

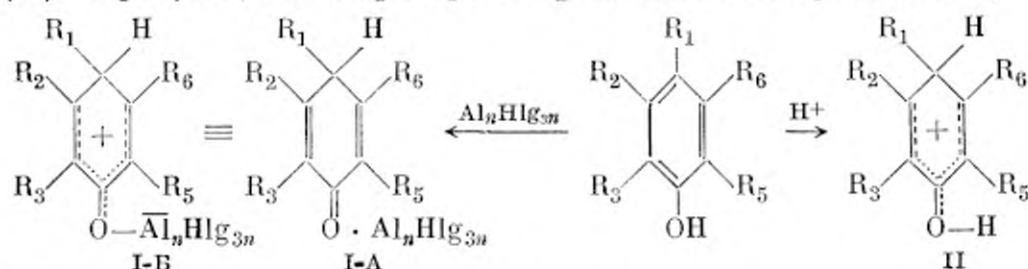
## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕНОЛОВ С КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА

### VII.\* СПЕКТРЫ ЯМР $^{13}\text{C}$ КОМПЛЕКСОВ ТАУТОМЕРНЫХ КЕТО-ФОРМ МЕТИЛИРОВАННЫХ ФЕНОЛОВ С ГАЛОГЕНИДАМИ АЛЮМИНИЯ

В. И. Маматюк, А. И. Резвухин, А. В. Голоунин,  
В: А. Коптюг

Рассмотрение спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  комплексов метилированных фенолов в таутомерных кето-формах с галогенидами алюминия свидетельствует о биполярном строении подобных комплексов. Характер распределения положительного заряда в углеродном кольце аналогичен наблюдаемому для оксибензолониевых ионов. Обсуждаются особенности электронного влияния группы  $\text{OAl}_n\text{Hlg}_{3n}$ .

В предыдущих работах [2, 3] было показано, что многие метилированные фенолы дают с галогенидами алюминия комплексы (I-A) в таутомерных кето-формах, соответствующих переходу протона от оксигруппы в пара-положение бензольного кольца. Там же было высказано предположение, что распределение  $\pi$ -электронной плотности в этих комплексах более правильно передается структурой биполярного иона (I-B),\*\* отражающей родство рассматриваемых комплексов с арениевыми ионами типа (II), образующимися при протонировании метилированных фенолов.

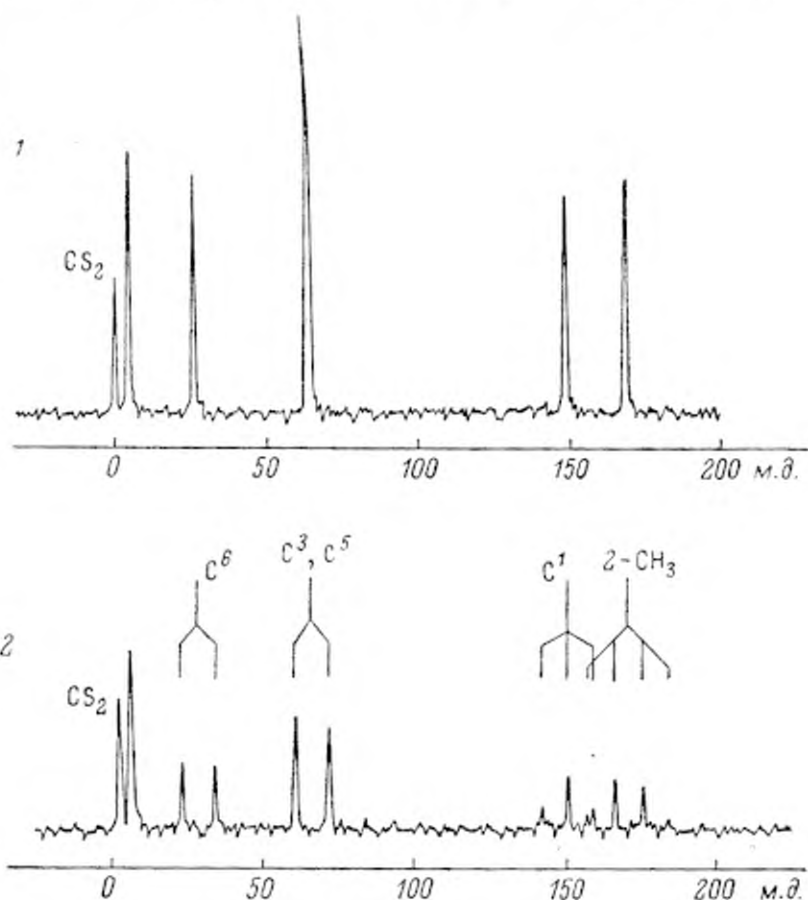


\* Сообщение VI см. [1].

