в насыщенном водой нитробензоле проявляется в химических сдвигах F^{19} , которые равны $-151,2$; $-149,2$ и $-140,4$ м. д. соответственно (внешний эталон — трифторуксусная кислота). Тот факт, что передача влияния циклопентадиенилов на атомы фтора в дифторидах бис-ЦПД-титана фиксируется наряду с отмеченным нами изменением химического сдвига F^{19} при добавлении к дифториду воды или этанола, свидетельствует о том, что в данном случае взаимодействие H_2O и C_2H_5OH с производным титана происходит не по атому титана (в этом случае следовало ожидать выравнивания химических сдвигов F^{19} в различных дифторидах), а, по-видимому, по атомам фтора.

Нами были получены спектры п.м.р. дифторидов бис-ЦПД-титана (табл. 1). Сигналы протонов незамещенных ЦПД-колец представляют собой триплеты с отношением интенсивностей пиков 1:2:1, что естественно объясняется взаимодействием протонов циклопентадиенила с двумя эквивалентными атомами фтора. Результаты применения метода п.м.р. к исследованию дифторидов приведены в табл. 1.

Данные п.м.р. для исследованных дифторидов бис-ЦПД-титана

Вещество	Растворитель	$\delta_{\text{C}_5\text{H}_5}^{\text{H}}$, м.д.	$J_{\text{H}-\text{F}}$, Гц	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$, м.д.
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiF}_2$	ТГФ	6,35 (триплет)	1,97	—
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	6,53 (триплет)	1,97	—
$(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiF}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	6,41 и 6,01 (2 триплета)		2,08 (синглет)
$[(\text{CH}_3)_5\text{C}_5]\text{C}_5\text{H}_5\text{TiF}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	6,12 (триплет)	1,60	1,86 (синглет)

Спин-спиновое взаимодействие протонов циклопентадиенила с атомом фтора ранее было обнаружено в $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ и $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Br}$ ⁽²⁾ и в $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiF}_2$ ⁽³⁻⁵⁾. Спектры я.м.р. F^{19} изученных нами дифторидов представляют собой неразрешенные мультиплеты. Сигналы п.м.р. F^{19} $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiF}_2$ и $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiF}_2$ имеют четко выраженную вершину в середине мультиплета, а в $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_5]\text{C}_5\text{H}_5\text{TiF}_2$ такой вершины нет. Оценивая ширину сигнала в $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_5]\text{C}_5\text{H}_5\text{TiF}_2$, можно предположить, что сумма констант спин-спинового взаимодействия $j_{\text{H}-\text{F}} + j_{\text{CH}_3-\text{F}} \leq 2,5$ Гц.

В литературе имеется небольшое число работ, посвященных исследованию фторпроизводных титана методом я.м.р. F^{19} . Известно, что в комплексе $\text{TiF}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ⁽⁶⁾ и прочих подобных комплексах (например, с диметилацетамидом, тетрагидрофураном, пиридиноксидом и т. п. ⁽⁷⁾) сигналы я.м.р. F^{19} сдвинуты на ~ -60 м.д. от CF_3COOH . Для фтора, связанного с атомом титана, сигналы я.м.р. всегда смещены в область более слабых полей по сравнению с аналогичными соединениями переходных элементов. В спектре я.м.р. F^{19} аниона SiF_6^{2-} сигнал проявляется при +52 м.д., в то время как в анионе TiF_6^{2-} при -152 м.д. ⁽⁸⁾. Сигналы я.м.р. F^{19} в изученных дифторидах, как отмечалось выше, также расположены в очень слабых полях ($-145 \div -155$ м.д.). Эти факты дают возможность предположить наличие резонансного взаимодействия свободных электронных пар фтора с вакантными уровнями атома титана в изученных дифторидах.

Сопоставляя значения химического сдвига H^1 для ряда $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiX}_2$, где $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, можно заметить, что в дифториде титаноцена электронная плотность на протонах колец выше, чем в остальных дигалогенидах, что хорошо согласуется с тем фактом, что химический сдвиг F^{19} для $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiF}_2$ находится в очень слабом поле ($-156,4$ м.д. в нитробензоле).

Данные п.м.р. для дигалогенидов титаноцена

Вещество	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiF}_2$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiBr}_2$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiI}_2$
ТГФ	6,35	6,63	6,72	6,90
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	6,53	6,55	6,84	6,95

Все сказанное свидетельствует о том, что при образовании связи атома галоида с атомом титана имеет место значительный вклад сопряжения, причем наибольшим электронодонорным влиянием обладает фтор.

При исследовании передачи электронных влияний в циклопентадиенильных производных титана было установлено, что при изменении донорно-акцепторных свойств лигандов, непосредственно связанных с атомом титана, происходит значительное изменение электронной плотности на протонах ЦПД-колец ⁽⁹⁾. Метод я.м.р. C^{13} выявил изменения электронной плотности в циклопентадиениле при исследовании ряда $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n\text{Cl}_{3-n}$, где $n = 0, 1, 2, 3$, еще более рельефно, чем при применении метода п.м.р. (табл. 2).

