

УДК 547.665

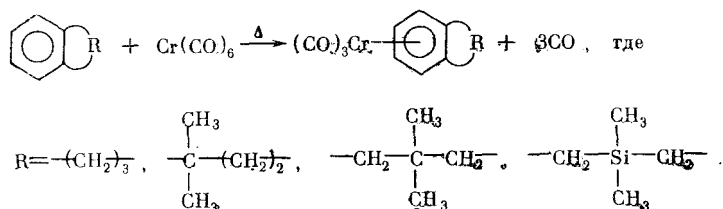
ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, В. М. ВДОВИН,
Е. Б. ПОРТНЫХ, Е. Ш. ФИНКЕЛЬШТЕЙН, В. А. ПОЛЕТАЕВ, А. Ю. КОШЕВНИК

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ХРОМТРИКАРБОНИЛЬНЫХ π-КОМПЛЕКСОВ ПРОИЗВОДНЫХ ИНДАНА

В последнее время большое внимание уделяется изучению свойств π-комплексов карбониллов переходных металлов VI–VIII групп, в частности хромтрикарбонильных π-комплексов ароматических соединений (¹).

В настоящей работе мы сообщаем о синтезе и некоторых свойствах хромтрикарбонильных π-комплексов индана (I), 1,1-диметилиндана (II), 2,2-диметилиндана (III) и 2,2-диметил-2-силаиндана (IV). Синтез был осуществлен по схеме:



Условия некоторых типичных опытов, физические свойства полученных π-комплексов и их анализы сведены в табл. 1. Строение π-комплексов было подтверждено и.к. и я.м.р. спектрами (табл. 2). На рис. 1 в качестве примеров приведены спектры 2,2-диметил-2-силаиндана и трикарбонил-(2,2-диметил-2-силаиндан)-хрома. Во всех случаях соотношения интенсивностей сигналов согласуются с рассчитанными соотношениями количеств протонов в молекулах.

Сопоставление спектров я.м.р. исходных соединений и их комплексов свидетельствует о влиянии комплексно-связанной группировки $\text{Cr}(\text{CO})_3$ на распределение электронной плотности не только в бензольном кольце, но и в метиленовых и метильных группах лиганда. Как следует из приведенных в табл. 2 данных для растворов в CCl_4 (для растворов в CHCl_3 получены близкие значения), сигналы протонов бензольного кольца комплексов усложнены по сравнению с такими же сигналами исходных соединений и сдвинуты в среднем на ~1,8 м.д. в сторону сильного поля. Влияние $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группы на химические сдвиги метиленовых протонов гораздо меньше, чем для ароматических протонов. При этом сигналы от α-метиленовых протонов почти не сдвигаются или сдвигаются в сторону сильного поля, а сигналы от β-метиленовых протонов сдвигаются в сторону слабого поля. В то время как в спектре 1,1-диметилиндана сигналы метиленовых протонов образуют два триплета с константой спин-спиновой связи $J \approx 7$ гц (система A_2X_2), в спектре соответствующего π-комплекса при небольшом изменении химических сдвигов сигналы сильно усложнены.

Такое усложнение можно объяснить появлением неэквивалентности геминальных протонов в одной (ABX_2) или обеих ($ABXY$ или $ABCD$) метиленовых группах. Эта неэквивалентность еще сильнее проявляется в спектрах растворов π-комплексов в бензоле. Что касается метильных групп комплексов II–IV, то они дают не один, а два сигнала одинаковой интенсивности, что свидетельствует о неэквивалентности геминальных

