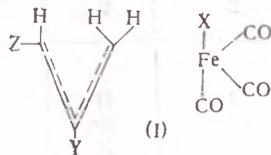


И. И. КРИЦКАЯ, Н. П. АВАКЯН, В. Г. АВАКЯН, академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ  
ПРИРОДА ЛИГАНДОВ И ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ  $\nu$ CO  
У НЕКОТОРЫХ  $\pi$ -АЛЛИЛЖЕЛЕЗОКАРБОНИЛЬНЫХ  
КОМПЛЕКСОВ

Известно <sup>(1)</sup>, что во многих случаях интенсивности полос в и.-к. спектрах поглощения весьма чувствительны к изменениям в электронном строении молекул. В продолжение наших работ <sup>(2)</sup> по изучению передачи электронных влияний в  $\pi$ -аллильных комплексах железа мы измерили интегральные интенсивности  $A$  полос валентных CO-колебаний в и.-к. спектрах соединений типа I, где X=J, Br, Cl, CF<sub>3</sub>COO, CH<sub>3</sub>COO, ONO, O<sub>2</sub>NO; Y, Z=H, CH<sub>3</sub>, Ph, Vg. Цель работы заключалась в установлении тенденций изменения  $A \nu$ CO в зависимости от электронной природы лигандов. Исследованные вещества синтезированы нами по известным <sup>(2)</sup> и оригинальным \* методикам и непосредственно перед регистрацией спектров очищены путем вакуумной возгонки или кристаллизации. И.-к. спектры растворов веществ в CCl<sub>4</sub>, продутым предварительно сухим Ar, были записаны на спектрофотометре UR-10 Zeiss при температуре 10°С в интервале 2000–2150 см<sup>-1</sup> (призма LiF, скорость записи 4 см<sup>-1</sup>/мин, целевая программа 4, вычисленная спектральная ширина щели 2 см<sup>-1</sup>. Толщина кюветы была измерена по интерференционной картине).



Для решения поставленной задачи мы сочли целесообразным вычислять интенсивности по формуле \*\* Рамсея <sup>(3)</sup>, это позволило избежать добавочных погрешностей, связанных с перестройкой спектральной кривой из координат процент пропускания — частота в координаты оптическая плотность — частота и с последующим интегрированием. Поправочный коэффициент  $K$  в формуле Рамсея взят из таблицы <sup>(3)</sup>. Исследованные вещества, частоты  $\nu$ CO, интегральные интенсивности  $A$ , исправленные на конечную ширину щели, приведены в табл. 1. Величины  $A$  даны как средние арифметические нескольких измерений. Средняя точность определения  $A$  составила 2,5% при максимальной погрешности 4,6%. На рис. 1 представлены графики зависимости  $A \nu$ CO от констант  $\sigma^*$  Тафта.

В области 2000–2150 см<sup>-1</sup> спектры растворов исследованных соединений в CCl<sub>4</sub> содержат три интенсивные полосы поглощения. В предположении, что группа Fe(CO)<sub>3</sub> обладает симметрией C<sub>3v</sub>, эти полосы были отнесены к  $\nu_1$ CO ( $A'$ ),  $\nu_2$ CO ( $A''$ ) и  $\nu_3$ CO ( $A'$ ) <sup>(4)</sup> (в порядке возрастания частот).  $\nu_2$  — это антисимметричное колебание двух цис-CO-групп, а  $\nu_3$  — полностью симметричное колебание всех трех CO-групп. Так как полосы  $\nu_1$  и  $\nu_2$  перекрываются в спектрах разных комплексов в различной степени, то в работе были измерены интенсивности полос  $\nu_2$  и  $\nu_3$ . Учитывая перекрывание, следует сказать, что значения  $A_2$  определены с большей погрешностью, чем  $A_3$ .

\* Подробности синтеза будут опубликованы позднее.

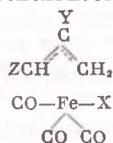
\*\*  $A_2 = \frac{K}{cl} \ln \frac{I_0}{I} (\Delta\nu/2)$  (л · моль<sup>-1</sup> · см<sup>-2</sup>).

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что возрастание  $\sigma$ -акцепторного индуктивного эффекта заместителя X вызывает уменьшение величин  $A_2$  и  $A_3$ . Этот факт может быть качественно объяснен следующим образом. Интенсивность полос колебательных переходов пропорциональна  $(\partial\mu/\partial Q)^2$ , т. е.  $A \sim (\partial\mu/\partial Q)^2$  или  $A^{1/2} \sim \pm \partial\mu/\partial Q$ , где  $\mu$  — дипольный момент молекулы,  $Q$  — нормальная координата.