Известно, что влияние заместителя, находящегося в фенильной группе, на протоны ЦПД-колец в соединениях типа $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-n)_2$ ⁽¹⁰⁾ и в ароксипроизводных циклопентадиенилтитана ⁽¹⁾ методом п.м.р. обна-

Т а б л и ц а 2

Химические сдвиги H^1 и C^{13} ЦПД-колец в $C_5H_5Ti(OC_2H_5)_n Cl_{3-n}$

Вещество	Данные п.м.р. (⁹)	Данные я.м.р. C^{13}	
	$\delta_{C_5H_5}^H$ (растворитель CCl_4)	$\delta_{C_5H_5}^{C^{13}}$, м.д. от ТМС	растворитель
$C_5H_5TiCl_3$	7,21	123,4	$CDCl_3$
$C_5H_5Ti(OC_2H_5)Cl_2$	6,79	118,7	$CHCl_3$
$C_5H_5Ti(OC_2H_5)_2Cl$	6,40	114,7	$CHCl_3$
$C_5H_5Ti(OC_2H_5)_3$	6,22	112,3	$CDCl_3$

Т а б л и ц а 3

Химические сдвиги H^1 и C^{13} ЦПД-колец в некоторых циклопентаденилтриароксититанах

Вещество	$\delta_{C_5H_5}^H$, м.д.	Растворитель (¹)	$\delta_{C_5H_5}^{C^{13}}$, м.д. от ТМС (растворитель $CHCl_3$)
$C_5H_5Ti(OC_6H_4Cl-n)_3$	6,39	$CDCl_3$	119,4
$C_5H_5Ti(OC_6H_5)_3$	6,54	ТГФ	118,9
$C_5H_5Ti(OC_6H_4CH_3-n)_3$	6,48	ТГФ	117,8
$C_5H_5Ti[OC_6H_3(CH_3)_2^{2,4}]_3$	6,36	$CDCl_3$	115,9

ружить практически нельзя. При переходе от $(C_5H_5)_2Ti[C_6H_4N(CH_3)_{2-n}]_2$ и $(C_5H_5)_2Ti(C_6H_4CF_3-n)$, химический сдвиг протонов колец ЦПД меняется лишь на 0,11 м.д. Того же порядка различия наблюдаются в химических сдвигах протонов циклопентаденильных колец в серии исследованных нами ранее (¹) ЦПД-ароксипроизводных титана с различными заместителями в фениле. Однако при алкоголизе этой серии соединений, приводящем в ряде случаев к разрыву связи $Ti-C_{ПД}$, выход циклопентадиена зависит от донорно-акцепторных свойств n -заместителя (¹¹). В настоящей работе показано, что влияние лиганда, не связанного непосредственно с атомом титана, на изменение электронной плотности на атомах углерода ЦПД-колец фиксируется методом я.м.р. C^{13} (см. табл. 3).

Данные, полученные методом я.м.р. C^{13} для исследованных циклопентаденильных производных титана, приведены в табл. 4. Обращает на себя внимание тот факт, что при введении в ЦПД-кольцо пяти электронодонорных метильных групп сигнал атомов углерода смещается в слабое поле примерно на 15 м.д. Аналогичное явление было установлено как на примере алкильных производных металлоценов (результаты будут опубликованы), так и при исследовании производных бензола (¹³) и мы здесь его не рассматриваем.

Бис-ЦПД-титанидфторид получен из $(C_5H_5)_2TiCl_2$ и KF по методу Самуэля (¹²) и идентифицирован методами и.-к. и масс-спектроскопии (⁵).

Получение $(CH_3C_5H_4)_2TiF_2$. 0,0054 мол. $(CH_3C_5H_4)_2TiCl_2$ растворено в 50 мл кипящей воды, после охлаждения к полученному красному раствору добавлено 0,0214 мол. NaF , выпадающее сразу же желтое кристаллическое вещество отделено, перекристаллизовано из смеси гексана с дихлорэтаном 1:1. Вес 0,69 г, 52,2% от теоретического, т. пл. 189—191°.

Найдено %: C 58,92; H 5,89; F 14,87

$(CH_3C_5H_4)_2TiF_2$. Вычислено %: C 59,04; H 5,78; F 15,56

Получение $[(CH_3)_5C_5]C_5H_5TiF_2$. 0,0031 мол. $[(CH_3)_5C_5]C_5H_5TiCl_2$ растворено в 50 мл ацетона при нагревании, к полученному раствору добавлено 0,0238 мол. NaF в 20 мл воды. Реакционная смесь подвергнута

