

УДК 541.49

## УГЛЕРОД-СВЯЗАННЫЕ БЕТА-ДИКЕТОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ \*

Д. Гибсон

В обзоре рассматриваются углерод-связанные  $\beta$ -дикетонные комплексы переходных металлов. Наличие связи металла — углерод в  $\beta$ -дикетонных комплексах было впервые показано Трутером при рентгеноструктурном исследовании строения комплексов  $\{Me_3Pt(C_3H_7CO \cdot CH \cdot CO \cdot C_3H_7)\}_2$  (I) и  $dipyMe_3Pt(C_3H_7CO \cdot CH \cdot CO \cdot C_3H_7)$  (II). Точно установленными в настоящее время являются две формы углеродного связывания в металл-дикетонных комплексах.  $\beta$ -Дикетонаты мостикового типа (I) содержат тридентатный мостиковый дикетон с двумя связями металла — кислород и связью металл — углерод.  $\beta$ -Дикетонаты углеродного типа связывания (II) содержат моно-дентатный дикетон со связью металла — центральный атом углерода. Для образования углерод-связанных  $\beta$ -дикетонатов благоприятны высокая электроотрицательность металла (большой ковалентный вклад в энергию связи), электроакцепторные заместители в  $\beta$ -дикетоне и стерические условия, препятствующие образованию хелатного кольца. Углерод-связанные  $\beta$ -дикетонные комплексы получены для  $Mn^{II}$ ,  $Rh^{II}$ ,  $Ir^{III}$ ,  $Pt^{II}$ ,  $Pt^{IV}$ ,  $Ag^{I}$ ,  $Au^{II}$ ,  $Hg^{II}$ . За исключением комплекса марганца все известные простые углерод-связанные комплексы содержат  $\beta$ -дикетон, связанный с металлом в кето-форме. В мостиковых  $\beta$ -дикетонных комплексах истинная природа связи не ясна, но, вероятно, описывается как промежуточная между кето- и енольной формами дикетона. В работе широко используются рентгеноструктурный анализ, ПМР- и ИК-спектроскопия, которые дают достаточно надежные критерии о присутствии углеродного связывания.

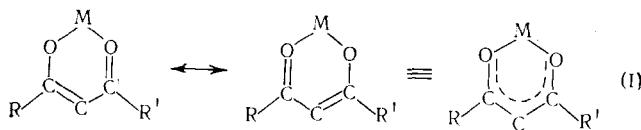
Библиография — 31 наименование.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	803
II. Комpleксы, содержащие C-связанную $\beta$ -дикетонную группу	806
III. Факторы, влияющие на образование C-связанных $\beta$ -дикетонатов	813
IV. Кето-енольная тautомерия в углерод-связанных комплексах	814

## I. ВВЕДЕНИЕ

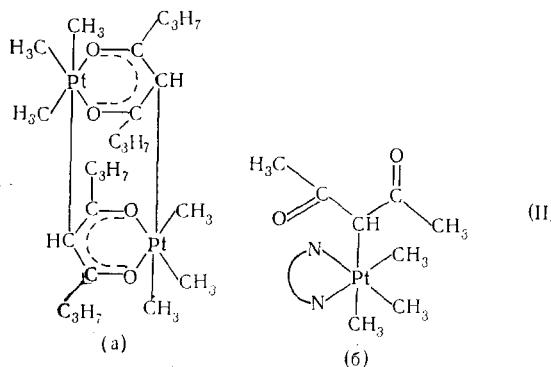
Бета-дикетонные комплексы известны почти для всех металлов и многих неметаллов. Эти комплексы обычно содержат  $\beta$ -дикетон в виде бидентатного хелатного лиганда, образующего плоское шестичленное кольцо (I) \*\*. Впервые наличие связи металла — углерод в  $\beta$ -дикетонат-



\* Coordin. Chem. Rev., 4, 225 (1969), перев. с англ. Н. Ф. Гольдшлегер.

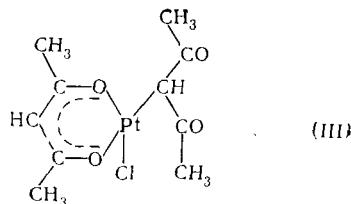
\*\* Этот тип связывания в тексте будет обозначаться как кислородное связывание (O-связывание).

так установил Труттер<sup>1, 2</sup> при рентгеноструктурном исследовании строения комплексов  $\{(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_3\text{H}_7)\}_2$  и  $\text{dipy}(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COCHCOCH}_3\text{H}_7)$ . Структуры этих комплексов (II) являются примерами двух известных типов углерод-связанных  $\beta$ -дикетонатов.



