

# У С П Е Х И Х И М И И

т. XLIX

1980 г.

Вып. 7

УДК 547.1'13

## ДИАСТЕРЕОТОПИЯ В КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Г. Б. Шульгин

Рассмотрены случаи диастереотопии — стереохимической неэквивалентности атомов или групп внутри одной молекулы — в комплексах переходных металлов. Применение концепции диастереотопии, введенной в стереохимию несколько лет назад, позволяет правильно интерпретировать сложные спектры ядерного магнитного резонанса, делать на основании этих спектров выводы о тонкой структуре молекулы. Данна классификация случаев диастереотопии атомов координированных лигандов и других групп в π-комплексах.

Библиография — 63 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1214
II. Диастереотопия в циклических лигандах, связанных с асимметрическим атомом . . . . .	1218
III. Диастереотопия, вызванная планарной хиральностью . . . . .	1224
IV. Диастереотопия в ахиральных молекулах . . . . .	1228
V. Диастереотопия в α-металлоциркулозамещенных карбокатионах . . . . .	1229
VI. Некоторые другие случаи диастереотопии . . . . .	1231
VII. Химическая неэквивалентность диастереотопных атомов . . . . .	1232

### I. ВВЕДЕНИЕ

В середине 60-х годов огромный фактический материал по спектроскопии ЯМР потребовал подробного анализа стереохимии молекул, содержащих якобы одинаковые, эквивалентные атомы или группы атомов, которые, однако, проявляются в спектрах в виде различных сигналов. Такие обобщения были сделаны Мислоу и Рабаном<sup>1</sup>.

Оказалось, что иногда атомы или группы, одинаковые на первый взгляд, на самом деле находятся в различном пространственном окружении. Структурно одинаковые атомы или группы разделены на три категории в соответствии со стереохимическими особенностями окружения. Атомы или группы, способные взаимозаменяться при простом вращении молекулы вокруг оси *n*-го порядка, названы эквивалентными. В качестве примера можно привести атомы водорода в хлористом метиле (вращение вокруг оси третьего порядка, проходящей через атомы углерода и хлора), геминальные атомы водорода в этилене, метильные группы в ацетоне (в обоих случаях атомы или группы взаимозаменяются при вращении вокруг оси второго порядка, проходящей вдоль двойной связи). Если атомы или группы не взаимозаменяются при вращении, но каждый из них занимает место другого при отражении в зеркальной плоскости (в более общем случае — если они связаны зеркально-поворотной осью *S<sub>n</sub>*), то такие атомы называются энантиотопными (по аналогии с отношениями между молекулами, связанными зеркальной симметрией — энантиомерами). Пример энантиотопных атомов — два протона в хлорбромметане.

Эквивалентные и энантиотопные атомы и группы испытывают одинаковое магнитное экранирование и, следовательно, проявляются в спектрах ЯМР в виде сигналов, имеющих равные, эквивалентные химические

сдвиги. Необходимо заметить, что в большинстве молекул два стереохимически эквивалентных или энантиотопных ядра по-разному относятся к другим ядрам молекулы в смысле спин-спинового взаимодействия. Так, эквивалентные атомы водорода в молекуле 1,1-дифторэтилена должны иметь разные константы спин-спинового взаимодействия с двумя атомами фтора (для каждого ядра водорода одно из ядер фтора находится в *цис*-, другое — в *транс*-положении). Такие ядра водорода называются магнитно неэквивалентными (в смысле спин-спинового взаимодействия). Два ядра с одинаковыми химическими сдвигами магнитно эквивалентны в смысле спин-спинового взаимодействия только в том случае, если они расположены симметрично по отношению к любому «пробному» ядру в пределах данной группы магнитно взаимодействующих ядер. Магнитно эквивалентные ядра должны взаимозаменяться при отражении в плоскости, которая перпендикулярна линии, соединяющей эти ядра и проходит через «пробное» ядро<sup>2</sup>. В *n*-хлорнитробензоле стереохимически эквивалентные *ортопротоны* имеют одинаковые химические сдвиги. Однако два такие протона по-разному взаимодействуют с одним из *метапротонов* и поэтому являются неэквивалентными в смысле спин-спинового взаимодействия. Четыре протона *n*-хлорнитробензола образуют систему АА'ХХ'.

Возможны случаи, когда структурно одинаковые атомы или группы в пределах одной молекулы находятся в диастереомерном окружении и не могут поменяться местами при каких бы то ни было операциях симметрии. Такие атомы и группы получили название диастереотопных (аналогия с диастереомерными отношениями между молекулами). Диастереотопными являются атомы водорода метиленовых групп хлорциклогубтана (две пары диастереотопных атомов) и дихлорбромэтана  $\text{ClCH}_2-\text{CHClBr}$ ; во второй молекуле метиленовая группа соединена с асимметрическим тетраэдрическим атомом углерода. Однако нужно подчеркнуть, что наличие хирального центра в молекуле не является обязательным условием возникновения диастереотопии. Так, молекула хлорциклогубтана ахиральна\*. Другой важный пример — диастереотопия геминальных протонов в ахиральном монозамещенном этилене. Поскольку диастереотопные атомы находятся в несколько различном пространственном окружении, магнитное экранирование таких атомов должно различаться (например, в молекуле хлорциклогубтана атомы водорода, находящиеся в *транс*-положении к хлору, испытывают меньшее влияние атома галогена, чем *цис*-атомы), и в общем случае диастереотопные атомы должны проявляться в спектрах ЯМР в виде сигналов с различными химическими сдвигами (говорят, что такие атомы анизохронны). Разумеется, часто разрешающей способности конкретного прибора ЯМР бывает недостаточно, чтобы увидеть для диастереотопных ядер различные сигналы: диастереотопные ядра остаются изохронными.

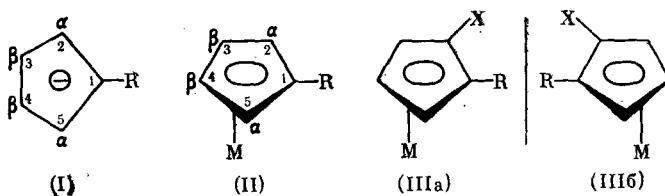
Группы  $-\text{CH}_2\text{R}$  ( $\text{R} \neq \text{H}$ ) и  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}$  ( $\text{R} \neq \text{CH}_3$ ) оказались удобными и достаточно чувствительными индикаторами, отражающими стереохимию молекулы. В большинстве случаев эти группы являются энантиотопными и, следовательно, изохронными. При введении в молекулу хирального центра атомы Н или группы  $\text{CH}_3$  становятся диастереотопными, что находит отражение в расщеплении соответствующих сигналов в спектрах ЯМР. Отметим, что атомы углерода, связанные с Н или  $\text{CH}_3$  в этих группах, являются прохиральными центрами, так как при замене одного из атомов водорода или одной из метильных групп

\* Молекула называется хиральной, если ее изображение в плоском зеркале не может быть совмещено с ней самою<sup>3</sup>.

на какой-то другой атом или группу углеродные атомы становятся хиральными.

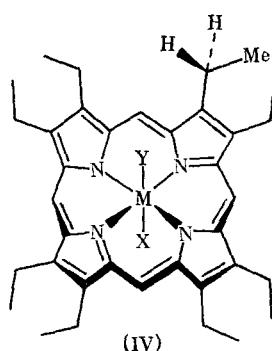
В последнее время все большее внимание привлекают потенциально диастереотопные металлоорганические группировки. В монозамещенном цикlopентадиенил-анионе (I)  $\alpha$ -атомы (а также  $\beta$ -атомы) углерода и водорода являются стереохимически эквивалентными, поскольку связаны осью вращения второго порядка, проходящей через заместитель и узловой атом С (1). Координация цикlopентадиенил-аниона с атомом металла (II) делает неравноценными две стороны («сверху» и «снизу») от плоскости циклического лиганда и атомы, находящиеся в  $\alpha$ -положении к заместителю, становятся энантиотопными, поскольку могут взаимозаменяться лишь при отражении в зеркальной плоскости, проходящей через заместитель, связанный с ним атом С(1) и атом металла; то же относится и к  $\beta$ -атомам. Одновременно протоны в положениях 2 и 5 (или 3 и 4) в монозамещенных цикlopентадиенил-анионе (стереохимически эквивалентные) и ферроцене (энантиотопные) являются магнитно неэквивалентными в смысле спин-спинового взаимодействия. Действительно, ядра 2 и 5 расположены несимметрично по отношению к ядру 3 и взаимодействуют с ним по-разному. Систему четырех магнитно взаимодействующих протонов в монозамещенном металлоцене можно описать как AA'BB'.

Заметим, что замена одного из атомов водорода замещенного цикlopентадиенила (ЦПД) на группу X приводит к возникновению хиральности молекулы, так называемой планарной хиральности. Поэтому возможны два энантиомера (III $a$ ) и (III $b$ ).



