

Ю. К. ГРИШИН, Ю. Н. ЛУЗИКОВ, Ю. А. УСТЫНЮК

**СПЕКТРОСКОПИЯ Я.М.Р. ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ.  
СПЕКТРЫ Я.М.Р.  $C^{13}$  ДИМЕТАЛЛИРОВАННЫХ  
ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 17 X 1973)

Отсутствие спиновой мультиплетности в спектрах я.м.р.  $C^{13}$  —  $\{H^1\}$ , большой диапазон химических сдвигов углеродов и использование импульсной методики регистрации спектров на основе фурье-преобразования (ф.п.) накопленного сигнала свободной индукции ядерных спинов делают спектро-

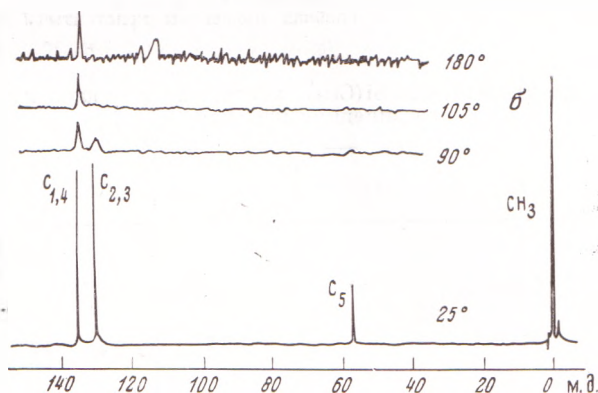
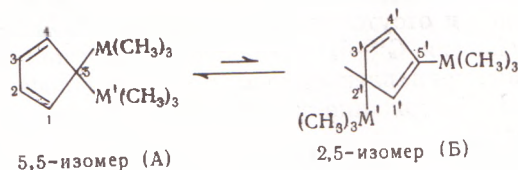


Рис. 1. Спектры я.м.р.  $C^{13}$  (ф.п.) соединения I при различных температурах в условиях шумовой развязки от протонов

скопии углеродного магнитного резонанса весьма мощным инструментом для изучения динамических процессов в молекулах (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>).

Ранее, при исследовании некоторых диметаллированных циклопентадиенов методом п.м.р., было установлено (<sup>3</sup>, <sup>4</sup>), что они, подобно монометаллированным аналогам (<sup>5</sup>, <sup>6</sup>), способны к металлтропной перегруппировке, но процесс является невырожденным и равновесие сильно смещено в сторону 5,5-изомера (А):



Для 5,5-бис-(триметилстаннил)-циклопентадиена существование такой перегруппировки удалось доказать лишь химическими методами (<sup>3</sup>).

В настоящей работе мы изучили спектры  $C^{13}$  восьми диметаллированных циклопентадиенов (табл. 1). Спектр я.м.р.  $C^{13}$  —  $\{H^1\}$  соединения I

Сдвиги  $C^{13}$  соединений  $C_5H_4M(CH_3)_3M'R_3$  (А-изомеры) \*

№ соединения	M, M'R <sub>3</sub>	C <sub>1,4</sub>	C <sub>2,3</sub>	C <sub>5</sub>	Si—CH <sub>3</sub>	Ge—CH <sub>3</sub>	Sn—CH <sub>3</sub>
I	Si, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	136,5	131,5	57,0	0,3 (54,7±1,5)		
II	Si, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	135,0	132,9	58,7	2,1 -0,4		
III	Si, Si(CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub>	134,3	135,1	60,4	3,1 0,0		
IV	Ge, Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	137,0	130,1	55,4		0,0	
V	Si, Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	136,8	130,9	56,4	-0,1	-0,1	
VI	Sn, Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	134,7 (9,6±0,3)	127,2 (24,6±0,5)	52,6 (194/186)			-8,2 (342/330)
VII	Si, Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	132,7 (17,0±1,5)	127,2 (21,0±2,0)	59,0	0,4		-6,9
VIII	Ge, Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	136,1 (17,4±1,0)	129,3 (23,2±1,0)	58,9		-0,2	-7,2

\* Данные получены на спектрометрах JNM 4H-100 (JEOL) и XL-100 (Varian). Сдвиги приведены в м.д. относительно TMS. В скобках приведены константы J (M'—C), гц.

Таблица 2

Аддитивная схема инкрементов Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> замещения в циклопентаденильных соединениях кремния \*

Соединение	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	Источник
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1-изомер	+14,6	+9,4	+5,4	+1,7	+4,1	( <sup>6</sup> )
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 2-изомер	+8,6	+13,7	+3,7	+0,1	+2,7	
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 5-изомер	+1,0	-2,0	-2,0	+1,0	+10,3	( <sup>6</sup> )
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> [Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> 5,5-изомер	+3,5	-1,8	-1,8	+3,5	+14,9	
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> [Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> 2,5-изомер	142,4 142,1	143,7 144,6	134,9 134,6	133,8 133,6	55,4 55,2	
C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> [Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> 2,5,5-изомер	144,6 144,6	144,6 144,8	134,9 134,8	136,3 136,1	60,0 59,8	

\* Аддитивные сдвиги  $C^{13}$  приведены в м.д. относительно  $C_5H_5$  (<sup>6</sup>), числа над чертой — экспериментальные, под чертой — рассчитанные значения сдвигов  $C^{13}$ .

