

УДК 541.67 + 546.735 + 546.97

РАЗЛИЧИЯ В МАГНИТНОМ ЭКРАНИРОВАНИИ ЯДЕР $^{13}\text{C}(\text{CO})$ И $^{17}\text{O}(\text{CO})$ В ПОЛИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ – $(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_5-n\text{Mn}(\text{CO})_3$, $[(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_5-n\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$, $(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_5-n\text{Co}(\text{CO})_2$ И $(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_5-n\text{Re}(\text{CO})_3$ ($n = 0-5$)

И.Г.МАМЕДОВ*, А.Б.ОРУДЖЕВА, Р.М.САЛИМОВ**,
Г.М.ДЖАФАРОВ**, И.У.ЛЯТИФОВ****

***Бакинский Государственный Университет**

****Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева НАНА
Latifov.i@mail.ru**

Изменения экранирования магнитных ядер ^{13}C и ^{17}O карбонильных групп в полусэндвичевых полиметилциклопентадиенилкарбонильных комплексах переходных металлов первого ряда (Mn, Fe и Co) полностью описываются перераспределением электронного влияния метильных заместителей посредством дативного $Md \rightarrow \pi^ \text{CO}$ π -взаимодействия, тогда как в ряду комплексов рения посредством как π -, так и $[(\text{CO})\text{C}]p \rightarrow d(\text{M})$ σ -взаимодействия.*

Ключевые слова: карбонильные комплексы, химический сдвиг, экранирование магнитного ядра.

Циклопентадиенильные комплексы переходных металлов имеют разные прикладные аспекты, в том числе в области катализа [1,2] и синтеза наноструктур [3,4]. Поэтому изучение их строения вызывает большой интерес как в теоретическом, так и прикладном аспектах. Учитывая это, в данной работе мы провели ^{13}C и ^{17}O ЯМР-исследование гомологических рядов полусэндвичевых циклопентадиенилкарбонильных комплексов переходных металлов – $(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_5-n\text{Mn}(\text{CO})_3$, $[(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_5-n\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$, $(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_5-n\text{Co}(\text{CO})_2$ и $(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_5-n\text{Re}(\text{CO})_3$ ($n=0-5$), с целью выявить причины, обуславливающие различия в величинах изменения экранирования ядер $^{13}\text{C}(\text{CO})$ и $^{17}\text{O}(\text{CO})$ в зависимости от природы атома металла. Результаты этого исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1

^{13}C и ^{17}O химические сдвиги (δ) CO групп, а также отношение $\Delta\delta^{17}\text{O}:\Delta\delta^{13}\text{C}$ в комплексах $(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_5-n\text{Mn}(\text{CO})_3$, $[(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_5-n\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$, $(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_5-n\text{Co}(\text{CO})_2$ и $(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_5-n\text{Re}(\text{CO})_3$ ($n=0-5$).

n	Mn		Fe		Co		Re	
	$\delta^{13}\text{C}$ (CO)	δ $^{17}\text{O}(\text{CO})$	$\delta^{13}\text{C}$ (CO)	δ $^{17}\text{O}(\text{CO})$	$\delta^{13}\text{C}$ (CO)	δ $^{17}\text{O}(\text{CO})$	$\delta^{13}\text{C}$ (CO)	δ $^{17}\text{O}(\text{CO})$
	м.д.	м.д.	м.д.	м.д.	м.д.	м.д.	м.д.	м.д.
n = 0	225.1	373.3	203.4	384.4	204.6	361.6	194.2	346.2
n = 1	225.3	372.9	204.0	382.3	205.2	358.3	195.0	345.8
n = 2	225.6	370.4	204.5	381.2	206.2	355.1	196.0	–
n = 3	226.0	–	205.2	378.1	206.8	353.8	196.7	–
n = 4	227.0	367.6	206.0	376.3	207.7	352.2	197.6	345.5
n = 5	227.2	366.6	206.6	375.7	207.8	353.0	198.5	345.3
$\Delta\delta$	2.1	6.7	3.2	8.7	3.13	8.6	4.32	0.9
$\Delta\delta^{17}\text{O}$	3.19		2.72		2.74		0.21	
$\Delta\delta^{13}\text{C}$								

Спектры катионных комплексов железа сняты в хлористом метиле-не, а комплексов Mn, Co и Re в тетрахлорметане.