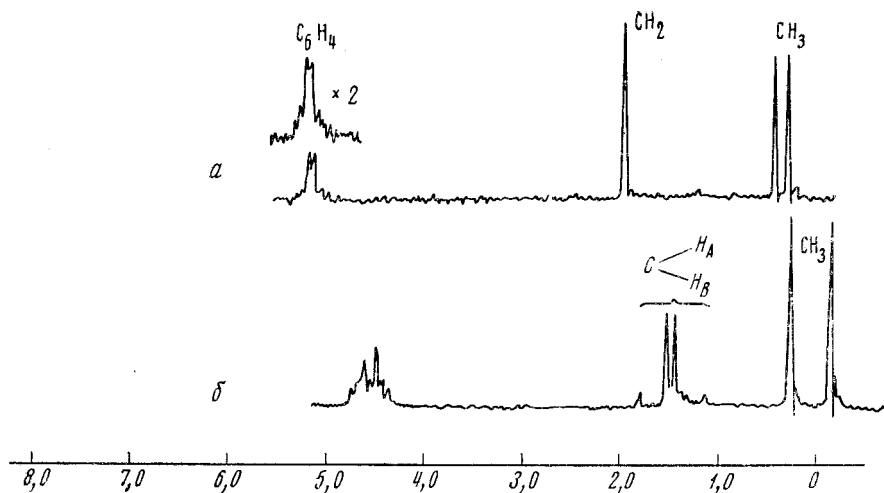


Рис. 1

Рис. 1. Спектры я.м.р. на частоте 30 Мгц (сняты без эталона). Комплекс IV в CCl_4 (а), в C_6H_6 (б)

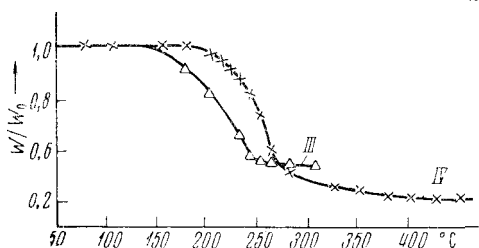


Рис. 2

Рис. 2. Термогравиметрические кривые комплексов III и IV. Формулы приведены в табл. 1

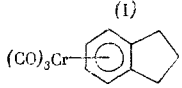
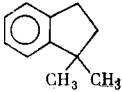
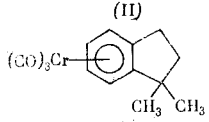
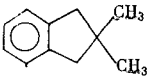
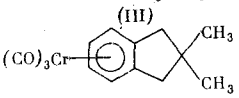
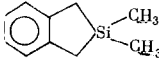
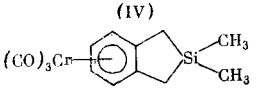
CH_3 -групп. По сравнению со спектром исходного ароматического соединения сигнал одной из метильных групп комплекса почти не сдвигается, а другой сдвигается в сторону слабого поля.

Влияние хромтрикарбонильной группы на характер спектров я.м.р. протонов лиганда еще сильнее сказывается для бензольных растворов комплексов III и IV, где сигнал метиленовых групп образует АВ-квартет. По этому квартету была установлена неэквивалентность геминальных метиленовых протонов (константы спин-спинового взаимодействия: $J_{\text{AB}} = 16,1 \pm 0,2$ гц для III и $J_{\text{AB}} = 17,0 \pm 0,2$ гц для IV). Метильные группы комплексов в растворе бензола, также как и в CCl_4 , дают два одипочных сигнала, но еще более отстоящих друг от друга и сдвинутых дальше в сторону сильного поля.

Описанные явления, очевидно, связаны со структурными особенностями индановых лигандов, в которых геминальные группировки жестко зафиксированы относительно бициклического скелета. $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группа, расположенная, как известно, над плоскостью аренового лиганда⁽²⁾, находится на разных расстояниях от метильных заместителей, оказывающихся относительно нее в цис- и транс-положениях. Это и приводит к появлению неравноценности указанных заместителей внутри $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ фрагмента, отражающейся в разных величинах химических сдвигов метильных протонов в спектрах я.м.р. Подобное явление не наблюдается в хромтрикарбонильном комплексе изопропилбензола, что вероятно, связано с возможностью свободного вращения относительно $\text{C}_{\text{Ar}} - \text{C}_{\text{алк}}$ -связи в этом соединении, в результате чего оба метильных заместителя остаются спектрально неразличимыми. Приведенные рассуждения остаются в силе и для $\alpha\text{-CH}_2$ -группировок комплексов I–IV.

Таблица 1

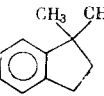
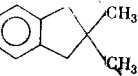
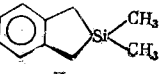
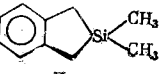
Синтез и свойства хромтрикарбонильных π -комплексов производных индана (все опыты проводились при мольном соотношении ароматического соединения и гексакарбонила хрома, равном 4,5:1, продолжительность опытов 8 час., температура 140° С, растворитель ди-*n*-бутиловый эфир, взятый в количестве 10 молей на 1 моль гексакарбонила хрома)

Ароматические соединения	π -Комплексы	Выход, мол. %	Т. пл., °С	Цвет	Найдено, %			Вычислено, %			Мол. вес (криоскоп. в бензоле)	
					С	Н	Cr	С	Н	Cr	найдено	вычислено
	(I) 	50	79 *	Желтый	57,11	4,39	20,83	56,69	3,94	20,47	246	254
	(II) 	25	83 *	»	59,68	5,40	18,63	59,57	4,96	18,44	274	282
	(III) 	29	148 **	»	59,87	4,97	18,89	59,57	4,96	18,44	276	282
	(IV) 	27	170 **	»	52,50	4,70	—	52,68	4,69	—	286	298

Примечание. ν_{CO} для комплексов I—IV находятся в районе 1870 и 1945 см^{-1} .

