

Стереохимия комплексов хрома с монозамещенными алленами

В. В. Кривых,* Е. С. Тайц, П. В. Петровский

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук,
Российская Федерация, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28.
Факс: (499) 135 6549. E-mail: vkriv@ineos.ac.ru

Синтезированы неизвестные ранее аренхромдикарбонильные комплексы с различными алленами, в том числе функционально замещенными. Образующиеся соединения представляют собой смесь всех трех возможных изомеров и являются стереохимически жесткими. С помощью метода ЯМР ^1H изучены процесс изомеризации и стереохимические особенности полученных соединений.

Ключевые слова: аренхромдикарбонильные комплексы, функционально замещенные аллены, метоксиаллен, стереохимическая жесткость, изомерия.

Комплексы переходных металлов с алленами представляют собой предмет многочисленных исследований^{1–5}, особенно касающихся их применения в синтезе и катализе^{3,5}. Однако это относится прежде всего к металлам VIII группы. Что касается производных металлов других групп, описаны лишь немногочисленные примеры, причем в основном это комплексы с простыми алленами, не содержащими функциональных групп. Следует отметить, что в большей части работ по синтезу алленовых комплексов изучены превращения в координационной сфере переходных металлов других лигандов, таких как ацетиленовые, винилиденовые и пр.^{6–15} Заметно меньшее число публикаций^{16–22} посвящено прямой реакции комплексов с алленами.

Интерес к соединениям этого типа вызван их строением, реакционной способностью и стереохимической жесткостью.

Последняя обусловлена возможностью миграции металлоорганического фрагмента вдоль алленового лиганда, как это впервые отмечалось¹⁶ для тетраметилалленового комплекса железа $(\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{CMe}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4$.

Для несимметрично замещенных алленов, например для монозамещенных, возможно существование изомеров **A–C**, причем соединения **C** и **C'** представляют собой пару энантиомеров. Для комплекса $[(\text{MeCH}=\text{C}=\text{CH}_2)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cr}]^+$ наблюдалось¹⁸ образование изомеров типа **A** (*син*) $\{M = [\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cr}]^+, R = \text{Me}\}$ и **B** (*анти*) и их взаимопревращение в масштабе времени ЯМР.

Комплекс типа **C** в данном случае зафиксировать не удалось, хотя и было высказано предположение о его промежуточном образовании при изомеризации.

Ранее нами впервые было отмечено образование всех трех возможных изомеров типа **Ia–c** на примере комплексов марганца $[M = \text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}]$ (схема 1). Для этих комплексов все изомеры были разделены хроматографически на колонке с силикагелем при температурах от -40 до -60 °C и охарактеризованы ИК-спектрами и спектрами ЯМР.²⁰ Отметим, что комплексы **Ia–c** являются стереохимически жесткими и в обычных условиях не превращаются друг в друга, но, как было показано нами, кратковременное УФ-облучение раствора **Ic** в бензоле приводит к смеси всех трех соединений примерно с тем же соотношением изомеров, что и при облучении сме-

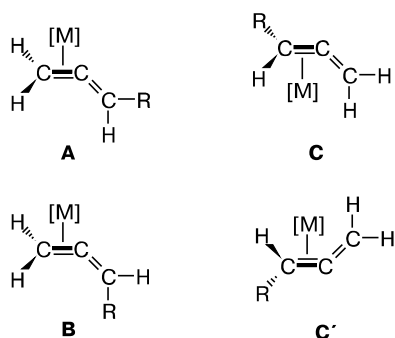


Схема 1