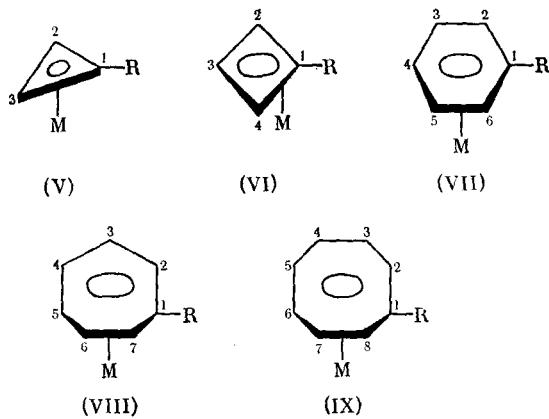
Таким образом, монозамещенный лиганд ЦПД, координированный с атомом металла, оказывается группировкой с энантиотопными атомами углерода и водорода внутри пар 2/5 и 3/4; при определенных обстоятельствах эти атомы могут превращаться в диастереотопные. Обсуждению различных случаев возникновения диастереотопии атомов в такой и подобных индикаторных группировках и посвящен настоящий обзор.

Исследование диастереотопии атомов и групп важно по нескольким причинам. Такой анализ позволяет дать точную интерпретацию спектров ЯМР синтезируемых соединений и, следовательно, необходим для установления их структуры. Энантиотопные и диастереотопные отношения атомов внутри одной молекулы имеют прямую связь со стереохимическими (энантиомерными и диастереомерными) отношениями между молекулами. Например, диастереотопия индикаторных группировок позволяет во многих случаях устанавливать наличие (или возникновение, или исчезновение) хиральности молекулы. Так, возникновение диастереотопии в индикаторной группировке —Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>R при замедлении миграции этого фрагмента по цикlopентадиеновому кольцу использовано для определения энергетики процесса металлотропии<sup>4</sup>. Обнаружение диастереотопии позволяет устанавливать тонкие особенности структуры молекулы. Так, диастереотопия протонов метиленовых групп в производных октаэтилпорфиринатов металлов (IV)<sup>5</sup> указывает либо на координацию двух различных лигандов X и Y с атомом металла, либо на выход атома металла из плоскости порфиринового цикла.



В обоих случаях диастереотопия обязана возникающей неэквивалентности сторон порфиринового кольца (следовательно, различие в химических сдвигах не связано с заторможенностью вращения этильных групп). Наконец, диастереотопные атомы обладают несколько различающейся реакционной способностью, что необходимо учитывать, в частности, при исследовании механизмов реакций. Анализ стереохимических отношений атомов и групп в пределах одной молекулы позволяет предсказать направление реакции. Неудивительно поэтому, что такой анализ начинает оформляться в особую ветвь стереохимии. Отметим несколько обзоров, посвященных теории диастереотопии<sup>1, 2, 8</sup> (см. также<sup>6, 7</sup>). Диастереотопия ядер в комплексах переходных металлов в специальных обзорах не рассматривалась.

Координированный монозамещенный лиганд ЦПД — одна из наиболее удобных и сравнительно подробно изученных индикаторных металлоорганических группировок. Однако координация других циклических лигандов с атомами переходных металлов также должна приводить к появлению энантиотопии атомов в этих лигандах, а при наличии некоторых условий и к диастереотопии. В координированном циклопропенилий-катионе (V) это относится к паре атомов 2/3. В циклобутадиеновом лиганде (VI) энантиотопны (и могут стать диастереотопными) ядра 2/4. В координированном замещенном бензоле (VII), как и в ЦПД, имеются две пары энантиотопных атомов (2/6 и 3/5). В циклогептатриенильном лиганде (VIII) таких пар уже три: 2/7, 3/6 и 4/5. В циклооктатетраениле (IX) также три такие пары: 2/8, 3/7 и 4/6. Обнаружение диастереотопии ядер в некоторых из таких систем — дело будущего.



Как уже указывалось, диастереотопия атомов не всегда проявляется в спектрах ЯМР, т. е. такие атомы не обязательно являются анизохронными. Будет ли диастереотопия обнаруживаться в спектрах, определяется многими обстоятельствами. Из последующего изложения станет ясно, что в спектрах ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  диастереотопия координированного замещенного лиганда ЦПД наблюдалась гораздо чаще, чем в спектрах протонного резонанса. Понятно поэтому, что явление диастереотопии в металлоценах привлекло внимание исследователей только в последнее время, с распространением ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Сильное влияние на проявление диастереотопии в спектрах оказывает растворитель. Иногда общий сигнал диастереотопных атомов расщепляется при переходе к более полярному растворителю. Заметим, что в общем случае в энантиомерном растворителе энантиотопные атомы могут стать анизохронными<sup>1</sup>.

Ниже рассмотрены некоторые случаи диастереотопии атомов замещенного координированного циклопентадиенила и других циклических лигандов, вызванные стереохимическими особенностями молекул металлоценов. В последних разделах обсуждены диастереотопия других индикаторных групп, вызванная хиральностью связанного с ними металлокенильного фрагмента, и химическая неэквивалентность диастереотопных ядер в производных ферроцена.

## II. ДИАСТЕРЕОТОПИЯ В ЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДАХ, СВЯЗАННЫХ С АСИММЕТРИЧЕСКИМ АТОМОМ

### 1. Классический асимметрический атом углерода

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  координированного монозамещенного лиганда ЦПД сильно зависит от донорной или акцепторной способности заместителя. В спектрах монозамещенных ферроценов и других металлоценов с электроноакцепторными заместителями (например, с ацетильной группой) протоны замещенного кольца проявляются в виде двух псевдотриплетов в области  $\delta$  4—5 м. д. от тетраметилсилина (TMS). Незамещенное кольцо дает синглет с химическим сдвигом  $\sim 4$  м. д. В спектрах алкильных производных металлоценов протоны замещенного кольца обычно дают узкий мультиплет, а часто проявляются даже в виде синглетного сигнала. Так, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  1,1'-ди(2-цианэтил)ферроцена имеется один довольно узкий неразрешенный мультиплет с центром при 4,09 м. д. В рассчитанном спектре химический сдвиг  $\alpha$ -протонов принят равным  $-1,1$  Гц, а для  $\beta$ -протонов  $+1,1$  Гц от центра мультиплета (в  $\text{CHCl}_3$ , при частоте 90 МГц)<sup>2</sup>. Не удивительно поэтому, что долгое время не удавалось обнаружить отражения стереохимии заместителя в спектрах ПМР металлоценов.

Впервые стереохимическую неэквивалентность  $\alpha$ -протонов кольца ЦПД удалось наблюдать в 1971 г. в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  1,1,1-трифтор-2-оксиэтилцимантрена<sup>10</sup>.  $\alpha$ -Протоны проявились в спектре в виде двух сигналов (табл. 1). В спектрах цимантренов, содержащих более громоздкие асимметрические заместители с атомом фосфора, наблюдалось расщепление сигналов как  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -протонов<sup>11</sup>. В то же время влияния асимметрии такого заместителя, как  $\alpha$ -оксиэтильная группа, оказалось недостаточно для расщепления сигналов даже в случае  $\alpha$ -протонов.

Из рис. 1 видно, что при наличии классического асимметрического углеродного атома, непосредственно связанного с лигандом ЦПД металлоцена, атомы 2 и 5 (или 3 и 4) испытывают различное экранирование в любой возможной конформации. Наличие асимметрического центра приводит к возникновению двух энантиомеров. Однако спектры

ТАБЛИЦА 1

**Химические сдвиги протонов замещенного кольца ЦПД в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  цимантренов, содержащих асимметрический атом углерода в заместителе (в  $\text{CHCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д., от ТМС<sup>11,12</sup>)**

Заместитель	$\text{H} (2,5)$	$\text{H} (3,4)$	Ссылки
$-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	4,78	4,61	11
$-\text{CH}(\text{OH})\text{CF}_3$	4,87; 5,03	4,68	11
$-\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$	4,63; 4,86	4,58	11
$-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	4,90; 5,20	4,51; 4,70	11
$-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{CH}_3$	4,91; 5,23	4,53; 4,72	11
$-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	4,76; 4,94	4,61	12
$-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	4,82; 4,89	4,51	12
$-\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3-n$	4,84	4,64	12

двоих энантиомеров идентичны. Ядро 2 в молекуле одного из энантиомеров испытывает такое же экранирование, как обозначенное той же цифрой ядро в молекуле второго энантиомера (рис. 2). То же касается всех остальных ядер в этих молекулах.

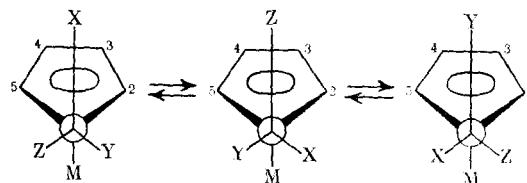


Рис. 1. Некоторые конформации металлоцена, содержащего заместитель с асимметрическим атомом углерода;  $M = \text{Mn}(\text{CO})_3, \text{FeC}_5\text{H}_5$  и т. д.

Если в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  диастереотопия ядер 2/5 и 3/4 кольца ЦПД наблюдалась лишь для некоторых представителей цимантренов, содержащих в заместителе асимметрический атом углерода, то с появлением ЯМР  $^{13}\text{C}$  удалось различить диастереотопные ядра в аналогичных производных ферроцена, рутеноцена и других металлоценов, а также в производных бензолхромтрикарбонила и циклобутадиенжелезотрикарбонила. Впервые расщепление сигналов 2/5 и 3/4 наблюдалось в спектрах  $\alpha$ -оксиэтил- и  $\alpha$ -оксибензилферроценов в работе <sup>13</sup>, хотя и не получило в этой работе объяснения\*. В последние годы найдено довольно много примеров диастереотопии ядер монозамещенного лиганда ЦПД, несущего асимметрический углерод, в различных комплексах переходных металлов (табл. 2).

