

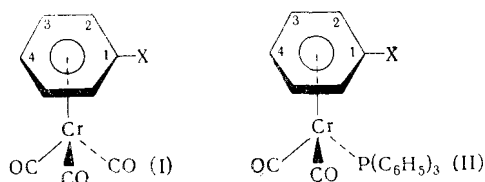
Л. А. ФЕДОРОВ, П. В. ПЕТРОВСКИЙ, Э. И. ФЕДИН,
Н. К. БАРАНЕЦКАЯ, В. И. ЗДАНОВИЧ, В. Н. СЕТКИНА,
член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ

СПЕКТРЫ Я. М. Р. C^{13} И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В π -АРЕНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ ХРОМА

Для исследования π -ареновых комплексов переходных металлов широко применяется я.м.р. H^1 (¹⁻⁴), тогда как спектры я.м.р. C^{13} известны лишь для нескольких соединений (^{7, 8}). Между тем остается совершенно не выясненным вопрос о том, сохраняется ли при комплексообразовании относительное распределение электронной плотности в замещенном ареновом лиганде.

Мы изучили спектры я.м.р. C^{13} π -ареновых комплексов хрома и на основании данных об экранировании различных ядер получили сведения о распределении электронной плотности в монозамещенных π -ареновых лигандах этих комплексов.

Для исследования были выбраны две серии соединений, в которых ареновыми лигандами являются однозамещенные бензола, π -связанные с группой $Cr(CO)_3$ (I) и $Cr(CO)_2P(C_6H_5)_3$ (II). Экспериментальные данные приведены в табл. 1—3.



Полученные результаты приводят к двум основным заключениям. Во-первых, при образовании π -комплекса возрастает абсолютное экранирование всех ядер атомов углерода ароматического кольца. Во-вторых, в результате комплексообразования заметно изменяется относительное экранирование ядер C^{13} различных положений ароматического кольца лиганда.

Для выявления особенностей распределения относительного экранирования обычно сравнивают химические сдвиги ядер C^{13} и H^1 в исходных ароматических соединениях и в соответствующих π -комплексах. Наиболее показательно, очевидно, сравнение химических сдвигов ядер C^{13} и H^1 в n -положении ароматических соединений, для которых электронный эффект заместителя, как показало исследование исходных бензолов (^{5, 6}), наиболее свободен от посторонних влияний.

Из данных табл. 1 и 2, а также из работы (²) следует, что в ареновых π -комплексах наблюдается симбатность между химическими сдвигами ядер C^{13} и H^1 в n -положении ареновых π -комплексов. Аналогичная зависимость известна для соответствующих однозамещенных бензолов (⁵). Наблюдается также удовлетворительное соответствие между химическими сдвигами ядер C^{13} в n -положении π -комплексов (I) и соответствующих им бензолов. Аналогичная зависимость известна и для я.м.р. H^1 (²). Очевидно, что эти зависимости свидетельствуют об определенной взаимосвязи между

Таблица 1

Параметры спектров я.м.р. C^{13} некоторых π -ареновых комплексов хрома

X	δC^{13} (м. д. от ТМС)					
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	CO—Cr	CH ₃
Соединение типа I						
H		92,4 *				—
N(CH ₃) ₂		74,7	96,5	83,1		38,8
OCH ₃	140,4	78,2	94,7	85,5	233,2	55,5
CH ₃	109,4	92,3	94,0	91,2		
C ₆ H ₅	110,5	92,2	92,6	91,5	232,7	—
COCH ₃		94,2	89,4	95,1	230,5	46,5
COOCH ₃		94,3	89,2	96,3		194,8 C^{13} OCH ₃
					230,2	52,8
Соединение типа II						
H		89,6 *				—
N(CH ₃) ₂		71,8	93,1	83,3		39,6
OCH ₃		74,5	91,4	84,5	240,5	54,9
CH ₃ **	103,5	88,7	89,6	88,4		20,7
C ₆ H ₅	103,1	88,4	89,7	91,2	239,9	—
COOCH ₃		90,6	87,8	91,9		52,0

* Химический сдвиг бензола составляет 128,5 м. д.; для оценки сдвигов в монозамещенных бензолах см. табл. 2, а также (8,9).

** Для π -2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂Cr(CO)₂P(C₆H₅)₃ химические сдвиги составляют: 105,2 (2,4,6- C^{13}) и 90,2 (1,3,5- C^{13}) м.д.