Из данных таблицы видно, что с ростом степени замещения водородов циклопентадиенильного кольца на метильные группы (т.е. с ростом n) в каждом гомологическом ряду наблюдается монотонное уменьшение экранирования ядра атома углерода ^{13}C и увеличение экранирования ядра атома кислорода ^{17}O карбонильных групп. В работах [5,6] эта общая для циклопентадиенилкарбонильных комплексов переходных металлов тенденция была рассмотрена нами, как результат роста степени дативного $\text{Md} \rightarrow \pi^*\text{CO}$ взаимодействия с увеличением n.

Однако наряду с общей тенденцией в изменениях экранирования ядер атомов ^{13}C (CO) и $^{17}\text{O}(\text{CO})$ существуют и заметные различия. Так, анализ значений химических сдвигов, приведенных в табл.1, позволяет заключить, что по характеру изменения экранирования магнитных ядер исследуемые комплексы можно подразделить на две группы – на гомологические ряды комплексов Mn, Fe и Co и гомологический ряд комплексов рения. В ЯМР-спектрах комплексов Mn, Fe и Co замещение водородов кольца на метильные группы проявляется, главным образом, в изменении экранирования ядра атома кислорода $^{17}\text{O}(\text{CO})$, а в спектрах комплексов рения – ядра атома углерода ^{13}C (CO). В результате, суммарная величина электронного влияния пяти метильных групп на экранирование ядра атома кислорода ($\Delta\delta^{17}\text{O}$) в гомологических рядах марганца, железа и кобальта, оказывается равной, соответственно, 6.75, 8.7 и 8.6 м.д., а в ряду рения – всего 0.9 м.д. Соответствующие изменения экранирования ядра атома углерода ($\Delta\delta^{13}\text{C}$) в рядах Mn, Fe и Co составляют 2.1, 3.2 и 3.13 м.д., а в ряду рения – 4.32 м.д. Отношение $\Delta\delta^{17}\text{O}:\Delta\delta^{13}\text{C}$ в гомологических

рядах марганца, железа и кобальта равно, соответственно, 3.19, 2.72 и 2.74, а в ряду рения – всего 0.21 (табл.1). Иначе говоря, отношение $\Delta\delta^{17}\text{O}:\Delta\delta^{13}\text{C}$ в рядах комплексов Mn, Fe и Co примерно в 14 раз больше той же величины в гомологическом ряду комплексов рения.

Эти различия в изменениях экранирования ядер $^{13}\text{C}(\text{CO})$ и $^{17}\text{O}(\text{CO})$ мы связываем с различиями в M–CO связывании, обусловленными принадлежностью атома переходного металла к разному ряду. Чтобы показать это, рассмотрим прежде всего какие факторы обуславливают изменения экранирования ядер $^{13}\text{C}(\text{CO})$ и $^{17}\text{O}(\text{CO})$ в исследованных нами комплексах.

Известно, что факторы, определяющие экранирование магнитного ядра атома ^{13}C (или ^{17}O), могут быть разделены на 5 вкладов[7]:

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_r + \Sigma\sigma_{\text{CA}} + \sigma_{\text{ring}} + \sigma_{\text{ED}} \quad (1)$$

A≠C

σ_d – вклад от диамагнитных электронных токов на атоме ^{13}C ;

σ_r – парамагнитный член, возникающий в результате перемешивания основного и возбужденных электронных состояний атома ^{13}C под действием внешнего магнитного поля;

$\Sigma\sigma_{\text{CA}}$ – вклад от анизотропии диамагнитной восприимчивости соседних атомов (групп);

σ_{ring} – вклад, возникающий из электронных токов, нелокализованных на индивидуальном атоме;

σ_{ED} – вклад, обусловленный электрическим полем на атоме ^{13}C , возникшем от полярного заместителя в молекулярном фрагменте.

