

УДК 538.27

ХИМИЯ

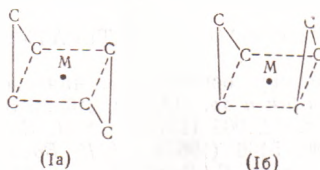
Академик А. Н. ЕСМЕЯНОВ, Э. И. ФЕДИН, Л. А. ФЕДОРОВ,  
Л. С. ИСАЕВА, Л. Н. ЛОРЕНС, П. В. ПЕТРОВСКИЙ

# СПЕКТРЫ Я.М.Р. $^{13}\text{C}$ — $\{^1\text{H}\}$ И СТРОЕНИЕ НЕКОТОРЫХ $\pi$ -КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ, ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ

За последние годы появилось большое число работ, посвященных исследованиям я.м.р.  $^{13}\text{C}$   $\pi$ -комплексов переходных металлов. Однако данных, относящихся к диамагнитным  $\pi$ -комплексам никеля, пока сравнительно мало (<sup>1, 2</sup>).

В настоящей работе приведены результаты изучения методом я.м.р.  $^{13}\text{C}$  —  $\{^1\text{H}\}$   $\pi$ -аллильных комплексов никеля, палладия и платины, а также  $\pi$ -диеновых и  $\pi$ -триеновых комплексов никеля. Полученные нами данные представлены в табл. 1 и 2.

Ранее методом п.м.р. было показано, что соединения типа  $(\pi\text{-аллил})_2\text{M}$  в растворе существуют в виде двух изомеров: транс-изомера Ia и цис-изомера Ib, причем в большем количестве присутствует транс-изомер. Было также установлено, что в каждом изомере обе  $\pi$ -аллильные группы идентичны (<sup>3-6</sup>).



В спектрах я.м.р.  $^{13}\text{C}$  —  $\{^1\text{H}\}$  как для бис-( $\pi$ -аллил)-никеля, так и для бис-( $\pi$ -металлил)-никеля (см. табл. 1) вместо одного наблюдаются два набора сигналов углерода, указывающих на присутствие двух изомерных комплексов с различным взаимным расположением симметричных  $\pi$ -аллильных групп, причем содержание одного из них приблизительно вдвое превышает содержание другого. Отнесение сигналов сделано в предположении, что транс-изомер образуется в большем количестве. Вид полученных спектров я.м.р.  $^{13}\text{C}$  —  $\{^1\text{H}\}$  подтверждает сделанный ранее вывод о достаточно медленном (в шкале времени я.м.р.) взаимопревращении транс- и цис-( $\pi$ -аллил) $_2\text{M}$  изомеров (<sup>4, 6</sup>). Аналогичный вид имеют спектры бис-( $\pi$ -аллил)-палладия и -платины, причем в спектре последнего соединения наблюдаются спутники, обусловленные спин-спиновым взаимодействием  $^{195}\text{Pt}$  —  $^{13}\text{C}$ . Интересно, что данные, приведенные в табл. 1, подтверждают отмеченную ранее тенденцию к немонотонному ходу экранирования ядер  $^{13}\text{C}$  лигандов в  $\pi$ -комплексах металлов VIII группы (<sup>1</sup>): наблюдается минимум экранирования в  $\pi$ -аллильном комплексе палладия.

Измеренные значения констант  $J_{\text{Pt-C}}$  также ясно указывают на неэквивалентность химических связей металла с центральным и концевыми атомами  $\pi$ -аллильного лиганда. Резкое возрастание  $J_{^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}}$  для  $\text{C}_{1,3}$  следует, видимо, интерпретировать как существенное уменьшение относительного вклада  $\pi$ -связывания при образовании химических связей  $\text{C}_{1,3}$  — Pt (в сравнении с  $\text{C}_2$  — Pt). Тогда можно сделать вывод, что избыточная плотность на концевых атомах углерода  $\pi$ -аллильного лиганда это, главным образом,  $\sigma$ -плотность.

