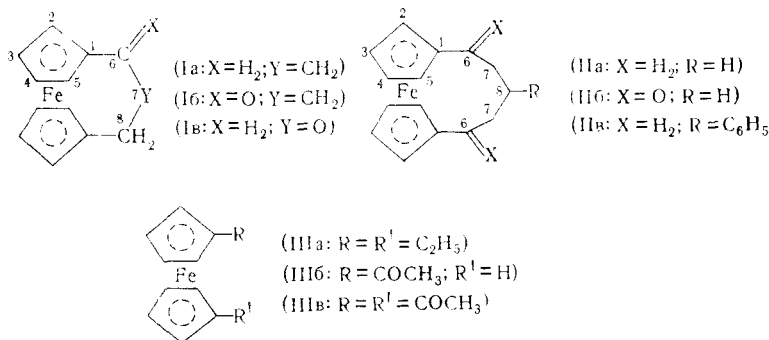


Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Г. Б. ШУЛЬПИН,
М. И. РЫБИНСКАЯ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕРРОЦЕНОФАНОВ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО
МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ^{13}C И ^1H**

Спектры п.м.р. [m]ферроценофанов обсуждались неоднократно (^{1, 2}). Было показано, что деформация молекулы в [3] и особенно в [2] ферроценофане приводит к соответствующим изменениям в спектрах: различие в химических сдвигах α - и β -протонов циклопентадиенильных (ЦПД) колец возрастает с уменьшением длины моста. Спектры я.м.р. ^{13}C некоторых [5]ферроценофанов были получены нами лишь недавно (^{3, 4}), причем исследование температурной зависимости спектра простейшего [5]ферроценофана показало, что молекула этого соединения проявляет динамические свойства (⁴). Представляло интерес исследовать, как отразятся в спектрах я.м.р. ^{13}C напряженность молекулы и наклон ЦПД-колец в [3]ферроценофанах.

С целью изучения конформационной подвижности [3] и [5]ферроценофанов (I и II соответственно) в настоящей работе получены их спектры я.м.р. ^{13}C — $\{^1\text{H}\}$ и ^1H в различных средах. Соответствующие α -оксопроизводные (Iб и IIб) использованы как удобные модели для получения мостиковых ферроценов, содержащих карбокатионный центр в α -положении моста. Изучение спектров таких катионов могло дать полезные сведения при обсуждении предпочтительной структуры α -ферроценилкарбокатионов, из числа обсуждающихся в литературе.



При сравнении спектров я.м.р. ^1H и ^{13}C ферроценофанов Ia и IIa (табл. 1 и 2) и их немостикового аналога IIIa можно отметить, что введение моста больше сказывается в спектрах п.м.р. Однако так же как и для п.м.р., в спектрах углеродного резонанса различие в химических сдвигах $\Delta\delta = |\delta_{\text{C}_{2,5}} - \delta_{\text{C}_{3,4}}|$ в случае ферроценофанов Ia и IIa больше, чем для немостикового производного IIIa. Химический сдвиг ключевого атома C₁ при переходе от немостикового производного IIIa к более напряженным IIa и Ia уменьшается. Если химические сдвиги метиленовых групп, непосредственно связанных с ЦПД-кольцами, для соединений IIIa, IIa и Ia близки (22–25 м.д.), то для средних групп CH₂ (C₈ для IIa и C₇ для Ia)

при переходе от [5] к [3]ферроценофану наблюдается заметное возрастание δ (от 25 до 35 м.д.). Это можно объяснить тем, что в молекуле [3]ферроценофана средняя метиленовая группа моста находится ближе к атому железа, чем в менее напряженном [5] ферроценофане. В первом случае дезэкранирующее влияние атома железа (⁵) проявляется сильнее, что и приводит к увеличению δ . Такая картина согласуется с представлением о распределении анизотропного влияния ферроценового фрагмента (⁵).