Поскольку объектами данного исследования являются метильные гомологи циклопентадиенилкарбонильных комплексов металлов, и причем, в этом исследовании мы анализируем не абсолютные значения химических сдвигов, а величины их изменения в рамках каждого гомологического ряда, то уравнение (1) значительно упрощается и включает лишь два вклада – диамагнитную и парамагнитную компоненты:

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_r,$$

где $\sigma_d = e^2/3mc^2 \Sigma \langle r_i^{-1} \rangle$;

r_i^{-1} – значение обратного расстояния i -го электрона от ядра, а суммирование проводится по всем электронам атома ^{13}C .

Теоретические расчеты [8,9] показывают, что в экранировании ядра атома ^{13}C диамагнитная компонента σ_d не должна играть определяющую роль. Покажем, что это справедливо и для исследованных нами комплексов.

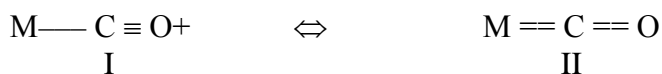
В таблице 2 приведены значения частот валентных колебаний (ν) $C\equiv O$ связи в двух из изученных гомологических рядов – $(CH_3)_n C_5 H_{5-n} Mn(CO)_3$ и $(CH_3)_n C_5 H_{5-n} Re(CO)_3$ ($n=0-5$).

Таблица 2

Значения частот валентных колебаний (cm^{-1}) $C\equiv O$ связи в комплексах $(CH_3)_n C_5 H_{5-n} Mn(CO)_3$ и $(CH_3)_n C_5 H_{5-n} Re(CO)_3$ ($n = 0-5$) (растворитель – CCl_4)

Комплексы	A	E	Комплексы	A	E
$C_5 H_5 Mn(CO)_3$	2027	1934	$C_5 H_5 Re(CO)_3$	2030	1941
$CH_3 C_5 H_4 Mn(CO)_3$	2024	1931	$CH_3 C_5 H_4 Re(CO)_3$	2029	1937
$(CH_3)_2 C_5 H_3 Mn(CO)_3$	2020	1928	$(CH_3)_2 C_5 H_3 Re(CO)_3$	2027	1936
$(CH_3)_3 C_5 H_2 Mn(CO)_3$	2017	1923	$(CH_3)_3 C_5 H_2 Re(CO)_3$	2023	1931
$(CH_3)_4 C_5 H Mn(CO)_3$	2014	1922	$(CH_3)_4 C_5 H Re(CO)_3$	2021	1929
$(CH_3)_5 C_5 Mn(CO)_3$	2011	1918	$(CH_3)_5 C_5 Re(CO)_3$	2018	1927

Из этих данных следует, что с ростом числа метильных групп в циклопентадиенильном кольце значения частот валентных колебаний $C\equiv O$ связи в обоих рядах уменьшаются. Уменьшение $\nu(C\equiv O)$ происходит в результате роста дативного $Md \rightarrow \pi^* CO$ π -взаимодействия, ведущего к увеличению порядка $M-C(CO)$ связи и снижению порядка $C\equiv O$ связи, что соответствует росту вклада структуры II [8,9,11]:



Изменения порядка $M-C(CO)$ и $C\equiv O$ связей происходят по той причине, что $Md \rightarrow \pi^* CO$ π -взаимодействие разрыхляет высокоэнергетическую π -компоненту $C\equiv O$ связи, образованную электронной парой атома кислорода по донорно-акцепторному механизму. И поскольку разрыхляющая π^* -орбиталь CO группы, по сравнению с соответствующей связывающей π -орбиталью, более диффузна и пространственно так расположена, что слабо экранирует углеродное ядро CO группы, то эффективный заряд ядра атома углерода ^{13}C увеличивается и радиусы $2p$ -орбиталей уменьшаются. Как следствие, величина $\langle r^{-1} \rangle$, а следовательно, и диамагнитная компонента (σ_d), то есть экранирование ядра атома углерода ^{13}C (CO), должна возрасти. В действительности же, экранирование ядра атома ^{13}C (CO) во всех гомологических рядах, напротив, убывает с ростом n (табл.1).

Следовательно, изменение σ_d не определяет экранирование ядра атома углерода ^{13}C (CO) в изученных нами циклопентадиенилкарбонильных комплексах, а причиной их изменения должно быть изменение парамагнитной компоненты (σ_p) экранирования.