Таблица 1

Химические сдвиги  $\delta^{13}\text{C}$  (м. д. от  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ )  $\pi$ -аллильных комплексов никеля, палладия и платины \*

Соединения	Т-ра, °C	$\text{C}_{1,2}$	$\text{C}_2$	Другие группы
$(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}^{**}$				
цис-изомер	22	53,1	112,5	
транс-изомер	22	52,6	112,1	
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_2\text{Ni}^{**}$				
цис-изомер	10	51,8	110,2	3,2 ( $\text{CH}_3$ )
транс-изомер	10	51,1	122,8	24,4 ( $\text{CH}_3$ )
$(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiX})_2^{(9)}$				
$\text{X}=\text{Cl}$	10	54,2	106,8	
$\text{X}=\text{Br}$	10	55,9	105,1	
$\text{X}=\text{J}$	10	58,9	102,3	
$(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}^{(9)}$	22	40,3	91,4	89,3 ( $\text{C}_3\text{H}_5$ )
$(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Pd}^{**}$				
цис-изомер	10	53,9	115,5	
транс-изомер	10	54,7	115,2	
$(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Pt}^{**}$				
цис-изомер	10	48,5	104,1	
		$J_{195\text{Pt}-^{13}\text{C}} = 225,0$ гц	$J_{195\text{Pt}-^{13}\text{C}} = 55,2$ гц	
транс-изомер	10	46,7	102,1	
		$J_{195\text{Pt}-^{13}\text{C}} = 225,8$ гц	$J_{195\text{Pt}-^{13}\text{C}} = 61,0$ гц	

\* Спектры всех веществ измерены в бензоле.

\*\*  $\pi$ -Аллильные соединения Ni, Pd и Pt получены по методу Вилке (7).

Таблица 2

Химические сдвиги  $\delta^{13}\text{C}$  (м.д. от  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ) в ди- и триолефиновых комплексах никеля и исходных лигандах

Соединения	Растворитель	Т-ра, °C	$\text{C}=\text{C}$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$	$\text{C}=\text{O}$
циклооктадиен-1,5	$\text{CHCl}_3$	22	127,4	27,2		
дурхинон	$\text{CHCl}_3$	22	139		11,3	185,9
транс, транс, транс-цикло- додекатриен-1,5,9	$\text{C}_6\text{H}_6$	15	131,6	32,7		
бис-(циклооктадиен-1,5)- никель <sup>(11)</sup>	$\text{C}_6\text{H}_6$	10	89,6	30,9		
(циклооктадиен-1,5)-дуро- хинонникель * <sup>(12)</sup>		22	100,5	29,0	—	—
	$\text{CHCl}_3$		112,2	—	12,1	153,5
бис-(дурхинон)-никель <sup>(12)</sup>	$\text{CHCl}_3$	22	113,0		11,0	
транс, транс, транс-цикло- додекатриен-1,5,9-никель <sup>(11)</sup>	$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	—50	106,9	41,5		

\* Над чертой приведены данные для циклооктадиенового лиганда, под чертой — для дурхинонового.

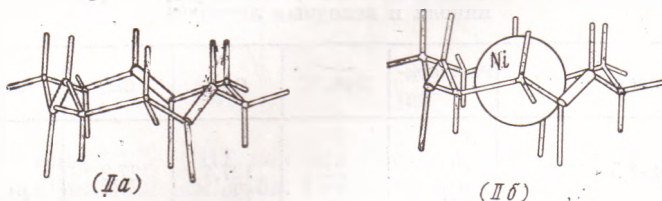
$\pi$ -Аллильные группы комплексов бис-( $\pi$ -аллилникельгалогенидов) и  $\pi$ -аллил- $\pi$ -циклопентаденилникеля дают по два сигнала в спектрах я.м.р.  $^{13}\text{C} - \{^1\text{H}\}$ . Сигнал в сильном поле с относительной интенсивностью 2 соответствует концевым атомам  $\text{C}_{1,2}$   $\pi$ -аллильной системы, а сигнал в слабом поле с относительной интенсивностью 1 отвечает центральным атомам  $\text{C}_2$ . При этом оказалось, что в ряду галоидных производных  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiX})_2$  (где  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ) для центральных атомов углерода  $\pi$ -аллильных групп экранирование уменьшается с возрастанием акцепторных свойств галоидного заместителя. Для концевых атомов углерода наблюдается противо-

ложная зависимость. В более широком ряду производных, содержащих фрагмент  $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}$ , наблюдающийся ход изменения экранирования п центральными и концевых ядер углерода, указывает на то, что акценторное влияние галогидных и  $\pi$ -аллильных заместителей в изученных соединениях сильнее, чем влияние циклопентадиенильного лиганда.