\*\* При  $n = 2$  следует также учитывать возможность равновесных превращений типа  $\text{OAl}_2\text{Hlg}_6 \rightleftharpoons -\text{OAlHlg}_2 + \text{AlHlg}_4^-$ .

Нам казалось возможным проверить это предположение, используя метод ядерного магнитного резонанса на ядрах  $^{13}\text{C}$  (ЯМР  $^{13}\text{C}$ ), поскольку известно, что химические сдвиги  $sp^2$ -гибридных атомов углерода хорошо коррелируются с величинами  $\pi$ -электронной плотности [4-6]. С этой целью были записаны спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  ряда комплексов метилированных фенолов с галогенидами алюминия на природном содержании изотопа  $^{13}\text{C}$ .

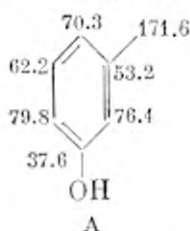
Рассмотрим в качестве примера спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  раствора в  $\text{CS}_2$  комплекса *m*-крезола с 2 молями  $\text{AlBr}_3$  ( $\text{I}$ ,  $\text{R}_2=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_1=\text{R}_3=\text{R}_5=\text{R}_6=\text{H}$ ,  $n=2$  [2]), приведенные на рисунке, 1, 2. Первый записан в условиях полной развязки от атомов водорода (двойной  $\{^1\text{H}\}$  —  $^{13}\text{C}$ -резонанс), а второй яв-



Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  (15.1 Мгц) комплекса *m*-крезола с бромистым алюминием в  $\text{CS}_2$ .

1 — спектр двойного резонанса ( $^1\text{H}$ ) —  $^{13}\text{C}$ , 2 — спектр монорезонанса.

ляется спектром монорезонанса. Для самого *m*-крезола химические сдвиги атомов углерода имеют, согласно данным работы [7], значения (в м. д. от  $\text{CS}_2$  как внутреннего стандарта), приведенные на схеме (А).

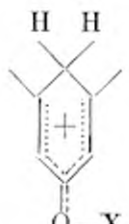
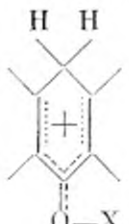
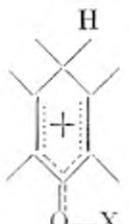
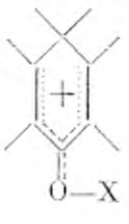


При образовании комплекса *m*-крезола с 2 молями  $\text{AlBr}_3$  в спектре монорезонанса (см. рисунок) появляется триплетный сигнал  $J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$  129 гц\* при 148 м. д., соответствующий  $sp^3$ -гибридному атому углерода кольцевой группы  $\text{CH}_2$  (в используемой далее нумерации атомов отсчет ведется от этого атома). Поскольку величины  $\pi$ -электронной плотности на двух не-

\* Константы дальнего спин-спинового взаимодействия  $J_{^{13}\text{C}-\text{CH}}$  имеют малые значения и в спектрах монорезонанса, записанных на имевшемся в нашем распоряжении спектрометре, не проявляются.