Парамагнитная компонента имеет вид [7]:

$$\sigma_p = - [e^2 h^2 / 2m^2 c^2 (\Delta E)] < r_{2p-3} > \Sigma QAB, (2)$$

где ΔE – средняя энергия возбуждения между основным и низколежащими парамагнитными состояниями атома;

$< r_{2p-3} >$ – значение обратного куба радиуса углеродных 2p-орбиталей;

ΣQAB – член, включающий анизотропию p-орбитальной заселенности.

Из-за цилиндрической симметрии M—C≡O фрагмента [9] член ΣQAB не должен играть заметную роль в экранировании ядра атома ^{13}C (CO).

Изменение члена орбитального расширения $< r_{2p-3} >$ с ростом n должно приводить к уменьшению экранирования ядра атома углерода ^{13}C (CO). Действительно, как показано выше, электронный перенос $Md \rightarrow \pi^*CO$ приводит к разрыхлению одной из π -связей CO группы, согласованно понижая электронную плотность на атоме ^{13}C и повышая ее на атоме ^{17}O (CO). Такое понижение электронной плотности на атоме углерода ^{13}C (CO) приводит к росту эффективного заряда ядра атома ^{13}C , а следовательно, к уменьшению радиуса его 2p-орбиталей и увеличению члена $< r_{2p-3} >$. Поскольку в выражении (2) стоит знак «-», это означает, что экранирование ядра атома углерода ^{13}C (CO) уменьшается с ростом n, что и наблюдается на самом деле (табл.1).

Для установления влияния энергии возбуждения ΔE на экранирование ядра атома ^{13}C (CO) нами были изучены электронные спектры поглощения комплексов двух гомологических рядов – $(CH_3)_n C_5 H_5 - n Mn(CO)_3$ и $(CH_3)_n C_5 H_5 - n Re(CO)_3$ (n=0–5). Известно [10], что полосы поглощения при 330 и 255 нм, соответственно, в электронных спектрах $C_5 H_5 Mn(CO)_3$ и $C_5 H_5 Re(CO)_3$ относят к $Md \rightarrow \pi^*CO$ электронному переходу с переносом заряда. Следовательно, направление смещения этих полос поглощения с увеличением n (в длинноволновую или коротковолновую область), будет определять характер изменения экранирования ядра атома углерода ^{13}C (CO).

Таблица 3

Положение длинноволновой полосы поглощения (нм) в электронных спектрах гомологов $(CH_3)_n C_5 H_5 - n Mn(CO)_3$ и $(CH_3)_n C_5 H_5 - n Re(CO)_3$ (n=0–5) (растворитель – изооктан).

Комплексы	λ (d \rightarrow π^*)	Комплексы	λ (d \rightarrow π^*)
$C_5 H_5 Mn(CO)_3$	330	$C_5 H_5 Re(CO)_3$	255
$CH_3 C_5 H_4 Mn(CO)_3$	333	$CH_3 C_5 H_4 Re(CO)_3$	258
$(CH_3)_2 C_5 H_3 Mn(CO)_3$	335	$(CH_3)_2 C_5 H_3 Re(CO)_3$	259
$(CH_3)_3 C_5 H_2 Mn(CO)_3$	338	$(CH_3)_3 C_5 H_2 Re(CO)_3$	262
$(CH_3)_4 C_5 H Mn(CO)_3$	342	$(CH_3)_4 C_5 H Re(CO)_3$	264
$(CH_3)_5 C_5 Mn(CO)_3$	343	$(CH_3)_5 C_5 Re(CO)_3$	267

Из данных таблицы 3 следует, что в обоих гомологических рядах с ростом n средняя энергия ΔE возбуждения $Md \rightarrow \pi^*CO$ уменьшается и следовательно, согласно (2) значение парамагнитной компоненты (σ_r) численно должно увеличиваться, продуцируя уменьшение экранирования ядра атома ^{13}C (CO), что хорошо согласуется с экспериментальными данными (табл.1).