В спектре бис-(циклооктадиен-1,5)-никеля и бис-(дурохинон)-никеля (см. табл. 2) 8 олефиновым атомам углерода соответствует лишь один сигнал, а в спектре (циклооктадиен-1,5)-дурохинонникеля — два сигнала, отвечающих циклооктадиеновому и дуροхиноновому лигандам. Это свидетельствует о высокой симметрии данных соединений.

Следует отметить существенный сдвиг в сильное поле сигналов, отвечающих атомам углерода закомплексованных кратных связей. Этот сдвиг ранее обнаружен в спектрах я.м.р.  $^{13}\text{C}$  —  $\{^1\text{H}\}$  циклооктадиеновых комплексов родия ( $^{10}$ ) и, может быть, помимо других причин, обусловлен электроположительными свойствами металла в  $\pi$ -связи ( $^{11}$ ). В бис-(циклооктадиен-1,5)-никеле эффект комплексообразования составляет 37 м.д., тогда как в (циклооктадиен-1,5)-дурохинонникеле этот эффект на 10 м.д. меньше. Кроме того, в спектре я.м.р.  $^{13}\text{C}$  —  $\{^1\text{H}\}$  (циклооктадиен-1,5)-дурохинонникеля наблюдается серьезное изменение экранирования не только олефиновых, но и карбонильных атомов углерода дуροхинонового лиганда. Этот факт свидетельствует о том, что участие дуροхинонового лиганда в образовании  $\pi$ -комплекса сопровождается определенными геометрическими изменениями и подтверждается имеющимися дифракционными данными (выход CO-групп из плоскости, образованной двумя  $\text{C}=\text{C}$ -связями ( $^{13}$ ,  $^{14}$ )).

Данные я.м.р.  $^{13}\text{C}$  —  $\{^1\text{H}\}$ , полученные для растворов транс,транс, транс-циклододекатриена-1,5,9 и его никелевого производного, согласуются со структурой IIa и IIб, описывающими строение этих соединений в кристалле ( $^{15}$ ).



В спектрах обоих соединений наблюдается по два сигнала, один из которых отвечает всем 6 олефиновым атомам углерода, а другой — 6 предельным. Различие состоит лишь в том, что в спектре никелевого комплекса наблюдается сдвиг олефинового сигнала в сильное поле на  $\sim 25$  м.д.

Спектры я.м.р.  $^{13}\text{C}$  —  $\{^1\text{H}\}$  сняты на спектрометре «Bruker НХ-90» с рабочей частотой 22,635 Мгц с использованием широкополосного подавления.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
26 II 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Несмеянов, Э. И. Федин и др., ЖСХ, т. 13, 1033 (1972). <sup>2</sup> L. A. Churlyayeva, M. I. Lobach et al., J. Organomet. Chem., v. 39, C23 (1972). <sup>3</sup> K. C. Rawey, D. C. Lini, W. B. Wise, J. Am. Chem. Soc., v. 90, 4275 (1968). <sup>4</sup> J. K. Becconsall, B. E. Job, S. O'Brien, J. Chem. Soc. A, 1967, 423; J. Organomet. Chem., v. 9, P27 (1967). <sup>5</sup> H. Bönnerman, B. Bogdanović, G. Wilke, Angew. Chem., v. 79, 817 (1967). <sup>6</sup> J. W. Faller, M. J. Incorvia, Inorg. Chem., v. 7, 840 (1968). <sup>7</sup> G. Wilke, B. Bogdanovic, Angew. Chem., v. 73, 756 (1961); Angew. Chem., v. 78, 157 (1966). <sup>8</sup> В. А. Васьковский, А. М. Лазуткин, Б. И. Минцер, ЖОХ, т. 37, 1926 (1967). <sup>9</sup> W. R. McClellan, H. H. Hoehn et al., J. Am. Chem. Soc., v. 83, 1601 (1961). <sup>10</sup> G. N. Bodner, B. N. Storchhoff et al., Chem. Commun., 1970, 1530. <sup>11</sup> B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, Lieb. Ann., v. 699, 1 (1966). <sup>12</sup> А. Н. Несмеянов, Л. С. Исаева и др., ДАН, т. 205, 1362 (1972). <sup>13</sup> M. D. Glick, L. F. Dahl, J. Organomet. Chem., v. 3, 200 (1965). <sup>14</sup> Г. Г. Александров, Ю. Т. Стручков, ЖСХ, т. 14, 1067 (1973). <sup>15</sup> H. Dietrich, H. Schmidt, Naturwiss., v. 52, 301 (1965).