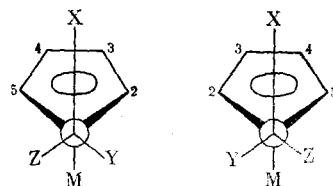


Рис. 2. Два энантиомера металлоцена с асимметрическим атомом углерода

\* См. также работу <sup>53</sup>, обсуждаемую в главе V.

ТАБЛИЦА 2

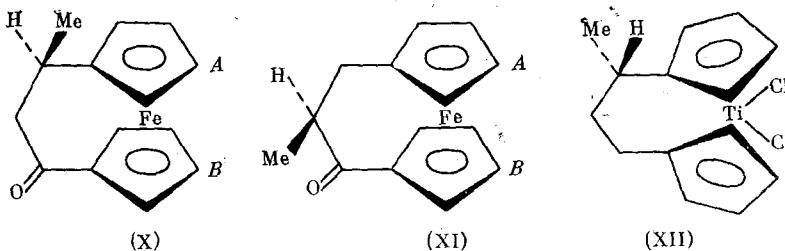
Химические сдвиги сигналов ядер углерода замещенного кольца ЦПД в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  некоторых производных π-комплексов ( $\delta$ , м. д. от ТМС)

Заместитель	C (1)	C (2,5)	C (3,4)	Ссылки
Ферроцен				
—CH(OH)CH <sub>3</sub>	94,4	65,4; 66,0	67,4; 67,5	14
—CH(OH)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	93,9	65,3; 67,0	67,7; 67,8	14
—CH(OH)CH <sub>2</sub> CN	90,0	65,5; 66,2	68,1; 68,2	14
—CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	94,2	65,9; 66,7	67,3; 67,7	15
—C(OH)(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	100,3	65,6; 67,4	67,6; 68,0	15
—CH(OH)CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	92,6	68,5; 64,5	67,4; 67,1	16
—CH(OH)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	91,4	69,4; 65,2	67,3; 67,2	16
—C(OH)(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	99,3	65,3; 68,4	67,4; 67,7	17,18
—C(OH)(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	98,4	66,8; 69,3	66,7; 67,3	17,18
—CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> COOH	93,7	65,8; 66,3	67,1	19
—CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )COOH	85,2	67,3	69,2	19
Рутеноцен				
—CH(OH)CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	98,9	73,9; 69,9	72,3; 68,8	20
Цимантрен				
—CH(OH)CH <sub>3</sub>	110,4	82,1; 81,6	81,4; 80,8	21
—CH(OH)CF <sub>3</sub>	97,1	84,1; 83,2	82,0; 81,6	21
—C(OH)(CH <sub>3</sub> )P(O)(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	106,7	85,8; 83,8	82,0; 78,0	21
—CH(OH)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	108,2	82,1; 82,5	80,0; 81,2	22
—C(OH)(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	114,1	83,3; 82,5	80,7; 78,7	22
—C(OH)(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	114,0	84,4; 83,7	81,2; 79,4	22
—C(OH)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3-n</sub>	112,1	89,7	80,1; 79,9	22
—CH(OH)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Mn(CO) <sub>2</sub> P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> *	107,8	80,2; 81,6; 85,5	80,9; 83,3; 87,9	23
—CH(OH)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> FeC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	108,7	81,0; 82,7	81,6	23
Циклопентадиенилмарганецдикарбонилтрифенилfosфин				
—CH(OH)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	107,0	84,9; 83,1	81,2; 80,0	24
—C(OH)(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	112,6	85,2; 82,8	81,5	24
Дициклопентадиенилтитандихлорид				
—CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	115,4	117,9; 122,0	119,2	19

\* Сигналы C (2,3,4,5) обоих лигандов ЦПД.

Особый случай представляют мостиковые металлоцены<sup>25</sup>, поскольку замещение одного атома водорода в мосту таких соединений может приводить к возникновению асимметрического углеродного атома, что в свою очередь, вызывает диастереотопию ядер сразу двух лигандов. В производном [3] ферроценофана (X) одно из колец ЦПД (A) непосредственно примыкает к асимметрическому атому углерода, а кольцо B отделено от него цепью из двух углеродных атомов. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  этого соединения найдено<sup>19</sup> расщепление сигналов атомов 2/5 и 3/4 обоих колец (семь пиков 67,2; 71,1; 71,8; 68,6; 69,5; 68,0; 72,2 м. д.). В молекуле изомерного ферроценофана (XI) асимметрический атом углерода находится на равном расстоянии от лигандов. В спектре углеродного резонанса соединения (XI) атомы 2, 3, 4, 5 двух колец ЦПД дают восемь сигналов (кольцо (A): 69,6; 70,1; 68,0; 72,0; кольцо (B): 73,2; 72,0; 72,4; 66,4 м. д.). Интересно, что в соединениях (X) и (XI) спектрально различимы также и протоны обоих колец. В ПМР-спектре (X) протоны кольца A проявляются в виде сигналов при  $\delta$  4,64; 4,05; 3,94; 4,46 м. д. Кольцо B дает также четыре сигнала: 4,87; 4,33; 4,29; 4,70 м. д. Спектр соединения (XI) состоит из восьми сигналов (кольцо A: 4,68; 4,07; 3,90; 4,39;

кольцо *B*: 5,02; 4,36; 4,28; 4,61 м. д.). В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  мостикового цикlopентадиенильного производного титана (XII) атомы углерода 2, 3, 4 и 5 двух колец проявляются в виде семи сигналов: 115,4; 116,8; 121,3; 121,6; 123,5; 123,7; 123,9 м. д.<sup>19</sup>

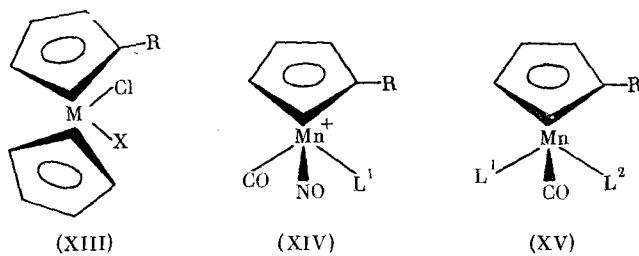


В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  бензолхромтрикарбонильных производных (VII),  $\text{M}=\text{Cr}(\text{CO})_3$ , содержащих в заместителе асимметрический атом углерода, удалось наблюдать диастереотопию ядер 2/6 и 3/5. Так, при  $\text{R}=\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$  незамещенные атомы углерода бензольного кольца дают четыре сигнала: 90,1; 91,7; 91,9; 92,1 м. д. В спектре аналогичного производного при  $\text{R}=\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  проявляется диастереотопия обеих пар: δ 90,0; 90,6; 92,8; 93,1; 94,1 м. д.<sup>26</sup>. В ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектрах карбинонов ряда циклобутадиенжелезотрикарбонила (VI),  $\text{M}=\text{Fe}(\text{CO})_3$ , также найдено расщепление сигнала ядер 2/4: для  $\text{R}=\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , δ 62,6 и 62,7 м. д., для  $\text{R}=\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$  δ 63,4 и 63,6 м. д.<sup>27</sup>.

Явление расщепления сигналов углеродных атомов 2/5 и 3/4 в цикlopентадиенильных комплексах, содержащих в кольце заместитель с асимметрическим атомом углерода, использовалось для установления природы связи в цикlopентадиенильных комплексах таллия<sup>15</sup>.

## 2. Асимметрический атом переходного металла

Диастереотопия атомов замещенного циклического π-лиганда возникает и в том случае, когда хиральным центром в молекуле является сам атом переходного металла. В соединении (XIII) ( $\text{M}=\text{Ti}$ ,  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{X}=\text{OC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{o},\text{o}$ ) атом титана связан с четырьмя различными заместителями. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  этого комплекса найдено четыре сигнала для атомов 2, 3, 4, 5 замещенного кольца ЦПД химическими сдвигами δ 109,6; 115,6; 121,1; 121,8 м. д.<sup>19</sup>.