Таким образом, наблюдаемое в ЯМР спектрах уменьшение экранирования ядра атома углерода ^{13}C (CO) (табл.1) в исследованных нами циклопентадиенилкарбонильных комплексах переходных металлов с ростом n обусловлено изменением двух составляющих парамагнитной компоненты:

1. Уменьшением электронной плотности на атоме углерода ^{13}C (CO) в результате роста $Md \rightarrow \pi^*CO$ взаимодействия, ведущим к увеличению $\langle r_{2p-3}^{-3} \rangle$;

2. Увеличением вклада возбужденных состояний атома углерода ^{13}C (CO) в результате уменьшения средней энергии его возбуждения (ΔE).

Аналогичными рассуждениями можно показать, что рост $Md \rightarrow \pi^*CO$ взаимодействия приводит к увеличению электронной плотности на атоме кислорода ^{17}O (CO), уменьшая тем самым эффективный заряд его ядра и увеличивая радиусы $2p$ -орбитали. Поэтому в противоположность ядру атома углерода ^{13}C (CO), составляющая парамагнитной компоненты $\langle r_{2p-3}^{-3} \rangle$ ядра атома кислорода ^{17}O (CO) уменьшается, а его экранирование возрастает, что и находит свое отражение в таблице 1.

Для того чтобы выявить причины, обуславливающие различия в величинах изменения экранирования ядер ^{13}C (CO) и ^{17}O (CO) в зависимости от природы атома металла, рассмотрим особенности связи переходной металл – CO. Известно [8,11], что связь между атомом переходного металла и CO группой имеет двосвязанный характер: σ -компонента этой связи состоит из донорно-акцепторного $[(CO)C]p \rightarrow d(M)$ взаимодействия, а π -компонента – из дативного $Md \rightarrow \pi^*CO$ взаимодействия. Причем, в карбонильных комплексах переходных металлов первого ряда должна доминировать π -компонента $M-CO$ связи, а в карбонилах переходных металлов второго и, в особенности, третьего ряда – σ -компонента. Приведенные в таблице 1 данные по ^{13}C и ^{17}O ЯМР спектрам циклопентадиенилкарбонильных комплексов Mn, Fe и Co полностью согласуются с результатами работы [8]. Так, в гомологических рядах переходных металлов первого ряда (Mn, Fe и Co) электронодонорные метильные группы посредством вышерассмотренного дативного $Md \rightarrow \pi^*CO$ π -взаимодействия в значительной степени разрыхляют высокоэнергетическую π -компоненту $C \equiv O$ связи, образованную электронной парой атома кислорода по донорно-акцепторному механизму. И как следствие, именно в этих комплексах наблюдаются значительные изменения магнитного эк-

ранирования ядра атома кислорода $^{17}\text{O}(\text{CO})$ (смещается на 7–8 м.д. в сильное поле по сравнению с 0.9 м.д. в случае комплексов рения).

Несколько иначе обстоит дело с экранированием ядра атома кислорода $^{17}\text{O}(\text{CO})$ в ряду комплексов рения. Наблюдаемое увеличение его экранирования в гомологическом ряду рения не соответствует ожидаемому на основе доминирования σ -компоненты $\text{Re}-\text{CO}$ связи. Действительно, согласно [11] с ростом n следовало бы ожидать уменьшения экранирования ядра атома кислорода $^{17}\text{O}(\text{CO})$. Причиной является то, что с ростом числа метильных групп в циклопентаденильном кольце σ -донирование $[(\text{CO})\text{C}]p \rightarrow d(\text{M})$ должно ослабляться, а связь $\sigma\text{-C}-\text{O}$ должна упрочняться [8]. Упрочнение $\sigma\text{-C}-\text{O}$ связи, в свою очередь, в результате увеличения члена $\langle r^2p-3 \rangle$ парамагнитной компоненты (σr) должно привести к уменьшению экранирования ядра атома кислорода $^{17}\text{O}(\text{CO})$. Однако в нашем случае экранирование ядра атома кислорода $^{17}\text{O}(\text{CO})$ увеличивается, хотя и на небольшую величину, около 0.9 м.д. Следовательно, наблюдаемая картина изменения экранирования ^{17}O указывает на то, что π -компонента $\text{Re}-\text{CO}$ связи также играет достаточно заметную роль в изменении экранирования ядра атома кислорода $^{17}\text{O}(\text{CO})$, что в конечном итоге и приводит к наблюдаемому росту его экранирования. В подтверждение влияния σ -компоненты $\text{Re}-\text{CO}$ связи на экранирование магнитных ядер CO группы указывает и достаточно большая величина суммарного экранирования ядра атома углерода $^{13}\text{C}(\text{CO})$ в ряду комплексов рения (4.32 м.д.), по сравнению с той же величиной в гомологических рядах комплексов Mn (2.1 м.д.), Fe (3.2 м.д.) и Co (3.13 м.д.).

