

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Г. Б. ШУЛЬЦИН, Л. М. КОРНЕВА,
М. И. РЫБИНСКАЯ

КООРДИНАЦИЯ
ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛМАРГАНЕЦДИКАРБОНИЛЬНОЙ
ГРУППЫ С ДВОЙНОЙ СВЯЗЬЮ ВИНИЛФЕРРОЦЕНОВ

Ранее методом электронной спектроскопии, а также на основании спектров я.м.р. ^{13}C и ^1H нами было показано (12), что координация фрагментов $\text{Fe}(\text{CO})_4$ и $\text{Fe}(\text{CO})_3$ с системой $\text{CH}=\text{CHCO}$, находящейся в заместителе ферроцена, вызывает нарушение сопряжения в цепи ферроценовых аналогов халкона.

В продолжение нашего исследования мы предприняли попытку качественно рассмотреть, как скажется на изменении спектральных свойств винилферроценов их координация с группировкой $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$ и, наоборот, влияние винилферроценового лиганда при замещении CO -группы в циклопентадиенилтрикарбонилмарганце (ЦТМ, I). Для получения циклопентадиенилмарганецдикарбонильных (ЦМД) комплексов нами были использованы винилферроцен (II) и β -бензоилвинилферроцен (III), которые при у.-ф. облучении с I в растворе углеводородов дали комплексы IV и V соответственно (табл. 1). Полученные вещества оказались довольно неустойчивыми, особенно в растворах. Представляло интерес сравнить спектры полученных комплексов винилферроценов с соответствующими спектрами ЦМД-комплексов олефинов, не содержащих ферроценовое ядро в качестве заместителя. В качестве такого олефина был выбран метил- β -хлорвинилкетон (VI), который при у.-ф. облучении с I дал комплекс $(\text{CH}_3\text{COC}(\text{H}=\text{CHCl})(\text{Mn}) \cdot (\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5)$ (VII). Аналогичные реакции ЦТМ с β -*n*-пропионилвинилферроценом и циннамоилферроценом привела соответственно к комплексам $(\text{FcCH}=\text{CHCOC}_3\text{H}_7)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ (VIII) и $(\text{FcCOC}(\text{H}=\text{CHC}_6\text{H}_5)(\text{Mn}) (\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5)$ (IX), которые были охарактеризованы только и.-к. спектрами.

В и.-к. спектрах ЦТМ и полученных из него комплексов $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ наблюдаются две полосы, соответствующие симметричным (A') и антисимметричным (A'') валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ -групп (3)

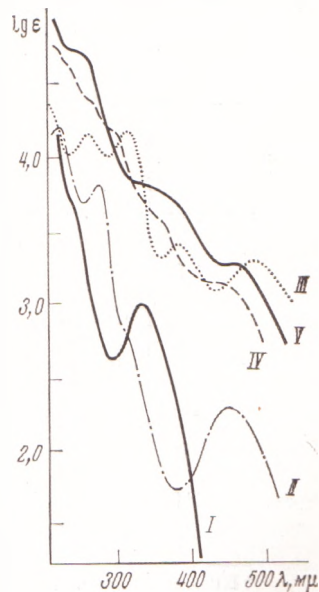
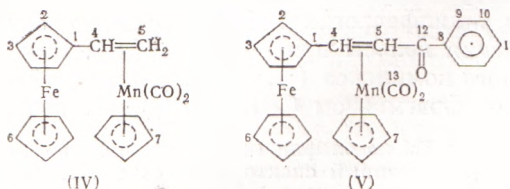


Рис. 1. Электронные спектры (растворитель *n*-гептан, номера кривых соответствуют номерам соединений в тексте)



Замещение СО-группы более донорным лигандом приводит к уменьшению $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ (табл. 2), что связано с подачей дополнительной электронной плотности на разрыхляющие π^* -орбитали оставшихся СО-групп (⁵). Исследование и.к. спектров комплексов, полученных в настоящей работе, показало, что введение донорных или акцепторных заместителей в молекулу лиганда этилена соответственно снижает или повышает $\nu(\text{CO})$ (табл. 2). Так, замещение атома Н в молекуле этилена на сильный донорный ферро-

Таблица 1

Циклопентадиенилмарганецдикарбонильные комплексы

| | Выход, % | Т. пл., °С | Найдено, % | | Формула | Вычислено, % | |
|-----|----------|------------|------------|------|---|--------------|------|
| | | | С | Н | | С | Н |
| IV | 25 | 105—106 | 55,66 | 4,85 | $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{FeMn}$ | 58,51 | 4,65 |
| V | 21 | 64—65* | 64,47 | 4,73 | $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{FeMn}$ | 63,42 | 4,37 |
| VII | 33 | 78—79* | 46,80 | 3,75 | $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{ClMn}$ | 47,07 | 3,59 |

* С разложением.

