

Л. А. ЛЕЙТЕС, В. Т. АЛЕКСАНЯН, Т. Б. ЧЕНСКАЯ

АНАЛИЗ КОЛЕБАНИЙ π -АЛЛИЛЬНОГО ЛИГАНДА В СПЕКТРАХ
 π -АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ *

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 5 X 1973)

π -Аллильные комплексы переходных металлов играют важную роль в современной химии. Поэтому изучению строения и свойств этих соединений физическими методами, особенно методом я.м.р., посвящено большое число работ. Однако колебательные спектры их исследованы сравнительно мало. Многие синтезированные комплексы охарактеризованы и.-к. спектрами (¹), но чаще всего эти данные неполны. Полные колебательные спектры, включая спектры к.р., опубликованы лишь для ряда комплексов Pd (^{2, 5}), а совсем недавно — для комплексов Mn и Co (^{3, 4}). Отнесения частот колебаний π -аллильного лиганда, предложенные различными авторами, не согласуются в существенных деталях (²⁻⁶).

Мы поставили своей задачей систематическое исследование колебательных спектров π -аллильных комплексов переходных металлов. К настоящему времени нами получены спектры и.-к. поглощения и к.р. (в области 4000–100 см⁻¹) следующих соединений:

(π -C ₃ H ₅ PdCl) ₂	(I),	(π -2-CH ₃ C ₃ H ₄ PdCl) ₂	(VI),
(π -C ₃ H ₅ PdBr) ₂	(II),	(π -C ₃ H ₅) ₂ Ni	(VII),
(π -C ₃ H ₅ PdJ) ₂	(III),	π -C ₃ H ₅ Mn(CO) ₄	(VIII),
(π -C ₃ H ₅ PdClPPh ₃)	(IV),	(π -C ₃ H ₅) ₃ Rh	(IX),
(π -1-CH ₃ C ₃ H ₄ PdCl) ₂	(V),	[(π -C ₃ H ₅) ₂ RhCl] ₂	(X),
(π -1-CD ₃ C ₃ D ₄ PdCl) ₂	(Va),	[(π -C ₃ H ₅) ₂ RhBr] ₂	(XI),
		[(π -1-CH ₃ C ₃ H ₄) ₂ RhCl] ₂	(XII).

а также и.-к. спектры комплексов π -C₃H₅Pd, π -C₃H₅ (XIII), (π -C₃H₅NiX)₂ (XIV–XVI), π -C₃H₅Fe(CO)₃X (XVII–XIX), где X=Cl, Br, J и (π -C₃H₅)₂·Fe(CO)₂ (XX), для которых спектры к.р. получить не удалось из-за их разложения в луче He—Ne-лазера. Для VII и VIII получены спектры к.р. расплавов, для IX–XII — растворов в CH₂Cl₂ и CCl₄, измерены степени деполяризации линий (ρ).

Был проведен также модельный расчет частот и форм нормальных колебаний π -аллильного лиганда CH₂—CH—CH₂. В качестве исходных выбраны следующие геометрические параметры: $r_{\text{C-C}}=1,39$ Å, $r_{\text{C-H}}=1,07$ Å, все углы по 120°, фрагмент плоский (⁷). Согласно рентгеноструктурным данным и спектрам я.м.р. (⁸), π -аллильные комплексы можно разделить на «симметричные», у которых обе связи C—C одинаковы (к их числу относятся соединения I—III, V—IX, XIV—XX) и «несимметричные», у которых эти связи несколько различаются (IV, X—XII). Поэтому модельный расчет проводили с вариацией длин связей C—C и силовых коэффициентов.

Симметрия свободного «симметричного» π -аллильного лиганда — C_{2v} . Его 18 колебаний разбиваются по типам симметрии следующим образом: $\Gamma=7A_1+2A_2+6B_1+3B_2$. Однако в комплексе локальная симметрия такого лиганда понижена, как правило, до C_s и $\Gamma=10A'(A_1+B_2)+8A''(A_2+B_1)$.

* Основное содержание данной работы было доложено на V Международном конгрессе по металлоорганической химии в Москве в 1971 г.

