

Г. Н. БОНДАРЕНКО, А. В. КОТОВ

**ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ И АНАЛИЗ  
СИЛОВОГО ПОЛЯ  $\pi$ -АЛЛИЛГАЛОГЕНИДОВ  
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

*(Представлено академиком Б. А. Долгопловым 29 XI 1973)*

$\pi$ -Алкенильные соединения переходных металлов нашли широкое применение в качестве катализаторов стереоспецифической полимеризации диенов (<sup>1</sup>). Изучение строения этих соединений может оказать существенную помощь в понимании механизма взаимодействия катализатора с мономером в процессе полимеризации. Известно, что каталитическая активность этих соединений меняется при замене металла и галогена, входящих в состав  $\pi$ -аллильного комплекса. Так, в ряду  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2 < (\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr})_2 < (\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiI})_2$  каталитическая активность растет (<sup>2</sup>). В связи с этим представляется важным изучить электронное взаимодействие связей  $\text{Me}-\text{Hal}$  и  $\text{Me}-\text{C}$  в этих комплексах, поскольку критерием каталитической активности является, по-видимому, способность к диссоциации димерной формы  $\pi$ -аллилметаллгалогенидов и прочность связи  $\text{Me}-\text{C}$ . В данной работе сделана попытка рассмотреть эти вопросы, используя экспериментальные и теоретические методы колебательной спектроскопии.

Нами были изучены колебательные спектры соединений типа  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{MeHal})_2$ , где  $\text{Me}-\text{Pd}$  и  $\text{Ni}$ ,  $\text{Hal}-\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ . Основой для расчета послужило найденное ранее силовое поле для  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$  (<sup>3</sup>). Геометрическая модель рассчитываемых молекул приведена на рис. 1. При расчете колебательных спектров  $\pi$ -аллилникельгалогенидов, для которых отсутствуют рентгеноструктурные данные, расстояния  $\text{Me}-\text{C}$  и  $\text{Me}-\text{Hal}$  изменяли с учетом атомных радиусов  $\text{Me}$  и  $\text{Hal}$ , а геометрические параметры аллильного лиганда были оставлены неизменными. Анализ рассчитанных частот, форм колебаний и смещений атомов позволил сделать отнесение всех полос колебательного спектра. В табл. 1 приведено сравнение экспериментальных и рассчитанных частот всех изученных соединений и дано их отнесение. Предлагаемая интерпретация несколько отличается от сделанной Адамсом (<sup>4</sup>) и Накамото (<sup>5</sup>), а также предполагавшейся нами ранее на основании экспериментальных данных (<sup>6</sup>). Анализ форм колебаний аллильного лиганда показывает, что в этих колебаниях принимают участие одновременно изменения длин связей и деформации валентных углов. Таким образом, нельзя связать какую либо определенную частоту в спектре с колебанием делокализованной связи  $\text{C}=\text{C}$ , как это было сделано в (<sup>4-6</sup>).

Как показали расчеты колебательных спектров изученных соединений, весь набор силовых констант, характеризующий аллильный лиганд, обладает свойством переносимости из молекулы в молекулу, в то время как силовые константы для остальной части молекулы этим свойством не обладают. Если при расчете колебательных спектров  $\pi$ -аллилгалогенидов никеля и палладия использовать силовое поле, найденное для  $[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl}]_2$ , то наблюдается большое расхождение расчета и эксперимента в низкочастотной области спектра. При уточнении силовых полей  $[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdBr}]_2$ ,  $[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl}]_2$ ,  $[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$  и  $[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiI}]_2$  методом обратной спектральной

ной задачи (7) мы пользовались одним и тем же набором варьируемых параметров, учитывающих всевозможные взаимодействия связей и углов, образованных группой C—Me—Hal. В результате нам удалось получить силовые поля, дающие хорошее совпадение экспериментальных и рассчитанных частот для каждой из молекул (табл. 1). Различия в значениях силовых постоянных Me—C и Me—Hal и коэффициентов их взаимодействия для молекул с одинаковой геометрической конфигурацией означает, что происходит некоторое изменение в распределении электронной плотности на связях Me—Hal и Me—C при изменении металла и галлоида. Представляет интерес провести анализ наиболее важных силовых констант, значения которых приведены в табл. 2.