замещенных атомах углерода, стоящих в орто-положениях по отношению к кислородной функции (атомы C<sup>3</sup> и C<sup>5</sup>), должны быть близки, можно приписать, что им в спектре монорезонанса соответствует дублет ( $J_{^{13}\text{C}-\text{H}} 168 \text{ гц}$ ) при 63.5 м. д. Тогда дублетный сигнал ( $J_{^{13}\text{C}-\text{H}} 168 \text{ гц}$ ) при 25.5 м. д. следует приписать незамещенному атому C<sup>6</sup>, а синглетный сигнал при 4 м. д. — атомам углерода, связанным с кислородом (C<sup>4</sup>) и группой CH<sub>3</sub> (C<sup>2</sup>). Метильная группа в спектре монорезонанса дает квартетный сигнал ( $J_{^{13}\text{C}-\text{H}} 130 \text{ гц}$ ) при 168.5 м. д. Аналогичным образом были сделаны отнесения сигналов в спектрах комплексов 3,5-диметилфенола, дуренола, пентаметилфенола и 1,1,2,3,5,6-гексаметилциклогексадиен-2,5-оно-4 (III)\* с 1 молем AlBr<sub>3</sub>.\*\* Положение сигналов в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C этих комплексов приведено в таблице. Там же приведены измеренные нами химические сдвиги углеродных атомов тетрабромалюминатов соответствующих оксибензолониевых ионов, приготовленных насыщением бромистым водородом растворов в CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> двойных комплексов метилированных фенолов и диенона (III) с 1 молем AlBr<sub>3</sub>.

Углеродные химические сдвиги (в м. д. от CS<sub>2</sub>)

Ион <sup>a</sup>	Растворитель	Химические сдвиги							
		C <sup>4</sup>	C <sup>2,6</sup>	C <sup>3,5</sup>	C <sup>1</sup>	1-CH <sub>3</sub>	2,6-CH <sub>3</sub>	3,5-CH <sub>3</sub>	
 X = H <sup>b</sup>	CS <sub>2</sub>	5.0	5.0	70.0	146.0			170.0	
	CS <sub>2</sub>	2.5	11.0	67.0	141.5			169.5	
 X = H <sup>b</sup>	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	5.0	10.0	62.0	142.0			168.0	180.0
	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	5.0	20.0	61.5	146.0			171 <sup>b</sup>	180.5
 X = H <sup>b</sup>	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	6.0	6.0	66.0	141.0	171 <sup>b</sup>	171 <sup>b</sup>	180	
	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	3.5	10.5	61.0	143.0	171 <sup>b</sup>	171 <sup>b</sup>	179.5	
	CS <sub>2</sub>	5.5	11.5	60.0	142.0	171.0	171.0	178.0	
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4.0	13.5	61.5	143.5	172.0	172.0	180.0	
 X = H <sup>b</sup>	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	6.0	-2.0	62.0	139.5	168.5	168.5	178.0	
	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	6.0	6.0	59.5	141.0	171 <sup>b</sup>	171 <sup>b</sup>	177.5	

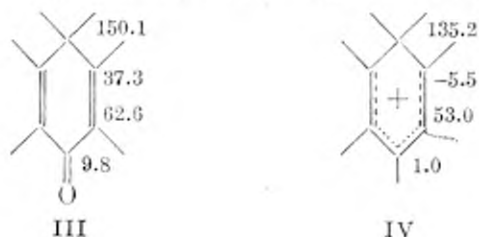
Примечание. а) Необозначенными заместителями являются группы CH<sub>3</sub>; б) анион = AlBr<sub>4</sub><sup>-</sup>; в) сигнал маскируется сигналом CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>.

Сопоставление приведенных в таблице данных для четырех комплексов типа (I) с химическими сдвигами кольцевых атомов углерода диенона (III) [8] и фторсульфоната гексаметилбензолониевого иона (IV) [9] подтверж-

\* Это соединение моделирует таутомерную кето-форму метилированных фенолов.

\*\* Для м-крезола получить комплексы типа (I) с 1 молем AlBr<sub>3</sub> не удается [2]. Однако данные, полученные на примере пентаметилфенола (см. таблицу), показывают, что изменения химических сдвигов при переходе от комплекса с 2 молями AlBr<sub>3</sub> к комплексу с 1 молем AlBr<sub>3</sub> (AlCl<sub>3</sub>) невелики.

дает предположение о значительном разделении зарядов в комплексах (I), причем наибольший дефицит  $\pi$ -электронной плотности, так же как в случае бензолониевых ионов, наблюдается для атомов  $C^2$ ,  $C^4$  и  $C^6$ .



