

Г. Н. БОНДАРЕНКО, М. П. ТЕТЕРИНА

ИЗУЧЕНИЕ И.-К. СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ π -АЛЛИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ

(Представлено академиком Б. А. Долгоплюсом 2 II 1973)

Колебательным спектрам π -аллильных соединений переходных металлов в последнее время уделяется большое внимание. В работах (¹⁻³) были получены и.-к. и к.р. спектры π -аллильных соединений палладия и выполнено полное отнесение колебательных частот. Аллильные соединения никеля изучены гораздо менее подробно. Спектры аллилникельгалогенидов в области $400-4000\text{ см}^{-1}$ были получены Фишером и Бюргером (⁴⁻⁶), однако никакого обсуждения полос поглощения в этих работах сделано не было.

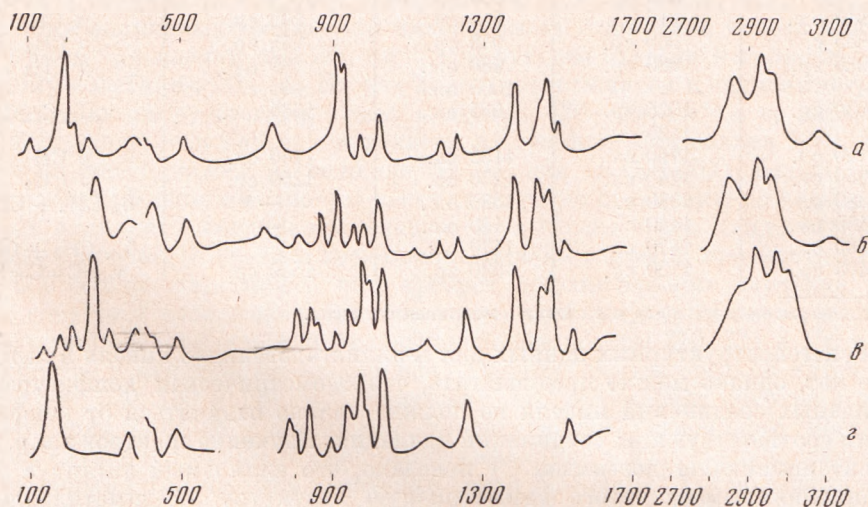
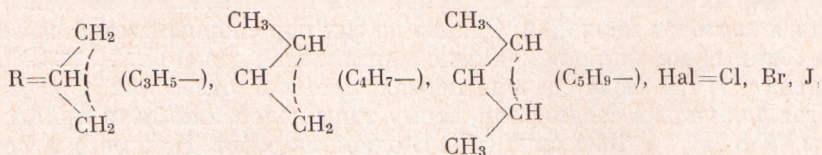


Рис. 1. И.-к. спектры π -аллильных соединений никеля: а — $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr})_2$, б — $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$, в — $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl})_2$, г — $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiJ})_2$

Мы изучили и.-к. спектры поглощения димерных молекул $(\text{RNiHal})_2$, где



в области $50-4000\text{ см}^{-1}$ и наблюдаемые полосы сопоставлены с соответствующими полосами аналогичных соединений палладия. Все изученные аллильные соединения никеля готовили по стандартной методике взаимодействия алкенилгалогенида с карбонилем никеля (⁵). Спектры очищенных перекристаллизацией комплексных соединений снимали в таблетках, прессованных с KBr, и в суспензиях с вазелиновым маслом на приборах: UR-20, Fis-3 фирмы «Hitachi» и «Perkin — Elmer-425». Образцы для снятия спектров готовили в специальном боксе, в котором строго поддерживалась сухая инертная атмосфера. Спектры изученных соединений см. на рис. 1, а предполагаемые отнесения колебательных частот в табл. 1.