представлен на рис. 1. При комнатной температуре (рис. 1а) этот спектр является типичным для рассматриваемой серии соединений и соответствует изомеру А, что доказывается попарной эквивалентностью экранирования олефиновых углеродов и отсутствием расщепления за счет прямого спин-спинового взаимодействия  $C^{13}$ —H<sup>1</sup> в спектре монорезонанса углерода C<sub>5</sub>. Резонансные сигналы, принадлежащие изомеру Б, удалось наблюдать только для соединения I. Содержание этих изомеров в производных германия и олова крайне мало.

Химические сдвиги углеродов А-изомеров серии исследованных соединений для комнатной температуры приведены в табл. 1. Отнесение резонансных сигналов олефиновых углеродов было проведено на основании установленного ранее (<sup>6</sup>) подобия изменения экранирования в аллильном и циклопентаденильном фрагментах при замещении метильной группы

при атоме кремния на хлор. Интересно отметить, что применение аддитивной схемы расчета сдвигов углеродов циклопентадиенильного кольца по инкрементам  $MR_3$ -замещения (см. табл. 2) дает весьма удовлетворительные результаты. Примерами может служить сравнение рассчитанных и экспериментальных сдвигов  $C^{13}$  2,5-бис-(триметилсилл)-циклопентадиена и 2,5,5-трис-(триметилсилл)-циклопентадиена (табл. 2). Хорошие результаты были получены нами ранее (7) для винильных изомеров триметилсиллиндена.

Значения прямых констант  $^1J(C^{13}-H^1)$  для олефиновых углеродов соединений I—VIII лежат в обычном для  $h^1$ -циклопентадиенильных соединений диапазоне 166–169 гц (8). Анализ спектра  $C^{13}$  монорезонанса соединения I для комнатной температуры показал, что наблюдается равенство констант спин-спинового взаимодействия  $J_{C_1-H_4}$  и  $J_{C_2-H_3}$  (см. табл. 3), подобно тому, как в спектрах п.м.р. соединений I и IV  $J_{H_2-H_3} = J_{H_1-H_4}$  (3, 4).

Характер изменения формы линии резонансных сигналов и усреднения экранирования в спектрах я.м.р.  $C^{13}-\{H^1\}$  (рис. 1б) соединений I—V подтверждает наличие таутомерного равновесия между изомерами А и Б. Положение усредненных резонансных сигналов в условиях быстрого обмена определяется выражениями:

$$\langle \delta C_5 \rangle = p\delta C_5 + (1-p)\delta C_5',$$

$$\langle \delta C_{2,3} \rangle = p\delta C_{2,3} + (1-p)(\delta C_2 + \delta C_3)/2,$$

$$\langle \delta C_{1,4} \rangle = p\delta C_{1,4} + (1-p)(\delta C_1 + \delta C_4)/2,$$

где  $p$  — относительное содержание А-изомера.

Измерение ширины линии сигнала углеродов  $C_{2,3}$  в приближении медленного обмена позволило получить для барьера перехода (А) → (Б) в соединении I значение энтальпии активации  $\Delta H^\ddagger = 17,0 \pm 1,5$  ккал/моль ( $\Delta G_{298}^\ddagger = 17,6$  ккал/моль). Этот результат находится в согласии с данными, полученными ранее (4) из спектров п.м.р. для перехода (Б) → (А).

Температурная зависимость спектров  $C^{13}$  производных олова (VI—VIII) проявляется в изменении положения резонансных сигналов (см., например, рис. 2). Причем, в отличие от протонных спектров, это явление отчетливо прослеживается и для соединения VI. Подобная зависимость легко интерпретируется в рамках (А) ⇌ (Б) равновесия в предположении быстрой миграции  $Sn(CH_3)_3$ -группы. Внутримолекулярность протекающих перегруппировок доказывается наличием сателлитов  $Sn^{117,119}-C^{13}$ . Обращает на себя внимание низкое значение константы  $^1J(C_5^{13}-Sn^{117,119})$  для соединения VI. Если принять, что приведенные в табл. 1 значения  $^1J(C_5-Sn)$ ,  $^2J(C_1-Sn)$ ,  $^3J(C_2-Sn)$  со знаками, соответствующими набору  $(-++)$ , удовлетворяют соединению  $C_5H_5Sn(CH_3)_3$ , то их усредненное значение при быстрой миграции  $Sn(CH_3)_3$ -группы (24,3 гц) будет близко экспериментальному (19 гц (6)).

