

УДК 661.872+661.78

ХИМИЯ

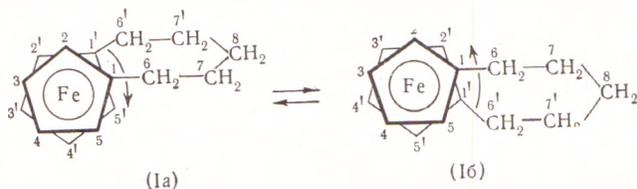
Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Г. Б. ШУЛЬПИН, П. В. ПЕТРОВСКИЙ,  
В. И. РОБАС, М. И. РЫБИНСКАЯ

**СПЕКТРЫ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА  $^{13}\text{C}$  И  $^1\text{H}$   
[5]ФЕРРОЦЕНОФАНОВ**

Продолжая исследование ( $^{1-4}$ ) синтеза и свойств [5]ферроценофанов, мы изучили спектры я.м.р.  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  этих соединений при различных температурах. В литературе известна работа ( $^5$ ), в которой обсуждаются спектры п.м.р. различных мостиковых ферроценов, в том числе ферроценофанов с мостом, состоящим из пяти звеньев. Было высказано предположение о наличии конформационного равновесия для таких систем, однако температурная зависимость в спектрах не изучалась. Спектры я.м.р.  $^{13}\text{C}$  различных замещенных ферроценов начали исследоваться лишь в последнее время ( $^{6-8}$ ). Известны примеры изучения динамической металлоорганической системы методом я.м.р.  $^{13}\text{C}$  ( $^9, ^{10}$ ).

В молекуле [5] ферроценофана два параллельных циклопентадиенильных кольца, скрепленные мостом, могут совершать вращательные колебания вокруг оси, проходящей через центры  $\pi$ -циклопентадиенильных лигандов и атом железа. Идентичные конформеры Ia и Ib переходят друг в друга при повороте одного из колец относительно другого на  $2\pi/5$  радианов ( $72^\circ$ ). При этом для обоих состояний Ia и Ib сохраняется антипризматическая конфигурация. Не исключено также, что угол относительного отклонения колец может быть большим, но в этом случае, как показывают молекулярные модели, должны проявляться деформационные искажения углов при углеродных атомах моста или нарушаться параллельность циклопентадиенильных колец.

Взаимный переход  $\text{Ia} \rightleftharpoons \text{Ib}$  сопровождается инверсией моста, что должно приводить к зависимости спектра я.м.р. [5]ферроценофана от температуры.



В спектрах п.м.р. [5]ферроценофана (рис. 1) при комнатной температуре наблюдается сигнал протонов циклопентадиенильных колец в области 4 м.д.—сложный мультиплет, характерный для системы AA'BB' ( $^3$ ). Протоны моста дают два мультиплета в области 2 м.д. При понижении температуры наблюдается смещение сигнала циклопентадиенильных протонов в сильное поле и теряется тонкая структура этих сигналов. Заметно уширяются мультиплеты метиленовых групп моста. При  $-110^\circ$  взаимное вращение циклопентадиенильных колец и инверсия моста не прекращается.

Мы получили спектры я.м.р.  $^{13}\text{C}$ — $\{^1\text{H}\}$  [5]ферроценофана при различных температурах в интервале от  $-70$  до  $+70^\circ$  (см. табл. 1). В качестве растворителей использовались хлористый метилен (в интервале температур  $-70 \div +15^\circ$ ) и 1,2-дихлорэтан (в интервале  $+40 \div +70^\circ$ ).

Спектр углеродных атомов пятичленного моста при  $-70^\circ$  состоит из трех сигналов (рис. 2), причем находящийся в наиболее сильном поле сиг-

нал можно отнести к атому углерода  $C_8$ . При повышении температуры этот сигнал начинает заметно смещаться в слабое поле. В интервале  $0 \div +40^\circ$  он перекрывается сигналами других метиленовых групп и при