Таблица 1

Отнесение внутренних колебаний π -аллильного лиганда

	Тип симметрии	Интервал значений, см^{-1}	I к.р.	o	I и.-к.	Отнесение
v_1	A'	3050—3020	о. сл.	п.	сл.	v_{CH}
v_2, v_{11}	A'	2980—3000	о. сл.	п.	сл.	$v_{\text{CH}_2}^s$ синфазное, антифазное
v_3, v_{12}	A''	3060—3100	о. сл.	дп.	сл.	$v_{\text{CH}_2}^{as}$ синфазное, антифазное
v_{13}	A''	1480—1520	ср.	дп.	перем.	$v_{\text{C—C—C}}^{as}$
v_4	A'	~1460	сл.	п.	с.	$\delta_{\text{CH}_2}^s$ ножничное
v_{14}	A''	~1380	сл.	дп.	с.	$\delta_{\text{CH}_2}^{as}$ ножничное
v_5	A'	~1230	ср.	п.	с.	$\delta_{\text{CH}_2}^s$ маятниковое
v_{15}	A''	~1200	перем.	дп.	перем.	$\delta_{\text{CH}_2}^{as}$ маятниковое
v_6	A'	~1020	с.	п.	с.	$v_{\text{C—C—C}}^s$
v_{16}	A''	970—1030	перем.	дп.	о. с.	$\rho_{\text{CH}_2}^{as}$ крутильное
v_7	A'	890—980	о. с.	п.	перем.	$\rho_{\text{CH}_2}^s$ веерное
v_8	A'	800—920	перем.	—	перем.	$\rho_{\text{CH}_2}^{as}$ крутильное
v_{17}	A''	880—950	перем.	—	перем.	$\rho_{\text{CH}_2}^s$ веерное
v_{18}	A''	~800	сл.	—	с.	δ_{CH}
v_9	A'	650	сл.	—	ср.	π_{CH}
v_{10}	A'	500—580	с.	п.	с.	$\delta_{\text{C—C—C}}$

Матрицы силовых коэффициентов для первого варианта расчета были составлены на основании соответствующих данных для несопряженных и сопряженных олефинов и ароматических молекул⁽⁹⁾. В ходе расчета исходные силовые коэффициенты претерпели несущественные уточнения. Расчет проводили на ЭВМ по программам Д. С. Быстрова. Сопоставление всех экспериментальных данных, полученных нами для I—XX, а также приведенных в литературе (принимая во внимание интенсивности п.-к. полос и линий к.р. и степени деполяризации последних в тех случаях, когда их удалось измерить), анализ литературных данных по отнесению частот в спектрах несопряженных и сопряженных олефинов и их комплексов^(1, 9), а также результаты проведенного модельного расчета позволили нам предложить отнесение частот колебаний симметричного π -аллильного лиганда в комплексе (точечная группа C_s), приведенное в табл. 1, которое в некоторых пунктах отличается от литературных. Отнесение облегчалось тем, что общая структура спектра π -аллильного лиганда мало зависит от природы металла и других лигандов.

Из 18 колебаний лиганда 5 являются валентными колебаниями связей C—H. 3 из них относятся к классу A' , 2 — к классу A'' . Обозначения и отнесение для них ясны из табл. 1. Из-за достаточной удаленности двух CH_2 -групп можно полагать в согласии с⁽¹⁰⁾, что взаимодействие соответствующих синфазного и антифазного движений будет мало, т. е. что частоты v_2 и v_{11} , как и v_3 и v_{12} будут близки. Отметим, что колебательные спектры комплексов в этой области во многих случаях усложнены, как обычно, из-за резонанса Ферми с обертонами и составными тонами: наряду с ожидаемыми тремя полосами в этой области наблюдается ряд дополнительных слабых полос с несколькими более низкими частотами.

В спектре к.р. всех исследованных комплексов имеется деполяризованная линия средней интенсивности в области 1480—1520 см^{-1} . Интенсивность соответствующей и.-к. полосы неустойчива и зависит от природы металла, с которым связан лиганд, и от наличия заместителей в самом

лиганде. Эта и.-к. полоса достаточно интенсивна в спектрах комплексов таких металлов 3d-ряда, как Ti, Mn, Co, Ni. В и.-к. спектрах комплексах железа ее интенсивность зависит от других лигандов и сильно возрастает в спектрах растворов. У π-аллильных производных Pd и Rh это колебание практически не проявляется в и.-к. спектре, однако у их кротильных гомологов оно достаточно интенсивно, причем его частота возрастает от 1490 до 1520 см⁻¹. Все эти данные вместе с результатами расчета позволяют приписать эту полосу антисимметричному колебанию ν_{13} , имеющему сложную форму, но с преимущественным участием координаты Q — изменения связи C=C. Для краткости мы будем обозначать его $\nu_{\text{C-C-C}}$. Такое же отнесение этой полосы для I дано в ⁽⁵⁾ в отличие от ⁽²⁾ (см. ниже).

