

А. Д. ПОМОГАЙЛО, И. Д. ЛЕОНОВ

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ В РЯДАХ НИТРИЛОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С ГАЛОГЕНИДАМИ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

(Представлено академиком И. В. Тананаевым 23 VI 1971)

Сравнительно недавно методы корреляционного анализа нашли применение в координационной химии для оценки характера электронных влияний заместителей на реакционный центр лиганда, чему в значительной степени способствовало широкое распространение колебательной спектроскопии, позволившей получать детальную информацию о строении комплексных соединений. В применении к последним корреляционная задача в общем виде может быть сведена к выявлению и интерпретации зависимостей между частотой (или интенсивностью) наиболее характерных колебаний функциональной группы донора или акцептора в свободном и комплексно связанном виде, с одной стороны, и параметрами, определяющими изменение распределения электронной плотности на реакционном центре при введении заместителей, — с другой. Метод количественного учета влияния заместителей в реакционных сериях чаще всего служат константы заместителей Гаммета или индукционные константы Тафта.

Полагая, что поиск корреляций в этом направлении представляет интерес, так как может послужить основой для полуквантитативного предсказания характеристичных частот колебаний неисследованных соединений, а также для выяснения важных деталей механизма комплексообразования, мы провели анализ частот валентных колебаний $C \equiv N$ -связи в свободных и комплексно связанных с $TiCl_4$ ароматических и алифатических нитрилах.

И.-к. спектры нитрилов (в жидком виде, в CH_2Cl_2 или $CHCl_3$) и комплексов на их основе (паста в вазелиновом масле) регистрировались на приборе UR-20, призма LiF , оптическая ширина щели 2 см^{-1} . Для расширения круга заместителей использовались также наиболее надежные литературные данные. Комплексные соединения соответствовали составу $TiCl_4 \cdot 2RCN$ (за исключением особо оговоренных случаев). В табл. 1 приведены значения частот $C \equiv N$ -группы ароматических нитрилов и их комплексов.

В качестве реакционного центра в ароматических нитрилах принималась группа $-C_6H_5C \equiv N$. Как видно из рис. 1, зависимости частот валентных колебаний $C \equiv N$ -связи от констант заместителей Гаммета как для свободных, так и для комплексно связанных нитрилов достаточно хорошо аппроксимируются прямыми линиями. Характерно, что с повышением электроноакцепторных свойств заместителей (т. е. по мере увеличения по-

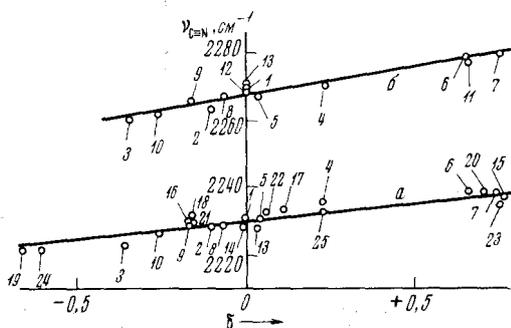


Рис. 1. Зависимость $\nu_{C \equiv N}$ в свободных (а) и комплексно связанных (б) ароматических нитрилах от констант заместителей Гаммета (по данным табл. 1)

ложительных значений σ) частоты колебаний $C \equiv N$ -группы возрастают (положительный знак углового коэффициента). Эмпирическое уравнение (по типу уравнения Гаммета), связывающее частоту валентных колебаний

Таблица 1

Частота $\nu_{C \equiv N}$ в спектрах замещенных бензонитрилов и их комплексов с $TiCl_4$ ($\nu_{C \equiv N}^{\neq}$) (растворитель для №№ 1—23 CH_2Cl_2 , для № 24 CCl_4 , для № 25 $CHCl_3$)