Это позволяет рассматривать комплексы типа (I) как бензолониевые ионы, содержащие в положении 4 заместитель  $O\bar{A}l_nHg_{3n}$ . Близость химических сдвигов кольцевых атомов углерода комплексов (I) и соответствующих оксibenзолониевых ионов (II) является еще одним подтверждением этого заключения.

Неожиданным для нас оказался тот факт, что сигнал атомов  $C^2$  и  $C^6$  комплексов (I) наблюдается в заметно более сильном поле (на  $5\div 10$  м.  $\delta$ ), чем для ионов (II). Это тем более удивительно, что при  $R_3=R_5=CH_3$  пространственные затруднения, создаваемые этими группами, должны препятствовать расположению связи  $O-Al$  в плоскости углеродного кольца. Поворот же группы  $O-\bar{A}l_nHg_{3n}$  вокруг связи  $C-O$  с выходом атома алюминия из плоскости кольца сопровождается снижением перекрывания  $p$ -орбиталей атомов  $O$  и  $C^4$ . Рассмотрение пространственных моделей показывает, что при  $R_3=R_5=CH_3$   $p$ -электроны кислорода группы  $O\bar{A}l_nHg_{3n}$  не могут эффективно вовлекаться в сопряжение с положительно заряженной пентадиенильной системой биполярной частицы. В то же время в ионах (II) группы 3- и 5- $CH_3$  не препятствуют размещению оксигруппы в плоскости кольца. Казалось бы, выключение  $p$ ,  $\pi$ -сопряжения атома кислорода в случае группы  $O\bar{A}l_nHg_{3n}$  должно проявиться в увеличении дефицита  $\pi$ -электронной плотности на кольцевых углеродных атомах (в первую очередь на  $C^2$ ,  $C^4$  и  $C^6$ ) комплексов (I) по сравнению с ионами (II). Однако в действительности, судя по химическим сдвигам атомов  $C^{2,6}$ , наблюдается обратное.\* Таким образом, группа  $O\bar{A}l_nHg_{3n}$ , несмотря на стерические препятствия  $p$ ,  $\pi$ -сопряжению, выступает в роли сильного донора электронов. На это указывает (ср. [10]) и тот факт, что при образовании комплексов таутомерных форм фенолов перемещающийся протон оказывается в «пара-положении» по отношению к этой группе. Электронодонорный характер группы  $O\bar{A}l_nHg_{3n}$ , блокированной двумя орто- $CH_3$  группами, можно, по нашему мнению, объяснить ее способностью эффективно вовлекаться в  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжение за счет  $\sigma$ -электронов связи  $O-Al$ , усиливаемой отрицательным зарядом на атоме алюминия. Это предположение базируется на данных о высокой склонности к  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжению групп типа  $CH_2-M$ , где  $M=SnR_3, SiR_3, PbR_3$  и др. [11-13]. Интересно, в частности, что, согласно данным работы [14], группа  $CH_2\bar{B}X_2OH$  является более сильным донором электронов, чем группа  $OCH_3$ . На возможность аналогичного вовлечения в  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжение связей кислород-металл указывалось в работе [11].

В заключение отметим еще одну особенность спектров ЯМР  $^{13}C$  комплексов (I) и ионов (II). Известно [15], что для фрагмента  $^{13}C_{sp^3}-R$  переход от  $R=CH_3$  к  $R=H$  сопровождается смещением сигнала  $^{13}C$  в сильное поле на  $7-10$  м.  $\delta$ . Однако смещение сигналов атомов  $C^1$ , наблюдаемое при последовательной замене двух групп  $CH_3$  у атома  $C^1$  комплексов (I) и ионов (II) атомами водорода, оказалось значительно меньшим (см. таблицу). Видимо, это связано с тем, что при такой замене усиливается сверхсопряжение групп  $C^1R_2$  с сопряженной пентадиенильной системой, вызывающее

\* Изменение  $\pi$ -электронной плотности на атоме  $C^4$  сопровождается одновременным изменением порядка связи  $C^4-O$ , что затрудняет обсуждение химического сдвига указанного атома.