Далее в спектре к.р. следует слабая поляризованная линия ~1460 см⁻¹, ей соответствует сильная и.-к. полоса. Расчет подтверждает правильность отнесения ее к симметричному ножничному колебанию групп CH₂ ($\nu_4 - \delta_{\text{CH}_2}$) ⁽²⁾. Отнесение ее Фрицем ⁽⁶⁾ к $\nu_{\text{C-C-C}}$ и Накамото ⁽⁵⁾ к δ_{CH_2} опровергается данными о поляризации линии к.р.

К антисимметричному ножничному колебанию групп CH₂ ($\nu_{14} - \delta_{\text{CH}_2}$) мы относим слабую деполяризованную линию к.р. ~1380 см⁻¹, соответствующая и.-к. полосе достаточно интенсивна. Адамс ⁽²⁾ и вслед за ним Дэвидсон ^{(3), (4)} относят ее к $\nu_{\text{C-C-C}}$, ~1500 см⁻¹ к δ_{CH_2} . Расчет показывает, что это разделение в какой-то мере условно, так как оба колебания имеют сложную форму, в них участвует как координата Q , так и α (изменение угла HCH). Однако относительный вклад координаты Q по сравнению с α в колебание ~1500 см⁻¹ больше, чем в ~1380 см⁻¹, что является также из распределения по потенциальной энергии. При нашем отнесении частоты δ_{CH_2} оказывается выше, чем δ_{CH_2} , что имеет место и у соединений других классов, например, у бутадиена ⁽⁹⁾, окиси этилена ⁽¹¹⁾.

В области 1200–1250 см⁻¹ у некоторых π-аллильных комплексов (Pd, Ni, Rh, Co) расположено две довольно интенсивные линии к.р.: более высокочастотная поляризована, низкочастотная — деполяризована. Их и.-к. аналоги имеют среднюю интенсивность. У соединений Mn и Fe в этой области имеется лишь одна линия (у комплекса Mn — поляризованная). На основании расчета мы относим эти полосы к плоским маятниковым колебаниям CH₂-групп ($\nu_5 - \delta_r$ и $\nu_{15} - \delta_r$). Это отнесение, правда, весьма условно, так как эти колебания по форме нехарактеристичны, в них принимают участие практически все углы фрагмента. Тот факт, что частота ν_5 выше, чем ν_{15} непосредственно вытекает из расчета. Авторы работы ⁽²⁾ относят эти полосы к π_{CH} и δ_{CH} соответственно на том основании, что они исчезают в спектрах 2-CH₃-замещенных. Между тем этот довод неубедителен, ибо, во-первых, введение метильной группы чисто кинематически сказывается на частотах маятниковых колебаний и, во-вторых, интенсивность полосы ~1200 см⁻¹ вообще неустойчива, это колебание совсем не проявляется и у некоторых незамещенных комплексов. При отнесении Адамса частоты плоских маятниковых колебаний δ , оказываются ниже частот ρ_l и ρ_w , что обычно не имеет места у олефиновых соединений (см. бутадиен ⁽⁹⁾, соль Цейзе ⁽¹⁾ и т. д.). Аналогия со спектрами парафинов, на которой строит свое отнесение Адамс, неправомерна, так как термин «маятниковые» применительно к насыщенным углеводородам обозначает совершенно другие по форме колебания. Согласно нашему расчету, маятниковое колебание центральной CH-связи δ_{CH} должно быть расположено в области ~800 см⁻¹. Вероятно, к нему относится слабая в к.р. и сильная в и.-к. спектре полоса в области 740–760 см⁻¹.

