

В. Н. СОКОЛОВ, Г. М. ХВОСТИК, И. Я. ПОДДУБНЫЙ,
Г. П. КОНДРАТЕНКОВ

СПЕКТРЫ Я.М.Р. C^{13} -АЛЛИЛПАЛЛАДИЙГАЛОГЕНИДОВ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 1 XII 1971)

Я.м.р. H^1 спектроскопия плодотворно используется для изучения конфигурации π -аллильных соединений металлов (^{1, 2}) и для изучения кинетики и механизма перегруппировок аллильного лиганда (^{3, 4}). Однако этот метод дает только косвенные сведения о самом углеродном скелете π -аллильной группы. Поэтому изучение спектров я.м.р. C^{13} этих соединений представляет значительный интерес (⁵).

Нами были сняты спектры я.м.р. C^{13} аллилпалладийхлорида и кротилпалладийгалогенидов (при естественном содержании C^{13}) в слабополяризованом ($CDCl_3$) и сильнополяризованом ($DMSO-D_6$) растворителях. Спектры сняты на спектрометре «Брукер НХ-90»; частота я.м.р. C^{13} 22,63 Мгц. Диаметр ампулы 10 мм. Применялся режим преобразования Фурье (от 8 тыс. до 32 тыс. циклов накопления интерферограммы). Длительность цикла накопления была недостаточна для полной релаксации всех ядер C^{13} , поэтому отношения интенсивностей некоторых линий искажены. Разрешение не хуже 3 гц.

Спектр я.м.р. C^{13} аллилпалладийхлорида в $CDCl_3$ состоит (рис. 1А, а) из несимметричного квартета при $\delta = 62,8$ м.д. и дублета при $\delta = 111$ м.д. (точные параметры спектров приведены в табл. 1). Элементарный анализ показывает, что квартет соответствует поглощению эквивалентных ядер C_1 и C_3 с расщеплением от H^I , H^{II} , H^V , H^{IV} , а дублет — C_2 с расщеплением от H^{III} . В условиях двойного я.м.р. $C^{13} - \{H^1\}$ с шумовой модуляцией частоты 90 Мгц спектр превращается в два синглета со сдвигами точно в центре тяжести соответствующих мультиплетов (рис. 1, а').

В $DMSO - D_6$ оба сигнала смещаются в слабое поле, сдвиг между ними увеличивается; из квартета сигнал поглощения $C_1 + C_3$ превращается в симметричный триплет ($J_{C^{13} - H} = 161$ гц), с уширенными линиями в результате обмена протонов H^I , H^{II} , H^{IV} , H^V (см. спектр я.м.р. H^1 в аналогичных условиях (⁶)). Линии дублета от ядра C_2 остаются узкими. При подавлении спин-спинового взаимодействия (рис. 1А, б'), спектр превращается в два синглета.

Спектр $(\pi-C_4H_7PdCl)_2$ в $CDCl_3$ (рис. 1Б, а) состоит из четырех групп линий: симметричного квартета при $\delta = 48,4$ м.д. от CH_3 -группы, несимметричного квартета от CH_2 ($\delta = 58,4$ м.д.) и двух дублетов при $\delta = 81,6$ м.д. (C_3) и $\delta = 111,6$ м.д. (C_2), которые, в свою очередь, расщеплены за счет дальнего взаимодействия $C^{13} - C - H$. Произвести точное отнесение констант дальнего взаимодействия не представляется возможным. Спектр я.м.р. $C^{13} - \{H^1\}$ состоит из четырех синглетов со сдвигами по центру соответствующих мультиплетов (рис. 1Б, а'). Спектры я.м.р. $(\pi-C_4H_7PdBr)_2$ и $(\pi-C_4H_7PdJ)_2$ в $CDCl_3$ аналогичны спектру $(\pi-C_4H_7PdCl)_2$.