В молекуле [5]ферроценофана атомы углерода C₂ и C₅ (а также C₃ и C₄), при условии усреднения по конформационным состояниям, связаны плоскостью симметрии и поэтому являются энантиотопными, а следовательно, изохронными. При замещении одного из атомов водорода центральной метиленовой группы C₈ на фенильную группу (соединение IIв) указанные ядра C₂ и C₅ (а также C₃ и C₄) становятся диастереотопными и, следовательно, могут быть анизохронными (⁶⁻⁸). Действительно, в спектре я.м.р. ¹³C соединения IIв наблюдаются четыре сигнала, принадлежащие атомам C₂₋₅. Следует подчеркнуть, что углеродные атомы ЦПД-кольца чувствительны к введению заместителей в γ -положение моста. В спектрах п.м.р. такой эффект не наблюдается (⁹). При изменении температуры от -30 до +60° сигнал C₈ в спектре IIв смещается в слабое поле на 1,2 м.д., в то время как смещения других сигналов не превышают 0,2-0,5 м.д. Это, по-видимому, связано с существованием конформационного перехода, при котором ЦПД-кольца совершают взаимные вращательные колебания на угол $2\pi/5$ рад. или несколько больший (⁴). В процессе такого колебания атом C₈ перемещается в неоднородном дезэкранирующем поле, образованном ядром ферроцена (⁵). Изменение температуры приводит к изменению скорости колебания и его амплитуды, что вызывает изменение вкладов отдельных конформационных населенностей и, как следствие, приводит к смещению сигнала C₈. В отличие от IIа, в случае IIв определенное анизотропное влияние на углеродные атомы оказывает фенильное кольцо. Спектр Ia свидетельствует о меньшей конформационной подвижности молекулы этого соединения.

В отличие от спектров п.м.р. соединений IIв и IIб, в которых метиленовые группы 7 и 8 проявляются в виде общего синглета, в спектре я.м.р. ¹³C соединения IIв углеродные атомы этих метиленовых групп дают два различных сигнала. Отметим, что в спектре IIв сигнал карбонильной группы проявляется в более слабом поле, чем в спектре IIб. Видимо, это связано с тем, что в молекуле IIв наличие моста приводит к некоторому выведению СО-группы из сопряжения с ЦПД-кольцом.

Известно, что при растворении ацилферроценов в сильных кислотах происходит протонирование по карбонильной группе и образуется α -ферроценилкарбеневый ион (^{3,10}). Мы изучили спектры я.м.р. [3]ферроценофан-1-она в CF₃COOH и с целью обсуждения предпочтительной структуры α -ферроценилкарбокатиона провели сравнение их со спектрами незамкнутого ацилферроцена. Спектры я.м.р. соединения IIб в CF₃COOH не отличаются существенно от спектров IIIа в том же растворителе (табл. 1 и 2). В спектре п.м.р. IIб в CF₃COOH две метиленовые группы моста проявляются в виде мультиплета, характерного для системы A₂B₂. Также мультиплетный сигнал метиленовых групп моста найден в спектре карбокатиона, образующегося при растворении 1-окси[3]ферроценофана в CF₃COOH (¹¹). Сигналы протонов ЦПД-колец при переходе от СНCl₃ к CF₃COOH смещаются в различных направлениях так, что два средних триплета накладываются друг на друга. В спектре я.м.р. ¹³C мостикового кетона IIб, так же как и в случае IIIб, при переходе от обычного растворителя к кислоте наблюдается некоторое смещение сигнала карбонильной группы в сильное поле, причем величина этого смещения больше для IIб. Заметное сходство спектров я.м.р. мостикового кетона IIб и ацилферроцена IIIб свидетельствует о том, что трехчленный мост не

Спектры я.м.р. ^{13}C — {CH} (δ , м.д. от ТМС)

