

УДК 541.67 + 546.735 + 546.97

**КОНФОРМАЦИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТИЛЬНЫХ ГРУПП  
В ГОМОЛОГАХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНОГО  
АНИОНА  $[(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_{5-n}]^-\text{Na}^+$  ( $n=1-5$ )**

**Г.М.Джафаров\*, И.Г.Мамедов\*\*, Р.М.Салимов\*,  
С.Г.Мамедова, И.У.Ляtifов\***

*\*Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Ф.Нагиева  
Национальной АН Азербайджана*

*AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 113; e-mail: [Latifovl@mail.ru](mailto:Latifovl@mail.ru)*

*\*\*Бакинский государственный университет*

*AZ 1148 Баку, ул. З.Халилова, 23; e-mail: [info@bsu.az](mailto:info@bsu.az)*

*В результате  $^{13}\text{C}$  ЯМР-исследования гомологического ряда натриевых солей циклопентадиенильного аниона  $[(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_{5-n}]\text{Na}$  ( $n=1-5$ ) установлено, что: а) конформационные взаимодействия метильных групп аналогичны конформационным взаимодействиям в метилбензолах; б) вращение метильных групп в пентаметилциклопентадиенильном лиганде, в отличие от гексаметилбензола, происходит не согласованно, а относительно свободно.*

**Ключевые слова:** *метилциклопентадиенильный лиганд, химический сдвиг, стерическое взаимодействие.*

Комплексы переходных металлов с метилциклопентадиенильными лигандами представляют интерес как в практическом [1,2], так и в теоретическом аспекте [3,4].

Изучение кристаллических структур полиметилциклопентадиенильных комплексов переходных металлов, в циклопентадиенильном кольце которых четыре или пять метильных групп [3–5], показало, что во всех этих комплексах метильные группы отклонены от плоскости кольца в сторону прочь от атома металла. Одной из возможных причин этого отклонения мы считали наличие стерических взаимодействий между соседними (вицинальными) метильными группами [5].  $^{13}\text{C}$  ЯМР-исследование гомологических рядов несимметричных метилметаллоценов  $[(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_{5-n}\text{MC}_5\text{H}_5]$ , ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}^+, \text{Rh}^+, n=1-5$ ) [6,7] и последующая интерпретация этих результатов в рамках конформационных взаимодействий вицинальных метильных групп [8] действительно подтвердили наличие пространственных взаимодействий между ними.

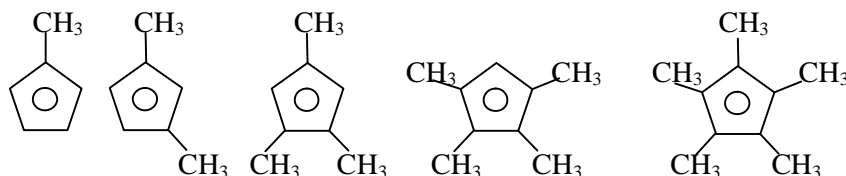
Однако в этих комплексах вопрос о возможном влиянии стерического взаимодействия со стороны атома металла на метильные группы оставался не решенным. Чтобы решить этот вопрос, нами в данной работе изучены  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектры метильных гомологов циклопентадиенильного аниона, химически не связанного с атомом переходного металла. Результаты этого исследования приведены в таблице 1. Особенностью этих спектров является то, что каждый раз, когда в циклопентадиенильном кольце появляется соседняя  $\text{CH}_3$ -группа, резонансный сигнал углеродного атома ( $^{13}\text{C}$ ) предыдущей  $\text{CH}_3$ -группы смещается в сильное магнитное поле на величину 1.97–2.1 м.д. В данной работе мы покажем, что эта особенность  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектров метильных гомологов циклопентадиенильного аниона связана с конформационными взаимодействиями метильных групп, проявляющимися в электронных эффектах.

**Табл.1.**  $^{13}\text{C}$ -химические сдвиги ( $\delta$ ) метильных групп в гомологах цикlopentadiенильного аниона  $[(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_{5-n}]^-$ , ( $n=1-5$ ) (растворитель – дейтерированный тетрагидрофуран).

