УДК 541.67 + 546.735 + 546.97

СИНТЕЗ И ^{13}C ЯМР ИССЛЕДОВАНИЕ ИОДИДА 1,2,4-ТРИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛДИКАРБОНИЛЖЕЛЕЗА(II)

Г.М.Джафаров*, И.Г.Мамедов, Р.М.Салимов*, С.Г.Мамедова*, Д.А.Алиева, И.У.Лятифов***

**Институт Катализа и Неорганической Химии им. акад.М.Нагиева Национальной АН Азербайджана*
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 113; e-mail: Latifov.i@mail.ru
***Бакинский Государственный Университет*
AZ 1148 Баку, ул. З.Халилова, 23; e-mail: info@bsu.az

В результате сравнительного ^{13}C ЯМР-исследования 1,2,4-триметилциклопентадиенильного лиганда, координированного с $M(CO)_n$ и $Fe(CO)_2J$ фрагментами ($M = Fe^+$, Mn, Re n=3; M = Co, Rh n=2), установлено, что в спектре иодидного комплекса $(CH_3)_3C_5H_2Fe(CO)_2J$ резонансные сигналы замещенных атомов углерода циклопентадиенильного кольца подвергаются инверсии. Эта особенность ^{13}C ЯМР спектра комплекса $(CH_3)_3C_5H_2Fe(CO)_2J$ связывается с конформационным предпочтением конформера, где объемистый атом иода располагается под двумя соседними метильными группами.

Ключевые слова: *полусэндвичевые циклопентадиенильные комплексы, химический сдвиг, конформеры, стерическое взаимодействие.*

Циклопентадиенильные комплексы переходных металлов находят различное применение в качестве катализаторов, для синтеза наноструктур и других областях [1,2]. Поэтому изучение строения циклопентадиенильных комплексов переходных металлов представляет интерес как в теоретическом, так и прикладном аспектах.

Предыдущие наши исследования [3–6] показали, что изучение метильных гомологов циклопентадиенильных комплексов переходных металлов позволяет выявить такие особенности их строения и реакционной способности, которые теоретическими расчетами однозначно определить невозможно. В частности, ^{1}H и ^{13}C ЯМР изучение симметрично замещенных полиметилметаллоценов и полусэндвичевых полиметилциклопентадиенильных комплексов [3,4] позволило установить наличие стерического взаимодействия между метильными группами, расположенными как в пределах одного циклопентадиенильного (Cp) кольца, так и в разных кольцах и оценить методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии ее величину. В других работах [5,6] , посвященных ^{13}C ЯМР-исследованиям метильных гомологов натриевой соли циклопентадиенильного аниона и несимметрично замещенных метилметаллоценов, было выявлено, что конформационные взаимодействия метильных групп в этих системах хотя и аналогичны тем же в метилбензолах, однако вращение метильных групп в пентаметилциклопентадиенильном лиганде, в отличие от гексаметилбензола, происходит не согласованно, а относительно свободно.

В данной работе результаты по ^{13}C ЯМР исследованию иодида 1,2,4-триметилциклопентадиенилдикарбонилжелеза(II) $(CH_3)_3C_5H_2Fe(CO)_2J$ сравниваются с аналогичными результатами 1,2,4-триметилциклопентадиенилди- и трикарбонильных производных других переходных металлов – марганца, рения, кобальта и родия.

В таблице приведены значения химического сдвига (δ) углеродных атомов 1,2,4-триметилциклопентадиенильного лиганда комплекса $(CH_3)_3C_5H_2Fe(CO)_2J$ и шести других комплексов.

Табл. ^{13}C-химические сдвиги (δ) 1,2,4-триметилциклопентадиенильного лиганда, координированного с $M(CO)_n$ и $Fe(CO)_2J$ фрагментами ($M = Fe^+$, Mn, Re n=3; M = Co, Rh n=2).