Богатые возможности в этом смысле предоставляет цимантрен. Диастереотопию ядер 2/5 и 3/4 наблюдали в случае двух типов комплексов. Первый тип (XIV) образуется при замене одного из CO-лигандов в монозамещенном цимантрене на NO, а другого — на *n*-донор (фосфин, арсин). В этом случае комплекс несет положительный заряд. Второй тип соединений с хиральным атомом марганца (XV) получен при замене

ТАБЛИЦА 3

Химические сдвиги в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  производных цимантрена  
( $\delta$ , м. д. от ТМС)

Соединение	R	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	H (2,5)	H (3,4)	C (2,5)	C (3,4)	Ссылки
(XIV)	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>		5,10; 5,23	5,63 94,0	91,6; 97,5	93,5;	28
(XIV)	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>		5,65; 5,75	5,38 92,8	90,8; 95,9	92,4	28
(XIV)	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	P(CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>		4,80; 5,35	5,10 4,96	90,7; 4,01	91,4 95,7	28
(XV)	CO(CH <sub>2</sub> )CO <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub>	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	4,76; 4,96	3,76; 4,41	—	—	29
		P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	4,93	—	—	—	29

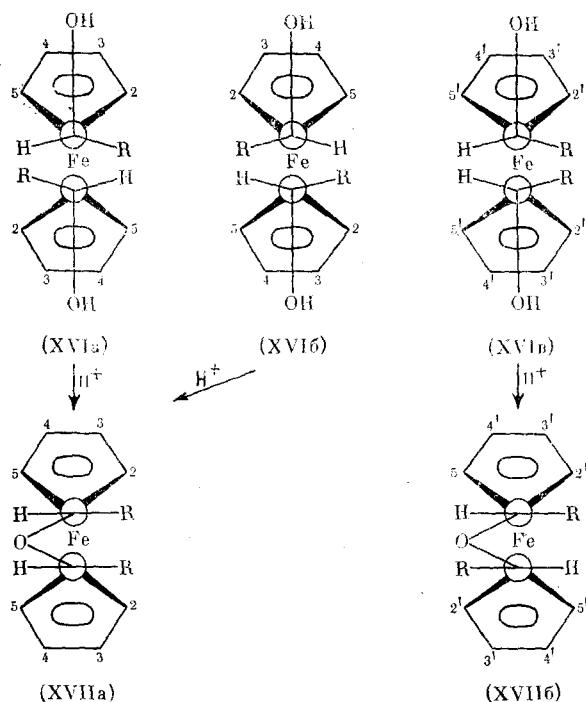
два карбонильных лигандов на различные *n*-доноры (фосфин и фосфит). Данные ЯМР для комплексов обоих типов сведены в табл. 3. Интересно, что незначительное различие между триэтилфосфитом и trimethylfosfitem не находит отражения в спектре — при этих лигандах диастереотопия не проявляется.

### 3. Два асимметрических атома углерода

Известно большое количество производных ферроцена, содержащих в разных кольцах два одинаковых асимметрических атома углерода. Такие соединения обычно получаются при восстановлении гетероаннularных диацилферроценов. Наличие двух асимметрических центров ведет к появлению двух диастереоизомеров. При одинаковых центрах это пара энантиомеров (например, (XVIa, б)) и мезо-форма (XVIb). Разумеется, диастереоизомеры должны давать различные спектры ЯМР, причем в спектре каждого диастереоизомера может наблюдаться диастереотопия ядер 2/5 и 3/4 каждого кольца ЦПД.

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  смеси диастереоизомеров 1,1'-ди(1-оксиэтил)ферроцена (XVIa, б, в), R=CH<sub>3</sub> (в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) в области  $\delta$  60—70 м. д. найдено<sup>30</sup> девять сигналов: 65,2; 65,5; 65,7; 66,1; 66,3; 66,7; 67,5; 67,7 (двойной интенсивности); 68,0 м. д. Два из этих пиков соответствуют атомам углерода, связанным с гидроксильной группой, остальные семь сигналов указывают на неэквивалентность атомов 2/5, 3/4, 2'/5' и 3'/4' (два сигнала случайно накладываются друг на друга). Сигналы с  $\delta$  25,3 и 26,0 м. д. соответствуют метильным группам различных диастереоизомеров. В спектре смеси диастереоизомеров 1,1'-ди(1-оксибензил)ферроцена (XVIa, б, в), R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) найдено<sup>31</sup> уже десять сигналов для атомов 2/5, 3/4, 2'/5', 3'/4' и C—OH: 66,3; 66,7; 66,9; 67,3; 68,0; 68,2; 68,4; 68,5; 71,9; 72,8 м. д. Сигналы с  $\delta$  94,0 и 94,5 м. д. относятся к атомам 1 и 1' двух диастереоизомеров (в спектре (XVIa, б, в), R=CH<sub>3</sub> ключевые атомы 1 и 1' дают один пик при 95,3 м. д.).

При действии кислоты изомеры стереоселективно переходят в кислородсодержащие ферроценофаны<sup>31</sup>: рацемат энантиомеров (XVIa, б) дает *cis*-изомер (XVIIa), а мезо-форма (XVIb) превращается в *транс*-изомер (XVIIb). В спектре ферроценофана (XVII), полученного из (XVI), R=CH<sub>3</sub>, обнаружено восемь сигналов, два из которых принадлежат атомам C—OH, а остальные — кольцевым атомам углерода 2, 3, 4, 5 и 2', 3', 4', 5': δ (в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). 62,6; 65,3; 67,5; 68,3; 69,4; 70,2; 71,4; 72,1 м. д.<sup>32</sup>. Можно предположить, что расщепляются лишь сигналы пар 2/5 и 2'/5'.



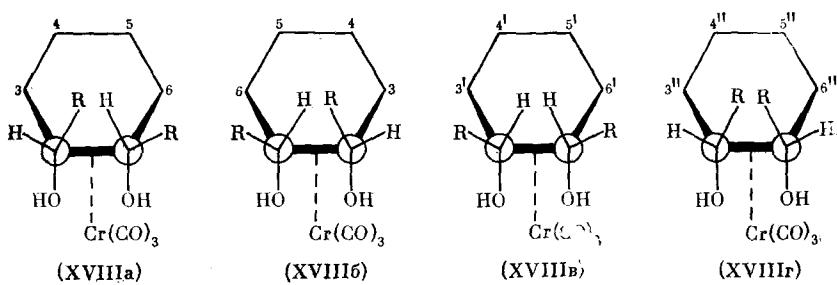
Кроме того, в спектре найдено по два сигнала для атомов 1 и 1' (89,2 и 90,9 м. д.) и для метильных групп (19,3 и 22,3 м. д.).

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  1,1'-ди[(2-ферроценил-4-карбметокси)бутил]ферроцена, содержащего два одинаковых асимметрических центра \*, найдено только два сигнала ключевых атомов C(1), соответствующие двум различным типам ферроценовых фрагментов (моно- и дизамещенные ферроценовые ядра). В области сигналов ядер 2, 3, 4, 5 обнаружено шесть пиков, что указывает на диастереотопную анизохронность лишь атомов 2/5 каждого типа ферроценового фрагмента<sup>32</sup>.

Два асимметрических атома могут быть связаны с одним π-лигандом. В этом случае для соединений с двумя одинаковыми асимметрическими центрами возможны три изомера: рацемат двух энантиомеров (XVIII<sup>a</sup>, б) и две мезо-формы (XVIII<sup>b</sup>) и (XVIII<sup>c</sup>).

В бензольхромтикарбонильных соединениях (XVIII<sup>в</sup>) и (XVIII<sup>г</sup>) имеется плоскость симметрии, благодаря которой атомы внутри пар 3'/6' и 4'/5' в первом соединении и 3''/6'' и 4''/5'' во втором оказываются энантиотопными. Действительно, в спектре ЯМР <sup>13</sup>C каждого соединения для этих атомов обнаружено по два общих сигнала: 90,2 и 93,3 м. д. в спектре (XVIII<sup>в</sup>) и 91,5 и 93,5 м. д. в спектре (XVIII<sup>г</sup>). Атомы углерода, связанные с заместителями, в обоих соединениях изохронны (118,2 м. д. для (XVIII<sup>в</sup>) и 114,4 м. д. для (XVIII<sup>г</sup>)).

\* Стереохимия производных ферроцена, содержащих два одинаковых или разных асимметрических центра, обсуждалась в работе<sup>63</sup>.



В любом из энантиомеров (XVIIIa) и (XVIIIb) атомы 3/6 и 4/5 диастереотопны, что проявляется в спектрах углеродного резонанса (89,7; 92,6; 92,5; 94,5 м. д.) и ПМР (5,78; 5,56; 5,51; 5,76 м. д.). Атомы бензольного кольца, несущие заместители, также анизохронны (113,1 и 120,1 м. д.)<sup>26</sup>.

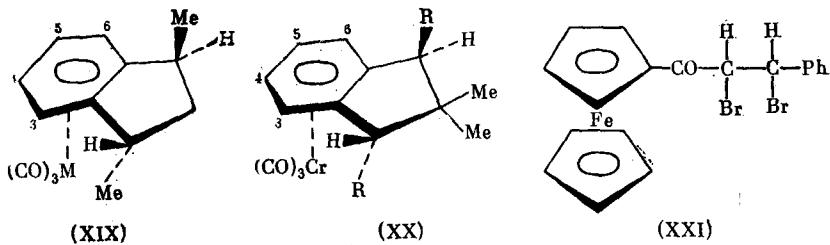
В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений (XIX) и (XX), существующих в виде двух энантиомеров, еще в 1969 г. была отмечена неэквивалентность атомов 3/6 и 4/5<sup>33</sup>. Химические сдвиги сигналов приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H аренхромтрикарбонильных и аренмолибдентрикарбонильных производных ( $\delta$ , м. д., от ТМС)<sup>33</sup>

Соединение	H (3)	H (4)	H (5)	H (6)
(XIX), M=Cr	5,12	5,36	5,00	5,43
(XIX), M=Mo	5,52	5,66	5,35	5,73
(XX), R=OCOCH <sub>3</sub>	5,36	5,36	5,20	5,50

Два сигнала для протонов 2/5 наблюдались в спектре ЯМР <sup>1</sup>H замещенного ферроцена (XXI) (δ 4,90 и 4,66 м. д.)<sup>34</sup>. Однако нужно заметить, что расщепление сигнала  $\alpha$ -протонов может быть вызвано как диастереотопией атомов 2/5, так и неэквивалентностью  $\alpha$ -протонов в двух диастереоизомерах соединения (XXI), содержащего два асимметрических углеродных атома в боковой цепи.