Таблица 2

Частоты $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ в и.к. спектрах комплексов $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$

| | L | Растворитель | $\nu(\text{C}\equiv\text{O}), \text{cm}^{-1}$ | | Источник |
|------|---|-----------------|---|------|------------------|
| | | | A' | A'' | |
| I | CO | ЦГ* | 2025 | 1942 | (³) |
| | | CS ₂ | 2023 | 1939 | (³) |
| | $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ | CS ₂ | 1963 | 1900 | (³) |
| | $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ | CS ₂ | 1937 | 1875 | (⁴) |
| | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | Гексан | 1976 | 1917 | (⁴) |
| IV | $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ | Гексан | 1996 | 1940 | |
| | $\text{FcCH}=\text{CH}_2$ | ЦГ | 1965 | 1906 | |
| V | $\text{FcCH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_5$ | КВг | 1957 | 1890 | |
| | | ЦГ | 1973 | 1922 | |
| VIII | $\text{FcCH}=\text{CHCOC}_3\text{H}_7\text{-н}$ | КВг | 1977 | 1919 | |
| | | ЦГ | 1976 | 1925 | |
| IX | $\text{FcCOCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ | ЦГ | 1982 | 1928 | |
| VI | $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHCl}$ | ЦГ | 1998 | 1947 | |

* ЦГ — циклогексан.

ценил вызывает заметное смещение полос колебаний СО в сторону уменьшения частот. Интересно, что в комплексах V и VIII электронодонорное влияние ферроценильного фрагмента компенсируется акцепторным влиянием бензоильной и пропионильной групп соответственно. Циннамоилферроцен и особенно метил- β -хлорвинилкетон являются по сравнению с этиленом более электродефицитными лигандами.

Если и.к. спектры позволяют оценить донорные свойства винилферроценов и, в частности, влияние этих лигандов на ЦМД-фрагмент, то в электронных спектрах отражается воздействие этого фрагмента на сопряжение в системе винилферроцена. Наиболее легко интерпретируются изменения поглощения полосы при $\sim 440 \text{ нм}$ * (⁶). Как и в случае железотетракарбонильного комплекса (¹), координация двойной связи β -бензоилвинилферроцена с фрагментом $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$ приводит к гипсохромному

* Замещение СО в ЦТМ на олефин (не содержащий ферроценильного заместителя), как показывает электронный спектр комплекса VII, не приводит к возникновению заметного поглощения в области $>400 \text{ нм}$.

сдвигу рассматриваемой полосы от 481 в спектре III до 457 нм в спектре комплекса V (рис. 1), что является следствием частичной $sp^2 \rightarrow sp^3$ регбридизации олефиновых углеродных атомов при их координации с ЦМД-группировкой. Отметим, что в случае (β -бензоилвинилферроцен)-железотетракарбонила эта полоса имеет λ_{\max} 462 нм (1).

К сожалению, мы не смогли получить хорошие спектры я.м.р. ^{13}C и ^1H обсуждаемых комплексов, так как эти вещества разлагаются в полярных растворителях при длительной экспозиции. Некоторые данные сведены в табл. 3 и 4*. В то время как химический сдвиг ^{13}C и ^1H незамещенного

Таблица 3

Химические сдвиги в спектрах п.м.р. (δ , м.д. от ТМС)

| | Растворитель | H ₆ | H ₇ | H ₄ , H ₅ | H ₂ | H ₃ | Другие сигналы |
|-----|-------------------------------|----------------|----------------|---------------------------------|----------------|----------------|--|
| I | C ₆ F ₆ | — | 4,83 | — | — | — | |
| II | C ₆ F ₆ | 4,05 | — | 5,03 5,28 6,44 | 4,26 | 4,24 | |
| IV | C ₆ F ₆ | 4,04 | 4,44 | — | — | — | |
| III | Ацетон | 4,23 | — | 7,35 7,81 | 4,54 | 4,23 | 7,38—7,75 (C ₆ H ₅) |
| V | Ацетон | 4,05 | 4,50 | — | 4,20 | 4,10 | 7,45—7,75 8,30—8,50 (C ₆ H ₅) 7,40—7,68 8,08—8,33 (C ₆ H ₅) |
| VI | CCl ₄ | — | — | 6,16* 7,02 | — | — | 1,96 (CH ₃) |
| VII | CHCl ₃ | — | 4,85 | 3,60** | — | — | 2,30 (CH ₃) |
| | CS ₂ | — | 4,80 | 5,33 3,32*** 5,40 | — | — | 2,32 (CH ₃) |

* $J_{45}=13,0$ гц. ** $J_{45}=9,3$ гц. *** $J_{45}=9,7$.