Большие значения недиагональных силовых постоянных, характеризующих взаимодействия связей Me—C и Me—Hal, свидетельствуют о большой делокализации электронов в системе C—Me—Hal и о сильном электронном взаимодействии связей Me—Hal и Me—C. Следует отметить, что в ароматических системах величины коэффициентов взаимодействия соседних связей имеют тот же порядок. Положительный знак недиагональных силовых постоянных означает, что разрыхление связи Me—C повлечет за собой разрыхление связи

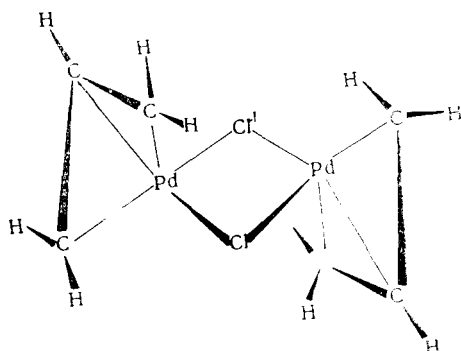


Рис. 1. Геометрическая конфигурация  $[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl}]_2$

Me—Hal и наоборот. Наибольшее значение  $K_{\text{Me-C}}^{\text{Me-Hal}}$  получено для  $[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiJ}]_2$ .

Коулсон и Лонге — Хиггинс (8) показали, что коэффициенты силового взаимодействия связей в ароматических молекулах пропорциональны величинам их поляризуемостей. Поэтому, исходя из величин коэффициентов взаимодействия связей, приведенных в табл. 2, следует ожидать, что вза-

Таблица 1

[ $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl}]_2$ *		[ $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdBr}]_2$ *		[ $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl}]_2$		[ $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$		[ $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiJ}]_2$		Отношение
экспер.	расчет	экспер.	расчет	экспер.	расчет	экспер.	расчет	экспер.	расчет	
3078	3080	3083	3080	3083	3080	3083	3080	3083	3080	$\nu_{\text{CH}}$
3065	3064	3068	3064	3070	3064	3070	3064	3070	3064	$\nu_{\text{CH}}$
3055	3064	3055	3064							$\nu_{\text{CH}}$
3048	3064	3048	3064							$\nu_{\text{CH}}$
2997	3006	2999	3006	3000	3006	3000	3006	3000	3006	$\nu_{\text{CH}}$
1489	1486	1490	1487	1495	1487	1495	1487	1499	1487	$\nu_{\text{CC}}, \delta_{\text{CCN}}, \delta_{\text{CN}_2}$
1458	1457	1459	1457	1465	1457	1465	1457	1470	1457	$\delta_{\text{CCN}}, \nu_{\text{CC}}$
1385	1381	1382	1381	1380	1381	1380	1382	1380	1381	$\delta_{\text{CN}_2}, \delta_{\text{CCN}}, \nu_{\text{CC}}$
1227	1244	1230	1244	1240	1245	1240	1244	1250	1244	$\delta_{\text{CCN}}, \delta_{\text{CN}_2}, \nu_{\text{CC}}$
1200	1198	1197	1199	1190	1197	1190	1200	1185	1199	$\delta_{\text{CCN}}, \delta_{\text{CN}_2}, \nu_{\text{CC}}$
1021	1017	1020	1017	1030	1021	1030	1021	1030	1022	$\delta_{\text{CCN}}, \delta_{\text{CN}_2}, \nu_{\text{CC}}$
998		999		985		985		980		$\rho_{\text{CN}_2}$
968		968		960		960		960		$\rho_{\text{CN}_2}$
943	951	950	951	940	952	935	951	945	951	$\delta_{\text{CN}_2}, \delta_{\text{CCN}}$
913		913		915		910		900		$\rho_{\text{CN}_2}$
767		771		755		760		795		$\rho_{\text{CCN}}$
512	516	505	508	520	527	520	520	495	510	$\delta_{\text{CCC}}$
403	409	395	403	435	450	440	446	430	445	$\nu_{\text{Me-C}}$
369	373	370	355	375	372	380	364	360	348	$\nu_{\text{Me-C}}$
245	234	187	178	280	272	200	197	160	170	$\nu_{\text{Me-Hal}}$

\* Использованы экспериментальные данные из (4, 5).

пная поляризуемость связей в  $\pi$ -аллилгалогенидах никеля растет от  $[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl}]_2$  к  $[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiI}]_2$ . Принимая во внимание, что алкенильный лиганд обладает более сильным транс-влиянием<sup>(9)</sup>, чем галогены, и учитывая полученные значения  $K_{\text{Me-C}}^{\text{Me-Hal}}$  можно полагать, что  $[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiI}]_2$  будет легче, чем остальные  $\pi$ -аллилгалогениды никеля образовывать каталитически активную мономерную форму.