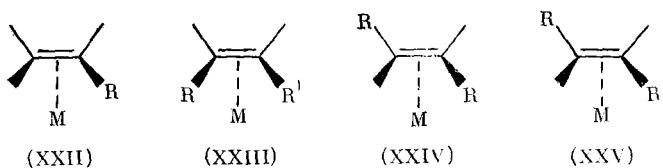


### III. ДИАСТЕРЕОТОПИЯ, ВЫЗВАННАЯ ПЛАНАРНОЙ ХИРАЛЬНОСТЬЮ

Координация плоского циклического (цикlopентадиенил, бензол) или нециклического (моноолефин, диен)  $\pi$ -лиганда с атомом переходного металла приводит к тому, что две ранее эквивалентные стороны лиганда становятся неравноценными. Если с циклическим лигандом связаны два различных заместителя, то после координации оказываются возможными

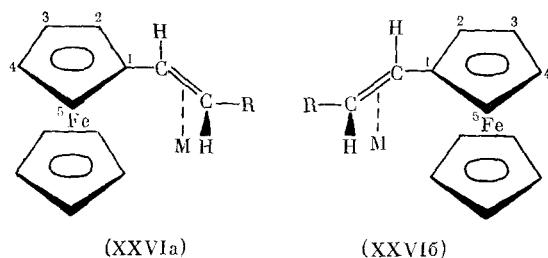
два различных варианта расположения этих заместителей (см. структуры (III $a$ ) и (III $b$ )), появляются два энантиомера. Такая планарная хиральность (вызванная незэквивалентностью сторон плоских лигандов) наиболее типична в ряду металлоорганических комплексов переходных металлов, хотя можно представить себе обладающие планарной хиральностью молекулы циклофанов, трихинацена, кораннулены, содержащие два различных заместителя в цикле. Хиральные циклофаны получены в оптически активной форме.

Один из важных случаев проявления планарной хиральности — существование энантиомеров моноолефинов, координированных с металлоорганическими группировками. Энантиомеры могут быть получены для монозамещенного олефина (XXII), дизамещенного олефина с различными заместителями, находящимися в *цис*-положении (XXIII), а также с одинаковыми (XXIV) или различными (XXV) заместителями в *транс*-положении.



### 1. Планарная хиральность заместителя

В молекуле винилферроцена, при условии вращения вокруг связей  $C^1—CH=$ , атомы 2/5 и 3/4 лиганда ЦПД энантиотопны. Координация двойной связи с металлоорганической группировкой приводит к диастереотопии этих ядер. В возникающих энантиомерах (XXVI $a$ ) и (XXVI $b$ ) ядра, имеющие одинаковое окружение, обозначены одинаковыми цифрами \*.



Впервые диастереотопия ядер 2/5 и 3/4 лиганда ЦПД, вызванная наличием в заместителе хирального фрагмента — координированной двойной связи — наблюдалась на примере комплексов некоторых винилферроценов с железотетра- и железотрикарбонильными группами, а также с циклопентадиенилмарганецкарбонильной группировкой (табл. 5)<sup>35–37</sup>. Нужно отметить две особенности. Диастереотопия не проявлялась в спектре ЯМР  $^{13}C$  комплекса циннамоилферроцена с железотетракарбонильной группой (XXVII) при использовании в качестве растворителя  $CH_2Cl_2$ . В более полярных ацетоне и нитрометане удалось наблюдать

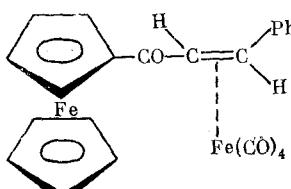
\* Молекулы энантиомеров (XXVI $a$ ) и (XXVI $b$ ) имеют планарно хиральный фрагмент (двойную связь, координированную с атомом металла) и планарно прохиральный фрагмент  $FeC_5H_4X$ .

ТАБЛИЦА 5.

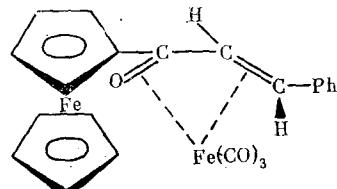
Химические сдвиги в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  некоторых производных винилферроценов ( $\delta$ , м. д., от ТМС)

Соединение	M	R	Растворитель	C (2,5)	C (3,4)	Ссылки
(XXVI)	$\text{Fe}(\text{CO})_4$	$\text{COCH}_3$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	62,4; 68,0	70,0; 70,4	35,36
(XXVII)	$\text{Fe}(\text{CO})_4$	—	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	68,7	72,5	35,36
(XXVII)	$\text{Fe}(\text{CO})_4$	—	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	69,1; 71,2	72,6; 72,9	35,36
(XXVII)	$\text{Fe}(\text{CO})_4$	—	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	69,8; 71,8	73,2; 73,6	35,36
(XXVIII)	—	—	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	67,8; 71,2	71,5; 72,8	35,36
(XXVI)	$\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_5$	H	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	67,4; 68,1	68,6	37
(XXVI)	$\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{COCH}_3$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	62,4; 68,1	68,6	37

расщепление сигналов ядер 2/5 и 3/4. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  анизотропность ядер кольца ЦПД ферроцена не обнаружена, за исключением комплекса циннамоилферроцена с железотрикарбонилом (XXVIII). В данном



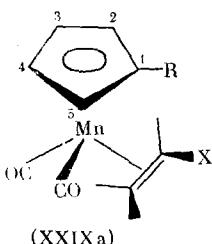
(XXVII)



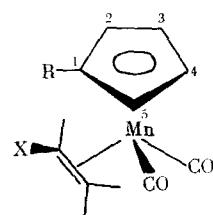
(XXVIII)

случае присутствие очень громоздкой хиральной группировки привело к расщеплению сигнала  $\text{H}$  2/5 (4,64 и 4,99 м. д. в  $\text{CHCl}_3$ ).

Диастереотопию ядер 2/5 и 3/4 монозамещенного кольца ЦПД можно ожидать в спектрах ЯМР комплекса цикlopентадиенилдикарбонилмарганца с монозамещенным олефином. В этом случае возможны два энантиомера (XXIXa) и (XXIXb).



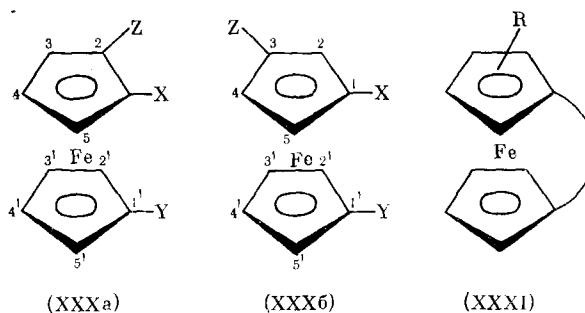
(XXIXa)



(XXIXb)

## 2. Планарная хиральность молекулы металлоцена

В хиральных тризамещенных ферроцинах (XXXa, б) ( $X \neq Y \neq Z \neq H$  или  $X=Y=Z=H$ ) атомы 2'/5' и 3'/4' монозамещенного кольца диастереотопны. Наиболее очевидна возможность анизотропности этих ядер в случае монозамещенных ферроцинофанов (XXXI) (R, например, ацетил).



Действительно, из данных работ<sup>38-40</sup> видно, что  $\alpha$ -протоны (а также  $\beta$ -протоны) монозамещенного кольца в спектрах соединений (XXXI) в общем случае дают разные сигналы. Сложнее наблюдать анизохронность протонов монозамещенного кольца в спектрах немостиковых производных (XXX). Однако, сопоставляя результаты целого ряда работ<sup>41-45</sup>, можно сделать вывод, что появление мультиплетной структуры сигнала протонов монозамещенного кольца (обычно кольцо ЦПД, соединенное с одним алкильным заместителем, дает узкий синглет) связано именно с диастереотопией протонов 2'/5' и 3'/4'. Интересно, что анизохронность протонов монозамещенного кольца ярче выражена, когда в другом кольце два различных заместителя занимают 1,3-положения. Так, если в спектрах соединений (XXXa) ( $X=Y=C_2H_5$ ,  $Z=CH_2^+$ <sup>43</sup> или  $X=Y=CH_2C_6H_5$ ,  $Z=COCH_3$ ,  $COC_6H_5$ <sup>45</sup>) сигнал протонов кольца, несущего заместитель  $Y$ , представляет собой узкий синглет, то в спектрах соответствующих производных (XXXb) монозамещенное кольцо проявляется в виде довольно широкого мультиплета.

