

УДК 538.27

ХИМИЯ

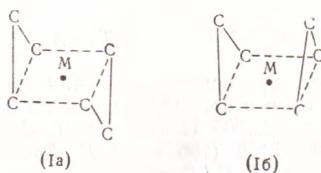
Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Э. И. ФЕДИН, Л. А. ФЕДОРОВ,
Л. С. ИСАЕВА, Л. Н. ЛОРЕНС, П. В. ПЕТРОВСКИЙ

СПЕКТРЫ Я.М.Р. ^{13}C — { ^1H } И СТРОЕНИЕ НЕКОТОРЫХ
 π -КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ, ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ

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

В настоящей работе приведены результаты изучения методом я.м.р. ^{13}C — { ^1H } π -аллильных комплексов никеля, палладия и платины, а также π -диеновых и π -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: трансизомера Ia и цис-изомера Iб, причем в большем количестве присутствует транс-изомер. Было также установлено, что в каждом изомере обе π -аллильные группы идентичны (³⁻⁶).



В спектрах я.м.р. ^{13}C — { ^1H } как для бис-(π -аллил)-никеля, так и для бис-(π -металлил)-никеля (см. табл. 1) вместо одного наблюдаются два набора сигналов углерода, указывающих на присутствие двух изомерных комплексов с различным взаимным расположением симметричных π -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}C — { ^1H } подтверждает сделанный ранее вывод о достаточно медленном (в шкале времени я.м.р.) взаимопревращении транс- и цис-(π -аллил)₂M изомеров (^{4, 6}). Аналогичный вид имеют спектры бис-(π -аллил)-палладия и -платины, причем в спектре последнего соединения наблюдаются спутники, обусловленные спин-спиновым взаимодействием ^{195}Pt — ^{13}C . Интересно, что данные, приведенные в табл. 1, подтверждают отмеченную ранее тенденцию к немонотонному ходу экранирования ядер ^{13}C лигандов в π -комплексах металлов VIII группы (¹): наблюдается минимум экранирования в π -аллильном комплексе палладия.

Измеренные значения констант $J_{\text{Pt}-\text{C}}$ также ясно указывают на неэквивалентность химических связей металла с центральным и концевыми атомами π -аллильного лиганда. Резкое возрастание $J_{^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}}$ для $\text{C}_{1,3}$ следует, видимо, интерпретировать как существенное уменьшение относительного вклада π -связывания при образовании химических связей $\text{C}_{1,3}$ — Pt (в сравнении с C_2 — Pt). Тогда можно сделать вывод, что избыточная плотность на концевых атомах углерода π -аллильного лиганда это, главным образом, σ -плотность.

Таблица 1

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

Соединения	T-ра, °C	$\text{C}_{1,2}$	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	
$(\pi\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Ni}^{**}$				
цис-изомер	10	51,8	110,2	3,2 (CH_3)
транс-изомер	10	51,1	122,8	24,4 (CH_3)
$(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiX})_2^{(8)}$				
$\text{X}=\text{Cl}$	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 (C_3H_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	
транс-изомер	10	$J_{195\text{Pt}-^{13}\text{C}} = 225,0 \text{ Гц}$ 46,7 $J_{195\text{Pt}-^{13}\text{C}} = 225,8 \text{ Гц}$	$J_{195\text{Pt}-^{13}\text{C}} = 55,2 \text{ Гц}$ 102,1 $J_{195\text{Pt}-^{13}\text{C}} = 61,0 \text{ Гц}$	

* Спектры всех веществ измерены в бензоле.

** π -Аллильные соединения Ni, Pd и Pt получены по методу Вильке (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	T-ра, °C	$\text{C}=\text{C}$	CH_2	CH_3	$\text{C}=\text{O}$
циклооктадиен-1,5-дурохинон	CHCl_3	22	127,4	27,2		
	CHCl_3	22	139		11,3	185,9
транс, транс, транс-цикло-додекатриен-1,5,9	C_6H_6	15	131,6	32,7		
бис-(циклооктадиен-1,5)-никель (11)	C_6H_6	10	89,6	30,9		
(циклооктадиен-1,5)-дурохинонникель * (12)	CHCl_3	22	100,5 112,2	29,0 —		
бис-(дурохинон)-никель (12)	CHCl_3	22	113,0	—	12,1 11,0	153,5
транс, транс, транс-цикло-додекатриен-1,5,9-никель (11)	$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	-50	106,9	41,5		

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

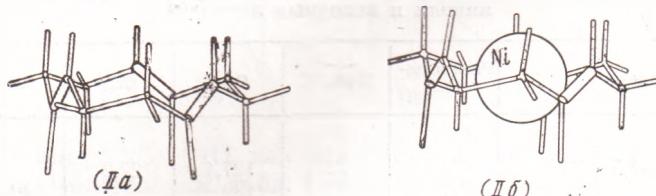
π -Аллильные группы комплексов бис-(π -аллилникельгалогенидов) и π -аллил- π -циклопентадиенилникеля дают по два сигнала в спектрах я.м.р. $^{13}\text{C} - \{^1\text{H}\}$. Сигнал в сильном поле с относительной интенсивностью 2 соответствует концевым атомам $\text{C}_{1,3}$ π -аллильной системы, а сигнал в слабом поле с относительной интенсивностью 1 отвечает центральным атомам 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 π -аллильных групп экранирование уменьшается с возрастанием акцепторных свойств галоидного заместителя. Для концевых атомов углерода наблюдается противопо-

ложная зависимость. В более широком ряду производных, содержащих фрагмент $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}$, наблюдающийся ход изменения экранирования π центральных и концевых ядер углерода, указывает на то, что акцепторное влияние галоидных и π -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 дурохиноновому 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. $^{13}\text{C} - \{\text{H}\}$ циклооктадиеновых комплексов родия (¹⁰) и, может быть, помимо других причин, обусловлен электрононаположительными свойствами металла в π -связи (¹). 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. $^{13}\text{C} - \{\text{H}\}$ (циклооктадиен-1,5)-дурохинонникеля наблюдается серьезное изменение экранирования не только олефиновых, но и карбонильных атомов углерода дурохинонового лиганда. Этот факт свидетельствует о том, что участие дурохинонового лиганда в образовании π -комплекса сопровождается определенными геометрическими изменениями и подтверждается имеющимися дифракционными данными (выход CO-группы из плоскости, образованной двумя C=C-связями (¹³, ¹⁴)).

Данные я.м.р. $^{13}\text{C} - \{\text{H}\}$, полученные для растворов транс,транс, транс-циклогодекатриена-1,5,9 и его никелевого производного, согласуются со структурой IIa и IIb, 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 ~ 25 м.д.

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

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
26 II 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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