

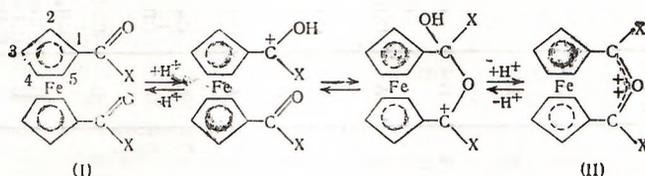
Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Г. Б. ШУЛЬЦИН, М. И. РЫБИНСКАЯ,
П. В. ПЕТРОВСКИЙ

**СПЕКТРЫ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА C^{13}
АЦИЛФЕРРОЦЕНОВ В ПРОТОННЫХ КИСЛОТАХ**

Известно несколько работ, посвященных исследованию спектров п.м.р. α -ферроценилкарбониевых ионов, образующихся при растворении соответствующих карбинолов в сильных кислотах (¹⁻⁴). Недавно получены спектры п.м.р. некоторых ацилферроценов в FSO_3H/SO_2 (⁵) и в $BF_3 \cdot H_2O$ (⁶) и показано, что протонированные ацилферроцены имеют спектральные свойства, идентичные с ранее найденными свойствами ферроценилкарбониевых ионов. В спектрах п.м.р. ферроценилкарбониевых ионов наблюдается уширение всех сигналов и заметное смещение их в слабое поле. Найдено (⁶), что при наличии в заместителе карбонильной группы протонирования по атому железа (⁷) не происходит. Кроме того, показано, что протонирование по карбонильной группе является обратимым процессом (⁶). Недавно одним из нас была исследована диастереотопия ядер H^1 и C^{13} в ферроценилизопропилкарбиноле и соответствующем катионе (⁸).

В настоящей работе мы изучили спектры я.м.р. C^{13} некоторых ацилферроценов в протонных кислотах — трифторуксусной и концентрированной серной. Были также исследованы спектры некоторых α , β -ненасыщенных кетонов ферроценового ряда. Результаты приведены в табл. 1.

В спектрах я.м.р. C^{13} , полученных в кислотных растворителях, как правило, не наблюдается заметного уширения сигналов, однако при переходе от обычного растворителя к кислоте обращает на себя внимание резкое смещение многих пиков. При этом синглет углеродных ядер незамещенного циклопентадиенильного кольца ферроцена претерпевает сдвиг в слабое поле (на 3—15 м.д. в зависимости от соединения и кислотного растворителя). Сигнал ключевого атома углерода замещенного кольца ферроцена (C_1) во всех случаях смещается в сильное поле. Это хорошо согласуется с полученными ранее данными (^{9, 10}), в соответствии с которыми увеличение электроноакцепторных свойств заместителя вызывает смещение сигнала ядра C_1 в сильное поле. Естественно, протонирование по атому кислорода карбонильной группы должно заметно усиливать электроноакцепторность заместителя. В наиболее простых случаях — в спектрах ацетилферроцена и 1,1'-диацетилферроцена при переходе от хлороформа к трифторуксусной и затем к серной кислотам наблюдается смещение сигналов α - и β -углеродных атомов замещенного циклопентадиенильного кольца в слабое поле, в то время как пик ядра C_1 и синглеты метильных групп смещаются в сильное поле. Однако изменение величин химических сдвигов указанных сигналов в ряду $CHCl_3-CF_3COOH-H_2SO_4$ несколько различаются в случае моно- и дизамещенных. Не исключено, что такое различие вызвано образованием из 1,1'-диацетилферроцена мостикового дикатиона II ($X=CH_3$), возможность существования которого обсуждается в работе (⁶).