№№ соединений	Заместитель	σ	$\nu_{C \equiv N}$	$\nu_{C \equiv N}^{\neq}$	$\Delta\nu^{***}$	Источник
1	H	0,00	2231	2269	38	
2	<i>o</i> -CH ₃	-0,10 *	2229	2263	34	
3	<i>o</i> -NH ₂	-0,35 *	2222	2260	38	
4	<i>n</i> -Cl	0,23	2236	2270	34	
5	3,4-(CH ₃) ₂	0,04	2231	2267	36	
6	<i>n</i> -CN	0,66	2237	2278	41	
7	2,4-Cl	0,75 **	2238	2280	42	
8	<i>m</i> -CH ₃	-0,07	2229	2267	38	
9	<i>n</i> -CH ₃	-0,17	2228	2265	37	
10	<i>n</i> -CH ₃ O	-0,27	2227	2262	35	
11	<i>n</i> -CN	0,66		2276		(3)
12; 13	H	0,00		2270		(4, 5)
14	H	0,00	2229			(6)
15	<i>n</i> -NO ₂	0,78	2237			(6, 7)
16	<i>n</i> -CH ₃	-0,17	2230			(6)
17	<i>m</i> -OCH ₃	0,12	2234			(7)
18	<i>m</i> -NH ₂	-0,16	2233			(7)
19	<i>n</i> -NH ₂	-0,66	2221			(7)
20	<i>m</i> -NO ₂	0,71	2239			(7)
21	<i>n</i> -CH ₃	-0,17	2230			(8)
22	<i>n</i> -F	0,06	2233			(8)
23	3,4-(CH ₃) ₂	0,04	2227			(9)
24	<i>n</i> -N (CH ₃) ₂	-0,60	2221			(10)
25	<i>n</i> -Cl	0,23	2233			(8)

* σ — константы *o*-заместителей по данным (1).

** Суммарная σ — константа заместителей для 2,4-дихлорбензонитрила вычислена по правилу аддитивности (2).

*** $\Delta\nu$ — смещение частоты валентных колебаний $C \equiv N$ -группы при комплексообразовании нитрилов с $TiCl_4$.

нитрильной связи с природой заместителя, найденное по методу наименьших квадратов с удовлетворительной корреляцией ($r = 0,980$), может быть представлено для свободных нитрилов и для комплексно связанных в $TiCl_4 \cdot 2RCN$

$$\nu = 2230 + 8,7\sigma \text{ см}^{-1} \quad (1)$$

$$\nu^{\neq} = 2267 + 16,1\sigma \text{ см}^{-1}. \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2) 2230 и 2267 см^{-1} — усредненные значения $\nu_{C \equiv N}$ в бензонитриле и его комплексе $TiCl_4 \cdot 2C_6H_5CN$ соответственно; 8,7 и 16,1 — параметры, характеризующие чувствительность $C \equiv N$ -связи к электронным влияниям заместителей (подобно коэффициенту ρ в уравнении Гаммета). Обращает на себя внимание тот факт, что уравнение (2) выполняется и в случае, когда электронодонорный заместитель способен также и к самостоятельному координированию, например, в динитриле терефталевой или в нитриле антралиновой кислот.

Более того, в последнем случае как для свободной, так и для координированной аминогруппы удовлетворительно выполняется и соотношение Беллами — Уильямса (11), связывающее частоты симметричных и антисимметричных валентных колебаний аминогруппы.

Вопросы топохимии координирования нитрилов с галогенидами переходных металлов широко дискутировались. В настоящее время наиболее приемлемым кажется вывод о лимитирующей роли при координировании неподеленной пары электронов атома азота, а не π -электронов $C \equiv N$ -свя-

зи. Наблюдающееся возрастание $\nu_{C\equiv N}$ вызвано ее усилением в результате изменения гибридизации (увеличения *s*-характера) орбит атома азота. Его неподеленная пара электронов оказывает разрыхляющее действие ⁽¹²⁾ на $C\equiv N$ -связь, поэтому ее проморгирование на вакантную *d*-орбиту титана при комплексообразовании упрочняет $C\equiv N$ -связь. С этой точки зрения электроотрицательные заместители в $X - C_6H_5 - CN$ оказывают подобное действие, частично освобождая $C\equiv N$ -связь, чему способствует значительная трансмиссионная способность бензольного кольца в передаче полярного сопряжения от $C\equiv N$ -группы к заместителям. Не исключено, что уменьшение электронной плотности на таком реакционном центре компенсируется с участием неподеленной пары электронов атома азота. Действительно, при координировании чувствительность $C\equiv N$ -связи к электронным воздействиям заместителей возрастает. Количественной мерой этого может служить коэффициент 7,4 в уравнении (3), полученном вычитанием (1) из (2):