Комплексы	$\delta C_4(Cp)$	$\delta C_{1,2}(Cp)$	$\delta C_{3,5}(CH)$	$\delta^4C(CH_3)$	$\delta^{1,2}C(CH_3)$
$(CH_3)_3C_5H_2Fe(CO)_2J$	97.05	99.06	84.25	13.63	12.08
$[(CH_3)_3C_5H_2Fe(CO)_3]PF_6$	110.89	109.23	87.55	12.89	11.33
$(CH_3)_3C_5H_2Mn(CO)_3$	99.60	99.20	82.57	13.58	11.89
$(CH_3)_3C_5H_2Re(CO)_3$	104.26	102.86	83.01	13.66	12.05
$(CH_3)_3C_5H_2Co(CO)_2$	99.91	96.32	86.41	13.46	12.04
$(CH_3)_3C_5H_2Rh(CO)_2$	103.77	99.87	89.78	13.90	12.40

* – данные для комплексов железа, марганца и рения получены в дихлорметане, для комплексов кобальта, родия - в дейтерохлороформе, а для гексафторфосфатной соли железа - в дейтероацетоне); обозначения атомов углерода в 1,2,4-триметилциклопентадиенильном лиганде приведены на рис. 1

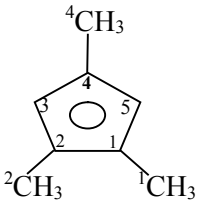

Рис. 1. Обозначения атомов углерода в 1,2,4-триметилциклопентадиенильном лиганде

Из этих данных видно, что картина изменения магнитного экранирования ядер атомов ^{13}C в комплексе $(CH_3)_3C_5H_2Fe(CO)_2J$ в общих чертах напоминает картину изменения экранирования в полусэндвичевых полиметилциклопентадиенилкарбонильных комплексах Mn, Re, Co и Rh [3,4,7,8]. Отличительная особенность ЯМР спектров сравниваемых комплексов связана с расположением резонансных сигналов замещенных атомов углерода циклопентадиенильного кольца ($C_4(Cp)$ и $C_{1,2}(Cp)$) в ^{13}C ЯМР спектре иодида 1,2,4-триметилциклопентадиенилдикарбонилжелеза(II). Действительно, из таблицы видно, что во всех шести ранее исследованных нами полусэндвичевых 1,2,4-триметилциклопентадиенильных комплексах резонансный сигнал одиночно замещенного атома С (т.е. атома C_4) расположен в слабом магнитном поле, чем сигнал двух соседних замещенных атомов С (т.е. атомов C_1 и C_2) (рис. 2а). В ^{13}C ЯМР спектре иодидного же комплекса наблюдается обратная картина – сигнал атома C_4 расположен в сильном магнитном поле (97.05 м.д.), чем сигналы атомов C_1 и C_2 (99.06 м.д.) (рис. 2б).

$(CH_3)_3C_5H_2M(CO)_n$ $(CH_3)_3C_5H_2Fe(CO)_2J$

а б

M=Mn, Re, Fe^+, n=3; M=Co,Rh n=2;

Рис. 2. Инверсия резонансных сигналов в комплексе $(CH_3)_3C_5H_2Fe(CO)_2J$ по сравнению с другими исследованными комплексами (табл.).

Наблюдаемую отличительную особенность ^{13}C ЯМР спектра иодида 1,2,4-триметилциклопентадиенилдикарбонилжелеза(II) мы связываем с конформационной предпочтительностью конформера, где стерически объемный атом иода располагается симметрично под смежными (соседними) CH_3 группами (C_1 и C_2), напротив одиночной метильной группы (C_4). Такое расположение атома иода, у которого π-акцепторные свойства отсутствуют, должно приводить к уменьшению акцептирования в этом направлении электронной плотности с d_{xz} и d_{yz} орбиталей атома железа (по сравнению с $Fe(CO)_3$ фрагментом), что в свою очередь ослабит в том же направлении акцептирование электронной плотности с е-орбиталей циклопентадиенильного кольца атомом железа. В результате, это должно привести к магнитному экранированию одиночно замещенного атома углерода (C_4), что и наблюдается в эксперименте (табл.). Интересно отметить, что в спектре ЯКР ^{127}J иодида 1,2,4-триметилциклопентадиенилдикарбонилжелеза(II) также нарушается монотонный ход изменения константы квадрупольной связи. Последовательное метилирование циклопентадиенильного кольца иодида циклопентадиенилдикарбонилжелеза(II) сопровождается последовательным уменьшением значения константы квадрупольной связи ядра ^{127}J от 1060.1МГц до 1011.6 МГц. Лишь при переходе от 1,3-диметилциклопентадиенилдикарбонилжелеза(II) к 1,2,4-триметильному гомологу эта монотонность нарушается: 1021.5 МГц → 1030.3 МГц. С нашей точки зрения причиной и этого аномального хода изменения константы квадрупольной связи является конформационная предпочтительность вышеуказанного конформера. В настоящее время, для разрешения этих двух спектроскопических особенностей иодида 1,2,4-триметилциклопентадиенилдикарбонилжелеза(II) проводятся рентгеноструктурные исследования его монокристалла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез иодида 1,2,4-триметилциклопентадиенилдикарбонилжелеза(II) осуществлен в две стадии [9]. Первоначально взаимодействием 1,2,4-триметилциклопентадиена с пентакарбонилом железа был получен соответствующий димерный комплекс – бис[дикарбонил (η^5-1,2,4-триметилциклопентадиенил)железо(II)] – $[(\eta^5\text{-}1,2,4\text{-}(CH_3)_3C_5H_2)Fe(CO)_2]_2$.