Как видно из данных табл. 1, положение сигналов CH_3 -групп мало зависит от природы галоида (сдвиг на 1,7 м.д. в слабое поле у C_4H_7PdJ по сравнению с C_4H_7PdCl). В ряду Cl, Br, J сигнал углерода C_3 сдвигается в слабое поле на 6,2 м.д. Положение сигнала центрального углерода практи-

Параметры спектров я. м. р. C^{13} аллилпалладийгалогенидов

Соединение	Растворитель	Химический сдвиг C^{13} , м. д.				Константы спин-спинового взаимодействия $J_{C^{13}-H}$ и $J_{C^{13}-C-H}$, гц			
		C_1	C_2	C_3	C_4	C_1-H	C_2-H	C_3-H	C_4-H
$(\pi-C_3H_5PdCl)_2$	$CDCl_3$	62,8	111,1	62,8	—	166	163	—	—
	$DMCO-D_6$	72,8	124,0	72,8	—	161	163	—	—
$(\pi-C_4H_7PdCl)_2$	$CDCl_3$	58,4	111,6	81,6	18,1	156	159	151	127
	$DMCO-D_6$	63,3	118,9	87,4	18,0	162	161	156	129
$(\pi-C_4H_7Pd)Br_2$	$CDCl_3$	59,7	111,4	83,9	18,4	—	—	—	—
	$DMCO-D_6$	63,7	117,4	86,9	18,1	—	—	—	—
$(\pi-C_4H_7P dJ)_2$	$CDCl_3$	61,2	111,0	87,8	19,8	—	—	—	—
	$DMCO-D_6$	65,0	116,1	88,6	17,8	—	—	—	—
$C_4H_7PdCl \cdot P(C_6H_5)_3$	$CHCl_3$	54,5	118,3	98,7	15,4	—	—	24*	—

* $J_{C^{13}-P}$; $J(C^{13}-D)$ $CDCl_3 = 37$ гц; $J(C^{13}-D)$ $DMCO-D_6 = 22$ гц; $J(C^{13}-H)$ TMC = 124 гц.

чески не зависит от природы галоида, оно одинаково также для аллильного и кротильного лиганда в одном и том же растворителе.

Характерного для протонного спектра расщепления сигнала метильной группы в соответствии с появлением син- и анти-изомеров в спектре я.м.р. C^{13} кротилпалладийодида не наблюдается из-за малой чувствительности его к изменению окружения.

В спектре $C_4H_7PdCl \cdot P(C_6H_5)_3$ положение сигналов от терминальных углеродов резко отличается от положения их для симметричного комплекса: сигнал C_1 смещается в сильное поле, что указывает на увеличение взаимодействия $Pd-C_1$, взаимодействие $Pd-C_3$ ослаблено: сигнал от C_3 смещается в слабое поле на 11 м.д., приближаясь к сдвигам, характерным, например, для хлористого кротила; сигнал от C_2 , кроме того, расщепляется на ядре фосфора с константой $J_{C^{13}-P} = 24,4$ гц, аналогично тому, что наблюдается в протонном спектре (4). Сигнал метильной группы несколько сдвинут в сильное поле (\sim на 3 м.д.).

Таким образом спектры я.м.р. C^{13} могут рассматриваться как довод в пользу асимметричной л, σ -структуры аллильного лиганда (7), однако для окончательного вывода о природе наблюдаемых эффектов необходимо дополнительное исследование.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука
им. С. В. Лебедева
Ленинград

Поступило
30 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. R. McClellan, H. H. Hochm et al., J. Am. Chem. Soc., 83, 1601 (1961).
² H. C. Dehm, J. C. W. Chien, J. Am. Chem. Soc., 82, 4429 (1960). ³ V. N. Sokolov, G. M. Chvostic et al., J. Organomet. Chem., 29, 313 (1971). ⁴ K. Vrieze, P. Cossee et al., J. Organomet. Chem., 11, 353 (1968). ⁵ B. E. Mann, R. Picropolo, B. L. Shaw, Chem. Commun., № 15, 790 (1971). ⁶ J. C. W. Chien, H. C. Dehm, Chem. and Ind., 1961, 745. ⁷ R. Mason, D. Russel, Chem. Commun., № 1, 26 (1966).