* Из гексана. ** Из этанола.

Спектры я.м.р. структурно-подобных производных индана и их хромтрикарбонильных π -комплексов

Соединение	Растворитель	Ароматические протоны			Метиленовые протоны			Метильные протоны		
		δ , м.д.	характер сигнала *	разность хим. сдвигов исходного соединения в CCl_4 и комплекса в данном растворителе	δ , м.д.	характер сигнала *	разность хим. сдвигов исходного соединения в CCl_4 и комплекса в данном растворителе	δ , м.д.	характер сигнала *	разность хим. сдвигов исходного соединения в CCl_4 и комплекса в данном растворителе
 Комплекс II	CCl_4	6,98	с	—	2,72	т	—	1,12	с	—
	C_6H_6	—	—	—	1,72	т	—	—	—	—
	CCl_4	5,18	м	1,80	2,68	т	—	1,27	с	—
	C_6H_6	4,32	м	2,66	1,68	т	—	—	—	—
 Комплекс III	CCl_4	5,18	м	1,80	2,77	м	—0,05	1,38	с	—0,26
	C_6H_6	4,32	м	2,66	1,92	м	—0,20	1,15	с	—0,03
	CCl_4	7,02	с	—	от 1,2 до 2,4	м	— **	1,08	с	0,04
	C_6H_6	—	—	—	2,64	с	—	0,67	с	0,45
 Комплекс IV	CCl_4	Малорастворим	—	—	2,52	с	—	0,97	с	—
	C_6H_6	4,48	м	2,54	2,28	} АВ-к	0,36	1,10	с	0,01
	CCl_4	7,03	м	—	2,00		0,64	0,68	с	0,33
	C_6H_6	—	—	—	2,00	с	—	0,22	с	—
 Комплекс IV	CCl_4	5,18	м	1,85	1,88	с	—	—0,02	с	—
	C_6H_6	4,52	м	2,51	1,95	с	0,05	0,42	с	—0,20
	CCl_4	—	—	—	1,59	} АВ-к	0,29	0,28	с	—0,06
	C_6H_6	—	—	—	1,34		0,54	0,25	с	—0,27
								—0,17	с	0,15

*с — синглет, т — триплет, АВ-к — квадруплет спин-системы АВ, м — мультиплет.

** Не определялось ввиду сложного характера мультиплета.

Следует отметить, что полученные нами результаты находятся в соответствии с данными о цис-, транс-изомерии хромтрикарбонильных π -комплексов негетероатомных замещенных инданов (³⁻⁶).

В настоящей работе определена термическая стабильность трикарбонил-(2,2-диметилиндан)-хрома и трикарбонил-(2,2-диметил-2-силаиндан)-хрома. На рис. 2 приведены термогравиметрические кривые, снятые для обоих π -комплексов в атмосфере аргона. Как видно из рис. 2, комплекс кремнийсодержащего производного индана оказался стабильнее комплекса его полного углеродного аналога на $\sim 25^\circ$. В обоих случаях продуктами распада являлись отщепившиеся ароматические лиганды — 2,2-диметилиндан и 2,2-диметил-2-силаиндан соответственно.

Спектры я.м.р. снимались на приборе «Вариан» Т-60 при 22° .

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

Поступило
15 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Органические синтезы через карбонилы металлов, сборн. под ред. А. Н. Несмеянова, М., 1970. ² M. F. Bailey, L. F. Dahl, Inorg. Chem., **4**, 1314 (1965). ³ W. R. Jackson, C. H. McMullen, J. Chem. Soc., 1965, 1170. ⁴ D. E. F. Gracey, W. R. Jackson et al., J. Chem. Soc. B, 1969, 1197. ⁵ D. E. F. Gracey, W. R. Jackson et al., J. Chem. Soc. B, 1969, 1204. ⁶ D. E. F. Gracey, W. R. Jackson et al., J. Chem. Soc. B, 1969, 1210.