$$2Fe(CO)_5 + 2(CH_3)_3C_5H_3 \rightarrow [(\eta^5\text{-}(CH_3)_3C_5H_2Fe(CO)_2]_2 + 6CO + H_2$$

Во второй стадии димерный комплекс расщепляется иодом на два моноядерных полусэндвичевых комплекса – $(CH_3)_3C_5H_2Fe(CO)_2J$:

$$[(\eta^5\text{-}(CH_3)_3C_5H_2Fe(CO)_2]_2 + J_2 \rightarrow 2\,(\eta^5\text{-}(CH_3)_3C_5H_2Fe(CO)_2J$$

ЯМР ^{13}C-спектры комплексов железа, марганца и рения сняты в дихлорметане, комплексов кобальта, родия – в дейтерохлороформе, а гексафторфосфатной соли железа – в дейтероацетоне на спектрометре Bruker-300 с рабочей частотой 75 Мгц и внутренним эталоном – тетраметилсиланом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nxumalo E.N., Chabalala V.P., Nyamori V.O. at all. Influence of methylimidazole isomers on ferrocene-catalysed doped carbon nanotube synthesis//J. Organometal. Chem. 2010, V.695, P.1451–1457.

2. Zhu T., Wu Q., Chem P., Ding Y. A novel waist-regulable dunbbel-like nanosuperstructure of (3-carboxy-1-acyl-propyl)-ferrocene//J. Organometal. Chem. 2009, V.694, P.21–26.

3. Лятифов И.У., Джафаров Г.М., Петровский П.В. Синтез и ЯМР исследование сим. и несим. Полиметилциклопентадиенильных сэндвичей родия. //Тезисы докладов IV Всесоюзной конф. по металлоорганической химии. Казань, 1988, с. 82.

Ljatifov I.U., Dzhafarov G.M., Petrovskij P.V. Sintez i JaMR issle¬dovanie sim. i nesim. polimetilciklopentadienil'nyh sjendvichej rodija. //Tezisy dokladov IV Vsesojuznoj konf. po metalloorganicheskoj himii. Kazan, 1988, s. 82.

4. Лятифов И.У., Джафаров Г.М., Петровский П.В. ЯМР-исследование сим. и несим. полиметилродоциния. //Металлоорганическая химия. 1989.т.2. №5. с. 990–996.

Ljatifov I.U., Dzhafarov G.M., Petrovskij P.V. JaMR-issledovanie sim. i nesim. Polimetilrodocinija. //Metalloorganicheskaja himija. 1989. t.2. №5. s. 990–996.

5. Мамедов И.Г., Оруджева А.Б., Салимов Р.М. и др. Конформационные взаимодействия метильных групп в несимметрично замещенных метилметаллоценах $[(CH_3)_nC_5H_{5-n}MC_5H_5]$ (M=Fe, Co^+, Rh^+, n=1–5). Вестник БГУ. 2013. №3. с. 5–10.

Mamedov I.G., Orudzheva A.B., Calimov R.M. i dr. Konformacionnye vzaimodejstvija metilnyh grupp v nesimmetrichno zameshhennyh metilmetallocenah [(CH3)nC5H5–nMC5H5] (M=Fe, Co+, Rh+, n=1–5). Vestnik BGU. 2013. №3. s. 5–10.

6. Джафаров Г.М., Мамедов И.Г., Салимов Р.М., и др. Конформационные взаимодействия метильных групп в гомологах циклопентадиенильного аниона $[(CH_3)_nC_5H_{5-n}]^-Na^+$ (n=1–5). // Kimya Problemləri. 2014, № 2, s. 179-183.

