

Б. Г. ГРИБОВ, Б. И. КОЗЫРКИН, А. Д. КРИВОСПИЦКИЙ,
Г. К. ЧИРКИН

СПЕКТРЫ Э.П.Р. НЕКОТОРЫХ БИС-АРЕНОВЫХ π -КОМПЛЕКСОВ ХРОМА

(Представлено академиком Г. А. Рауваевым 2 XII 1969)

Вопросы строения и свойств бис-ареновых π -комплексов хрома привлекают значительное внимание в связи с все большим использованием их для получения металлических покрытий (^{1, 2}) и в качестве катализаторов различных химических окислительно-восстановительных процессов (³⁻⁵). Одним из наиболее удобных методов, позволяющих получать информацию о строении и реакционной способности ареновых соединений хрома, является метод э.п.р., используемый для исследования такого типа соединений.

В настоящей работе изучены спектры э.п.р. ряда бис-ареновых π -комплексов хрома, исследовано влияние заместителей в ароматическом кольце π -комплексов на распределение электронной плотности, определено влияние растворителя и температуры на характер спектров э.п.р. ареновых соединений хрома.

Все исследованные соединения были получены по методу Фишера (⁶) и выделены в индивидуальном виде путем многократной перекристаллизации. В случае соединений с этильными заместителями индивидуальные бис-ареновые π -комплексы были выделены методом четкой ректификации (^{7, 8}) в нейтральной форме, из которой окислением кислородом воздуха с последующим действием иодистого калия получены соответствующие иодиды.

Исследование производилось на радиоспектрометре JES-3BS-Q на частотах 9200 Мгц, 25 000 Мгц и 35 000 Мгц. Опыты производились с соединениями в кристаллической форме и с их растворами. В качестве растворителей применялись этанол, ацетон, ацетонитрил, диметилформамид, вода. Для изучения спектров э.п.р. использовались растворы с концентрацией больше 10^{-4} мол/л при температуре $-196^{\circ} \div +50^{\circ}$. Основные результаты измерений спектров э.п.р. приведены в табл. 1.

Анализ спектров э.п.р. и интенсивности компонент сверхтонкой структуры (с.т.с.) a_H целого ряда индивидуальных бис-ареновых π -комплексов хрома подтвердил правильность заключения авторов (⁹⁻¹¹) о том, что все протоны бензольных колец этих соединений принимают одинаковое участие в сверхтонком расщеплении спектра э.п.р.

Следует отметить, что в отличие от работы (¹¹), нами наблюдалась зависимость константы a_H от количества и характера заместителей в ароматическом кольце π -комплексов хрома. Как видно из данных табл. 1, a_H возрастает по мере роста числа заместителей. Это, скорее всего, связано с увеличением электронной плотности на бензольных кольцах вследствие донорного эффекта заместителей.

Увеличение числа и изменение характера заместителей в ароматических кольцах влияет не только на константу с.т.с. a_H , но и на разрешение компонент сверхтонкой структуры.

Разрешение также изменяется и при изменении температуры. Причем, с понижением температуры ширина компонент с.т.с. уменьшается, достигает определенного минимума, а затем снова увеличивается настолько, что

Таблица 1

Параметры спектра э.п.р. бис-ареновых соединений хрома при комнатной температуре

Соединения	Т. пл., °С	Полукристаллы		Растворы		Источник
		$\delta \perp$	$\delta \parallel$	β -фактор	Константа с. т. с. σ_{H} , эрст	
(C ₆ H ₅) ₂ CrJ	172 с разложением	1,976	2,000	1,986	3,46±0,05	11 (13)**
То же	—	1,975	—	1,984	—	—
» »	—	—	—	1,986±0,0002	3,6±0,5	9 (13)
» »	—	1,9785±0,0005	2,0023±0,0005	1,9865±0,0005	3,46±0,05	11 (13)
» »	—	—	—	1,98±0,01	3,5	11 (13)
(C ₆ H ₅) ₂ CrC ₆ H ₅ C ₂ H ₅ J	118—120	1,988	—	1,986	3,50±0,5	10 (12)
(C ₆ H ₅) ₂ CrC ₆ H ₅ CrJ	74—75	1,988	—	1,987	3,50±0,05	9 (11)
[C ₆ H ₅) ₂ CrC ₆ H ₅ CrC ₆ H ₅ (C ₂ H ₅) ₂ J]	88—89	1,988	—	1,987	3,55±0,05	40
(C ₆ H ₅) ₂ CrCH ₃ CrJ	175 с разложением	1,988	2,001	1,987	3,55±0,05	9 (11)
м-(C ₆ H ₅) ₂ (C ₆ H ₅) ₂ [CrJ	175	1,986	—	1,987	3,60±0,05	9
[C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂] ₂ CrJ	—	1,983	2,000	1,986	4,34±0,05	5
[C ₆ (CH ₃) ₂] ₂ CrJ	—	1,982±0,003	—	1,986	***	—
(C ₆ H ₅) ₂ CrC ₆ H ₅ CrJ	1,57 с разложением	1,987	—	1,986	3,55±0,05	9 (11)
То же	—	1,987	—	1,984	3,5±0,2	7 (11)
» »	—	—	—	1,986±0,002	3,6±0,3	9 (11)

* Точность определения β -факторов ±0,001, кроме специально указанных.