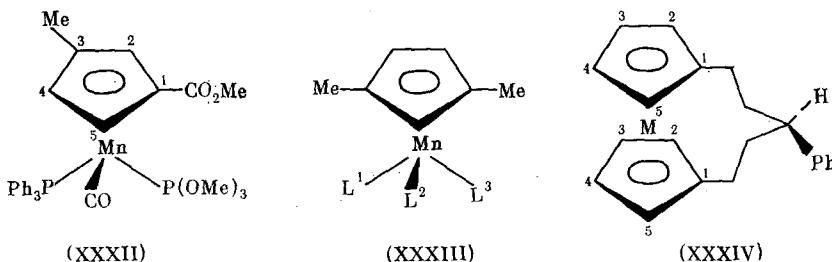
В спектрах ЯМР  $^{13}C$  расщепление сигналов ядер 2'/5' и 3'/4' найдено для соединений (XXXb) [ $X=Y=CH_3$ ,  $Z=C(OH)(CH_3)_2$ <sup>18</sup> и  $X=Y=CH_2C_6H_5$ ,  $Z=COC_6H_5$ <sup>45</sup>]. Как и в случае протонного резонанса, в спектрах ЯМР  $^{13}C$  1,2-изомера (XXXa) ( $X=Y=CH_2C_6H_5$ ,  $Z=COC_6H_5$ ) сигналы атомов 2'/5' и 3'/4' оказались нерасщепленными<sup>45</sup>.

### 3. Сочетание асимметрического атома и планарной хиральности

Наличие в молекуле металлоцена в одном кольце двух различных заместителей, один из которых содержит хиральный центр, приводит к появлению двух диастереоизомеров (более сложный случай — два хиральных заместителя в одном кольце — разбирался выше на примере соединения (XVIII)).

Такие диастереоизомеры для 1,2-изомеров (XXXa) ( $X=Y=CH_3$ ,  $Z=CH(OH)CH_3$ <sup>46-48</sup> или  $X=Y=CH_2C_6H_5$ ,  $Z=CH(OH)CH_3$ <sup>45</sup>) могут быть разделены хроматографически. Они дают хорошо различаемые спектры ПМР. Интересно, что в случае соединений (XXXa)  $X=Y=CH_2C_6H_5$ ,  $Z=CH(OH)CH_3$ , диастереотопия протонов метиленовой группы наблюдалась только для одного изомера<sup>45</sup>.

Известен пример сочетания в молекуле планарной хиральности и хирального атома переходного металла. Поскольку производное марганца (XXXII) существует в виде двух диастереоизомеров, в спектре ЯМР  $^1H$  их смеси обнаружено четыре сигнала для атомов 2/5 и два сигнала для атома 4<sup>29</sup>.



Две метильные группы в кольце ЦПД комплекса с хиральным атомом марганца диастереотопны. Они дают два сигнала в спектрах протонного резонанса ( $\delta$  1,86 и 1,93 м. д.) для (XXXIII),  $L^1=P(OMe)_3$ ,  $L^2=PPh_3$ ,  $L^3=CO^{29}$ . Если метильные группы находятся в положениях 1,3, то диастереотопны также атомы водорода и углерода в положениях 4/5. При вицинальном расположении метильных групп диастереотопны атомы 3/5 кольца ЦПД.

#### IV. ДИАСТЕРЕОТОПИЯ В АХИРАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛАХ

Ахиальная молекула также может содержать диастереотопные атомы и группы. В ряду металлоценов таким соединением является, например, фенильное производное [5] ферроценофана (XXXIV),  $M=Fe$ . В отличие от незамещенного [5] ферроценофана, молекула которого рассекается плоскостью симметрии, проходящей через атом железа и через все углеродные атомы моста и C (1), и в котором атомы 2/5 и 3/4 обоих колец энантиотопны, в фенильном производном эта плоскость симметрии отсутствует. Как следствие, в молекуле соединения (XXXIV) атомы 2/5 и 3/4 в каждом кольце становятся диастереотопными. Интересно, что атомы из разных колец, обозначенные одинаковыми номерами, образуют энантиотопные пары, поскольку они связаны зеркальной плоскостью. Для объяснения неэквивалентности ядер 2/5 и 3/4 в соединениях, подобных (XXXIV), можно применить также иной, более традиционный подход. Дело в том, что указанные ядра находятся в отношениях *син/анти* (*цис/транс*) с фенильным заместителем.

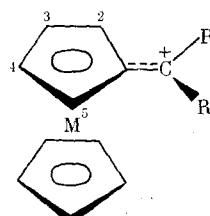
В спектре ЯМР <sup>13</sup>C [5] ферроценофана, как и следует ожидать, наблюдаются <sup>49</sup> два общих сигнала для атомов 2/5 и 3/4 обоих колец ( $\delta$  68,4 и 66,9 м. д., в  $CH_2Cl_2$ , при 15°C). В спектре  $\gamma$ -фенильного производного (XXXIV),  $M=Fe$ , углеродные атомы 2, 3, 4, 5 кольца ЦПД дают четыре сигнала ( $\delta$  66,0; 66,9; 67,8; 68,9 м. д.; в  $CH_2ClCH_2Cl$ , при 30°C)<sup>50</sup>. Аналогичное расщепление найдено в спектре  $\gamma$ -фенильного производного [5] рутеноценофана (XXXIV),  $M=Ru$ : 68,0; 68,8; 71,1; 72,6 м. д.<sup>51</sup>. Отметим, что в обоих случаях углеродные атомы 2/5 и 3/4 кольца ЦПД оказываются чувствительными к введению заместителя в  $\gamma$ -положение моста, отделенное от кольца двумя-тремя атомами. Для сравнения укажем, что диастереотопию атомов 2/5 и 3/4 не удалось наблюдать в случае, когда асимметрический атом углерода был отделен от кольца одной метиленовой группой (соединение  $C_5H_5FeC_5H_4CH_2CH(CH_3)COOH$ , см. табл. 2). Конечно, в случае ферроценофана оказывается то, что в этом соединении  $\gamma$ -метиленовая группа, несущая метильный заместитель, пространственно приближена к ферроценовому ядру.

В отличие от соединений (XXXIV), молекулы мостиковых металлоценов (X), (XI) и (XII) уже не являются ахиальными, поскольку атом углерода моста, несущий заместитель, связан с четырьмя различными

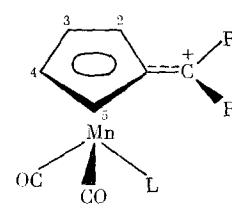
группами, и в данном случае можно считать, что диастереотопия ядер  $2/5$  и  $3/4$  вызвана присутствием в мосту асимметрического углеродного атома.

### V. ДИАСТЕРЕОТОПИЯ В $\alpha$ -МЕТАЛЛОЦЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ ҚАРБОКАТИОНАХ

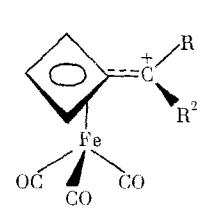
При растворении в кислотах карбинолов, содержащих в  $\alpha$ -положении металлоцильные (ферроцильный, рутеноцильный, осмоцильный, циматренильный, циклобутадиенжелезотрикарбонильный) фрагменты, образуются необычайно устойчивые карбокатионы<sup>52</sup>. В спектрах ЯМР (как на ядрах  $^1\text{H}$ , так и на ядрах  $^{13}\text{C}$ ) таких катионов, содержащих при карбениевом центре помимо металлоцильного фрагмента, два различных заместителя, найдено расщепление сигналов от атомов  $2/5$  и  $3/4$  лиганда ЦПД. Это послужило основанием для предположения о заторможенности вращения вокруг связи  $\overset{+}{\text{C}}-\text{C}(1)$ , поскольку такая связь имеет частично двойной характер. В табл. 6 и 7 сведены данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  для некоторых металлоценов, несущих в качестве заместителя один карбениевый центр. Более сложные карбокатионы, в частности ферроценофанового ряда, обсуждались в работах<sup>41-44, 47, 48, 57</sup>.



(XXXV)

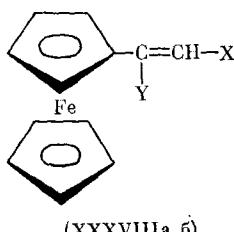


(XXXVI)

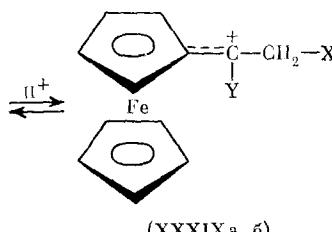


(XXXVII)

Расщепление сигналов углеродных атомов  $2/5$  и  $3/4$  в спектрах  $\alpha$ -ферроцилкарбкатионов впервые было отмечено в работе<sup>53</sup>. В дальнейшем спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  металлоцилкарбкатионов обсуждались неоднократно<sup>16-18, 20, 22-24, 27, 55, 56</sup>. Точное отнесение сигналов к атомам  $2/5$  и  $3/4$  дано в статье<sup>16</sup>. В работе<sup>55</sup> впервые обнаружено расщепление сигналов атомов углерода  $2/5$  и  $3/4$  в спектрах карбокатионов (XXXIX), образующихся при протонировании двойной связи в винилферроценах (XXXVIII),  $\text{X}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{Y}=\text{H(a)}$ ;  $\text{X}=\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{Y}=\text{CH}_3\text{(b)}$ . Однако оно получило неправильное объяснение. Более подробно катион (XXXIXa) изучен в работе<sup>56</sup>.