Заместитель	Растворитель	Т-ра, °С	C ₁	C _{2,3} и C _{4,5}	C ₆	C ₇	C ₈
Ia. —CH ₂ CH ₂ CH ₂ —	(CH ₂ Cl) ₂	-10	85,0	68,9 67,6	23,9	21,6	21,9
		+20	85,2	69,1 67,9	24,2	21,8	21,5
		+70	85,4	69,3 67,5	24,5	22,1	21,5
Iб. —CH ₂ CH ₂ CO—	(CH ₂ Cl) ₂	+20	74,0	68,8 69,8	210,1	43,5	и 31,1
			87,6	70,7 72,0			
	C ₆ H ₆	+60		69,3 70,5		44,3	и 31,4
				71,1 72,4			
CF ₃ COOH	+20	102,1	73,1 73,9	207,5	42,8	и 33,9	
			77,0 84,0				
Iв. —CH ₂ OCH ₂ —	CH ₂ Cl ₂	+25	83,7	70,2 70,0	64,5	—	64,5
IIa. —CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ —	CH ₂ Cl ₂	-70	87,5	67,8 66,7	25,3	23,7	22,6
	(CH ₂ Cl) ₂	+70	89,4	68,3 66,7	25,2	25,0	25,7
IIб. —COCH ₂ CH ₂ CH ₂ CO—	(CH ₂ Cl) ₂		81,4	73,6 70,1	200,8	37,7	и 27,9
	H ₂ SO ₄			96,4 85,8	224,4	49,6	и 45,2
IIв. —CH ₂ CH ₂ CH(SCH ₂ CH ₂)— C ₆ H ₅	(CH ₂ Cl) ₂	-30 ¹	88,4	65,8 66,8	23,3	32,2	и 39,4
				67,6 68,8			
		-10 ²	88,4	65,8 66,9	23,4	32,2	и 39,4
				67,6 68,9			
		+30 ²	88,9	66,0 66,9	23,6	32,3	и 40,0
			67,8 68,9				
		+60 ⁴	89,3	66,1 66,9	23,8	32,4	и 40,6
				67,9 69,0			
IIIa. (—C ₂ H ₅) ₂	C ₆ D ₆		90,3	67,5 67,2	22,0	15,1	—
IIIб. —COCH ₃	CHCl ₃		78,8	71,8 69,1	200,9	26,8	—
	CF ₃ COOH		75,4	80,0 71,8	200,3	23,8	—
IIIв. (—COCH ₃) ₂	CHCl ₃		80,1	73,1 70,4	200,4	27,1	—
	CF ₃ COOH		78,8	75,9 72,1	211,3	25,5	—

В соединении IIв сигналы фенильного кольца: ¹148,6 (ключевой), 127,3 и 127,9 (о и м); 125,4 (п); ²148,0; 127,4 и 127,9; 125,5; ³148,1; 127,4 и 128,1; 125,5; ⁴148,2; 127,6 и 128,1; 125,7. В соединении IIIa C₆—CH₂ и C₇—CH₃; в соединениях IIIб и IIIв C₆—CO и C₇—CH₃.

Таблица 2

Спектры п.м.р. (δ , м.д. от ТМС)

Заместитель	Растворитель	H _{2,3} и H _{3,4} *	H* заместителя
IIIб. —COCH ₃	CCl ₄ **	4,70 т.; 4,41 т.	2,33с.
		4,97 ш.	2,00с.
Iб. —CH ₂ CH ₂ CO—	CHCl ₃	4,04 т.; 4,60 т.	2,95с.
		4,38 т.; 4,84 т.	
		3,93; 4,85	3,12м.
	CF ₃ COOH	4,85; 5,10	
IIIв. (—COCH ₃) ₂	CF ₃ COOH	4,50; 4,60	2,15ш. с.
		5,30; 4,47	2,25с.
IIб. —CO(CH ₂) ₃ CO—	CDCl ₃	4,32 т.; 4,55 т.	2,50с.
		4,51 т.; 4,62 т.	2,30с.