** В скобках указано число компонент, вытекающих из теории.

*** Наблюдался синглет, ширина которого между точками максимального наклона $\Delta H = 12 \pm 1$ эрст.

с.т.с. исчезает. Температура, при которой ширина линии принимает минимальное значение, зависит как от вида растворителя, так и от природы соединения. Для всего ряда использованных π -комплексов хрома минимальная ширина компонент почти одинакова и равна $1,8 \pm 0,2$ эрст.

Изучение спектров иодидов бис-ареновых соединений хрома в зависимости от типа растворителя и температуры позволило сделать вывод, что разрешение компонент с.т.с. зависит от вязкости растворителя и эффективного радиуса молекул хроморганических соединений.

Так, например, в этаноле при комнатной температуре все соединения имеют хорошо разрешенную сверхтонкую структуру, тогда как в ацетоне не удалось разрешить с.т.с. иодида бис-бензолхрома, но наблюдалась с.т.с. для его гомологов. При исследовании спектров э.п.р. в зависимости от температуры растворов с малой концентрацией бис-ареновых π -комплексов хрома там, где заведомо обменное взаимодействие отсутствует, было обнаружено, что изменение ширины компонент с.т.с., описанное выше, и аналогичное отмеченному авторами ⁽¹²⁾ для растворов с большей концентрацией π -комплексов, повторяется. Такое поведение изменения ширины компонент с.т.с., по-видимому, не определяется обменным взаимодействием ⁽¹²⁾ и связано с другой причиной уширения компонент с.т.с. Для выяснения этой причины требуется более тщательное исследование поведения спектров э.п.р. в зависимости от температуры и растворителя.

Изучение спектров э.п.р. π -комплексов хрома производилось нами и в замороженных растворах этанола. Спектр э.п.р. всех исследуемых соединений состоит из двух линий, описываемых спиновым гамильтонианом с $S = 1/2$ и анизотропным g -факторов (g_{\parallel} и g_{\perp}). Причем, наблюдаемая с.т.с. хорошо разрешалась как на линии поглощения соответствующей g_{\parallel} , так и g_{\perp} только для $(C_6H_6)_2CrI_2$. Для остальных соединений наблюдалась слабая с.т.с. только на линии, соответствующей g_{\perp} .

Наиболее четкая с.т.с. наблюдалась для катиона бис-бензолхрома в этаноле при температуре $\approx -140^\circ$. Измеренные константы анизотропной сверхтонкой структуры при этой температуре $A_{\parallel} = 3,2 \pm 0,1$ эрст., $A_{\perp} = 3,62 \pm 0,05$ эрст., близки к данным, полученным при изучении спектра э.п.р. $(C_6H_6)_2CrI_2$ в замороженном растворе диметилформамид — хлороформ (1 : 1) ⁽¹³⁾. Появление с.т.с. в замороженных растворах объясняется, как уже отмечали и авторы ⁽¹³⁾, по-видимому, тем, что при таких температурах прекращается поступательное движение молекул и остается вращательное, причем частота вращения такова, что происходит усреднение факторов, уширяющих линию.

Вращение замедляется при понижении температуры и при увеличении размеров молекул изучаемых соединений. Это было подтверждено нами при исследовании ширины линии как при различных температурах, так и при переходе от бис-бензолхрома к его алкилзамещенным гомологам.

Поступило
13 XI 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. H. Buck, *Microelectronics and Reliability*, 6, 231 (1967). ² Б. Г. Грибов, В. П. Румянцева и др., Авт. свид. № 229460, 1968; Бюлл. изобр., № 32, 134 (1968). ³ Nobue Hagihara, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 125, № 1, 98 (1965). ⁴ M. Tsitsui, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 125, № 1, 147 (1965). ⁵ Д. Д. Можухин, Б. Г. Грибов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, № 1, 175. ⁶ E. O. Fischer, W. Hafner, *Zs. Naturforsch.*, 10b, 655 (1955). ⁷ В. А. Умилиш, Б. Г. Грибов и др., Всесоюз. конфер. по методам получения и анализа веществ особой чистоты, Горький, Тез. докл., 1968, стр. 159. ⁸ Г. Г. Девятых, В. А. Умилиш, Ю. Б. Зверев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, № 4, 949. ⁹ Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский и др., ДАН, 115, № 1, 118 (1957). ¹⁰ R. D. Teltham, P. Sogo, M. Calvin, *J. Chem. Phys.*, 26, 1354 (1957). ¹¹ В. В. Воеводский, Ю. Н. Молин, В. М. Чибрикин, Оптика и спектроскопия, 5, 90 (1958). ¹² Н. Н. Бубнов, В. М. Чибрикин, ЖФХ, 33, 1891 (1959). ¹³ R. Prins, F. J. Reinders, *Chem. Phys. Lett.*, 3, № 1, 45 (1969).