

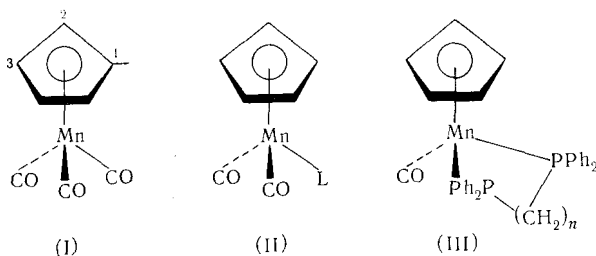
УДК 538.27

ХИМИЯ

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

СПЕКТРЫ Я.М.Р. C^{13} И ПРОБЛЕМА ПЕРЕДАЧИ ЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ В π -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МАРГАНЦА

В работах (1-8) продемонстрирована полезность спектров я.м.р. C^{13} при обсуждении электронного строения π -циклопентадиенильных производных переходных металлов, а также перераспределения в них электронной плотности под действием различных возмущающих факторов. Ранее мы, а также другие авторы исследовали спектры я.м.р. C^{13} нескольких серий π -циклопентадиенильных производных железа (5-8). В настоящем сообщении излагаются первые результаты изучения спектров я.м.р. C^{13} π -циклопентадиенильных комплексов марганца. На примере производных типа (I), (II) и (III) исследовано влияние заместителей *: алкильных и ацильных групп в π -циклопентадиенильном кольце, а также фосфиновых и родственных им лигандов на химические сдвиги ядер C^{13} . Полученные результаты объединены в табл. 1.



Спектры измерены с использованием спектрометра Брукер НХ-90 в режиме Фурье-преобразования и двойного я.м.р. $C^{13} - \{H^1\}$ с шумовой модуляцией частоты облучения протонов. Растворитель — хлороформ или дейтерохлороформ. В спектрах производных I помимо сигналов заместителя X обнаружено четыре сигнала: два сигнала равной интенсивности ядер C_2 и C_3 (их отнесение требует специального рассмотрения), менее интенсивный сигнал узловых ядер C_1 и очень широкий сигнал в слабом поле, соответствующий карбонильным ядрам углерода. Форма карбонильного сигнала в $\pi-C_5H_5Mn(CO)_3$ обусловлена наличием спин-спинового взаимодействия $C^{13} - Mn^{55}$ (естественное содержание Mn^{55} 100%, спин $I = 5/2$), однако при $X \neq H$ он заметно сужается из-за изменения времени квадрупольной релаксации ядер Mn^{55} в соединениях с пониженной симметрией. Спектры π -циклопентадиенильного лиганда производных II и III существенно проще из-за равноценности ядер углерода.

При исследовании гомоаннулярного эффекта в мопозамещенных ферроцена (7) установлено, что во фрагменте XC_5H_5Fe атомы C_1 , C_2 и C_3 (обозначения см. в структуре I) воспроизводят основные признаки узлового, o- и n-ядер углерода в соответствующих монозамещенных бензола. Если воспользоваться этим наблюдением при рассмотрении фрагмента XC_5H_5Mn ,

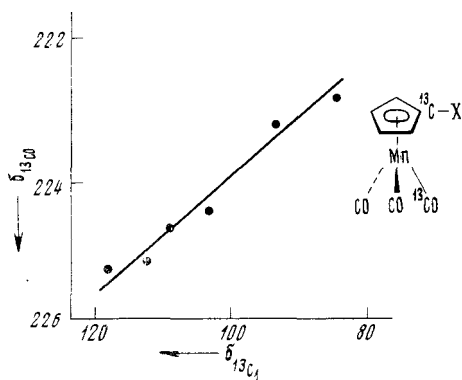
* Заместители (X) находятся в положении 1.