Метилциклопентадиенильный анион	$[\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4]$	$[(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3]$	$[(\text{CH}_3)_3\text{C}_5\text{H}_2]$	$[(\text{CH}_3)_4\text{C}_5\text{H}]$	$[(\text{CH}_3)_5\text{C}_5]$
	15.89	15.62	15.54(1)** 13.65(2)	14.20 12.00	11.57

\*\* – () – относительные интенсивности резонансных сигналов.

На рис. 1 приведены изученные гомологи цикlopentadiенильного аниона.



**Рис. 1.** Метильные гомологи цикlopentadiенильного аниона

Анализ значений химического сдвига ( $\delta$ )  $^{13}\text{C}$ -атома метильных групп (табл. 1) позволяет выделить 3 группы метильных заместителей в цикlopentadiенильном кольце:

1. одиночные метильные группы со значением  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_3) \approx 15,54-15,89$  м.д.;
2. метильные группы с одной соседней  $\text{CH}_3$ -группой –  $\delta \approx 13,65-14,20$  м.д.;
3. метильные группы с двумя соседними  $\text{CH}_3$ -группами –  $\delta \approx 11,57-12,00$  м.д.

Такая картина взаимного расположения резонансных сигналов  $^{13}\text{C}$ -атомов метильных групп в  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрах полиметилциклопентадиенильных анионов  $[(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_{5-n}]^-$  напоминает взаимное расположение соответствующих  $^{13}\text{C}(\text{CH}_3)$ -сигналов в гомологическом ряду метилбензолов [9]. Поэтому, если причиной смещения  $^{13}\text{C}(\text{CH}_3)$ -сигналов являются конформационные взаимодействия метильных групп, то значения химических сдвигов  $^{13}\text{C}(\text{CH}_3)$  метилциклопента-

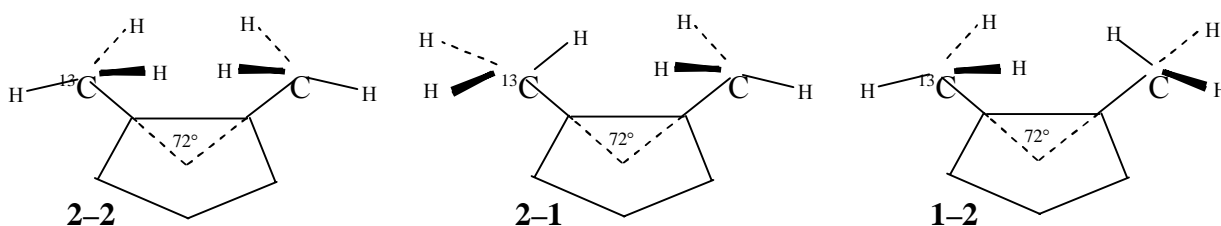
диенильных анионов также можно выразить посредством аддитивных параметров, отражающих конформационные особенности, существующие между смежными метильными группами.

Действительно, нам удалось скоррелировать значения химических сдвигов  $^{13}\text{C}(\text{CH}_3)$ -групп в метилциклопентадиенильных анионах линейным выражением

$$\delta^{13}\text{C}_{(i)} = \delta^{13}\text{C}_{(n-1)} + \sum r_{ik} \cdot \Delta\delta_k,$$

где  $\Delta\delta_k$  – инкременты заместителя, отражающие геометрические особенности соседних  $\text{CH}_3$ -групп,  $r_{ik}$  – факторы заселенности, отражающие время взаимодействия индикаторной метильной группы ( $^{13}\text{CH}_3$ ) с соседними метильными группами для каждой из указанных на рис. 2 конформаций.

Как и в случае метилбензолов, для рационализации наших спектральных данных достаточно рассмотреть 3 наиболее важные конформации (рис. 2).



**Рис. 2.** Наиболее важные конформации в 1,2-диметилциклопентадиенильном анионе.

Значения фактора заселенности конформаций, приведенных на рис. 2, даны в табл. 2.