Таблица 2

Сравнение влияния заместителей в однозамещенных бензолах и соответствующих π -комплексах на экранирование различных ядер ароматического кольца ($\Delta\delta C^{13}$, м.д.)

X	C ₆ H ₅ X			π -C ₆ H ₅ XCr(CO) ₃ (I)			π -C ₆ H ₅ XCr(CO) ₂ P(C ₆ H ₅) ₃ (II)		
	C ₂	C ₃	C ₄	C ₂	C ₃	C ₄	C ₂	C ₃	C ₄
N(CH ₃) ₂	+15,5	-0,9	+11,8	+17,7	-4,1	+9,3	+17,8	-3,5	+6,3
OCH ₃	+14,7	-0,7	+8,1	+14,2	-2,3	+6,9	+15,1	-1,8	+5,1
H		0			0			0	
COCH ₃	-0,2	-0,2	-4,2	-1,8	+3,0	-2,7			
COOCH ₃	-0,7	+0,5	-4,0	-1,9	+3,2	-3,9	-1,0	+1,8	-2,3

Таблица 3

Изменение экранирования ядер C^{13} ароматического кольца при замене карбонильного лиганда на трифенилфосфиную группировку

X	$\Delta\delta C^{13} = \delta C^{13} (I) - \delta C^{13} (II)$ (м.д.)			X	$\Delta\delta C^{13} = \delta C^{13} (I) - \delta C^{13} (II)$ (м.д.)		
	C ₂	C ₃	C ₄		C ₂	C ₃	C ₄
N(CH ₃) ₂	+2,9	+3,4	-0,2	CH ₃	—	—	+1,2
C ₆ H ₅	—	—	+0,3	H		+2,8	
OCH ₃	+3,7	+3,3	+1,0	COCH ₃			
				COOCH ₃	+3,7	+1,4	+4,4

электронным распределением в π -комплексах (I) и в исходных ароматических соединениях.

В табл. 2 химические сдвиги C^{13} монозамещенных ареновых комплексов I и II сопоставлены со сдвигами в незамещенных соединениях π -C₆H₅Cr(CO)₃ и π -C₆H₅Cr(CO)₂P(C₆H₅)₃. Из этих данных следует, что в π -комплексах качественно наблюдается та же картина изменения экранирова-

ния в зависимости от природы заместителя, что и в исходных бензолах:

орто, *пара*-C¹³: N(CH₃)₂, OCH₃ > CH₃, H, C₆H₅ > COCH₃, COOCH₃,
мета-C¹³: N(CH₃)₂, OCH₃ < CH₃, H, C₆H₅ < COCH₃, COOCH₃.

Это позволяет заключить, что в π -комплексах электронодонорные заместители N(CH₃)₂ и OCH₃, как и в соответствующих бензолах, увеличивают электронную плотность на *о*- и *п*-углеродах C₂ и C₄. Действие электроноакцепторных заместителей COCH₃ и COOCH₃ противоположно. Таким образом, в лиганде ароматических π -комплексов (I) и (II) сохраняется тот же порядок изменения экранирования и распределения электронной плотности, который наблюдается для самих однозамещенных бензолов (⁵, ⁶). Следовательно, функции атомов C₂₋₄ в π -комплексах аналогичны функциям соответствующих атомов, известным для некоординированных молекул.

Отметим особенность экранирования ядер углерода в *м*-положении. Для них не наблюдается линейной зависимости химических сдвигов δC^{13} (комплекс) $\sim \delta C^{13}$ (лиганд), характерной для ядер C₁, находящихся в *п*-положении. Известно (по данным я.м.р. C¹³ (⁵, ⁶), см., в частности, табл. 2), что в *м*-положении однозамещенных бензолов альтернирующий характер распределения электронной плотности проявляется менее четко: эффекты столь малы, что не всегда позволяют идентифицировать положительный заряд в случае электронодонорных заместителей и отрицательный — в случае электроноакцепторных. Для π -комплексов (I) и (II) это ослабление эффекта заместителя уже не наблюдается. Как следует из данных табл. 2, изменения экранирования (и соответственно изменения электронной плотности) в *м*-положении имеют тот же порядок величины, что и в *о*- и *п*-положениях и противоположны по знаку. Таким образом, в π -комплексах проводимость электронного влияния в плоскости цикла несколько модифицирована, и на *м*-атомах углерода и водорода (последнее следует из экспериментальных данных, полученных в (²)), предсказываемое теорией (⁹⁻¹¹) альтернирование зарядов проявляется более четко, чем для некоординированных органических соединений.