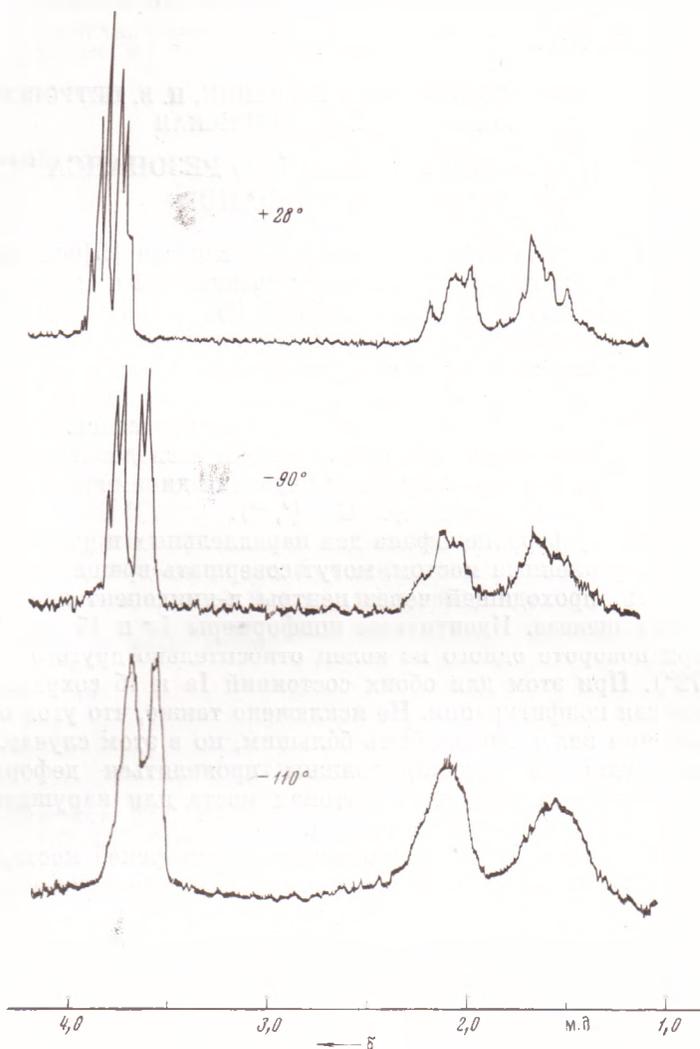


Рис. 1. Спектр п.м.р. [5]ферроценофана (в  $CS_2$ )

температуре  $+60 \div +70^\circ$  оказывается в более слабом относительно сигналов  $C_6$  и  $C_7$  поле. Таким образом, при повышении температуры и, следовательно, при увеличении скорости инверсии моста, наблюдается уменьшение усредненного экранирования углеродного атома центральной метиленовой группы, что приводит к сдвигу его сигнала в слабое поле на 3 м.д.

Сигналы других метиленовых групп при изменении температуры ведут себя по-разному. Сигнал, который можно отнести к углеродным атомам метиленовых групп  $C_6$  и  $C_6'$ , практически не сдвигается при изменении температуры на  $140^\circ$ . В то же время сигнал групп  $C_7$  и  $C_7'$  при повышении температуры испытывает смещение в слабое поле, хотя и не такое значительное (на 1,3 м.д.), как в случае  $C_8$ . Такое различие легко объяснить тем, что при инверсии моста наибольшее изменение окружения испытывает центральная метиленовая группа  $C_8$ , в то время как изменение окружения и экранирования метиленовых групп  $C_6$  и  $C_6'$  минимально.

На рис. 3 приведен график изменения величин  $\delta_{C_6, 6'} - \delta_{C_7, 7'}$  и  $\delta_{C_6, 6'} - \delta_{C_8}$  от температуры. Поскольку  $\delta_{C_6, 6'}$  практически не зависит от температуры,

Данные спектроскопии я.м.р.  $^{13}\text{C}$  [5]ферроценофана (I) ( $\delta$ , м.д. от TMS)

Т-ра, $^{\circ}\text{C}$	Растворитель	$\text{C}_1$ и $\text{C}_{1'}$	$\text{C}_{2,5}$ и $\text{C}_{2',5'}$	$\text{C}_{3,4}$ и $\text{C}_{3',4'}$	$\text{C}_6$ и $\text{C}_{6'}$	$\text{C}_7$ и $\text{C}_{7'}$	$\text{C}_8$
-70	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	87,5	67,8	66,7	25,3	23,7	22,6
-40	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	88,0	68,0	66,9	25,3	24,2	23,7
-20	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	88,5	68,2	66,9	25,3	24,5	24,2
-15	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	88,6	68,2	66,9	25,3	24,5	24,3
-10	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	88,6	68,2	66,9	25,3	24,6	24,4
0	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	88,9	68,3	66,9	25,3	24,6	24,6
+15	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	89,2	68,4	66,9	25,4	24,9	24,9
+40	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	89,0	68,2	66,7	25,2	24,8	25,2
+60	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	89,4	68,3	66,7	25,2	25,0	25,5
+70	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	89,4	68,3	66,7	25,2	25,0	25,7

а только от природы растворителя, на графике отражается изменение химических сдвигов сигналов метиленовых групп  $\text{C}_{7,7'}$  и  $\text{C}_8$  с изменением температуры. Очевидно, что при  $-70^{\circ}$  инверсия моста не прекращается (в масштабе времени я.м.р.).