**Табл. 2.** Факторы заселенности ( $p_{ik}$ ) конформаций для гомологов циклопентадиенильного аниона  $[(CH_3)_n C_5H_{5-n}]^-$ , ( $n=1-5$ ).

n	Положение $CH_3$ -групп	$p_{2-2}$	$p_{2-1}$	$p_{1-2}$	$p_M$
2	1.3	–	–	–	1
3	4	–	–	–	2
	1.2	1	–	–	1
4	1.4	0.33	–	0.67	2
	23	0.67	1	0.33	1
5	1–5	0.67	1	0.33	2
*	1–5	–	1	1	2[9]

Используя экспериментальные значения химических сдвигов  $^{13}C(CH_3)$ -групп, нами вычислены инкременты  $^{13}C$ -химического сдвига для 3-х наиболее

важных (2–2, 2–1, 1–2) конформаций вицинальных метильных групп и для  $CH_3$ -группы в мета- (м) положении (табл. 3).

**Табл.3.** Инкременты  $^{13}C$ -химического сдвига ( $\Delta\delta$ , м.д.), вычисленные для гомологов  $[(CH_3)_n C_5H_{5-n}]^-$ , ( $n=1-5$ ).

Конформация $CH_3$ -групп	2–2	2–1	1–2	мета-положение
Инкремент ( $\Delta\delta$ )	–1.97	–2.06	–0.74	–0.27

Однако конформационные взаимодействия  $CH_3$ -групп в пентаметилциклопентадиенильном анионе несколько отличаются от конформационных взаимодействий в гексаметилбензоле. В  $^{13}C$  ЯМР-спектрах это отличие проявляется в том, что, когда в тетраметилциклопентадиенильном анионе появляется еще одна – пятая метильная группа, резонансный сигнал  $^{13}C(CH_3)$ -групп полностью замещенного пентаметилциклопентадиенильного аниона продолжает смещаться в сильное магнитное поле по сравнению с сигналом тетраметильного производного, в то время как в ряду метилбензолов [9] сигнал  $^{13}C(CH_3)$ -групп в молекуле полностью замещенного гексаметилбензола смещается в слабое магнитное поле по сравнению с сигналом в пентаметилбензоле. Последнее было интерпретировано авторами [9] как результат роста стерических взаимодействий метильных групп в гексаметилбензоле, заставляющих метильные группы

вращаться согласованно, т.е. в конформации 2–1 и 1–2.

В пентаметилциклопентадиенильном анионе дальнейшее сильнополюсное смещение резонансного сигнала  $^{13}C(CH_3)$ -групп указывает на то, что в этом анионе сохраняется более выгодная 2–2 конформация метильных групп (рис. 2), которая имела место как для всех метильных производных бензола [9], так и для три- и тетраметильных производных циклопентадиенильного аниона.

Указанную отличительную особенность конформационных взаимодействий метильных групп пентаметилциклопентадиенильного аниона и гексаметилбензола мы объясняем тем, что в пентаметилциклопентадиенильном лиганде больший ( $72^\circ$ ), по сравнению с метилбензолами ( $60^\circ$ ), угол между углеродными атомами соседних  $CH_3$ -групп (рис.2) позволяет вицинальным метильным группам циклопентадиенильного аниона находиться несколько

дальше друг от друга и потому вращаться независимо друг от друга, т.е. не

согласованно, как это имеет место в гексаметилбензоле.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Натриевые соли метилциклопентадиенильных анионов синтезированы методами, указанными в работе [7].

ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектры сняты в дейтери-

рованном тетрагидрофуране на спектрометре Bruker-300 с рабочей частотой 75 МГц и внутренним эталоном – тетраметилсиланом.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Nxumalo E.N., Chabalala V.P., Nyamori V.O. et al. 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 dumbbell-like nanosuperstructure of (3-carboxy-1-acyl-propyl)-ferrocene. // *J. Organometal. Chem.* 2009. V.694. P.21–26.

3. Tomoyuki Mochida, Kenji Yoza. Structural investigation of the phase in decamethylferrocene–acenaphthenequinone charge-transfer complex. // *J. Organometal. Chem.* 2010. V.695. P.1749–1752.

4. Hanns-Dieter Amberger, Hauke Reddmann. First Raman spectroscopic polarization measurements on uniformly oriented sandwich complex molecules Bis( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium. // *J. Organometal. Chem.* 2010. V.695. P.2455–2460.