$\nu$  CO — характеристические колебания, поэтому можно считать, что в рассматриваемых колебаниях изменение дипольного момента обусловлено главным образом растяжением CO-связей. Для анализа колебательных

Таблица 1

Частоты и интегральные интенсивности валентных CO колебаний в



X	Y	Z	$\nu_2, \text{cm}^{-1}$	$A_2 \cdot 10^{-4}$	$\nu_3$	$A_3 \cdot 10^{-4}$
J	H	H	2032	10,75±0,15	2082	8,2±0,2
J	Me	H	2032	10,6±0,05	2078	8,2±0,05
Br	H	H	2045	9,95±0,25	2092	7,2±0,01
Br	Me	H	2042	10,6±0,30	2089	7,7±0,30
Br	H	Me	2040	11,5±0,37	2087	8,56±0,28
Br	Ph	H	2042	9,65±0,25	2089	7,55±0,15
Br	H	Ph	2046	8,8±0,01	2089	7,3±0,1
Br	Br	H	2051	9,15±0,05	2096	6,95±0,05
Br	H	Br	2054	8,4±0,25	2097	6,6±0,09
Cl	H	H	2051	9,55±0,25	2097	6,55±0,25
Cl	Me	H	2048	8,7±0,01	2095	6,15±0,15
Cl	H	Me	2046	9,7±0,3	2093	6,75±0,15
Cl	H	Ph	2049	8,7±0,14	2094	6,9±0,17
CF <sub>3</sub> COO	H	H	2064	8,3±0,16	2108	5,65±0,15
CF <sub>3</sub> COO	Me	H	2059	8,7±0,36	2104	5,6±0,39
CF <sub>3</sub> COO	H	Me	2056	9,4±0,27	2102	6,5±0,07
CF <sub>3</sub> COO	H	Ph	2059	8,8±0,25	2103	7,0±0,2
O <sub>2</sub> NO	H	H	2064	6,9±0,30	2108	3,2±0,3
O <sub>2</sub> NO	Me	H	2060	7,7±0,04	2105	5,0±0,08
O <sub>2</sub> NO	H	Me	2058	5,05±0,18	2104	3,2±0,12
CH <sub>3</sub> COO	H	H	2055	8,75±0,04	2097	5,8±0,01
ONO	H	H	—	—	2102	5,4±0,25

спектров карбонилсодержащих комплексов часто используется приближение Коттона — Крейхензела (5), в котором каждая карбонильная группа рассматривается как кинематически независимая двухатомная частица. Поэтому в нашем случае возможна замена  $(\partial\mu/\partial Q)$  на  $(\partial\mu/\partial q_{\text{CO}})$ . Для двухатомных молекул  $\partial\mu/\partial q \approx \mu/r_0$ , где  $r_0$  — равновесное межъядерное расстояние (6). Так как в рассматриваемом ряду все CO расстояния одинаковы, то можно считать, что изменения интегральных интенсивностей обусловлены изменениями дипольных моментов CO-связей. Из результатов квантовохимических расчетов известно, что эффективные заряды на карбонильных группах имеют следующие знаки:  $-\text{C}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$  (7). Введение в координационную сферу железа лиганда, обладающего отрицательным индуктивным эффектом, приведет к сдвигу электронной плотности в пространстве между ядрами  $\text{X} \leftarrow \text{Fe} \leftarrow \text{C}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$ . Такой сдвиг будет способ-

ствовать возрастанию силовых коэффициентов CO-связей и увеличению частот колебаний. Так как разделение зарядов при этом уменьшится (уменьшится дипольный момент), то уменьшится и величина  $\partial\mu/\partial q_{\text{CO}}$ , определяющая интенсивность полос  $\nu$  CO. Именно такую картину мы на-

блюдаем. С ростом отрицательного индуктивного эффекта лиганда X в ряду  $\text{CH}_3\text{COO}$ , J, Br, Cl, ONO,  $\text{O}_2\text{NO}$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}$  увеличиваются силовые коэффициенты  $\nu\text{CO}$ -связей (<sup>4</sup>), растут частоты  $\nu\text{CO}$  и уменьшаются интегральные интенсивности полос  $\nu\text{CO}$ , независимо от форм колебаний.