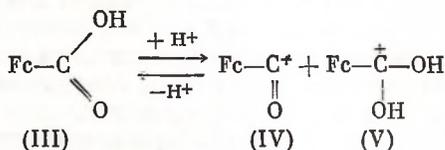
Данные спектроскопии я.м.р. C^{13} (химические сдвиги δ (м. д.) от ТМС) для соединений $C_5H_5FeC_5H_4R$ (А) и $(C_5H_4R)_2Fe$ (Б)

№№ п.п.	Соединение	Заместитель R	Растворитель	π -Циклопентадиенильные лиганды				C=O	Другие сигналы заместителя
				C ₁	C _{2,5}	C _{3,4}	C ₆		
1	А	COCH ₃	CHCl ₃	78,8	69,1	71,8	69,3	200,9	26,8 } 23,8 } CH ₃ 25,1 }
			CF ₃ COOH	75,4	71,8	80,0	72,9	200,3	
2	Б	COCH ₃	H ₂ SO ₄	76,8	76,0	89,5	79,2	200,2	27,1 } 25,5 } CH ₃ 24,5 }
			C ₆ D ₆	81,7	69,9	73,0	—	—	
3	Б	CO (CH ₃) ₂ CO	CHCl ₃	80,1	70,4	73,1	—	200,4	37,7; 27,9 } 49,6; 45,2 } CH ₃
			CF ₃ COOH	78,8	72,1	75,9	—	211,3	
4	А	COCH=CHC ₆ H ₅	H ₂ SO ₄	74,0	78,2	85,7	—	218,5	224,4
			CH ₂ ClCH ₂ Cl	81,4	69,9	73,4	—	200,8	
5	А	COCH=CHC ₆ H ₅	H ₂ SO ₄	81,4	69,9	73,4	—	200,8	224,4
			CH ₂ Cl ₂	80,8	69,7	72,9	70,2	192,3	
6	Б	COOH	CH ₂ Cl ₂	80,4	73,8	86,1	77,4	197,4	123,3; 140,4 } 123,1; 139,3 } CH=CH 135,3 } 118,0; 147,3 } C ₆ H ₅ -кл. 128,3; 128,9 } 133,7 } C ₆ H ₅ -o, м 129,4 } 132,6 } C ₆ H ₅ -n
			CF ₃ COOH	80,4	73,8	86,1	77,4	197,4	
7	Б	COCH=CHC ₆ H ₅	CH ₂ Cl ₂	82,2	71,4	74,2	—	191,6	122,8; 141,5 } 116,0; 159,3 } CH=CH 135,0 (C ₆ H ₅ -кл.); 130,4 (C ₆ H ₅ -n); 129,2; 128,5 (C ₆ H ₅ -o, м)
8	А	COOH	H ₂ SO ₄	78,7	78,1	85,1	—	197,4	
9	А	CH=CHCOC ₆ H ₅	CH ₂ Cl ₂	73,8	63,6	80,8	75,8	189,0	149,0; 147,5 } 142,9 } CH=CH 138,6 (C ₆ H ₅ -кл.); 128,2; 128,6 } 131,6; 133,9 } C ₆ H ₅ -o, м 132,4 (C ₆ H ₅ -n)
			H ₂ SO ₄	79,2	69,2	71,4	69,9	180,2	
10	А	C=CHCOOC ₂ H ₅ CH ₃	CH ₂ Cl ₂	85,6	67,1	70,6	69,9	166,7	111,6; 156,1 } 45,0 } C=CH 59,5 } 137,5 } CH ₂ 17,1; 14,4 } 137,7 } 23,2; 10,7 } 134,2 } CH ₃ 134,7 } 46,3 } 25,8; 14,3 }
			CF ₃ COOH	62,9	76,3	92,5	80,5	—	
11	Б	C=CHCOOC ₂ H ₅ CH ₃	H ₂ SO ₄	68,2	79,7	95,7	80,4	174,7 ш.	104,9; 134,2 } 134,7 } 46,3 } 25,8; 14,3 }
			CH ₂ Cl ₂	68,5	80,6	96,2	—	166,5	
12	Б	C=CHCOOC ₂ H ₅ CH ₃	H ₂ SO ₄	86,5	68,3	72,1	—	166,5	102,5; 154,3 (C=CH) 59,5 (CH ₂) 17,0 14,3 (CH ₃)
10	Б	CH=CHCN-цис	CH ₃ COCH ₃	79,7	71,7	73,2	—	—	92,4; 148,6 } CH=CH 118,9 (CN)
11	Б	CH=CHCN-цис	CH ₃ COCH ₃	79,5	71,6	73,3	—	—	92,5; 148,9 } CH=CH 118,9 (CN)
12	Б	CH=CHCN-транс	CH ₃ COCH ₃	80,5	70,4	73,3	—	—	93,9; 150,2 } CH=CH 119,2 (CN)
			CH ₃ COCH ₃	80,4	70,2	73,2	—	—	94,1; 150,4 } CH=CH 119,1 (CN)

