

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРЫ 2-НЕОПЕНТИЛ- π -АЛЛИЛПАЛЛАДИЙХЛОРИДА

М. Х. МИНАСЯНЦ и Ю. Т. СТРУЧКОВ

Ереванский государственный университет, Институт элементоорганических соединений АН СССР (Москва)

Поступило 8 VII 1970

Проведено рентгеноструктурное исследование 2-неопентил- π -аллилпалладийхлорида. Вещество кристаллизуется в моноклинной сингонии: Ф. гр. P2₁, N=2. Структура расшифрована методом тяжелого атома, уточнена методом наименьших квадратов до R=0,186. Доказано, что соединение является димером. Молекула имеет не скрученную конформацию, как диктовало химическое поведение вещества, а предельно распрямленную. Центральная часть молекулы не плоская—угол перегиба по линии Cl...Cl составляет 162,2°. Все четыре расстояния Pd—Cl одинаковы и полученное их значение (2,4 Å) хорошо согласуется с литературными данными. Рассматриваемая молекула является истинным π -аллильным комплексом, так как одинаковы все расстояния Pd—C_{кольц.} (2,11 Å) и C—C в аллиле (1,40 Å). Неопентильные группы имеют обычное строение.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 19.

Аллильные комплексы переходных металлов представляют большой интерес с практической и теоретической точек зрения.

Они являются промежуточными продуктами в различных реакциях органического синтеза: изомеризации, окисления, гидрирования олефинов, стереоспецифического катализа полимеризации и олигомеризации олефинов и диенов. Их строение необычно, что диктуется сочетанием в них особенностей взаимодействия металл—лиганд, характерных для олефиновых и ареновых комплексов. Эти своеобразно построенные комплексы после их открытия (1959 г. [1,2]) сразу привлекли к себе внимание многих исследователей химии металлоорганических соединений. Много структурных исследований было посвящено «пионеру» этого класса соединений—димерному π -аллилпалладийхлориду [3, 4, 5, 6].

На основании ЯМР спектров были установлены четыре типа строения аллильных комплексов переходных металлов [7].

Однако для объективного установления характера связи и нахождения закономерностей осуществления того или иного типа связи необходимо детальное определение геометрического строения молекул. В связи с этим нами проведено рентгеноструктурное исследование ряда аллильных комплексов переходных металлов, результаты которых частично уже опубликованы [8, 9, 10].

Указанное в заголовке соединение интересно своим химическим поведением. Это предположительно димерное соединение, впервые синтезированное Хюттелом с соавторами [11], в отличие от других аллильных комплексов палладия, не вступает в реакцию $\pi \rightarrow \pi$ -переноса π -

аллильной группы с атома палладия на атом железа при взаимодействии с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [12]. Можно было предположить, что эти особенности химического поведения неопентильного производного обусловлены экранированием атома палладия объемистыми и разветвленными неопентильными группами при соответствующей ориентации их в молекуле.

Экспериментальная часть

Прозрачные бесцветные кристаллы 2--неопентилаллилпалладийхлорида, вытянутые вдоль оси c , оказались двойниковыми. Индивиды, образующие двойник, срастаются по плоскости (100). Дифракционная картина двойника имеет истинную плоскость симметрии a^*c^* и псевдоплоскость b^*c^* , обусловленную двойникованием. Попоречное сечение (ab) кристалла представляет ромб, очень близкий к квадрату. Из-за отсутствия плоскости спайности нам не удалось выколоть монокристалл (его не удалось получить также разрезанием кристаллов вдоль оси c), что несколько затруднило определение интенсивностей, хотя системы рефлексов, отвечающие каждому из индивидов двойника, были разрешены довольно четко (только рефлексы типа $hk0$ обеих систем точно совпадают).

Вещество кристаллизуется в моноклинной сингонии и имеет следующие параметры элементарной ячейки*:

$$\begin{array}{ll} a = 22,87_5 \pm 0,013 \text{ \AA} & M = 506,4 \\ b = 8,05_1 \pm 0,005 \text{ \AA} & d_{\text{изм.}} = 1,56 \text{ г/см}^3 \\ c = 5,67_7 \pm 0,004 \text{ \AA} & \\ \beta = 97^\circ 5_4 \pm 25' & d_{\text{выч.}} = 1,63 \text{ г/см}^3 \\ V = 1038 \text{ \AA}^3 & N = 2 \end{array}$$

Периоды и угол моноклинности определены по эталонированным рентгенограммам вращения Вейссенберга, а также по кфорограммам. Плотность найдена гидростатическим взвешиванием в жидкости Туле.