Полосы поглощения и их отнесение в и.-к. спектрах π -аллильных соединений никеля

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiBr})_2$	$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiCl})_2$	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiJ})_2$	Отнесение
150 сл.		140 сл.		
		190 сл.	160 о.с.	$\nu_{\text{Ni-J}}$
200 о.с.		210 сл.		$\nu_{\text{Ni-Br}}$
224 пл.				
270 сл.	280 о.с.	275 о.с.		$\nu_{\text{Ni-Cl}}$
		300 пл.		
380 ср.	375 ср.	375 ср.	360 ср.	$\nu_s \text{ Ni-C}$
440 ср.	435 ср.	435 ср.	430 ср.	$\nu_{as} \text{ Ni-C}$
520 ср.	520 ср.	495 ср.	495 ср.	$\delta \text{ C=C=C}$
760 ср.	730 ср.	805 ср.	795 ср.	$\rho \text{ CH}_2$
			800 пл.	
	820 сл.	845 ср.	840 ср.	CH_3
	870 ср.	860 ср.		
910 о.с.	915 о.с.	910 сл.	900 сл.	$\pi \text{ CH}$
935 с.	960 ср.	945 ср.	945 ср.	$\rho \text{ CH}_2$
980 ср.	980 ср.	980 о.с.	980 о.с.	$\rho \text{ CH}_2$
		1000 о.с.	995 с.	
1030 ср.	1025 ср.	1035 о.с.	1035 о.с.	$\nu_s \text{ C}\cdots\text{C}\cdots\text{C}$
	1125 сл.			
1190 сл.	1190 сл.	1155 сл.	1160 сл.	$\delta \text{ CH}$
1240 сл.	1240 сл.	1250 ср.	1250 ср.	$\rho \text{ CH}_2$
1380 с.	1380 с.	1380 о.с.	— *	$\delta_s \text{ CH}_2 + \text{CH}_3$
1450 пл.	1440 с.	1440 о.с.	—	
1465 с.	1470 с.	1470 о.с.		$\delta_{as} \text{ CH}_2 + \text{CH}_3$
1495 ср.	1520 ср.	1530 ср.	1530 ср.	$\nu_{as} \text{ C=C=C}$

* Полоса закрыта из-за поглощения вазелинового масла.

Рентгеноструктурных данных для π -аллилгалогенидов никеля в литературе нет, однако можно предполагать, что геометрическая конфигурация аллильных соединений никеля не должна сильно отличаться от конфигурации соответствующих соединений палладия. Изучение спектров я.м.р. для π -центенилникельгалогенидов ⁽⁷⁾ показало, что аллильный лиганд в этих соединениях имеет строго симметричную структуру 1,3-диметилаллила.

Димерная молекула π -аллилпалладийгалогенида обладает точечной группой симметрии C_{2h} ⁽⁸⁾. По правилам отбора для этого типа симметрии из 54 колебаний 27 ($12 A_u$ и $15 B_u$) — активны в и.-к. спектре и 27 колебаний ($15 A_g$ и $12 B_g$) активны в спектре к.р. Для отнесения полос поглощения аллильных соединений палладия снимали и.-к. спектры и спектры к.р в различных агрегатных состояниях при использовании поляризованного света и изотопов палладия. Однако до сих пор спорным остается вопрос об отнесении полос поглощения делокализованной связи $\text{C}=\text{C}=\text{C}$. В работе Фритца ⁽⁹⁾, где была сделана первая попытка отнесения колебательных частот аллильных соединений, этому типу колебаний были приписаны полосы 1458 (ν_{as}) и 1021 см^{-1} (ν_s). В одной из работ Накамото и сотрудников ⁽³⁾ полоса 1490 см^{-1} отнесена к ν_{as} и 1020 см^{-1} к ν_s . Адамс и сотрудники получили и.-к. и спектры к.р. π -аллилпалладийгалогенидов в различных агрегатных состояниях при использовании поляризованного света и приписали этим колебаниям полосы 1385 (ν_{as}) и 1043 см^{-1} (ν_s), а полосу 1495 см^{-1} они отнесли к δ_{CH_2} . Подобным же образом относят эти колебания Дэвидсон и Эндрюс ⁽¹⁰⁾ для π -аллилмарганецтетракарбонила, но отмечают, что вряд ли это колебание может быть строго характеристичным, т. е. что оно может быть смешанным с деформационным колебанием CH_2 .

В и.-к. спектре π -аллилникельбромиды мы наблюдали полосу средней интенсивности в области 1495 см^{-1} , которую мы склонны отнести к колебанию $\nu_{as} \text{ C}=\text{C}=\text{C}$, поскольку в спектрах $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiCl})_2$ и

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiJ})_2$ (см. рис. 1) имеется полоса примерно такой же интенсивности в области $1510\text{--}1525\text{ см}^{-1}$. Сдвиг этой полосы в коротковолновую область спектра с появлением одной или двух метильных групп в аллильном соединении может быть объяснен увеличением электронной плотности связи $\text{C}=\text{C}$ за счет положительного индуктивного эффекта метильной группы. Кроме того, если бы полоса 1495 см^{-1} относилась к колебанию CH_2 , как это предполагается в работе (²), она должна была бы исчезать в спектрах $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiHal})_2$, что на самом деле не наблюдается.