Химические сдвиги C^{13} (м.д. в слабое поле от ТМС) в некоторых π -циклопентадиенильных производных марганца

Тип соединения	X	π -Циклопентадиенильный лиганд			CO
		C_1	C_2 и C_3	$C_{2,3}$ (ср.)	
I	$COOCH_3$	84,45	83,09 и 87,12	85,1	222,75
	$COCH_3$	92,6	84,2 и 87,4	85,8	223,2
	H		83,1		224,9
	CH_3	103,0	83,1 и 82,5	82,8	224,4
	CH_2CH_3	109,0	81,7 и 84,4	81,55	224,7
	$CH(CH_3)_2$	112,5	81,2 и 82,1	81,65	225,1
	$C(CH_3)_3$	118,0	80,9 и 83,4	82,15	225,3
II	L				
	$As(C_6H_5)_3$		80,8		232,4
	$Sb(C_6H_5)_3$		79,1		230,8
	$P(C_6H_5)_3$		82,4		233,3
	$P(OC_6H_5)_3$		80,8		226,4
	$P(ortho-C_3H_7)_3$		80,6		—
III	$P(C_6H_{11})_3$		80,9		230,7
	L				
	$(C_6H_5)_2PCH_2P(C_6H_5)_2$		76,7		—
	$(C_6H_5)_2P(CH_2)_2P(C_6H_5)_2$		79,7		220,5
	$(C_6H_5)_2P(CH_2)_3P(C_6H_5)_2$		80,6		—
	$2P(C_6H_5)_3$		82,2		—

то вместо экранирования отдельных ядер C_2 и C_3 можно оперировать величиной из среднего химического сдвига и, таким образом, обсуждать электронные эффекты в замещенном кольце без специального отнесения сигналов ядер C_2 и C_3 .

Из данных, относящихся к замещенным в кольце производным I, следуют два вывода (см. табл. 1; для простоты сравнения исключим $X=H$ и ограничимся лишь углеродными заместителями, т. е. заместителями,

Рис. 1. Зависимость между экранированием ядер C_1^{13} и $C^{13}O$ в производных I

у которых к циклопентадиенильному лиганду примыкает единый атом — атом углерода; за соединения сравнения используем, например, $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$). Во-первых, среднее экранирование ядер $C_{2,3}$ под действием алкильных заместителей, более электронодонорных, чем $X=CH_3$, как и можно было ожидать, возрастает, а под действием электроноакцепторных заместителей, напротив, падает. Во-вторых, экранирование ядер C_1 изменяется прямо противоположным образом: возрастает

под действием электроноакцепторных заместителей и снижается под действием электронодонорных. Ранее аналогичные особенности наблюдались при исследовании спектров я.м.р. C^{13} монозамещенных ферроцена, и они находят удовлетворительное объяснение (⁷).

Однако в отличие от соединений ферроценового типа в производных I имеется еще один сорт ядер углерода, у которых тенденция изменения экранирования аналогична тому, что наблюдается для узловых ядер C_1 и противоположна ходу изменения экранирования ядер $C_{2,3}$. Мы имеем

в виду ядра углерода карбонильной группы. Действительно, как следует из данных табл. 1, такие заместители, как $X = C_2H_5$, *изо*- C_3H_7 и трет.- C_4H_9 , смещают сигнал C^{13} карбонильных ядер в слабое поле (по сравнению с $X = CH_3$), тогда как электроакцепторные заместители $X = COCH_3$ и $COOCH_3$ смещают его в противоположном направлении. График, приведенный на рис. 1, свидетельствует, что сходство в спектральном поведении ядер C^{13} и $C^{13}O$ для соединений с C_{30} -карбонильным фрагментом носит не только качественный, но и количественный характер.

Данные табл. 1, касающиеся производных II, свидетельствуют о том, что при замещении одной карбонильной группы на третичный фосфиновый (а также третичный арсиновый или стибниновый) лиганд ER_3 происходит сдвиг сигнала π -циклопентадиенильных ядер C^{13} на 0,5–4,0 м.д. в сильное поле (при этом ядра C^{13} оставшихся карбонильных групп смещаются на 1,5–8 м.д. в слабое поле). Сравнение сдвигов для всей серии производных II показывает, что масштаб дополнительного экранирования π -циклопентадиенильных ядер под влиянием заместителя ER_3 определяется в основном свойствами первого атома лиганда (для производных Э(C_6H_5)₃, например, эффект усиливается в порядке $P < As < Sb$). Однако изменения, наблюдающиеся при варьировании R в лигандах типа PR_3 , свидетельствуют о том, что определенное влияние на экранирование оказывают также и более удаленные радикалы R.