* с. — синглет, т. — триплет, м. — мультиплет, ш. — широкий.

** Ацетилферроцен: $\delta_{\text{C}_6\text{H}_5}$ 4,13с.

*** $\delta_{\text{C}_6\text{H}_5}$ 4,52 ш. с.

нарушает резко геометрию карбокатиона, образующегося при протонировании ацилферроцена.

В обеих основных обсуждающихся в литературе структурах α -ферроценилкарбокатиона катионный центр приближается к атому железа. В одной из структур предполагается, что ЦПД-кольцо, несущее этот центр, смещается не выходя из плоскости (фульвеноидная структура) ⁽¹²⁻¹⁴⁾, тогда как в другой происходит деформация этого кольца, так что атом C₁ выходит из плоскости кольца по направлению к атому Fe ^(12, 13). Однако при реализации первой структуры в α -карбокатионах введение трехчленного моста должно искажать геометрию образующегося карбокатиона, что, в свою очередь, должно было бы, видимо, привести к значительным изменениям в спектрах я.м.р. по сравнению с немостиковыми α -ферроценилкарбокатионами. Итак, полученные нами данные лучше согласуются со второй структурой.

Спектры я.м.р. 1,4'-диацилферроценов IIIв и IIб в некоторых отношениях отличны от спектров моноацилпроизводных IIIб и Ib в кислотных растворителях. Так, сигналы п.м.р. IIIв и IIб в H₂SO₄ уширены лишь незначительно, тогда как в случае IIIб и Ib сигналы почти не проявляются. В спектрах IIIв и IIб при переходе от обычного растворителя к кислоте наблюдается смещение сигнала карбонильной группы в сильное поле. Возможно, эти различия связаны с образованием мостиковых дикатионов ^(3, 10).

Спектры получены: я.м.р. ¹³C — {¹H} — на приборе «Брукер НХ 90» (23,635 МГц); п.м.р. — на приборе «Перкин — Эльмер R-20» (60 МГц).

Авторы выражают благодарность П. В. Петровскому за обсуждение результатов, В. И. Робасу и И. Д. Рубину за съемку спектров я.м.р.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
13 V 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. E. Watts, *Organomet. Chem. Rev.*, A, v. 2, 231 (1967). ² T. H. Barr, W. E. Watts, *Tetrahedron*, v. 24, 6111 (1968). ³ А. Н. Несмеянов, Г. Б. Шульпин и др., ДАН, т. 215, 599 (1974). ⁴ А. Н. Несмеянов, Г. Б. Шульпин и др., там же, т. 215, 865 (1974). ⁵ T. D. Turbitt, W. E. Watts, *Tetrahedron*, v. 28, 1227 (1972). ⁶ А. Н. Несмеянов, Г. Б. Шульпин и др., ЖОХ, т. 44, 2032 (1974). ⁷ А. Н. Несмеянов, Г. Б. Шульпин и др., *J. Organomet. Chem.*, v. 69, 429 (1974). ⁸ А. Н. Несмеянов, Г. Б. Шульпин и др., ДАН, т. 217, № 5 (1974). ⁹ T. H. Barr, W. E. Watts, *Tetrahedron*, v. 24, 3219 (1968). ¹⁰ T. E. Bitterwols, A. C. Ling, *J. Organomet. Chem.*, in press. ¹¹ M. Hisatome, K. Yamakawa, *Tetrahedron Letters*, 1971, 3533. ¹² M. Cais, *Organomet. Chem. Rev.*, v. 1, 435 (1966). ¹³ R. G. Sutherland, J. R. Sutton, W. M. Horspool, *Tetrahedron Letters*, № 35, 3283 (1973). ¹⁴ J. J. Dannenberg, M. K. Levenberg, J. H. Richards, *Tetrahedron*, v. 29, 1575 (1973).