Систематические погасания указывают на возможные пространственные группы $P2_1/m$ или $P2_1$. Несмотря на отсутствие пьезоэффекта, дальнейший ход структурного анализа подтвердил наличие последнего из них.

Весь экспериментальный материал для расшифровки структуры был получен с двух кристаллов, имеющих поперечные размеры $0,20 \times 0,15 \text{ мм}^2$. Один из них использован для получения разверток hKl с $L = 0 + 4$, а второй — hKl с $K = 0 + 6$.

* Некоторая дополнительная симметрия расположения пятен на рентгенограммах привела нас первоначально к неправильному заключению, что кристаллы принадлежат к ромбической сингонии. Псевдоромбической установке соответствует пространственная группа $C222_1$, в которой мы первоначально и расшифровали структуру (см. [13]).

Развертки получены на неотфильтрованном медном излучении в эквивалентном рентгенгонометре Вейссенберга. Общее число независимых ненулевых отражений 1621. Интенсивности оценены визуально, сравнением со стандартной шкалой почернений. Поправка на поглощение не вводилась из-за малых размеров и почти изометрической формы кристалликов.

Структура расшифрована методом тяжелого атома, уточнена методом наименьших квадратов до $R=0,186$ при $B_{\text{обш.}} = 4,0 \text{ \AA}^3$. Столь высокое значение R -фактора объясняется низким качеством пятен на рентгенограммах из-за двойникового кристаллов.

Таблица 1

Координаты атомов, их индивидуальные изотропные тепловые факторы (\AA^2) и высоты максимумов электронной плотности (ρ_{max} , эл./ \AA^3)

Атом	x	y	z	B_j	ρ_{max}
Pd	0,294	0,083	0,314	3,65	46,2
Pd'	0,212	-0,119	0,692	3,72	44,1
Cl	0,197	0,115	0,430	5,85	16,3
Cl'	0,298	-0,187	0,504	5,73	18,0
C(1)	0,373	0,091	0,157	5,60	6,4
C(2)	0,333	0,254	0,146	4,80	6,8
C(3)	0,293	0,290	0,086	5,50	6,6
C(4)	0,378	0,392	0,318	5,70	6,7
C(5)	0,419	0,511	0,211	5,00	7,0
C(6)	0,447	0,628	0,407	6,10	5,6
C(7)	0,467	0,415	0,105	5,80	5,5
C(8)	0,385	0,616	0,016	6,00	5,8
C(1')	0,135	-0,112	0,860	6,10	6,4
C(2')	0,153	-0,278	0,853	5,55	6,2
C(3')	0,211	-0,337	0,899	5,70	6,6
C(4')	0,114	-0,385	0,675	5,90	5,8
C(5')	0,077	-0,504	0,805	6,00	6,7
C(6')	0,040	-0,613	0,622	6,30	5,9
C(7')	0,037	-0,408	0,950	5,80	6,7
C(8')	0,117	-0,617	0,970	5,10	6,6

Окончательные значения координат даны в таблице 1. Там же приведены индивидуальные температурные факторы и высоты максимумов электронной плотности. Точность определения координат была оценена по формулам Вайнштейна [14]. При $R=0,19$, $B_0=4,0 \text{ \AA}^3$ и $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}} = 0,65$, ошибки равны: $\varepsilon(x)_{\text{Pd}} = 0,004$, $\varepsilon(x)_{\text{Cl}} = 0,01$ и $\varepsilon(x)_{\text{C}} = 0,04 \text{ \AA}$. Точность определения длин связей таковы: Pd—Cl 0,01, Pd—C 0,04, C—C 0,06 \AA , а точность определения валентных

углов, рассчитанная по Дарлоу [15] — PdClPd 0,4, ClPdCl 0,6, CPdC 1,6, CCC 3,4°.