Химические сдвиги C^{13} ЦПД-колец исследованных ЦПД-производных титана

Вещество	Раствори- тель	$\delta^{C^{13}}$ ЦПД м.д. от TMC	Вещество	Раствори- тель	$\delta^{C^{13}}$ ЦПД м.д. от TMC
$C_5H_5TiCl_3$	$CDCl_3$	123,4	$C_5H_5Ti(OC_6H_4Cl-n)_3$	$CHCl_3$	119,4
$C_5H_5Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$	$CHCl_3$	118,7	$C_5H_5Ti(OC_6H_4CH_3-n)_3$	$CHCl_3$	117,8
$C_5H_5Ti(OC_2H_5)_2Cl$	$CHCl_3$	114,7	$C_5H_5Ti[OC_6H_3(CH_3)_2^{2,4}]_3$	$CHCl_3$	115,9
$C_5H_5Ti(OC_2H_5)_3$	$CDCl_3$	112,3	$(C_5H_5)_2TiF_2$	$CHCl_3$	118,3
$CH_3C_5H_4TiCl_3$	$CHCl_3$	122,9	$(CH_3C_5H_4)_2TiF_2$	$CHCl_3$	114,9
		123,5			117,8
$(CH_3)_5C_5TiCl_3$	$CHCl_3$	137,2(кл.)	$(C_5H_5)_2TiCl_2$	$CHCl_3$	119,7
$C_5H_5TiBr_3$	$CHCl_3$	122,4		C_6D_6	119,8
$(CH_3)_5C_5TiBr_3$	$CHCl_3$	138,2(кл.)	$[(CH_3)_5C_5]C_5H_5TiCl_2$	$CHCl_3$	119,4
					129,9(кл.)
$C_5H_5Ti(OC_6H_5)_3$	$CHCl_3$	118,2	$(C_5H_5)_2Ti(OCOCCl_3)_2$	$CHCl_3$	119,5
$(CH_3)_5C_5Ti(OC_2H_5)_3$	$CHCl_3$	120,5(кл.)	$(C_5H_5)_2Ti(OC_6H_4F-n)_2$	$CHCl_3$	115,6

нагреванию под обратным холодильником в течение 2,5 час. После охлаждения, фильтрации и удаления ацетона с водой при уменьшенном давлении получено желтое кристаллическое вещество, которое после перекристаллизации из гексана имеет т. пл. 163—165°. Выход 0,31 г (34,4% от теоретического).

Найдено %: C 61,72; H 7,12; F 13,48
 $[(CH_3)_5C_5]C_5H_5TiF_2$. Вычислено %: C 62,94; H 7,04; F 13,28

Получение $C_5H_5Ti[OC_6H_3(CH_3)_2^{2,4}]_3$. В прибор для перегонки помещено 0,014 мол. $C_5H_5Ti(OC_2H_5)_3$ и 0,042 мол. $(CH_3)_2^{2,4}C_6H_3OSOCN_3$. Реакционная смесь выдержана в течение 15 мин. при 100°, затем в течение 2 часа отогнан этилацетат. После перекристаллизации остатка из гексана получено 5,43 г желтого кристаллического вещества (81,5% от теоретического), т. пл. 64—65°.

Найдено %: C 73,41; H 6,75; Ti 9,71
 $C_5H_5Ti[OC_6H_3(CH_3)_2^{2,4}]_3$. Вычислено %: C 73,10; H 6,77; Ti 10,05

Спектры п.м.р. получены на спектрометрах «Перкин—Эльмер R-12» и «Хитахи — Перкин — Эльмер R-20» с рабочей частотой 60 Мгц с использованием гексаметилдисилоксана в качестве внутреннего эталона, температура 34°, точность изменений $\pm 0,02$ м.д.

Спектры я.м.р. F^{19} получены на спектрометре «Хитахи — Перкин — Эльмер R-20» с рабочей частотой 56,4 Мгц, температура 34°, точность измерений $\pm 0,05$ м.д. В качестве внешнего эталона использована 100% $CF_3 \cdot COOH$. Сдвиг в сильное поле считается положительным. Спектры я.м.р. C^{13} получены на спектрометре «Брукер НХ-90» в режиме Фурье-спектроскопии, рабочая частота 22,63 Мгц, температура $\sim 50^\circ$, точность измерений $\pm 0,1$ м.д. В качестве внутреннего эталона использован тетраметилсилан. Сдвиг в слабое поле от ТМС считается положительным.

Институт элементоорганических соединений
 Академии наук СССР
 Москва

Поступило
 16 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, О. В. Ногина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2729. ² M. D. Rausch, Inorg. Chem., 3, 300 (1964). ³ A. N. Nesmeyanov, S. I. Fedin et al., Tetrahedron, Suppl. 8, Part II, 389 (1966). ⁴ R. B. King, N. Welcman, Inorg. Chem., 8, 2540 (1969). ⁵ P. M. Druce, B. M. Kingston et al., J. Chem. Soc. A, 1969, 2106. ⁶ E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc., 82, 1082 (1960). ⁷ D. S. Dyer, R. O. Ragsdale, Inorg. Chem., 6, 8 (1967). ⁸ Р. Драго, Физические методы в неорганической химии, М., 1967, стр. 275. ⁹ А. Н. Несмеянов, Э. И. Федин и др., ДАН, 163, 659 (1965). ¹⁰ H. C. Beachell, S. A. Butter, Inorg. Chem., 4, 1133 (1965). ¹¹ А. Н. Несмеянов, О. В. Ногина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2482. ¹² E. Samuel, Bull. Soc. chim. France, 1966, 3548. ¹³ H. Spiesscke, W. G. Schneider, J. Chem. Phys., 35, 722 (1961).