(XXXVIIIa, b)



(XXXIXa, b)

В спектрах производного (XXXVII) атомы углерода  $2$  и  $4$  также анизорхонны (при  $\text{R}^1=\text{H}$ ,  $\text{R}^2=\text{CH}_3$  2/4 78,8 и 80,4 м. д.), но при  $\text{R}^1=\text{H}$  и

ТАБЛИЦА 6  
Химические сдвиги в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$   $\alpha$ -металлоцинилзамещенных карбокатионов ( $\delta$ , м. д., от ТМС)

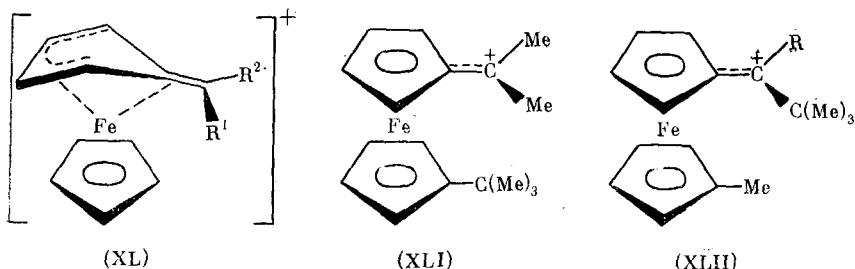
Соединение	$R^1$	$R^2$	$\text{H} (2,5)$	$\text{H} (3,4)$	Ссылки
(XXXV), $M=\text{Fe}$	H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	6,45 4,58	5,18	20
(XXXV), $M=\text{Fe}$	H	$\text{CH}_3$	5,03 4,49	6,36 6,21	54
(XXXV), $M=\text{Fe}$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	5,52 4,77	6,45 6,24	54
(XXXV), $M=\text{Ru}$	H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	6,19 5,11	6,07	20
(XXXV), $M=\text{Os}$	H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	6,26	5,23	20
(XXXVI), $L=\text{CO}$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	5,70	6,25	
(XXXVI), $L=\text{CO}$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	5,91 7,78	6,12	12
(XXXVI), $L=\text{CO}$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	5,73	5,45 5,91	12
(XXXVI), $L=\text{CO}$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	5,72	6,34	12
(XXXVI), $L=P(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	5,00 5,82	5,45	12 24

ТАБЛИЦА 7  
Химические сдвиги в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  некоторых  $\alpha$ -металлоцинилзамещенных карбокатионов ( $\delta$ , м. д., от ТМС)

Соединение	$R^1$	$R^2$	C (2,5)	C (3,4)	Ссылки
(XXXV), $M=\text{Fe}$	H	$\text{CH}_3$	80,9; 80,0	93,3; 93,0	16
(XXXV), $M=\text{Fe}$	H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	79,7; 78,9	93,2; 92,6	16
(XXXV), $M=\text{Fe}$	H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	81,4; 80,2	93,8; 93,6	16
(XXXV), $M=\text{Fe}$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	76,9; 77,9	94,5; 94,9	18
(XXXV), $M=\text{Fe}$	$\text{CH}_3$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	79,2; 80,3	92,1; 95,3	18
(XXXV), $M=\text{Fe}$	H	$\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$	80,9; 82,8	96,2; 96,5	55
(XXXV), $M=\text{Fe}$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	78,0; 78,6	94,4; 94,8	56
(XXXVI), $L=\text{CO}$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	92,8; 100,2	97,6; 98,3	22
(XXXVI), $L=\text{CO}$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	93,3; 94,4	94,6; 98,3	22
(XXXVI), $L=P(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	103,9; 103,6	96,3; 92,3	24
(XXXVI), $L=P(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	104,2; 103,4	92,1; 91,6	24

$R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$  химические сдвиги атомов 2 и 4 случайно совпадают и обнаруживается общий сигнал  $\delta = 80,0$  м. д.<sup>27</sup>.

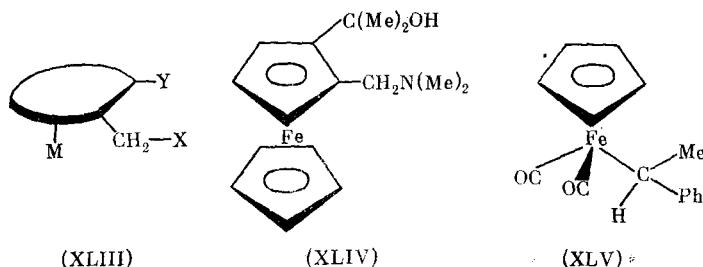
Диастереотопия ядер 2/5 в металлоцинильных карбокатионах имеет некоторое сходство с диастереотопией геминальных протонов в монозамещенных олефинах. И даже если, как предполагается, карбокатионный фрагмент имеет неплоское строение (XL), диастереотопия ядер 2/5 и 3/4 должна сохраняться при  $R^1 \neq R^2$ .



В работах<sup>44, 48</sup> предпринята попытка доказать отклонение карбениевого фрагмента от планарности. Сравнивались спектры ЯМР  $^1\text{H}$  двух изомерных карбокатионов (XL) и (XLII),  $\text{R}=\text{CH}_3$ (XLIIa). В спектре соединения (XL) протоны кольца, несущего трет-бутильную группу, проявляются в виде слегка уширенного синглета. Отсюда следует, что разница в экранировании протонов 2', 3', 4', 5' невелика. В спектре катиона (XLIIa) протоны кольца, связанного с метильной группой, дают два хорошо разделенных мультиплета. Авторы<sup>44, 48</sup> сделали вывод о заторможенности взаимного вращения колец в этом соединении, что приводит к усредненной во времени неэквивалентности  $\alpha$ - и  $\beta$ -протонов метилзамещенного кольца. Поскольку вращение не заторможено в первом изомере, делается вывод, что в соединении (XLIIa) вращению препятствует взаимное отталкивание групп  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{CH}_3$ , возникающее при деформации, показанной в структуре (XL). Однако возможно и альтернативное объяснение<sup>45</sup>. Атомы водорода кольца, не несущего кационный центр (2'/5' и 3'/4') в случае соединения (XLIIa) энантиотопны, в молекуле же соединения (XLIIa) они диастереотопны (это частный случай диастереотопии, связанной с планарной хиральностью молекулы, рассмотренной выше) и могут быть анизохронными. Не исключено, однако, что анизохронность диастереотопных ядер 2'/5' и 3'/4' проявляется только благодаря наличию деформации, которую предполагают авторы<sup>44, 48</sup>. Однозначный выбор в пользу одного из объяснений можно было бы сделать, получив спектр соединения (XLII),  $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$ . В такой молекуле атомы 2'/5' и 3'/4' снова становятся энантиотопными, но предполагаемая заторможенность вращения сохраняется.

## VI. НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ СЛУЧАИ ДИАСТЕРЕОТОПИИ

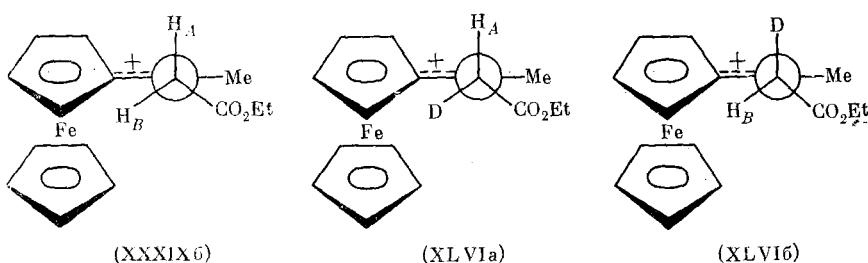
Диастереотопия различных группировок в молекулах  $\pi$ -комплексов переходных металлов часто может быть не связана со спецификой геометрии металлоцена (а обусловлена, например, наличием асимметрического атома углерода в боковой цепи), но можно привести примеры, когда именно структура металлоценового сэндвича вызывает диастереотопию. Так, если в гомоаннулярном дизамещенном металлоцене один из заместителей содержит метиленовую группу, то ее протоны будут дуастереотопны (см. (XLIII)). Впервые это явление наблюдалось в спектрах замещенного ферроцена (XLIV) (метильные группы в соседнем заместителе также диастереотопны)<sup>58</sup>. Аналогично, диастереотопия протонов  $\text{CH}_2$ -групп отмечалась в производном бензольхромтрикарбонила<sup>59</sup>. Интересно, что в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  ацетил-1,1'-дibenзилферроценов удалось найти диастереотопную анизохронность протонов лишь бензильной группы дизамещенного кольца, и только в том случае, когда ацетильная группа находится к ней в  $\alpha$ -положении<sup>45</sup>.



В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения (XLV) наблюдалась диастереотопная анизохронность карбонильных групп ( $\delta$  217,1 и 217,5 м. д.), обусловленная присутствием асимметрического атома углерода  $^{60}$ . Магнитная неэквивалентность атомов фосфора отмечалась в катионных фосфиновых комплексах производного цимантрена  $^{61}$ . Неэквивалентность метильных групп наблюдалась в производных дициклопентадиенильных соединений циркония и гафния, содержащих асимметрические атомы металла  $^{62}$ .

## VII. ХИМИЧЕСКАЯ НЕЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ ДИАСТЕРЕОТОПНЫХ АТОМОВ

Обнаружение химической неэквивалентности диастереотопных атомов — важная и интересная задача. Разумеется, диастереотопные атомы должны различаться по химическим свойствам лишь в количественном аспекте.