Обработка зависимости сдвигов  $C^{13}$  соединений VI и VII от температуры с использованием программы MINIMAX-1 (3) дала следующие значе-

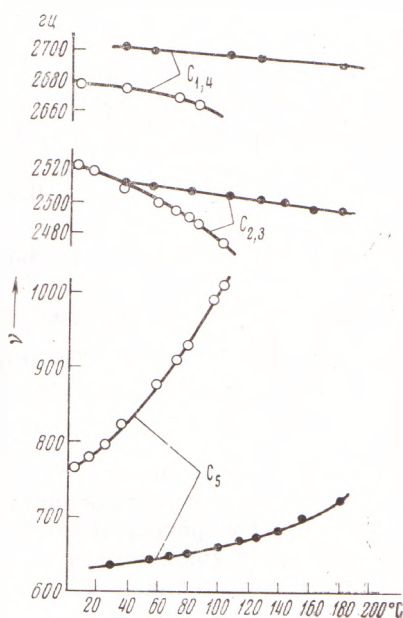


Рис. 2. Зависимость химических сдвигов  $C^{13}$  (измеренных относительно  $C_6H_{12}$  в гц) соединений  $C_5H_5Sn(CH_3)_3M(CH_3)_3$  ( $M=Sn, Si$ ), от температуры. Светлые точки — соединение VII, темные — VI

Константы спин-спинового взаимодействия  $C^{13} - H^1$  в циклопентадиене  
и в  $C_5H_4[Si(CH_3)_2]$  (в гц)



$J(C_i - H_j)$	$H_1$	$H_2$	$H_3$	$H_4$	$H_5$
В $C_5H_6$					
$J(C_1 - H)$	$164,0 \pm 2,0$	*	*	*	*
$J(C_2 - H)$	*	$168,0 \pm 2,0$	*	*	*
$J(C_5 - H)$	$(9,6 \pm 0,3)$ $(8,4 \pm 0,3)$	$(8,4 \pm 0,3)$ $(9,6 \pm 0,3)$	*	*	$125,0 \pm 0,3$
В $C_5H_4[Si(CH_3)_2]$					
$J(C_1 - H)$	$166,0 \pm 0,5$	$4,7 \pm 0,1$	$8,1 \pm 0,1$	$6,3 \pm 0,1$	—
$J(C_2 - H)$	$4,8 \pm 0,1$	$167,0 \pm 0,5$	$6,3 \pm 0,1$	$9,9 \pm 0,1$	—

\* Анализ затруднен из-за перекрывания сигналов олефиновых углеродов.

ния термодинамических параметров рассматриваемого равновесия:

$$\Delta H = 4,8 \pm 0,2 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S = 5,7 \text{ э.е. (соединение VI)},$$

$$\Delta H = 2,1 \pm 0,2 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S = 3,1 \text{ э.е. (соединение VII)}.$$

На основе полученных результатов можно заключить, что скорость перегруппировки в серии соединений I — VIII растет по ряду  $Si < Ge < Sn$ , что находится в соответствии с данными, полученными ранее для монометаллированных циклопентадиенов<sup>(5, 6)</sup> и инденов<sup>(7)</sup>.

Синтез соединений I, VI — VIII описан нами ранее<sup>(9)</sup>. Соединения II и III синтезированы впервые.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
26 X 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> D. K. Dalling, D. M. Grant, L. F. Johnson, J. Am. Chem. Soc., v. 93, 3678 (1971).  
<sup>2</sup> Yu. K. Grishin, N. M. Sergeev et al., Mol. Phys., v. 25, 297 (1973). <sup>3</sup> Yu. A. Ustynyuk, A. V. Kisin, A. A. Zenkin, J. Organomet. Chem., v. 37, 401 (1972). <sup>4</sup> Yu. A. Ustynyuk, A. V. Kisin et al., J. Organomet. Chem., v. 42, 47 (1972). <sup>5</sup> A. V. Kisin, V. A. Korenevsky et al., J. Organomet. Chem., v. 34, 93 (1972). <sup>6</sup> Yu. K. Grishin, N. M. Sergeev, Yu. A. Ustynyuk, Org. Magn. Res., v. 4, 377 (1972). <sup>7</sup> Yu. N. Luzikov, N. M. Sergeev, et al., J. Organomet. Chem., v. 65, 303 (1974). <sup>8</sup> Yu. K. Grishin, N. M. Sergeev, Yu. A. Ustynyuk, J. Organomet. Chem., v. 34, 105 (1972). <sup>9</sup> I. M. Pribytkova, A. V. Kisin et al., J. Organomet. Chem., v. 30, C57 (1971).