Как видно из рис. 1, линейной зависимости между константами  $\sigma^*$  Тафта и величинами  $A^{1/2}$  для всех заместителей X не наблюдается. Наиболее сильно отклоняются от прямой  $A^{1/2}$   $\nu\text{CO}$  комплексов с  $\text{X}=\text{CF}_3\text{COO}$  и  $\text{CH}_3\text{COO}$ . Может быть несколько причин для такого поведения: а) вклад в суммарное влияние не только индуктивной, но и мезомерной составляющей эффекта заместителя, б) прямое взаимодействие  $\text{CR}_3$ -группы с карбонильными лигандами и в) непригодность  $\sigma$  констант, полученных из химических и спектральных (я.м.р.) данных, для описания изученных процессов.

Обращает на себя внимание также малое различие в интенсивностях  $\nu\text{CO}$  комплексов с  $\text{X}=\text{CF}_3\text{COO}$  и  $\text{CH}_3\text{COO}$  при значительном различии в их  $\sigma^*$  константах. Можно предположить, что это связано с быстрым затуханием индуктивного эффекта, передаваемого по цепи атомов:  $\text{CR}_3-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{Fe}-\text{C}-\text{O}$  ( $\text{R}=\text{H}, \text{F}$ ). Замещение протонов в аллильном лиганде на такие группировки, как  $\text{CH}_3$ , Ph, Br, влияет на интенсивность  $\nu\text{CO}$ . Однако это влияние имеет еще более сложный характер.

Установлено, что интегральные интенсивности  $\nu\text{CO}$  в и.к. спектрах комплексов  $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3\text{X}$ , где  $\text{X}=\text{J}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{CF}_3\text{COO}, \text{CH}_3\text{COO}, \text{ONO}, \text{O}_2\text{NO}$ , чрезвычайно чувствительны к характеру лиганда X и изменяются симбатно его отрицательному индуктивному эффекту.

Авторы выражают благодарность В. А. Шляпочникову за участие в обсуждении результатов.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
29 XII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> T. L. Brown, Chem. Rev., v. 58, 581 (1958). <sup>2</sup> N. A. Nesmeyanov, Yu. S. Nekrasov et al., J. Organomet. Chem., v. 33, 375 (1971). <sup>3</sup> И. Кесслер, Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе, М., 1964. <sup>4</sup> Т. Б. Ченская, Б. В. Локушин, И. И. Крицкая, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1146. <sup>5</sup> F. A. Cotton, S. R. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc., v. 84, 4432 (1962). <sup>6</sup> М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов и др., Колебания молекул, «Наука», 1972. <sup>7</sup> P. G. Percins, I. C. Robertson, J. M. Scott, Theor. chim. acta, v. 22, 299 (1971). <sup>8</sup> В. Е. Бельский, ЖОХ, т. 40, 1374 (1970). <sup>9</sup> M. Charton, J. Org. Chem., v. 29, 1222 (1964). <sup>10</sup> Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, 1966, стр. 393. <sup>11</sup> S. K. Dayal, S. Ehrenson, R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc., v. 94, 9113 (1972). <sup>12</sup> W. A. Sheppard, R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc., v. 94, 1919 (1972).

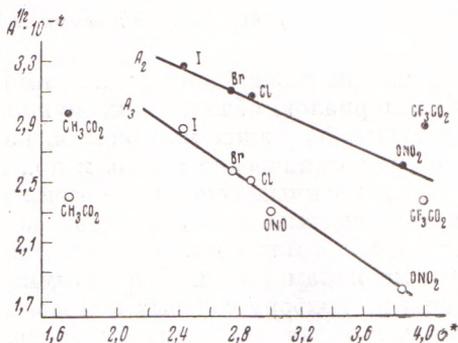


Рис. 1. Зависимость интегральных интенсивностей валентных  $\text{CO}$ -колебаний ( $A$ ) от  $\sigma^*$  Тафта. Значения  $\sigma^*$  рассчитаны из  $\sigma_I$  по формуле (<sup>8</sup>). Величины  $\sigma_I$  взяты из следующих работ:  $\text{O}_2\text{NO}$  (<sup>9</sup>),  $\text{CH}_3\text{COO}$  (<sup>10</sup>), Cl, Br, J (<sup>11</sup>),  $\text{CF}_3\text{COO}$  (<sup>12</sup>),  $\sigma_I$  для ONO рассчитана по (<sup>8</sup>)