Из сигналов углеродных атомов циклопентадиенильных колец заметный сдвиг претерпевает сигнал ключевых атомов  $\text{C}_1$  и  $\text{C}_{1'}$ , а сигнал  $\beta$ -углеродных атомов ( $\text{C}_{3,4}$  и  $\text{C}_{3',4'}$ ) положения не меняет (отнесение сигналов к  $\alpha$ - или  $\beta$ -углеродным атомам циклопентадиенильных колец сделано произвольно). Отметим, что при понижении температуры (до  $-70^{\circ}$ ) уширения сигналов не наблюдается.

К сожалению, низкая растворимость [5]ферроценофан-6,6'-диола\* (II) не позволила получить хорошие спектры я.м.р.  $^{13}\text{C}$  этого соединения при различных температурах\*\*. В интервале  $+5^{\circ}$  до  $+50^{\circ}$  мы не обнаружили заметного смещения отдельных сигналов (табл. 2). Это свидетельствует о меньшей конформационной

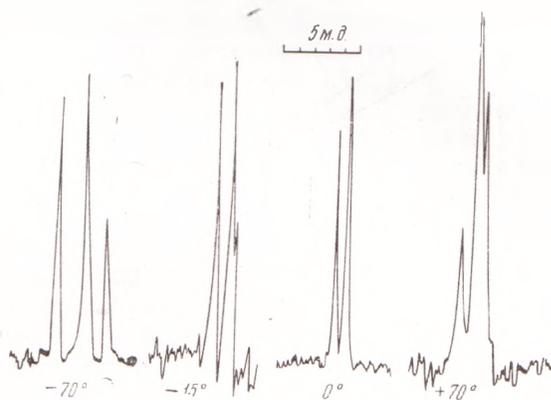
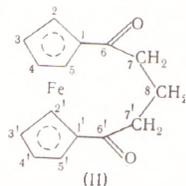


Рис. 2. Спектр я.м.р.  $^{13}\text{C}$  углеродов метиленовых групп моста [5]ферроценофана



подвижности моста в соединении II. Напряжение в мосту, по-видимому, приводит к некоторому выведению карбонильных групп из плоскостей циклопентадиенильных колец и к уменьшению сопряжения с ароматическими циклопентадиенильными лигандами. Этот эффект демонстрируется также электронными спектрами (рис. 4).

Электронный спектр [5]ферроценофана похож на спектр 1,1'-диэтилферроцена (можно отметить<sup>(4)</sup> только некоторую интенсификацию по-

\* По номенклатуре, предложенной в<sup>(12)</sup>, [5]ферроценофан-1,5-диол.

\*\* Спектр я.м.р.  $^{13}\text{C}$  [5]ферроценофан-1,5-диола в серной кислоте описан в нашей работе<sup>(11)</sup>.

Данные спектроскопии я.м.р.  $^{13}\text{C}$  для [5]ферроценофан-6,6'-диола (II)  
( $\delta$ , м.д. от ТМС, растворитель  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ )

Т-ра, °С	$\text{C}_1$ и $\text{C}_1'$	$\text{C}_{2,5}$ и $\text{C}_{2',5'}$	$\text{C}_{3,4}$ и $\text{C}_{3',4'}$	$\text{C}_6$ и $\text{C}_6'$	$\text{C}_7$ и $\text{C}_7'$	$\text{C}_8$
+5	81,3	69,8	73,4	200,8	37,6	27,9
+20	81,4	69,9	73,4	200,8	37,7	27,9
+50	81,6	70,1	73,6	200,9	37,8	

лосы в области 260 м $\mu$ ). Полоса в видимой области, возникновение которой связывают с  $A_{2g}(e_{2g} \rightarrow e_{2g}^*)$  переходом, проявляется в спектрах этих соединений при  $\lambda_{\text{max}}$  445 и 437 м $\mu$  соответственно. В спектре мостикового соединения II эта полоса проявляется при меньшей длине волны

