

УДК 547.258.31/32:543.42

ХИМИЯ

М. Х. МИНАЧЕВА, Л. А. ФЕДОРОВ, Э. М. БРАЙНИНА,
член-корреспондент АН СССР Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

СИНТЕЗ И СПЕКТРЫ П.М.Р. СМЕШАННЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ ХЕЛАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

Интерес к своеобразному типу смешанных циклопентадиенильных хелатных соединений циркония и гафния $\text{CrM}(\text{хелат})_2\text{X}$ ($\text{M} = \text{Hf}; \text{Zr}$) связан как с изучением химических свойств (¹⁻⁴), так и стереохимической структуры некоторых представителей этого класса соединений (⁴⁻⁸). Следует отметить, что методы получения некоторых смешанных циклопентадиенильных соединений циркония и гафния требуют многочасового нагревания (^{2, 9}) или двух-, трехстадийного синтеза исходных веществ (^{2, 10-12}).

В настоящей работе нами показано, что в присутствии три-

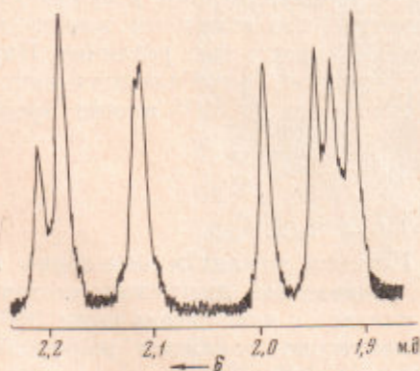


Рис. 1

Рис. 1. Спектр п.м.р. метильных протонов $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Hf}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Cl}$ в хлороформе при 25°

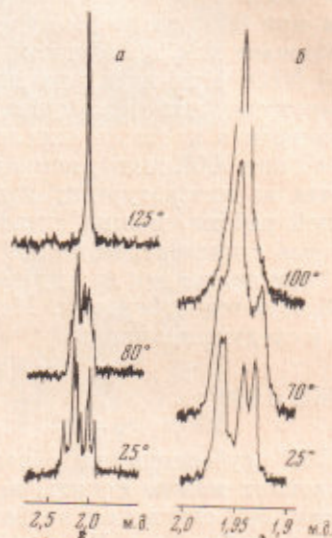
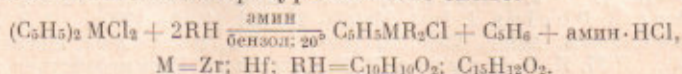


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость спектров п.м.р. метильных протонов $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Zr}(\text{хелат})_2\text{Cl}$ в нитробензоле: а — хелат- $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2$, б — хелат- $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$

этиламина можно получать соединения типа $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{хелат})_2\text{X}$, исходя из бисциклопентадиенилметалл дихлорида и хелатообразователей, взятых в соответствующих молярных соотношениях; при этом реакция проходит быстро при комнатной температуре согласно схеме:



Опыты проведены с сухими растворителями, перегнанными на LiAlH_4 ; некоторые данные по синтезу соединений приведены в табл. 1.

Ранее нами была исследована стереохимия соединений $\pi\text{-CrM}(\text{хелат})_2\text{X}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OPh}, \text{OSOCN}_3$; хелат — остаток ацетил-

Таблица 1

Исходные реагенты	Соотношение реагентов в ммольях	Полученные соединения *	Т. пл. °С (с разложением)	Т. пл., °С (лит. данные)	Выход в % от теории
$(C_5H_5)_2 HfCl_2$; $C_{10}H_{10}O_2$; $(C_5H_5)_3 N$	1,3 : 2,6 : 1,3	$C_5H_5Hf(C_{10}H_{10}O_2)_2 Cl$	216,5—219,5	219,5—220 (19)	70
$(C_5H_5)_3 ZrCl_2$; $C_{10}H_{10}O_2$; $(C_5H_5)_3 N$	1,7 : 3,4 : 1,7	$C_5H_5Zr(C_{10}H_{10}O_2)_2 Cl$	231,5—232,5	225—227 (9)	70
$(C_5H_5)_2 HfCl_2$; $C_{10}H_{10}O_2$; $(C_5H_5)_3 N$	1,3 : 2,6 : 1,3	$C_5H_5Hf(C_{10}H_{10}O_2)_2 Cl$	171,5—172,5	172,5—173,5 (19)	67
$(C_5H_5)_2 ZrCl_2$; $C_{10}H_{10}O_2$; $(C_5H_5)_3 N$	1,7 : 3,6 : 1,7	$C_5H_5Zr(C_{10}H_{10}O_2)_2 Cl$	173—174	184—185,5 (9)	69

* Аналитические данные подтверждают состав соединений.