Данные я.м.р. C^{13} , относящиеся к производным III, свидетельствуют о существовании зависимости экранирования π -циклопентадиенильных ядер углерода от геометрических факторов. В этих производных практически постоянны не только непосредственное окружение металла, но и более

удаленные от него атомы бидентатного лиганда LL ; изменяется лишь угловое распределение ближайших к марганцу атомов углерода и фосфора, связанное с изменением длины полиметиленовой цепи. Как видно из табл. 1, химический сдвиг π -циклопентадиенильных ядер углерода обнаруживает явную зависимость от числа метиленовых звеньев в лиганде LL : при $n \rightarrow 3$ сигнал π -циклопентадиенильной группы последовательно смещается в слабое поле. Предел, к которому стремится экранирование этих ядер при $n \rightarrow \infty$, по-видимому, моделируется комплексом π - $C_5H_5Mn(CO) \cdot (P(C_6H_5)_3)_2$, у которого отсутствует связь между атомами фосфора и соответственно угловое напряжение минимально.

Возрастание экранирования π -циклопентадиенильных ядер C^{13} в производных II по сравнению с π - $C_5H_5Mn(CO)_3$ позволяет констатировать повышение электронной плотности на этих ядрах в нереагирующих молекулах и ожидать возрастания реакционной способности π - C_5H_5 -лиганда в реакциях электрофильного замещения. Такое ускорение реакций действительно обнаружено при исследовании электрофильного водородного обмена (^{9–11}). Очевидно, эффект обусловлен известной способностью третичных фосфинов, арсинов и стибнинов быть более сильными σ -донорами, чем карбонильная группа (и более слабыми π -акцепторами).

Что касается экранирования ядер C^{13} карбонильных групп, то для производных I ход его изменения согласуется с известными данными о взаи-

мосвязи между химическими сдвигами C^{13} во фрагменте $\overset{O}{\parallel} C - R$ и электронными свойствами заместителя R (¹²). Следует, однако, отметить отсутствие соответствия между экранированием ядер C^{13} в CO- и C_5H_5 -группах в производных II, что указывает на сложность эффекта и, вероятно, на определенные различия в механизме передачи электронных эффектов во фрагментах Э—Mn— $C^{13}O$ и Э—Mn— $C_5^{13}H_5$. Очевидно, корректная интерпретация изменений, наблюдающихся при переходе от π - $C_5H_5Mn(CO)_3$ к менее симметричным производным типа II, требует учета многих факторов и получения дополнительной информации.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
13 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. С. Lauterbur, R. B. King, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3266 (1965).
- ² Р. К. Burkert, H. P. Fritz et al., J. Organometal. Chem., **24**, C59 (1970).
- ³ А. Н. Несмеянов, О. В. Ногина и др. ДАН, **205**, № 4 (1972).
- ⁴ А. Н. Несмеянов, Э. И. Федин и др., ЖСХ, **13**, 1033 (1972).
- ⁵ L. F. Farnell, E. W. Randall, E. Rosenberg, Chem. Commun., № 18, 1078 (1971).
- ⁶ О. А. Gansow, D. A. Schexnayder, B. Y. Kimura, J. Am. Chem. Soc., **94**, 3406 (1972).
- ⁷ А. Н. Несмеянов, П. В. Петровский и др., ЖСХ **14**, № 1, 49 (1973).
- ⁸ А. Н. Несмеянов, Л. А. Федоров, ЖСХ, **13**, № 6, 1032 (1972).
- ⁹ Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 2842.
- ¹⁰ А. Г. Гинзбург, В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 177.
- ¹¹ В. Н. Сеткина, А. Г. Гинзбург и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 434.
- ¹² С. Е. Maciel, J. Chem. Phys., **42**, 2746 (1965).