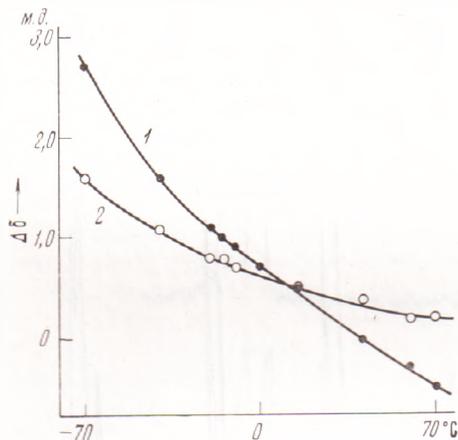


Рис. 3

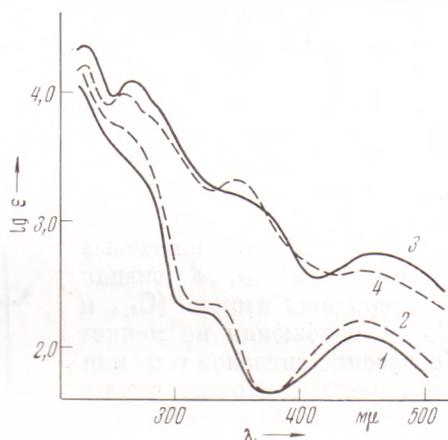


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость химических сдвигов углеродных атомов метиленовых групп моста [5] ферроценофана от температуры в спектрах я.м.р.  $^{13}\text{C}$ . 1 —  $\delta_{\text{C}_{6,6'}} - \delta_{\text{C}_8}$ , 2 —  $\delta_{\text{C}_{6,6'}} - \delta_{\text{C}_{7,7'}}$

Рис. 4. Электронные спектры (растворы в 95% этаноле): 1 — 1,1'-диэтилферроцен; 2 — [5]ферроценофан; 3 — 1,1'-диацетилферроцен; 4 — [5]ферроценофан-1,5-диол

( $\lambda_{\text{max}}$  452 м $\mu$ ), чем для 1,1'-диацетилферроцена ( $\lambda_{\text{max}}$  460 м $\mu$ ), что можно объяснить уменьшением сопряжения в системе.

Спектры п.м.р. сняты на приборе РЯ-2305 с рабочей частотой 60 Мгц. Спектры я.м.р.  $^{13}\text{C}$  —  $\{^1\text{H}\}$  получены на приборе Брукер НХ 90 с рабочей частотой 22,635 Мгц. Электронные спектры сняты на приборе Хитачи EPS-3Т. [5] ферроценофаны получены по методикам работы (13).

Авторы выражают благодарность П. О. Окулевичу за съемку спектров п.м.р. и Р. Г. Кирилловой за съемку электронных спектров.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
11 XI 1973

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Г. В. Шульпин, Synth. Inorg. Metal-org. Chem., v. 1, 273 (1971). <sup>2</sup> М. И. Рыбинская, Г. В. Шульпин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2063. <sup>3</sup> Г. В. Шульпин, А. А. Коридзе et al., Synth. Inorg. Metal-org. Chem., v. 3, 83 (1973). <sup>4</sup> А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская и др., ДАН, т. 212, 105 (1973). <sup>5</sup> Т. Н. Barr, W. E. Watts, Tetrahedron, v. 24, 6111 (1968). <sup>6</sup> А. Н. Несмеянов, Э. И. Федин и др., ЖСХ, т. 13, 1033 (1972). <sup>7</sup> А. Н. Несмеянов, П. В. Петровский и др., там же, т. 14, 49 (1973). <sup>8</sup> А. Н. Несмеянов, Г. В. Шульпин et al., J. Organomet. Chem., in press. <sup>9</sup> N. M. Sergeev, Yu. K. Grishin et al., J. Organomet. Chem., v. 38, C1 (1972). <sup>10</sup> D. J. Ciappenelli, F. A. Cotton, L. Kruczynski, ibid., v. 42, 159 (1972). <sup>11</sup> А. Н. Несмеянов, Г. В. Шульпин и др., ДАН, т. 215, № 3 (1974). <sup>12</sup> W. E. Watts, Organomet. Chem. Rev., v. 2, 231 (1967). <sup>13</sup> Т. Н. Barr, W. E. Watts, Tetrahedron, v. 24, 3219 (1968).