ацетона; $Sr = C_5H_5$; $CH_3C_5H_4$; трет.- $C_4H_9C_5H_4$) методом протонного магнитного резонанса (п.м.р.) (4, 5). Было найдено, что при комнатной температуре эти соединения имеют относительно стабильную цис-октаэдрическую (или искаженную октаэдрическую) структуру. В данной работе

Таблица 2

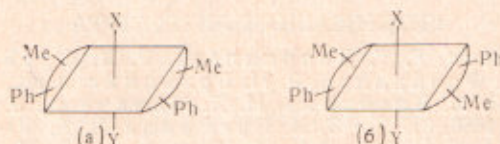
Химические сдвиги метильных протонов (в м. д. от ТМС) в комплексах $\pi-C_5H_5Zr(C_{10}H_{10}O_2)_2 Cl$ (I), $\pi-C_5H_5Hf(C_{10}H_{10}O_2)_2 Cl$ (II), $\pi-C_5H_5Zr(C_5H_7O_2)_2 Cl$ (III)

Соединения	Растворитель	δ_{CH_3} при 34°
I	CCl_4	2,25; 2,17; 2,04; 2,02; 1,99; 1,98
I	$CHCl_3$	2,21; 2,19; 2,13; 2,12; 2,01; 1,97; 1,94; 1,93
I	C_6H_6	1,83; 1,78; 1,73; 1,71; 1,61; 1,58; 1,56; 1,52
I *	$C_6H_5NO_2$	2,31; 2,18; 2,14; 2,09; 2,01; 1,99; 1,92
II	CCl_4	2,20; 2,19; 2,13; 2,00; 1,96; 1,93
II	$CHCl_3$	2,21; 2,18; 2,11; 2,10; 1,99; 1,94; 1,93; 1,91
II **	$C_6H_5NO_2$	2,17; 2,12; 2,09; 2,07; 2,03; 2,01; 1,98
III ***	$C_6H_5NO_2$	1,97; 1,96; 1,94; 1,93

* δ_{CH_3} при 100° 2,08; ** δ_{CH_3} при 120° 2,12; *** δ_{CH_3} при 100° 1,9.

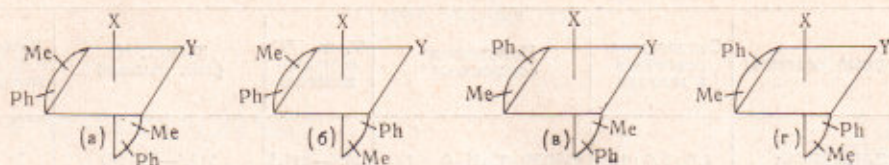
исследование п.м.р. смешанных π -циклопентадиенильных бис-бензоилацетонатных производных Zr и Hf свидетельствует, что соединения с двумя несимметричными хелатами, по-видимому, имеют аналогичную структуру. В спектре этих соединений при 34° С в зависимости от растворителя обнаружено от 6 до 8 метильных сигналов неравной интенсивности (рис. 1, табл. 2).

Схема I



При транс-конфигурации (изомеры а и б, схема (I), в каждом из которых метильные группы одинаково экранированы) в спектре можно ожидать не более двух сигналов метильной группы. В случае цис-строения (изомеры а, б, в, г, схема (II), метильные группы в каждом из которых диастереотопны) в спектре п.м.р. можно наблюдать до 8 метильных сигналов. Таким образом, полученные данные противоречат чистой транс-конфигурации и скорее согласуются с цис-строением. Эти данные не исключают, однако, предположения, что помимо соединения с цис-конфигурацией, в растворе имеется какое-то количество вещества с транс-структурой.