$$\Delta\nu = 37 + 7,4\sigma. \quad (3)$$

Такой эффект может быть следствием освобождения (повышения лабильности) $C\equiv N$ -связи при оттягивании неподеленной пары электронов.

Корреляции, подобные (1) — (3), выполняются также и для алифатических нитрилов и их комплексов с $TiCl_4$; количественным выражением влияния заместителей в этом случае служат индукционные константы Тафта σ^* (структура реакционного центра — $CH_2 - C\equiv N$). В табл. 2 приведены значения $\nu_{C\equiv N}$ для этой реакционной серии. Из рис. 2 найдены уравнения:

$$\nu = 2250 + 7,4\sigma^* \text{ см}^{-1} \quad (r = 0,971); \quad (4)$$

$$\nu^{\neq} = 2295 + 4,9\sigma^* \text{ см}^{-1} \quad (r = 0,952). \quad (5)$$

Изменение плотности заряда на реакционном центре ароматических нитрилов, учитываемое константами Гаммета, определяется как индукционным влиянием присоединенных групп, так и их эффектом сопряжения.

Константы заместителей Тафта учитывают лишь индукционный эффект — поляризацию σ -связей, передаваемую по цепи атомов в молекуле алифатического нитрила. Хотя метиленовая группа в $X - CH_2 - C\equiv N$ и служит проводником индукционного влияния заместителей на частоту колебаний $C\equiv N$ -связи, однако комплексообразование в этом случае понижает ее чувствительность к электронным воздействиям заместителей:

$$\Delta\nu = \nu^{\neq} - \nu = 45 - 2,5\sigma^*. \quad (6)$$

Поэтому при сопряжении $C\equiv N$ -связи с *n*-электронами заместителей в α -положении соотношения типа (4) — (6) не выполняются.

Значительный интерес представляет анализ интенсивностей колебаний $C\equiv N$ -связи как функции природы заместителей, однако здесь возникает целый ряд специфических проблем ^(1, 9, 15), одна из которых — трудности, связанные с подбором универсального растворителя.

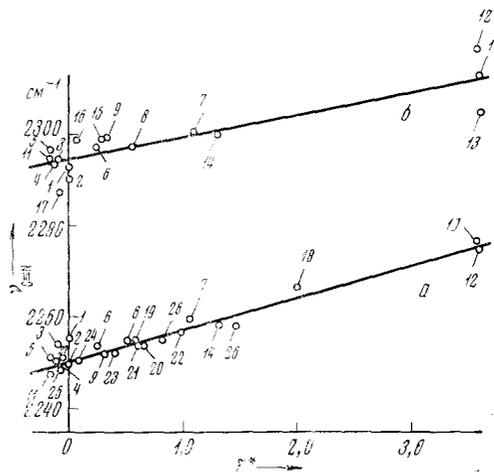


Рис. 2. Зависимость $\nu_{C\equiv N}$ в свободных (а) и комплексно связанных (б) алифатических нитрилах от индукционных констант заместителей Тафта (по данным табл. 2)

Значения $\nu_{C\equiv N}$ в спектрах замещенных ацетонитрилов* и их комплексов с $TiCl_4$ (растворитель для № 25 CH_2Cl_2 , в остальных случаях $CHCl_3$)