В области длинных волн ($400\text{--}50\text{ см}^{-1}$) колебательные спектры аллильных соединений никеля ранее не были изучены. Если полагать, что π -аллилникельбромид имеет плоско-мостичную конфигурацию, подобную структуре π -аллилпалладийбромида, то в этой области спектра должны проявляться два колебания $\text{Ni} - \text{C}$ и одно колебание мостичной связи $\text{Ni} - \text{Hal}$, активные в и.-к. спектре. Самые интенсивные полосы, чувствительные к изменению природы галлоида, были отнесены к колебаниям $\text{Ni} - \text{Hal}$. Полоса поглощения колебания $\text{Ni} - \text{Cl}$ в спектрах $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$ и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl})_2$ лежит при $275\text{--}280\text{ см}^{-1}$, $\text{Ni} - \text{Br}$ в спектре $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiBr})_2$ при 200 см^{-1} и $\text{Ni} - \text{J}$ в спектре $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiJ})_2$ при 160 см^{-1} . В спектрах всех изученных нами аллильных соединений никеля имеется широкая полоса в области 380 см^{-1} , с плечом при 360 см^{-1} , которую мы отнесли к полпосимметричному колебанию $\text{Ni} - \text{C}$. Вторая полоса, относящаяся к антисимметричным колебаниям этой связи, лежит в области $420\text{--}450\text{ см}^{-1}$ и ее наблюдение затруднено, так как она находится на границе поглощения KBr. Как видно из рис. 1, полоса поглощения $\text{Ni} - \text{C}$ для $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiJ})_2$ больше других сдвинута в длинноволновую часть спектра по сравнению со спектрами других аллильных соединений никеля. Это может быть свидетельством меньшей прочности связи в соединении, однако вопрос о прочности связи $\text{Ni} - \text{C}$ в соединениях такого типа требует дополнительного изучения.

В спектре π -аллилникельбромида, кроме уже описанных полос, в длинноволновой области есть три малоинтенсивные полосы 270 , 224 и 150 см^{-1} , а в спектре π -пентенилникельхлорида — четыре полосы средней интенсивности 300 , 220 , 180 и 145 см^{-1} . Возможно, что усложнение спектра в этих соединениях связано с неплоской конфигурацией галлоидного мостика. В этом случае в результате понижения симметрии в и.-к. спектре становятся активными три частоты колебания связи $\text{Ni} - \text{Hal}$ (²). Для π -пентенилпалладийхлорида известно по результатам рентгеноструктурного анализа (¹¹), что хлорный мостик имеет угол 150° между двумя координатными плоскостями $\text{Pd} - \text{Cl}$. Для π -аллиlnикельодида вряд ли можно ожидать существование неплоского галлоидного мостика из-за большого ионного радиуса иода. Действительно, в и.-к. спектре $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiJ})_2$ проявляется лишь одна полоса в области 160 см^{-1} , отнесенная к колебанию $\text{Ni} - \text{J}$. Малоинтенсивные полосы поглощения, лежащие в области до 120 см^{-1} , вероятно, связаны с колебаниями кристаллической решетки.

Таким образом, изучение и.-к. спектров π -аллильных соединений никеля позволило сделать отнесение колебательных частот, активных в и.-к. спектре, которое в основном совпадает с отнесением колебаний в аналогичных по структуре соединениях палладия.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
8 I 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. S. Lupin, J. Powell, B. L. Shaw, J. Chem. Soc. A, 1966, 1410. ² D. M. Adams, A. Squire, J. Chem. Soc. A, 1970, 1808. ³ Kosuke Shobataka, Kazuo Nakamoto, J. Am. Chem. Soc., 92, № 11, 3339 (1970). ⁴ R. Bürger, Thesis Univ. München, May, 1962. ⁵ E. O. Fischer, G. Bürger, Zs. Naturforsch., 16b, 77 (1961). ⁶ E. O. Fischer, G. Bürger, Chem. Ber., 94, 2409 (1961). ⁷ А. Г. Азизов, О. К. Шараев и др., ДАН, 197, № 5, 1077 (1971). ⁸ Will E. Oberhansli, Lawrence F. Dahl, J. Organomet. Chem., 3, № 1, 43 (1965). ⁹ H. P. Fritz, Chem. Ber., 94, 1217 (1961). ¹⁰ G. Davidson, D. C. Andrews, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1, 126 (1972). ¹¹ G. R. Davies, R. H. B. Mais et al., Chem. Commun., 22, 1151 (1967).