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в молекуле димерного 2-неопентил-*п*-аллил-палладийхлорида

Д л и н ы с в я з е й, А		
Pd — Cl 2,40	Pd — C(2) 2,19	C(4) — C(5) 1,52
Pd — Cl' 2,42	Pd' — C(2') 2,14	C(4') — C(5') 1,53
Pd' — Cl 2,40	средн. Pd — C _(центр.) 2,16	C(5) — C(6) 1,54
Pd' — Cl' 2,41	C(2) — C(4) 1,55	C(5') — C(6') 1,53
средн. Pd — Cl' 2,41	C(2') — C(4') 1,53	C(5) — C(7) 1,52
Pd — C(1) 2,11	средн. C _(алл.) — C _(неоп.) 1,54	C(5') — C(7') 1,51
Pd — C(3) 2,11	C(1) — C(2) 1,39	C(5) — C(8) 1,52
Pd' — C(1') 2,10	C(1') — C(2') 1,40	C(5') — C(8') 1,53
Pd' — C(3') 2,11	C(2) — C(3) 1,40	средн. C _(неоп.) — C _(неоп.) 1,53
средн. Pd — C _(конц.) 2,11	C(2') — C(3') 1,40	
	средн. C _(алл.) — C _(алл.) 1,40	

В а л е н т н ы е у г л ы, °

PdClPd' 91,0	C(2)C(4)C(5) 114
PdCl'Pd' 90,2	C(2')C(4')C(5') 110
средн. PdClPd 90,6	средн. C _(алл.) C _(неоп.) C _(неоп.) 112
ClPdCl' 87,7	C(4)C(5)C(6) 109
ClPd'Cl' 88,1	C(4')C(5')C(6') 109
средн. ClPdCl 87,9	C(4)C(5)C(7) 110
C(1)C(2)C(3) 122	C(4')C(5')C(7') 110
C(1')C(2')C(3') 126	C(4)C(5)C(8) 111
средн. CCC _(алл.) 124	C(4')C(5')C(8') 110
C(1)C(2)C(4) 116	C(6)C(5)C(7) 110
C(1')C(2')C(4') 114	C(6')C(5')C(7') 110
C(3)C(2)C(4) 107	C(6)C(5)C(8) 108
C(3')C(2')C(4') 113	C(6')C(5')C(8') 108
средн. C _(алл.) C _(алл.) C _(неоп.) 115	C(7)C(5)C(8) 109
	C(7')C(5')C(8') 109
	средн. C _(неоп.) C _(неоп.) C _(неоп.) 109

Описание структуры. Длины связей и валентные углы приведены в таблице 2, строение молекулы и внутримолекулярные расстояния — в рисунках 1 и 2.

Молекула, как и ожидалось, представляет димер, состоящий из двух половин ($\pi\text{-C}_3\text{H}_5$) $[\text{—CH}_2\text{—C}(\text{CH}_3)_3\text{]PdCl}$, связанных между собой мостиковыми атомами Cl, как и в структуре $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$. Молекула предельно распрямлена, так что малая реакционная способность не является результатом стерической недоступности атомов Pd, поскольку неопентильные группы не экранируют их.

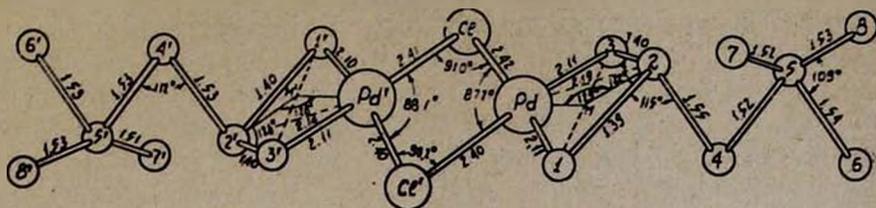


Рис. 1. Геометрия молекулы.

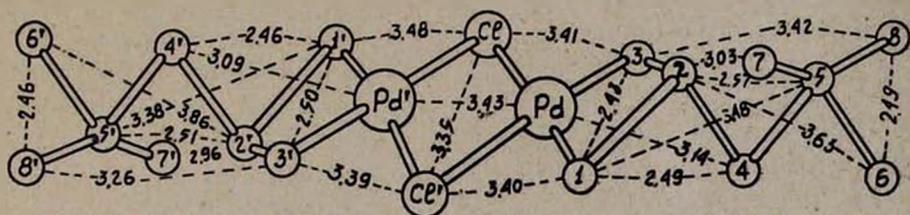


Рис. 2. Расстояния между валентно несвязанными атомами в молекуле.

Собственная симметрия молекулы (не реализующаяся в кристалле) приближается к C_1 , а еще более приближенно — к C_{2h} .