Интересно сопоставить изменения в экранировании ядер C¹³, наблюдаемые при замещении одной СО-группы в соединениях I на трифенилфосфиновый лиганд. Как видно из табл. 3, при переходе от I к II происходит смещение в сильное поле всех сигналов, относящихся к ароматическому кольцу. Очевидно, этот эффект обусловлен донорной способностью фосфиновых лигандов, при этом наиболее отчетливые результаты дает сравнение химических сдвигов ядер C¹³ в *п*-положении. Это сравнение показывает, что имеется удовлетворительное соответствие $\delta C^{13}(I) \sim \delta C^{13}(II)$ (табл. 1). Однако степень влияния трифенилфосфинового лиганда явно зависит также и от природы заместителя X. Из данных табл. 3 видно, что в случае электроноакцепторных заместителей COCH₃ и COOCH₃ эффект трифенилфосфинового лиганда больше, а в случае электронодонорных заместителей N(CH₃)₂ и OCH₃ меньше, чем для X = H.

Таким образом, данные я.м.р. C¹³ показывают, что замена СО-лиганда на донорный RPh₃-лиганд в ареновых комплексах хрома приводит к увеличению электронной плотности в π -ароматическом лиганде, при этом влияние заместителей в π -ароматическом кольце передается в *п*-положение слабее, чем в соответствующих однозамещенных бензолах.

Соединения I синтезированы по методике (¹²). Соединения II получены из соответствующих аренхромтрикарбониллов и трифенилфосфина при у.-ф. облучении по методике Штрмейера (¹³).

Соединения II с X = COCH₃ и C₆H₅ синтезированы впервые. Для II X = COCH₃ т. пл. 181–182° (из гексана). Выход 55% от теоретического.

Найдено %: С 68,53; Н 4,89; Р 6,10; Cr 10,22
C₂₃H₂₃CrPO₃. Вычислено %: С 68,57; Н 4,69; Р 6,33; Cr 10,61

Для II $X = C_6H_5$, т. пл. 168–170° (из гептана). Выход 47% от теоретического.

Найдено %: С 72,95; Н 4,97; Р 5,97
 $C_{32}H_{25}CrPO_2$. Вычислено %: С 73,28; Н 4,77; Р 5,91

Спектры я.м.р. C^{13} получены на спектрометре Брукер НХ-90 в режиме преобразования Фурье и протонного подавления с шумовой модуляцией (для уточнения отнесения сигналов C_2 и C_3 на некоторых примерах — $X = OCH_3$ и $COCH_3$ для I — были также получены спектры без протонного подавления). Рабочая частота 22,63 Мгц. Диаметр ампулы 10 мм. Температура образца 30–40°. Растворитель — хлороформ. Отсчет химических сдвигов ведется в слабое поле от тетраметилсилана, использованного в качестве внутреннего эталона.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
4 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. P. Fritz, C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem., 7, 427 (1967). ² A. Mangini, F. Taddei, Inorg. chim. acta, 2, 8 (1968). ³ R. V. Emanuel, E. W. Randall, J. Chem. Soc. A, 1969, 3002. ⁴ A. Wu, E. B. Biehl, P. C. Reeves, J. Organomet. Chem., 33, 53 (1971). ⁵ H. Spiesecke, W. G. Schneider, J. Chem. Phys., 35, 731 (1961). ⁶ G. E. Maciel, J. J. Natterstad, J. Chem. Phys., 42, 2427 (1965). ⁷ B. E. Mann, Chem. Commun., № 16, 976 (1971). ⁸ L. F. Farnell, E. W. Randall, E. Rosenberg, Chem. Commun., № 18, 1078 (1971). ⁹ K. T. Wu, B. Dailcy, J. Chem. Phys., 41, 2796 (1964). ¹⁰ P. Lazzaretti, F. Taddei, Org. Magn. Res. 3, 283 (1971). ¹¹ W. F. Hehre, L. Radom, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc., 94, 1496 (1972). ¹² B. Nichols, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1959, 551; W. Strohmeier, Chem. Ber., 94, 2490 (1961). ¹³ W. Strohmeier, H. Hellman, Chem. Ber., 96, 2859 (1963).