Таким образом, сравнительный анализ величин изменения химических сдвигов магнитных ядер CO -групп полусэндвичевых циклопентаденилкарбонильных гомологов Mn , Fe , Co и Re позволяет заключить, что наблюдаемые изменения экранирования ядер ^{13}C и ^{17}O в комплексах переходных металлов первого ряда (Mn , Fe и Co) описываются перераспределением электронного влияния метильных заместителей посредством дативного $\text{M}d \rightarrow \pi^*\text{CO}$ π -взаимодействия, тогда как в комплексах рения посредством как π -, так и $[(\text{CO})\text{C}]p \rightarrow d(\text{M})$ σ -взаимодействия.

Экспериментальная часть

Нейтральные комплексы, рассматриваемые в данной статье синтезированы известными методами [5,6].

ЯМР ^{13}C - и ^{17}O -спектры вышеуказанных комплексов сняты в 0,2M растворе тетрахлорметана на спектрометре Bruker-300 с рабочей частотой 75 и 40,7 МГц и внутренним эталоном – тетраметилсиланом для ^{13}C - спектров и внешним эталоном (H_2O) для ^{17}O -спектров.

Проведение ЯМР-исследований в неполярном растворителе – тетрахлорметане и в растворе с одинаковой концентрацией растворенного

вещества связано с необходимостью устранения влияния концентрационных эффектов и природы полярного растворителя на химические сдвиги ^{13}C и ^{17}O . В предыдущих исследованиях [5,6] эти два условия не были соблюдены.

Значения частот валентных колебаний (см^{-1}) $\text{C}\equiv\text{O}$ связи и длинноволновой полосы поглощения (нм) в электронных спектрах рассматриваемых комплексов, а также ^{13}C и ^{17}O химические сдвиги катионных комплексов железа взяты из наших предыдущих работ [5,6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Neves P., Pereira G.I.C.L., Almeida Par F.A. at all. Cyclopentadienyl molybdenum dicarbonyl η^3 -allyl complexes as catalyst precursors for olefin epoxidation. Crystal structures of $\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ ($\text{Cp}'\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$, $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)// J. Organometal. Chem. 2010, v.695, p.2311–2319.
2. Varela J. A., Saa C. CpRuCl- and CpCo-catalyzed or mediated cyclotrimerizations of alkynes and [2+2+2] cycloadditions of alkynes to alkenes: A comparative DFT study//J. Organometal. Chem. 2009, v.694, p.143–149.
3. Nxumalo E.N., Chabalala V.P., Nyamori V.O. at all. Influence of methylimidazole isomers on ferrocene-catalysed doped carbon nanotube synthesis//J. Organometal. Chem. 2010, v.695, p.1451–1457.
4. Zhu T., Wu Q., Chem P., Ding Y. A novel waist-regulable dumbbell-like nanosuperstructure of (3-carboxy-1-acyl-propyl)-ferrocene//J. Organometal. Chem. 2009, v.694, p.21–26.
5. Lyatifov I.U., Babin V.N., Guliyeva G.I. at all. ^1H , ^{13}C , ^{17}O NMR and IR- spectroscopic investigation of $\text{MenCpRe}(\text{CO})_3$ // J. Organometal. Chem. 1987, v. 326, p.93–99.
6. Lyatifov I.U., Babin V.N., Jafarov G.M. at all. ^1H , ^{13}C , ^{17}O NMR and IR-spectroscopic and mass-spectrometric studies of $\text{MenCpM}(\text{CO})_2$ homologues ($\text{M}=\text{Co}$, Rh)// J. Organometal. Chem. 1989, v. 368, p.223–231.
7. Hickey J.P., Wilkinson J.R., Todd L.J. ^{17}O NMR spectra of transition metal carbonyl compounds //J. Organometal. Chem. 1979, v.179, p.159–168.
8. Johnson J.B., Klemperer W.G. A Molecular orbital analysis of electronic structure and bonding in chromium hexacarbonyl // J.Am. Chem. Soc. 1977, v. 99, p.7132–7136.
9. Bratermen P.S., Milane D.W., Randell E.W., Rosenberg E. ^{13}C -NMR Spectra of W and Mo Carbonyl Derivatives//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, v. 5, p.1027–1032.
10. Amberger Hanns-Dieter, Reddman Hauke. Electronic structures of organometallic complexes of f-elements. LXXIV: First Raman spectroscopic polarization measurements on uniformly oriented sandwich complex molecules: Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl) ruthenium//J. Organometal. Chem. 2010, v.695, p.2455–2460.
11. Wang Y-P., Wu P., Cheng H-Y. at all. Unequivocal assignments of C(2,5) and C(3,4) on Cp ring of cynichrodene derivatives bearing an electron-donating substituent in ^{13}C NMR spectra and X-ray structures of $(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Cr}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{O})\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ and $(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Cr}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ //J. Organometal. Chem. 2009, v.694, p.285–296.