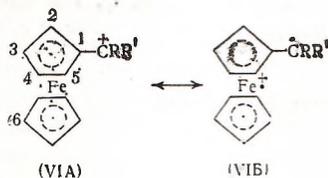
Примечания. Нумерацию атомов в кольцах C_5H_5 и C_5H_4-R см. структуры I и VIA. В некоторых случаях отнесения сигналов сделаны произвольно; не сделано отнесения к C_{2,5} или C_{3,4}; ш. — широкий сигнал, кл. — ключевой.

Обращает на себя внимание большая величина смещения сигналов в спектре [5] ферроценофан-1,5-диона при переходе от $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ к H_2SO_4 по сравнению с нециклическим 1,1'-диацетилферроценом. Видимо, это вызвано меньшей конформационной подвижностью катиона, образуемого мостиковым ферроценом ⁽¹¹⁾.

В работе ⁽⁶⁾ сообщается, что в спектрах п.м.р. ферроценкарбоновой кислоты в $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не были обнаружены сигналы. Однако в конц. серной кислоте мы получили отчетливые спектры я.м.р. H^1 и C^{13} для этого соединения. В спектре я.м.р. C^{13} наблюдается двойной набор сигналов, что можно объяснить возможностью образования двух различных структур IV и V при протонировании ферроценкарбоновой кислоты. В спектре п.м.р. этого соединения в серной кислоте наблюдаются три сложных близко расположенных сигнала (δ 4,35; 5,05 и 5,23 м.д. от ТМС).



Отсутствие сигналов в спектрах я.м.р. H^1 и C^{13} нами было отмечено при исследовании циннамоилферроцена ($\text{Fc}-\text{COCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$) в серной кислоте. Однако при разбавлении водой такого раствора был выделен исходный циннамоилферроцен, что свидетельствует о том, что в конц. серной кислоте не происходили в заметной степени процессы окисления. Одно из возможных объяснений отсутствия сигналов базируется на электронном строении ферроценилкарбениевого иона, который может быть представлен двумя основными резонансными структурами VIA и VIB, причем можно предположить значительный вес структуры VIB, поскольку потенциал ионизации железа ниже потенциала ионизации углерода. При нечетности электронной системы феррициний-катиона для ферроценилкарбениевых ионов возможно либо триплетное, либо синглетное состояние. Учитывая сравнительную удаленность атомов железа и карбениевого углерода, можно ожидать, что различия в энергиях этих соединений будут незначительны, и, следовательно, в зависимости от условий, заместителей и т. п., ферроценилкарбениевый ион может оказаться или парамагнитным или диамагнитным. Отметим, что в спектре 1, 1'-дигиннамоилферроцена в серной кислоте сигналы проявляются.



В спектрах винилферроценов с карбонильным заместителем в β -положении наблюдаются по два сигнала для $\text{C}_{2,5}$ - и $\text{C}_{3,4}$ -ядер замещенного циклопентадиенильного кольца. Спектры п.м.р. также усложняются. Этот факт может быть объяснен тем, что в результате протонирования по кислороду карбонильной группы происходит транс-цис-изомеризация $\text{VII} \rightleftharpoons \text{IX}$, в результате чего в растворе могут присутствовать два геометрических изомера VII и IX в равновесии с катионами VIIa и VIIb. Отметим, что катионы, аналогичные VIII, были ранее выделены в виде соли с BF_4^- ⁽¹²⁾. Цис-транс-изомеризация производных винилкетонов при действии кислот — хорошо установленный факт ⁽¹³⁻¹⁵⁾. Переход $\text{VII} \rightleftharpoons \text{IX}$ обратим и при добавлении воды сдвигается полностью в сторону более термодинамически устойчивого изомера. Это доказано методом т.с.х. Исходный изомер α -метил- β -карбэтоксивинилферроцена после обработки водой раствора в