Таблица 4

Химические сдвиги в спектрах я.м.р. ^{13}C (δ , м.д. от ТМС)

| | Растворитель | C ₁ | C ₂ , C ₃ | C ₄ , C ₆ | C ₅ | C ₇ | Другие сигналы |
|-----|---------------------------------|----------------|---------------------------------|--|----------------|----------------|--|
| I | CH ₂ Cl ₂ | — | — | — | — | 83,1 | 223,8 (C ₁₃) |
| II | CDCl ₃ | 85,3 | 68,3 66,2 | 110,6 (C ₅) 134,1 (C ₄) | 69,1 | — | |
| IV | CHCl ₂ | 91,4 | 68,6 68,1 67,4 | 58,0 62,4 | 69,3 | 84,7 | |
| | C ₆ H ₆ | 91,1 | 69,3 68,6 67,4 | 58,4 62,6 | 69,6 | 84,6 | |
| III | CH ₂ Cl ₂ | 79,2 | 69,2 71,4 | 119,0 147,5 | 69,9 | — | 128,2; 128,6 (C ₉ , C ₁₀) 138,6 (C ₃); 132,4 (C ₁₁) |
| V | CH ₂ Cl ₂ | 89,3 | 68,6 68,1 62,6 | 45,8 62,3 | 69,4 | 86,9 | 127,9; 128,7 (C ₉ , C ₁₀) 138,3 (C ₃); 132,4 (C ₁₁); 194,9 (C ₁₂); 211,0 (C ₁₃) |

циклопентадиенильного ЦПД кольца в молекулах винилферроценов при координации с фрагментом C₅H₅Mn(CO)₂ практически не изменяется, аналогичные сигналы ЦПД кольца в ЦТМ заметно смещаются при замене

* В спектре п.м.р. комплекса VII обнаружено некоторое уширение сигналов при понижении температуры (в CD₃COCD₃ до -80° С), что, по-видимому, может быть связано с замедлением вращения либо олефинового лиганда вокруг связи Mn — олефин (?), либо карбонильной группы вокруг связи CN — CO, хотя не исключаются и другие объяснения, в частности уширение может отражать замедление межмолекулярного обмена олефиновыми лигандами.

одной из карбонильных групп. В спектрах я.м.р. ^{13}C при координации винилферроценов с фрагментом $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$ сигнал узлового атома C_1 сдвигается в слабое поле, что указывает на усиление донорных свойств винильного заместителя (¹, ²). Сигналы атомов углерода при двойной связи смещаются в сильное поле и оказываются в области, характерной для поглощения углеродных атомов ЦПД колец ферроцена. Наличие пяти сигналов в этой области указывает на расщепление вследствие возникающей при образовании хирального центра диастереотопии ядер углерода в α - и β -положениях к заместителю. По-видимому, один из сигналов ЦПД атомов углерода C_2 , β накладывается на интенсивный сигнал C_6 или расщепляется только сигнал C_2 .

(Винилферроцен) - циклопентадиенилмарганецдикарбонил (IV). Раствор 2,04 г ЦТМ и 2,13 г винилферроцена в 150 мл пентана облучался у.-ф. светом в атмосфере аргона в течение 10 час. Растворитель упарен в вакууме, остаток хроматографирован на колонке с окисью алюминия. Петролейный эфир элюирует винилферроцен и ЦТМ, смесь петролейный эфир - ацетон (3:1) элюирует комплекс IV, 0,97 г, оранжевые кристаллы (кристаллизация из гексана при -78°) (см. табл. 1). Остальные комплексы получены аналогично.

Спектры получены на приборах: и.-к. - на ИКС-14а и UR-20; п.м.р. - «Перкин - Эльмер» R-12 и R-20 (60 Мгц); я.м.р. ^{13}C - «Брукер НХ 90» (22,635 Мгц); электронные - «Хитачи EPS-3Т».

Авторы выражают благодарность В. В. Кривых за съемку и обсуждение и.-к. спектров, П. В. Петровскому и В. И. Робасу за съемку спектров я.м.р. ^{13}C .

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
2 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, Г. В. Шульпин и др., ЖОХ, т. 44, 1645 (1974). ² А. N. Nesmeyanov, G. V. Shul'pin et al., J. Organomet. Chem., v. 69, 429 (1974). ³ B. V. Lokshin, A. G. Ginzburg et al., *ibid.*, v. 7, 347 (1972). ⁴ M. L. Ziegler, R. K. Sheline, Inorg. Chem., v. 4, 1230 (1965). ⁵ C. Barbeau, Canad. J. Chem., v. 45, 161 (1967). ⁶ Г. Б. Заславская, В. М. Яворский и др., ДАН, т. 179, 589 (1968). ⁷ Л. А. Федоров, Усп. хим., т. 42, 1481 (1973).