В молекуле карбениевого иона (XXXIXб) атомы водорода метиленовой группы диастереотопны. Они проявляются в спектре ПМР в виде *AB*-квадруплета ( $\delta$  3,53 и 3,87 *m. d.*,  $J(AB) = 16$  Гц)<sup>56</sup>. Оказалось, что эти протоны вступают в реакцию дейтерообмена с различной скоростью. Более быстрый обмен наблюдался для протона  $H_A$ , сигнал которого находится в более сильном поле. Очевидно, что более реакционноспособным должен быть именно протон  $H_A$ , менее пространственно экранированный в сравнении с протоном  $H_B$ . В результате обмена быстрее образуется диастереоизомер (XLVIб)<sup>56</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. K. Mislow, M. Raban, in Topics in Stereochemistry, ed. N. Allinger, E. L. Eliel, Interscience, N. Y., 1967, v. 1, p. 1; K. Mislow, M. Raban, в кн. Избранные проблемы стереохимии, «Мир», М., 1970, стр. 10.
  2. P. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил, Спектрометрическая идентификация органических соединений, «Мир», М., 1977, стр. 322.
  3. В. Прелог, Успехи химии, 38, 952 (1969).
  4. A. Davison, P. E. Rakita, J. Organometal. Chem., 23, 407 (1970).
  5. C. A. Busby, D. Dolphin, J. Magn. Res., 23, 211 (1976).
  6. В. И. Соколов, Новое в стереохимии, «Знание», М., 1975.
  7. Г. Б. Шульпин, Химия и жизнь, 1978, № 10, стр. 20.
  8. В. И. Соколов, Введение в теоретическую стереохимию, «Наука», М., 1979.
  9. G. B. Shul'pin, A. A. Koridze, A. A. Pogrebnyak, M. I. Rybinskaya, A. N. Nesmeyanov, Synth. Inorg. Metal-Org. Chem., 3, 83 (1973).
  10. Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, Н. М. Лойм, Тезисы докл. V Межд. конгр. по металлоорганической химии, т. 2, М., 1971, стр. 262.
  11. D. N. Kursanov, Z. N. Parnes, N. M. Loim, N. E. Kolobova, I. B. Zlotina, P. V. Petrovskii, E. I. Fedin, J. Organometal. chem., 44, C15 (1972).
  12. N. M. Loim, L. A. Malutschenko, Z. N. Parnes, D. N. Kursanov, Там же, 108, 363 (1976).
  13. А. Н. Несмейнов, П. В. Петровский, Л. А. Федоров, В. И. Робас, Э. И. Федин, Ж. структ. химии, 14, 49 (1973).
  14. A. A. Koridze, P. V. Petrovskii, A. A. Mokhov, A. I. Lutsenko, J. Organometal. chem., 136, 57 (1977).

15. A. A. Koridze, N. A. Ogorodnikova, P. V. Petrovskii, Там же, 157, 145 (1978).
16. A. A. Koridze, P. V. Petrovskii, S. P. Gubin, V. I. Sokolov, A. A. Mokhov, Там же, 136, 65 (1977).
17. S. Braun, W. E. Watts, Там же, 84, C33 (1975).
18. S. Braun, T. S. Abram, W. E. Watts, Там же, 97, 429 (1975).
19. M. L. Martin, J. Tirowflet, B. Gautheron, Там же, 97, 261 (1975).
20. V. I. Sokolov, P. V. Petrovskii, A. A. Koridze, O. A. Reutov, Там же, 76, C15 (1974).
21. N. M. Loim, D. N. Kursanov, Z. N. Parnes, N. N. Sul'dina, E. I. Fedin, Там же, 52, C33 (1973).
22. N. M. Loim, P. V. Petrovskii, V. I. Robas, Z. N. Parnes, D. N. Kursanov, Там же, 117, 265 (1976).
23. А. Г. Гинзбург, В. Н. Сеткина, Ш. Г. Касумов, Г. А. Паносян, П. В. Петровский, Д. Н. Курсанов, ДАН СССР, 228, 1368 (1976).
24. A. G. Ginzburg, V. N. Setkina, P. V. Petrovskii, Sh. G. Kasumov, G. A. Panosyan, D. N. Kursanov, J. Organometal. Chem., 121, 381 (1976).
25. Г. Б. Шульпин, М. И. Рыбинская, Успехи химии, 43, 1524 (1974).
26. J. Tirowflet, J. Besancon, F. Mabon, Org. Magn. Resonance, 8, 444 (1976).
27. C. S. Eschbach, D. Seyferth, P. C. Reeves, J. Organometal. Chem., 104, 363 (1976).
28. А. Г. Гинзбург, В. Н. Сеткина, П. В. Петровский, В. И. Робас, Д. Н. Курсанов, Координац. химия, 1, 1542 (1975).
29. M. Le Plouzennec, F. Le Moigne, R. Dabard, J. Organometal. Chem., 132, 409 (1977).
30. Г. Б. Шульпин, Канд. дис. ИНЭОС АН СССР, М., 1975.
31. K. Yamakawa, M. Hisatome, J. Organometal. Chem., 52, 407 (1973).
32. A. T. Nielsen, W. P. Norris, J. Org. Chem., 41, 655 (1976).
33. D. E. F. Gracey, W. R. Jackson, W. B. Jennings, S. C. Rennison, R. Spratt, J. Chem. Soc., B, 1969, 1210.
34. S. Toma, M. Salisová, E. Solčániová, J. Organometal. Chem., 90, 335 (1975).
35. A. N. Nesmeyanov, G. B. Shul'pin, L. A. Fedorov, P. V. Petrovskii, M. I. Rybinskaya, Там же, 69, 429 (1974).
36. А. Н. Несмейнов, Г. Б. Шульпин, Л. В. Рыбин, Н. Т. Губенко, М. И. Рыбинская, П. В. Петровский, В. И. Робас, Ж. общ. химии, 44, 2032 (1974).
37. А. Н. Несмейнов, Г. Б. Шульпин, Л. М. Корнева, М. И. Рыбинская, ДАН СССР, 217, 1091 (1974).
38. K. L. Rinehart, D. E. Bublitz, D. H. Gustafson, J. Am. Chem. Soc., 85, 970 (1963).
39. M. I. Levenberg, J. H. Richards, Там же, 86, 2634 (1964).
40. T. H. Barr, E. S. Bolton, H. L. Lentzner, W. E. Watts, Tetrahedron, 25, 5245 (1969).
41. J. Feinberg, M. Rosenblum, J. Am. Chem. Soc., 91, 4324 (1969).
42. M. Hisatome, K. Yamakawa, Tetrahedron Letters, 1971, 3533.
43. R. G. Sutherland, J. R. Sutton, W. M. Horspool, Там же, 1973, 328.
44. T. D. Turbitt, W. E. Watts, J. Organometal. Chem., 49, C30 (1973).
45. Г. Б. Шульпин, А. Н. Китайгородский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, № 1, 168.
46. E. A. Hill, J. H. Richards, J. Am. Chem. Soc., 83, 4216 (1961).
47. N. M. D. Brown, T. D. Turbitt, W. E. Watts, J. Organometal. Chem., 46, C19 (1972).
48. T. D. Turbitt, W. E. Watts, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1974, 177.
49. А. Н. Несмейнов, Г. Б. Шульпин, П. В. Петровский, В. И. Робас, М. И. Рыбинская, ДАН СССР, 215, 865 (1974).
50. А. Н. Несмейнов, Г. Б. Шульпин, М. И. Рыбинская, Там же, 218, 1107 (1974).
51. А. Н. Несмейнов, Г. Б. Шульпин, Д. В. Загоревский, М. И. Рыбинская, Там же, 229, 881 (1976).
52. M. Cais, Organometal. Chem. Rev., 1, 435 (1966).
53. V. I. Sokolov, P. V. Petrovskii, O. A. Reutov, J. Organometal. Chem., 59, C27 (1973).
54. M. Hisatome, K. Yamakawa, Tetrahedron, 27, 2101 (1971).
55. А. Н. Несмейнов, Г. Б. Шульпин, М. И. Рыбинская, П. В. Петровский, ДАН СССР, 215, 599 (1974).
56. А. Н. Несмейнов, Б. А. Сурков, И. Ф. Лещева, В. А. Сазонова, Там же, 222, 848 (1975).
57. A. Ratajczak, B. Czech, B. Misterkiewicz, A. Piorko, H. Zyzik, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. sci. chim., 24, 775 (1976).
58. P. Smith, J. J. McLeskey, D. W. Slocum, J. Org. Chem., 30, 4356 (1965).
59. W. R. Jackson, W. B. Jennings, J. Chem. Soc., B, 1969, 1221.
60. T. Yu. Orlova, P. V. Petrovskii, V. N. Setkina, D. N. Kursanov, J. Organometal. Chem., 67, C23 (1974).
61. A. G. Ginzburg, V. N. Setkina, D. N. Kursanov, Там же, 77, C27 (1974).
62. P. Renault, G. Tainturier, B. Gautheron, Там же, 148, 43 (1978).
63. S. I. Goldberg, W. D. Bailey, M. L. McGregor, J. Org. Chem., 36, 761 (1971).