№№ соединений	Заместитель	σ^*	$\nu_{C\equiv N}$	$\nu_{C\equiv N}^{\neq}$	$\Delta\nu$	Источники
1	H	0	2255	2293	38	
2	CH_3	0	2250	2290	40	
3	CH_3CH_2	-0,10	2254	2294	40	
4	$CH_3(CH_2)_2$	-0,13	2250	2294	44	
5	$CH_3(CH_2)_4$	-0,16	2251	2297	46	
6	C_6H_5	0,22	2253	2297	44	
7	$ClCH_2$	1,05	2260	2302	42	
8	CH_3OCH_2	0,52	2255	2297	42	
9	$CN(CH_2)_4$	0,30	2252	2300	48	
10	CN	3,60	2277	2314	37	
11	$(CH_3)_2CH$	-0,19	2247	2295	48	
12	CN	3,60	2275	2320	45	(13)
13	CN	3,60		2305		(8)
14	$CNCH_2$	1,30	2258	2300	42	(8)
15	$CN(CH_2)_3$	0,30		2300		(13)
16	$CN(CH_2)_4$	0,06		2399		(13)
17	CH_3CH_2	-0,10		2287		(6)
18	$CO_2C_2H_5$	2,00**	2265			(14)
19	$CH_2=CH$	0,59	2253			(14)
20	C_6H_5	0,60	2253			(14)
21	CH_2OH	0,56	2255			(14)
22	$BrCH_2$	1,00	2257			(14)
23	$Cl(CH_2)_2$	0,39	2252			(14)
24	$C_6H_5(CH_2)_2$	0,08	2250			(14)
25	CH_3CH_2	-0,10	2248			(6)
26	OCH_3	1,45	2257			(7)
27	CH_3CH_2	-0,10	2250			(9)
28	$CN(CH_2)_2$	0,80	2254			(13)

* Приведены значения $\nu_{C\equiv N}$ для наиболее характерных заместителей. Уравнение (4) найдено по 67 значениям.

** Для $CO_2C_2H_5$.

Наконец, возможны корреляционные соотношения, связывающие не только характерные частоты с константами заместителей в молекулах лигандов, но и в MX_n . Так, недавно Бискарини и Нивеллини⁽¹⁶⁾ указали на взаимосвязь частоты колебаний $Hg-Cl$ -связи в комплексах $R'R''S(HgCl_2)_n$ с σ^* константами алифатических радикалов при атоме серы.

Авторы выражают признательность Ю. Я. Харитонову, Т. Н. Сумароковой, А. Д. Гребенюк и Л. П. Красномоловой за полезные советы.

Институт химии нефти и природных солей
Академии наук КазССР
Гурьев

Поступило
18 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. W. Thompson, G. Stell, *Trans. Farad. Soc.*, **52**, 1451 (1956). ² В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Л., 1967. ³ M. Kubota, S. R. Schulze, *Inorg. Chem.*, **3**, 853 (1964). ⁴ G. S. Rao, *Zs. Anorg. u. allgem. Chem.*, **304**, 351 (1960). ⁵ H. J. Coerver, C. Curran, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3522 (1958). ⁶ W. Gerrard, M. F. Lappert et al., *J. Chem. Soc.*, 1960, 2482. ⁷ P. Sensi, G. G. Gallo, *Gazz. chim. Ital.*, **85**, 224, 235 (1955). ⁸ T. L. Brown, M. Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4175 (1961). ⁹ M. W. Skinner, H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 1955, 487. ¹⁰ И. Н. Юхновски, ДАН, **168**, 1117 (1966); *C. R. Acad. bulg. sci.*, **19** (8), 743 (1966); *Chem. Abstr.*, **66**, 37198 (1967). ¹¹ L. J. Bellamy, R. L. Williams, *Spectrochim. acta*, **9**, 341 (1957). ¹² Ю. Я. Харитонов, Ни Цзя-цзань, А. В. Бабаева, ДАН, **141**, 645 (1961). ¹³ S. C. Jain, R. Rivest, *Canad. J. Chem.*, **41**, 2130 (1963). ¹⁴ J. P. Jesson, H. W. Thompson, *Spectrochim. acta*, **13**, 247 (1958). ¹⁵ Л. П. Красномолова, Кандидатская диссертация, Алма-Ата, 1968. ¹⁶ P. Biscarini, G. D. Nivellini, *J. Chem. Soc. A*, 1969, 2206.