**KEÇİD METALLARIN YARIMSENDVİÇ QURULUŞLU POLİMETİLTİKSİKLO-
PENTADIENİL KARBONİL KOMPLEKSLƏRİNDƏ – (CH₃)_nC₅H_{5-n}Mn(CO)₃,
[(CH₃)_nC₅H_{5-n}Fe(CO)₃]⁺, (CH₃)_nC₅H_{5-n}Co(CO)₂ və (CH₃)_nC₅H_{5-n}Re(CO)₃ (n=0–
5) ¹³C(CO) VƏ ¹⁷O(CO) NÜVƏLƏRİNİN MAQNİT
EKTRANLAŞMASINDAKI FƏRQLƏR**

**İ.Q.MƏMMƏDOV, A.B.ORUCOVA, R.M. SƏLİMOV,
Q.M.CƏFƏROV, İ.U.LƏTİFOV**

XÜLASƏ

Yarımsendviç quruluşlu polimetiltsiklopentadienilkarbonil komplekslərində metil qruplarının sayı artdıqca karbonil qrupunun ¹³C və ¹⁷O nüvələrinin maqnit ekranlaşmasında baş verən dəyişiklik I sıra keçid metallarının (Mn, Fe Co) komplekslərində yalnız dativ Md→π*CO π-qarşılıqlı təsirlə, rheniumun komplekslərində isə həm π-, həm də [(CO)C]p→d(M) σ-qarşılıqlı təsirlə izah edilmişdir.

Açar sözlər: karbonil kompleksləri, kimyəvi sürüşmə, maqnit nüvəsinin ekranlaşdırılması.

**DIFFERENCE IN MAGNETIC SHIELDING OF NUCLEARS ¹³C(CO) AND ¹⁷O(CO)
IN POLYMETHYLCYCLOPENTADIENYLCARBONYL COMPLEXES OF
TRANSITION METALS – (CH₃)_nC₅H_{5-n}Mn(CO)₃, [(CH₃)_nC₅H_{5-n}Fe(CO)₃]⁺,
(CH₃)_nC₅H_{5-n}Co(CO)₂, (CH₃)_nC₅H_{5-n}Re(CO)₃ (n=0–5)**

I.G.MAMMADOV, A.B.ORUJOVA, R.M.SALIMOV, G.M.JAFAROV, I.U.LATIFOV

SUMMARY

The shielding change of magnetic nuclears ¹³C and ¹⁷O of carbonyl groups in half-sandwich polymethylcyclopentadienylcarbonyl complexes of transition metals of first series (Mn, Fe and Co) is fully described by redistribution of electron influence of methyl substitute-cy by means of dative Md→π*CO π-interaction, and by means of both π-, and [(CO)C]p→d(M) σ-interaction in series of rhenium complexes.

Key words: carbonyl complexes, chemical shift, screening of the magnetic core.

Поступила в редакцию: 28.10.2011 г.

Подписано к печати: 09.01.2012 г.