5. Struchkov Yu., Andrianov V.N., Salnikova T.N. et al. Crystal and molecular structures of two polymethylferrocenes. // *J. Organometal. Chem.* 1978. V.145. P.213–218.

6. И.У.Лятифов, Г.М.Джафаров, П.В.Петровский. Синтез и ЯМР исследование симметричных и несимметричных полиметилциклопентадиенильных сэндвичей родия. // Тезисы докладов IV Всесоюзной конф. по металлоорганической химии, Казань. 1988. с. 82.

И.У.Лятифов, Г.М.Джафаров, П.В.Петровский. Синтез и NMR исследование симметричных и

несимметричных полиметилциклопентадиенильных сэндвичей родия. // Тезисы докладов IV Всесоюзной конф. по металлоорганической химии, Казань. 1988. с. 82.

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

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

8. И.Г.Мамедов, А.Б.Оруджева, Р.М.Салимов и др. Конформационные взаимодействия метильных групп в несимметрично замещенных метилметаллоценах  $[(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_{5-n}\text{M}\text{C}_5\text{H}_5]$  (M=Fe, Co<sup>+</sup>, Rh<sup>+</sup>, n=1–5). // Bakı Dövlət Universitetinin Xəbərləri. 2013. 3. s. 82.

И.Г.Мамедов, А.Б.Оруджева, Р.М.Салимов и др. Конформационные взаимодействия метильных групп в несимметрично замещенных метилметаллоценах  $[(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_{5-n}\text{M}\text{C}_5\text{H}_5]$  (M=Fe, Co<sup>+</sup>, Rh<sup>+</sup>, n=1–5). // Bakı Devlet Universitetinin Xəbərləri. 2013. 3. s. 82.

9. Wolfoenden W.R., Grant D.M.  $^{13}\text{C}$  NMR. V. Conformational dependence of the chemical shifts in the methylbenzenes/ // *J. Amer. Chem. Soc.* 1966. v.88. P.1496–1502.

**TSİKLOPENTADIYENİL ANİYONUNUN HOMOLOQLARINDA  $[(CH_3)_n C_5 H_{5-n}] Na^+$   
( $n=1-5$ ) METİL QRUPLARI ARASINDA KONFORMASIYA QARŞILIQLI TƏSİR**

*Q.M.Cəfərov, İ.Q.Məmmədov, R.M.Salimov, S.Q.Məmmədova, İ.U.Latifov*

Tsiklopentadiyenil anionunun metil homoloqlarının  $[(CH_3)_n C_5 H_{5-n}] Na^+$  ( $n=1-5$ )  $^{13}C$  NMR üsulu ilə tədqiqi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, a) metilsiklopentadiyenil anionlarında metil qruplarının konformasiya təsiri benzolun metil homoloqlarındakı kimidir; b) pentametiltsiklopentadiyenil anionunda metil qruplarının fırlanması, şexsometilbenzolda olduğundan fərqli olaraq, sərbəstdir.

**Açar sözlər:** metilsiklopentadiyenil anionu, kimyəvi sürüşmə, sterik (fəza) təsiri.

**CONFORMATIONAL INTERACTIONS OF METHYL GROUPS IN  
METHYLCYCLOPENTADIENYL ANIONS  $[(CH_3)_n C_5 H_{5-n}]$  ( $n=1-5$ )**

*G.M.Jafarov, İ.G.Mammadov, R.M.Salimov, S.Q.Mammadova, İ.U.Latifov*

Following an analysis of  $^{13}C$  NMR homological chain of cyclopentadienyl anion  $[(CH_3)_n C_5 H_{5-n}]$  ( $n=1-5$ ), it has been determined that: a) conformational interactions of methyl groups in methylcyclopentadienyl anions are similar to methylbenzenes; b) rotation of methyl groups in pentamethylcyclopentadienyl ligand occurs, as distinct from hexamethylbenzen, not concerted, but relatively free.

**Keywords:** methylcyclopentadienyl ligand, chemical shift, steric interaction.

*Поступила в редакцию 15.03.2014.*