Все четыре расстояния Pd—Cl практически одинаковы (среднее 2,41 Å). Это значение хорошо согласуется с литературными данными (соответствует мостиковой связи Pd—Cl в *транс*-положении к связи олефин—Pd [16]). Углы ClPdCl, равные $88,1^\circ$, $87,7^\circ$, как и обычно, меньше углов PdClPd, равных $90,2$ и 91° . Однако, как нетрудно заключить из приведенных углов (их сумма составляет 357 вместо 360°), центральная часть молекулы — четырехугольник $(\text{PdCl})_2$ — не плоская, в отличие от случая π -аллилпалладийхлорида. Плоскость, проходящая через атомы Cl, Pd и Cl', образует с плоскостью Cl, Pd, Cl' угол $162,2^\circ$. Аналогичный, но заметно больший перегиб четырехугольника $(\text{PdCl})_2$ по линии Cl...Cl найден также в структуре димерного π -(1,3-диметил)аллилпалладийхлорида [17] с двугранным углом в 150° . Такой перегиб не может объясняться пространственной напряженностью молекул, так как в случае обеих структур нет сокращенных внутримолекулярных контактов, вызывающих деформацию молекулы. По-видимому, указанное нарушение копланарности фрагмента $(\text{PdCl})_2$ вызвано полем кристалла.

Рассматриваемая молекула является истинным π -аллильным комплексом, что доказывается равенством длин связей C—C в аллильных

группах и их симметричным расположением относительно «своих» атомов Pd.

Валентные углы ССС в аллильных группах 122 и 126° (среднее 124°) близки к идеальному значению 120° для Sp^2 -гибридизации углерода, найденное небольшое отклонение от теоретической величины не является необычным для π -аллильных комплексов, где наблюдаются значения как большие, так и меньшие, чем 120°, [18].

Важным геометрическим параметром π -аллильных комплексов переходных металлов является ориентация аллильной группы относительно координационной плоскости металла, содержащей атом металла и другие его лиганды (в нашем случае это плоскости $Cl'PdCl$ и $ClPd'Cl'$). Квантово-химический расчет для $[(\pi-C_3H_5)PdCl]_2$ дает $\varphi = 102-114^\circ$ [19]. Структурные исследования дают значения φ , обычно несколько (а иногда и существенно) превосходящие теоретическое. В нашем случае эти двугранные углы составляют: $ClPdCl'/C(1)C(2)C(3)$ 128° и $ClPd'Cl'/C(1')C(2')C(3')$ 119°. Увеличение углов может быть вызвано сокращенными внутримолекулярными расстояниями $Pd \cdots C(4)$ 3,14 Å и $Pd' \cdots C(4')$ 3,09 Å, которых, разумеется, нет в молекуле $[(\pi-C_3H_5)PdCl]_2$ (где значение $\varphi = 112^\circ$ совпадает с теоретическим).

Неопентильные группы $-CH_2C(CH_3)_3$ имеют обычное строение. Валентные углы при их центральных атомах углерода $C(5)$ и $C(5')$ варьируют в пределах ошибки опыта от 108 до 111°, причем среднее значение 109,4° совпадает с идеальным тетраэдрическим углом. Средняя длина связи $C-C$ в неопентильных группах 1,53 Å (индивидуальные 1,51—1,54 Å) также совпадает со стандартным для ординарной связи $C(Sp^3)-C(Sp^3)$. Длины связей, соединяющих неопентильные и аллильные группы $C(2)-C(4)$ и $C(2')-C(4')$, равны 1,53 и 1,55 Å, соответственно. Валентные углы при атомах $C(4)$ и $C(4')$, являющихся заместителями в аллильных группах, составляют 114 и 110°, соответственно.

Упаковка молекул. Расположение молекул в кристалле показано на рисунках 3 и 4. Как видно, кристаллическая структура димерного 2-неопентил- π -аллилпалладийхлорида является типично молекулярной. Исходная молекула касается двух молекул, связанных с ней трансляцией b , двух, связанных трансляцией c , двух, связанных трансляцией $b+c$, и еще восьми выводимых винтовыми осями $2_1[0y\ 1/2]$, $2_1[1/2y\ 0]$ и $2_1[1/2y\ 1/2]$.