компенсирующее смещение сигнала  $C^I$  в обратном направлении. В согласии с этим предположением замена у атома  $C^I$  групп  $CN_3$  атомами водорода сопровождается уменьшением разности химических сдвигов атомов  $C^{3,5}$  и  $C^{2,6}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^{13}C$  записаны на спектрометре ЯР-1 (15.1 Мгц, СКБ АН ЭССР) на природном содержании изотопа  $^{13}C$ . Случае комплексов (I) регистрацию спектров проводили при комнатной температуре; растворы же тетрабромалюминатов оксибензолониевых ионов предварительно охлаждали до  $-30 \div -40^\circ$ . При записи спектров двойного резонанса  $\{^1H\}-^{13}C$  насыщенных растворов ( $\sim 25\%$  по соответствующему фенолу), а также при записи спектров монорезонанса использовали накопитель спектров С-1024 фирмы «Вариан». Для растворов в сероуглероде химические сдвиги  $^{13}C$  измерены относительно сигнала  $CS_2$  как внутреннего стандарта. При использовании же в качестве растворителя  $CH_2Br_2$  и  $CH_2Cl_2$  химические сдвиги измерены относительно  $K_2CO_3$  как внешнего стандарта, а затем пересчитаны относительно  $CS_2$ . Химический сдвиг  $K_2CO_3$  принят равным 23.2 м. д. от  $CS_2$  [7]. Точность измерения химических сдвигов не хуже чем 1 м. д.; точность измерения констант  $J_{^{13}C-H} \pm 5$  гц.

Использованные в работе фенолы имели следующие характеристики: пентаметилфенол, т. пл.  $124-125^\circ$ ; 2,3,5,6-тетраметилфенол, т. пл.  $77-78^\circ$ ; 3,5-диметилфенол, т. пл.  $67-68^\circ$ ; м-крезол, т. кип.  $202^\circ$ ; 1,1,2,3,5,6-гексаметилциклогексадиенон, т. пл.  $117-119^\circ$ . Растворы комплексов фенолов и гексаметилциклогексадиенона с одним и двумя молями галогенида алюминия готовили по методике [2]. Растворы тетрабромалюминатов оксибензолониевых ионов готовили пропусканием газообразного  $HBr$  в растворы соответствующих двойных комплексов (I, п 1). При выливании комплексов фенолов и солей оксибензолониевых ионов в воду при комнатной температуре во всех случаях были получены обратно исходные фенолы, идентифицированные по ИК-спектрам.

## Литература

- [1] А. В. Голоунин, В. А. Коптюг, ЖОрХ, 8, 2555 (1972). — [2] В. А. Коптюг, А. В. Голоунин, ЖОрХ, 8, 607 (1972). — [3] В. А. Коптюг, Т. П. Андреева, В. И. Маматюк, ЖОрХ, 6, 1848 (1970). — [4] H. Spiescke, W. G. Schneider, Tetrahedron Lett., 1961, 468. — [5] В. А. Коптюг, Э. Т. Линнмаа, А. И. Резвухин, Т. И. Пехк, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 285. — [6] G. A. Olah, G. D. Mateescu, J. Am. Chem. Soc., 92, 1430 (1970). — [7] Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, изд. «Мир», т. 2, 318 (1969). — [8] И. С. Исаев, Т. Г. Егорова, И. А. Шлейдер, Э. Т. Линнмаа, Т. И. Пехк, В. А. Коптюг, ДАН СССР, 189, 1258 (1969). — [9] А. И. Резвухин, В. И. Маматюк, В. А. Коптюг, ЖОрХ, 8, 2443 (1972). — [10] И. Б. Репинская, А. И. Резвухин, В. А. Коптюг, ЖОрХ, 7, 2143 (1971). — [11] А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, ДАН СССР, 59, 707 (1948). — [12] W. Hanstein, H. J. Verwin, T. G. Traulog, J. Am. Chem. Soc., 92, 829, 7476 (1970). — [13] И. Б. Репинская, А. И. Резвухин, В. А. Коптюг, ЖОрХ, 8, 1647 (1972). — [14] W. Hanstein, Tetrahedron Lett., 1967, 4451. — [15] G. B. Savitsky, K. Namikawa, J. Phys. Chem., 68, 1956 (1964).

Поступило 9 XI 1972

Новосибирский  
институт органической химии  
Сибирского отделения  
Академии наук СССР