Интенсивную в и.-к. спектрах и спектрах к.р. сильно поляризованную линию ~1020 см⁻¹ мы относим в согласии с другими авторами к полностью симметричному валентному колебанию остова $\nu_{\text{C-C-C}}$. Ее интенсивность и положение почти не зависят от природы металла. Так называемых не-

плоских колебаний должно быть всего пять: два крутильных колебания ρ , (A' и A''), два веерных ρ_w (A' и A'') и одно колебание центральной связи $C-H-\pi_{CH}(A')$. Как правило, для большинства комплексов в этой области наблюдается меньше полос, для $(\pi-C_3H_5)_2Ni$ — больше; отнесение для них можно сделать лишь предположительно. Однако на основании сравнения со спектрами тех непредельных соединений и их комплексов, для которых имеется надежное отнесение, а также исходя из результатов расчета можно с большой степенью вероятности предполагать, что: а) наиболее высокочастотная интенсивная в и.-к. спектре полоса в области $1020-970 \text{ см}^{-1}$ (ее аналог в спектре к.р. имеет переменную интенсивность, иногда совсем не проявляется, данные о поляризации противоречивы) относится к ρ^{as} типа A'' ; б) очень интенсивная в к.р. поляризованные линии в области $890-980 \text{ см}^{-1}$ (интенсивность соответствующей и.-к. полосы переменна) относится к ρ_w^s типа A' . Колебания ρ_i^s и ρ_w^{as} у разных соединений имеют переменную интенсивность и частоты в области $700-900 \text{ см}^{-1}$ и однозначно отнести их бывает затруднительно. К колебанию π_{CH} мы предположительно относим очень слабую в к.р. и и.-к. спектрах полосу в области $\sim 650 \text{ см}^{-1}$.

И, наконец, в согласии с предыдущими авторами, интенсивную в и.-к. спектрах и спектрах к.р. поляризованную линию в области $500-560 \text{ см}^{-1}$ мы относим к δ_{C-C-C} — деформации скелета.

Таким образом, оказывается, что частоты плоских колебаний π -аллильного лиганда мало зависят от природы и строения комплекса. Существенные различия наблюдаются лишь для неплоских CH-колебаний, а также для δ_{C-C-C} . Это обусловлено, по-видимому, тем, что, с одной стороны, производные от частот по силовым коэффициентам для неплоских колебаний очень велики, и, с другой стороны, они могут заметно взаимодействовать с колебаниями связи металла — лиганда.

Основные полосы в спектрах так называемых несимметричных π -аллильных комплексов практически не отличаются от симметричных. Модельный расчет с вариацией длин связей C—C у π -аллильного лиганда

показал, что чисто кинематические факторы не влияют на ν_{C-C-C}^s и ν_{C-C-C}^{as} и лишь незначительно сказываются на δ_{C-C-C} . Вместе с тем хорошо известно, что силовая постоянная кратной углерод-углеродной связи сильно зависит от ее порядка (¹⁰). Следовательно, если бы в несимметричном π -аллильном лиганде происходило существенное перераспределение электронной плотности, мы вправе были бы ожидать заметного изменения силового поля, а, значит, и частот остова. Проведенный расчет с вариацией силовых коэффициентов K_{C-C} показывает, что силовые поля у симметричного и несимметричного π -аллильных лигандов практически не различаются, т. е. перераспределение электронной плотности в π -аллильном лиганде, обусловленное его асимметрией, для изученных нами случаев невелико и не отражается на колебательных спектрах.

Авторы выражают благодарность А. З. Рубежову, А. С. Иванову, Л. С. Исаевой, И. К. Доброву, И. И. Крицкой за предоставление образцов и Е. Р. Разумовой за помощь в проведении расчетов.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 IX 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Davidson, J. Organometal. Chem. Rev., A, v. 8, 303 (1972). ² D. M. Adams, A. Squire, J. Chem. Soc. A, 1970, 1808. ³ G. Davidson, D. C. Andrews, J. Chem. Soc. Dalton, 1972, 127. ⁴ D. C. Andrews, G. Davidson, J. Chem. Soc. Dalton, 1972, 1381. ⁵ K. Shobatake, K. Nakamoto, J. Am. Chem. Soc., v. 92, 3339 (1970). ⁶ H. P. Fritz, Chem. Ber., B, 94, 1217 (1961). ⁷ W. E. Oberhansli, L. F. Dahl, J. Organometal. Chem., v. 3, 43 (1965). ⁸ Л. А. Федоров, Усп. хим., т. 39, № 8, 1389 (1970). ⁹ А. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов, Колебательные спектры многоатомных молекул, М., 1970. ¹⁰ М. М. Сущинский, Тр. Физ. инст. им. П. Н. Лебедева АН СССР, т. 12, 54 (1960). ¹¹ В. Т. Алексанян и др., Оптика и спектроскопия, т. 31, 692 (1971).