Таким образом, общее координационное число равно 14, т. е. высокое и типичное для плотной упаковки. Несмотря на высокую плотность упаковки, число межмолекулярных касаний сравнительно невелико. Возможно число касаний на самом деле больше, если учесть атомы водорода. Однако в данном случае размещение атомов водорода, исходя из геометрических соображений, затруднительно (неизвестно, как направлены связи $C-H$ метильных групп). Все короткие межмолекулярные расстояния близки к нижнему пределу равновесных значений. Это указывает на отсутствие вращения метильных групп и их наиболее плотное

расположение: выступ касающегося атома входит в впадину между атомами водородов метильной группы.

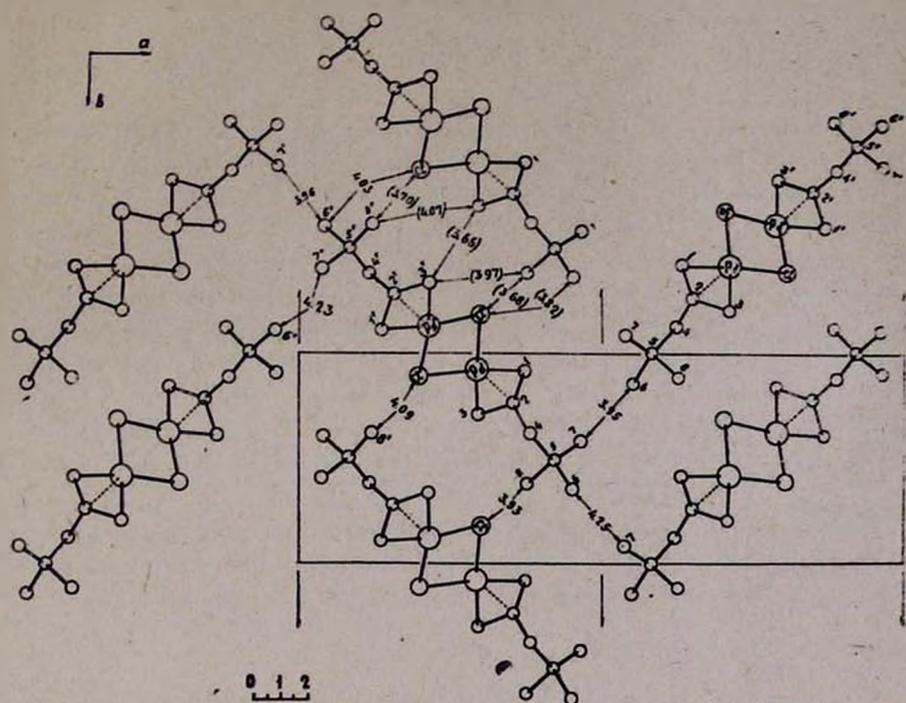


Рис. 3. Проекция структуры на грань ab . Цифры в скобках означают расстояния между двумя атомами соседних молекул, удаленные на трансляции c .

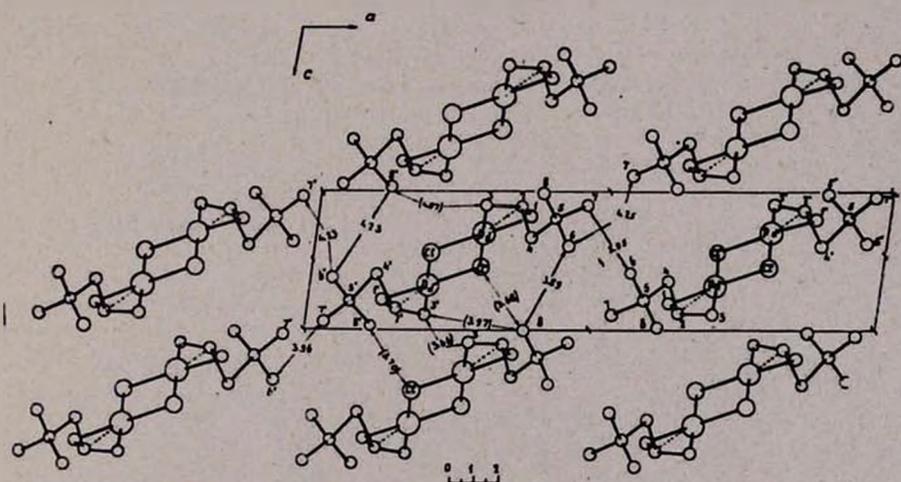


Рис. 4. Проекция структуры на грань ac . Цифры в скобках означают расстояния между двумя атомами соседних молекул, удаленные на трансляции b .