Dzhafarov G.M., Mamedov I.G., Calimov R.M., i dr. Konformacionnye vzaimodejstvija metilnyh grupp v gomologah ciklopentadienil'nogo aniona [(CH3)nC5H5–n]–Na+ (n=1–5). // Kimya Problemləri. 2014, № 2, s. 179-183.

7. Лятифов И.У., Гулиева Г.И., Бабин В.Н, Петровский П.В. Исследование методом ЯМР ^1H и ^{13}C метильных гомологов цимантрена $Me_nCpMn(CO)_3$. //Металлоорганическая химия, 1989, т.2, №4, с. 793-797.

Ljatifov I.U., Gulieva G.I., Babin V.N, Petrovskij P.V. Issledovanie metodom JaMR 1N i 13S metil'nyh gomologov cimantrena MenSrMn(CO)3. //Metalloorganicheskaja himija, 1989, t.2, №4, s. 793-797.

8. Lyatifov I.U., Babin V.N., Guliyeva G.I. at all. ^1H, ^{13}C, ^{17}O NMR and IR-spectroscopic investigation of $Me_nCpRe(CO)_3$. // J. Organometal. Chem. 1987, v. 326, p.93–99.

9. Руководство по неорганическому синтезу. Под редакцией Г.Брауэра. Москва. Мир. 1986, т. 6, с. 1983 и 2064.

Rukovodstvo po neorganicheskomu sintezu. Pod redakciej G.Braujera. Moskva. Mir. 1986, t. 6, s. 1983 i 2064..

1,2,4-TRİMETİLTSİKLOPENTADİENİLDİKARBONİLDƏMİR(II) YODİDİN SİNTEZİ VƏ ^{13}C NMR SPEKTROSKOPİK TƏDQİQİ

Г.М.Сяфяров, И.Г.Məmmədov, Р.М.Сялимов, S.Г.Мяммядова, D.Ə.Əliyeva, И.У.Лятифов

AMEA akad.M.Nağıyev ad. Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu

AZ 1143 Bakı, H.Cavid pr., 113; e-mail: Latifov.i@mail.ru

***Bakı Dövlət Universiteti*

AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: info@bsu.az

$M(CO)_n$ və $Fe(CO)_2J$ fraqmentləri ilə (M = Fe^+, Mn, Re n=3; M = Co, Rh n=2) koordinə olunmuş 1,2,3-trimetiltsiklopentadienil liqandının müqayisəli ^{13}C NMR tədqiqi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, $(CH_3)_3C_5H_2Fe(CO)_2J$ kompleksinin spektrində tsiklopentadienil həlqəsindəki əvəzolunmuş C-atomlarının rezonans siqnalları inversiyaya uğrayır. $(CH_3)_3C_5H_2Fe(CO)_2J$ kompleksin ^{13}C NMR spektrinin bu xüsüusiyyəti iki qonşu metil qrupunun altında böyük həcmli yod atomunun yerləşdiyi konformerin daha üstünlük təşkil etməsi ilə əlaqələndirilmişdir.

Açar sözlər: *yarımsendviç tipli tsiklopentadienil kompleksləri, kimyəvi sürüşmə, konformer, fəza qarşılıqlı təsiri.*

SINTHESIS AND ^{13}C NMR RESEARCH INTO IODIDE 1,2,4-TRIMETHİLTSYKLOPENTADİENYLDICARBONYLIRON(II)

G.M.Жафаров, И.G.Маммадов, P.M.Салимов, S.G.Маммадова, D.A.Aliyeva, И.У.Латифов

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after Acad.M.Nagiyev
H.Javid ave., 113, Baku AZ 1143, Azerbaijan Republic; e-mail: itpcht@lan.ab.az

As a result of comparative ^{13}C NMR examination of 1,2,3-trimethylcyclopentadienyl ligand coordinated with $M(CO)_n$ and $Fe(CO)_2J$ fragments ($M = Fe^+$, Mn, Re n=3; M = Co, Rh n=2) it has been established that in the spectrum of iodide complex $(CH_3)_3C_5H_2Fe(CO)_2J$, resonance signals of substituted atoms of carbon of Cp-ring are exposed to inversion. Such characteristics of 13C NMR spectrum of $(CH_3)_3C_5H_2Fe(CO)_2J$ complex is related to conformational preference of conformer where voluminous iodine atom is placed under two adjacent methyl groups.
Keywords: *half-sandwich cyclopentadienyl complexes, chemical shift, conformer, steric interaction.*

Поступила в редакцию 10.11.2014.