Коэффициенты взаимодействия  $K_{\text{Me-C}}^{\text{Me-Hal}}$  можно рассмотреть также с точки зрения поляризующего действия связи  $\text{Me-Hal}$  на  $\text{Me-C}$ . Учитывая положение I в ряду транс-влияния<sup>(9)</sup>, можно ожидать, что I сильнее, чем Cl и Br будет поляризовать связь, находящуюся от него в транс-положении

Т а б л и ц а 2

Сил. конст. в $10^6$ см	$[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl}]_2$	$[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdBr}]_2$	$[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl}]_2$	$[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$	$[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiI}]_2$
$K_{\text{Me-C}}$	1,83	1,9	1,935	1,95	2,045
$K_{\text{Me-Hal}}$	2,24	1,94	2,35	2,45	2,23
$K_{\text{Me-C}}^{\text{Me-Hal}}$	0,6	0,65	0,72	1,01	1,05
$K_{\text{Me-C}}^{\text{Me-Hal}'}$	0,5	0,35	0,62	0,83	0,88
$K_{\text{Me-C}}$	-0,15	-0,015	-0,26	-0,025	-0,001

относительно металла, т. е. связь  $\text{Ni-C}$ . Орбитали  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$ , являющиеся донорными по отношению к аллильному лиганду, при этом должны перераспределить свою электронную плотность так, что связь  $\text{Me-C}$  становится менее электрононасыщенной.

Координация  $\pi$ -аллильного лиганда требует вполне определенного расположения в пространстве орбиталей металла и способствует стабилизации нижней степени окисления металла. Поэтому можно полагать, что мономерную форму  $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{MeHal}$  также можно рассматривать как плоский квадратный комплекс. В таком случае для мономерной формы будут справедливы рассуждения о влиянии связи  $\text{Me-Hal}$  на  $\text{Me-C}$ , приведенные выше для димерной формы.

Для  $\pi$ -аллилпалладийгалогенидов значения коэффициентов взаимодействия  $K_{\text{Me-C}}^{\text{Me-Hal}}$  существенно ниже, чем для  $\pi$ -аллиlnикельгалогенидов. По-видимому, взаимное поляризующее действие связей  $\text{Me-C}$  и  $\text{Me-Hal}$  в комплексах палладия ниже, что способствует повышенной стабильности  $\pi$ -аллилпалладийгалогенидов.

В литературе часто обсуждаются корреляции между силовыми постоянными и энергиями диссоциации связей. Хотя такого рода сопоставления лишены физического смысла, все же иногда наблюдается некоторое соответствие между этими величинами, особенно в тех случаях, когда с ростом глубины кривой потенциальной энергии увеличивается ее кривизна в состоянии, близком к равновесному. Если же коэффициенты взаимодействия связей становятся сравнимыми по величине с силовыми постоянными самих связей, как это происходит в нашем случае, то подобные сопоставления вообще неправомерны. Поэтому силовые постоянные связей  $\text{Me-C}$  и  $\text{Me-Hal}$  нами не обсуждаются.

Электроотрицательность заместителя у металла в рассматриваемых соединениях оказывает существенное влияние на каталитическую активность комплексов. Хотя Cl и обладает наибольшими акценторными свойствами, связь  $\text{Me-C}$  в  $[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Cl}]_2$  оказывается более прочной, чем в  $[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiI}]_2$ .

Таким образом, способность к диссоциации димерных  $\pi$ -аллилметаллгалогенидов и прочность связи  $\text{Me-C}$  являются сложными функциями, за-

висящими от природы металла, акцепторных свойств галогена и взаимного поляризующего действия связей  $\text{Me}-\text{C}$  и  $\text{Me}-\text{Hal}$ . В изученных соединениях последний фактор играет наиболее существенную роль.

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

Поступило  
11 XI 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Б. А. Долгопоск, К. Л. Маковецкий и др., Полимеризация диенов под влиянием  $\pi$ -аллильных комплексов, «Наука», 1968. <sup>2</sup> А. М. Лазуткин, В. А. Вашкевич и др., ДАН, т. 175, 859 (1967). <sup>3</sup> Г. Н. Бондаренко, А. В. Котов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, № 11. <sup>4</sup> D. M. Adams, A. Squire, J. Chem. Soc., A, 1970, 1808. <sup>5</sup> K. Shobotaka, K. Nakamoto, J. Am. Chem. Soc., v. 92, 11, 3339 (1970). <sup>6</sup> Г. Н. Бондаренко, М. П. Тетерина, ДАН, т. 211, 95 (1973). <sup>7</sup> В. А. Деметьев, Л. А. Грибов, Журн. прикл. спектроскоп., т. 14, 5, 889 (1971). <sup>8</sup> C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., A, v. 193, 447 (1948). <sup>9</sup> Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, т. 1, 1969.