2-ՆԵՈՊԵՆՏԻԼ- π -ԱԼԼԻԼՊԱԼԱԴԻՌԻՍՄՔԼՈՐԻԿԻ ԲՅՈՒՐՆՎԱԿԱՆ
ԵՎ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՑԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱՄՔԸ

Մ. Խ. ՄԻՆԱՍՅԱՆՑ և ՅՈՒ. Յ. ՍՏՐՈՒՉԿՈՎ

Ա մ փ ո փ ու մ

Կատարված է 2-Նեոպենտիլ- π -ալլիլպալադիումքլորիդի լրիվ ռենտգենախառցվածքային անալիզը: Նյութը բյուրեղանում է մոնոկլինային սինգոնիայում: Տարրական բջիջի պարամետրերն են՝ $a = 22,875$, $b = 8,051$, $c = 5,677$ Å, $\beta = 96^\circ 54'$, Φ . խմբ. $P2_1$, $d_{100} = 1,56$ դ/սմ³, $N = 2$: Կառուցվածքն որոշված է ծանր ատոմի մեթոդով, ճշաված է փոքրագույն քառակուսիների մեթոդով մինչև R ֆակտորի 0,186 արժեքը: Ապացուցված է, որ միացութունը գիմեր է: Մոլեկուլն ունի ոչ թե պարուրված կառուցվածք, ինչպես թելադրում է նյութի քիմիական վարքը, այլ ուղղված (ձգված), Մոլեկուլի կենտրոնական մասը $(PdCl)_2$ քառանկյունին՝ հարթ չէ: $Cl \cdots Cl$ գծով ծալման անկյունը կաղմում է $162,2^\circ$, Բոլոր չորս $Pd-Cl$ հեռավորութունները միանման են ($2,41$ Å) և համապատասխանում են գրական տվյալներին:

Քենարկիոդ մոլեկուլն իսկական π -ալլիլային կոմպլեքս է, քանի որ նրա բոլոր $Pd-C_{տր}$ ($2,14$ Å) և $C-C$ երկարութունները ալլիլում ($1,40$ Å) իրար հավասար են: Նեոպենտիլային խմբերը սովորական կառուցվածք ունեն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. И. Моисеев, Э. Л. Федоровская, Я. К. Сыркин, ЖНХ, 4, 2641 (1959).
2. J. Schmidt, W. Hafner, Angew. Chem., 71, 284 (1959).
3. J. M. Rowe, Proc. Chem. Soc., 1962, 66.
4. В. Ф. Левдик, М. А. Порад-Кошиц, ЖСХ, 3, 472 (1962).
5. W. E. Oberhansli, L. F. Duhl, J. Organomet. Chem., 3, 43 (1965).
6. A. E. Schmith, Acta crystallogr., 18, 33 (1965).
7. М. И. Лобач, Б. Д. Бабицкий, В. А. Кромер, Усп. хим., 7, 1158 (1967).
8. М. Х. Минасянц, Ю. Т. Стручков, ЖСХ, 3, 481 (1968).
9. М. Х. Минасянц, Ю. Т. Стручков, ЖСХ, 4, 665 (1968).
10. М. Х. Минасянц, В. Г. Андрианов, Ю. Т. Стручков, ЖСХ, 6, 1055 (1968).
11. R. Hüttel, F. Kratzer, M. Rechter, Chem. Ber., 94, 766 (1961).
12. А. Н. Несмеянов, А. З. Рубежов, С. П. Губин, Изв. АН СССР, ОХН, 1966, 194.
13. М. Х. Минасянц, С. П. Губин, Ю. Т. Стручков, ЖСХ, 6, 1108 (1967).
14. Б. К. Вайнштейн, ЖЭТФ, 27, 44 (1954).
15. S. F. Darlow, Acta crystallogr., 13, 683 (1960).
16. F. R. Holden, N. C. Baenziger, ACHS, 77, 4987 (1958).
17. G. R. Davies, S. O'Brien, R. C. Owston, Chem. Commun., 22, 1151 (1967).
18. Ю. Т. Стручков, Структурная химия комплексов переходных металлов, Методы элементорганической химии, т. 13, Изд. «Наука», Москва, 1969.
19. S. F. Kettle, R. Mason, J. Organom. Chem., 5, 573 (1966).