Схема II



Бис-хелатные соединения (хелат)₂MX₂Y (M — металл IV группы, X, Y ≠ π-Sr) обладают, по данным п.м.р., стереохимической нежесткостью⁽¹³⁾. В аналогичных соединениях, содержащих π-циклопентадиенильный лиганд, такой эффект пока не обнаружен⁽¹⁴⁻¹⁶⁾. Полагая, что π-Sr-группа не исключает, а лишь в определенной степени замедляет в них динамические превращения⁽¹⁾, мы исследовали температурную зависимость спектров п.м.р. бензоилацетонатных соединений π-C₅H₅MCl(C₁₀H₈O₂)₂*, M = Zr(I), Hf(II), а также ацетилацетонатного соединения π-C₅H₅Zr·(C₅H₇O₂)₂Cl(III)** в нитробензоле в диапазоне температур от 25 до 130° С. С повышением температуры спектр метильных протонов каждого из них постепенно упрощается вплоть до превращения в острый синглет (табл. 2, рис. 2). При последующем охлаждении растворов спектральная картина восстанавливается полностью (в случае II с появлением дополнительных сигналов, обусловленных некоторым разложением образца). Для циркониевого производного I образование одиночного сигнала достигается при более низкой температуре, чем для соответствующего соединения гафния. Проведены некоторые сопоставления температурных изменений формы линии I и III в зависимости от концентрации соединения (проверено для III), от добавления соответствующего хелатообразователя (для I и III), от добавления другого комплекса (для смеси I и III). Данные спектроскопии п.м.р., таким образом, позволяют констатировать, что бис-хелатные октаэдрические комплексы, содержащие π-Sr-лиганды, как и соединения других классов, обладают стереохимической нежесткостью. Эти результаты также с большой вероятностью свидетельствуют в пользу внутримолекулярного характера этого процесса. Дальнейшие исследования π-циклопентадиенильных хелатных соединений циркония и гафния, по-видимому, позволят высказать более детальное суждение о механизме обнаруженных превращений.

Спектры п.м.р. получены на спектрометре Р-20 «Хитачи — Перкин — Эльмер»; температурные исследования проведены на спектрометре РЯ-2305. Рабочая частота спектрометров 60 Мгц***.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
31 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. М. Брайнина, Г. Г. Дворянцева, Р. Х. Фрейдлина, ДАН, 156, 1375 (1964). ² Р. Х. Фрейдлина, Э. М. Брайнина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1396. ³ Э. М. Брайнина, М. Х. Миначева, Б. В. Локшин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 817. ⁴ Э. М. Брайнина, Л. А. Федоров, М. Х. Миначева, ДАН, 196, 1085 (1971). ⁵ М. Х. Миначева, Э. М. Брайнина, Л. А. Федоров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1104. ⁶ T. J. Pinnaivaia, J. J. Howe, E. D. Butler, J. Am. Chem. Soc., 90, 5288 (1968). ⁷ J. J. Stezowski, H. A. Eick, J. Am. Chem. Soc., 91, 2890 (1969). ⁸ В. С. Судариков, Н. Г. Боккий и др., ЖСХ, 10, 941 (1969). ⁹ Р. Х. Фрейдлина, Э. М. Брайнина, А. Н. Несмеянов, ДАН, 138, 1369 (1961). ¹⁰ М. Х. Миначева, Э. М. Брайнина, Р. Х. Фрейдлина, ДАН, 173, 581 (1967). ¹¹ Э. М. Брайнина, Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов, ДАН, 154, 1113 (1964). ¹² М. Х. Миначева, Диссертация, М., 1969. ¹³ T. J. Pinnaivaia, R. C. Fay, Inorg. Chem., 7, 502 (1968).

* Синтезировано по методу, описанному в настоящей работе.

** Синтезировано по методу⁽⁸⁾.

*** Авторы выражают благодарность П. О. Окулевичу и В. И. Доставаловой за помощь при получении спектров п.м.р.