Дикетонаты первого типа (II, а), полученные из  $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}^{\text{II}}$  и  $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COCHCOCH}_3\text{H}_7$  в бензольном растворе<sup>3</sup>, содержат тридентатный мостиковый дикетон с двумя связями металла — кислород и связью металла — центральный атом углерода\*: шестичленное кольцо, в основном плоское, как и в случаях простых кислород-связанных комплексов. Дикетонаты второго типа (II, б) образуются из дикетонатов первого типа при действии дипиридила<sup>4</sup> и содержат монодентатный дикетон, связанный с металлом только через центральный атом углерода\*\*. Этими двумя структурами исчерпываются точно установленные в настоящее время формы С-связывания в металл-дикетонных комплексах. Неизвестны комплексы, в которых атомы металла связаны с боковой цепью, хотя в некоторых соединениях теллура, полученных Дьюаром и сотр.<sup>5</sup>, существует эта форма связывания; неизвестны также комплексы, в которых атом металла был бы связан непосредственно с карбонильным углеродом.

Комплекс  $\text{KPtAcac}_2\text{Cl}$ , впервые полученный Вернером<sup>6</sup> из  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  и  $\text{KAcac}$  в водном растворе, как показано рентгенографически<sup>7</sup>, имеет один С- и один О-связанный лиганд (III). С-связанный лиганд в этом комплексе отличается от такого же лиганда<sup>2</sup> в дипиридильном комплексе  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ , где две карбонильные группы ориентированы в противоположных направлениях и значительно различаются по длинам связей. В  $\text{KPtAcac}_2\text{Cl}$  обе карбонильные группы ориентированы в одном направлении, и длины связей почти равны, длина связи  $\text{Pt}-\text{C}$  в случае  $\text{Pt}^{\text{II}}$  ( $2,13 \pm 0,025$  Å) также несколько короче, чем в комплексе  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  ( $2,30 \pm 0,03$  Å).



\* Этот тип связывания в тексте будет обозначаться как мостиковое связывание.

\*\* Этот тип связывания в тексте будет обозначаться как углеродное связывание (С-связывание).

Исходя из кристаллической структуры  $\text{KPtAcac}_2\text{Cl}$ , Льюис и Олдхем<sup>8</sup> установили спектроскопический критерий, позволяющий различать С- и О-связанные лиганды. В ПМР-спектре этого комплекса сигнал 3-СН-протона С-связанного лиганда расщеплен на изотопе  $^{195}\text{Pt}$  ( $I=1/2$ , естественное содержание 33%) в дублет с константой взаимодействия 120 Гц. Расщепление наблюдается также для 3-СН-связанного протона О-связанного лиганда, но оно составляет только 2 Гц из-за большего расстояния этого протона от атома металла. Подобное явление наблюдается для метильных групп обоих лигандов, для которых, когда они в С-связанном лиганде, расщепление составляет 10 Гц, в то время как в О-связанном — только 6 Гц. Однако сигналы как 3-СН-протонов, так и протонов метильных групп С-связанного лиганда находятся в области, которую обычно считают характерной для резонанса соответствующих протонов кислород-связанных лигандов<sup>9</sup>. Поэтому в отсутствие спин-спинового взаимодействия ПМР-спектроскопия не является надежным методом для различия этих типов связывания.

В ИК-спектре  $\text{KPtAcac}_2\text{Cl}$  проявляется значительное отличие между С- и О-связанными группами, как было показано с помощью дейтерия<sup>8</sup>.

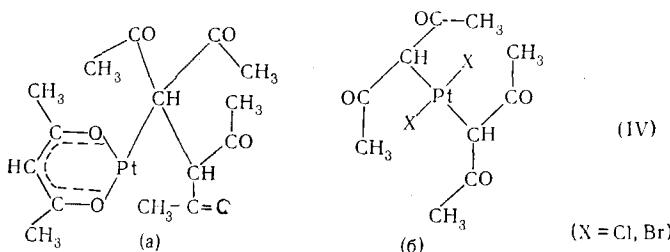
а. Частота 3-СН-валентных колебаний равна 3080  $\text{cm}^{-1}$  для О-связанного и 2940  $\text{cm}^{-1}$  для С-связанного лиганда. В О-связанных комплексах шестичленное кольцо, образованное металлом и лигандом, плоское, углерод и кислород в кольце, в основном  $sp^2$ -гибридизованные, образуют  $\pi$ -электронную систему выше и ниже плоскости кольца, что аналогично ситуации, имеющей место в ароматических молекулах. Этим объясняется, что частота 3-СН-протона в дикетоне лежит в области ароматических СН-колебаний. В С-связанном лиганде протон находится у углеродного атома, гибридизация которого близка к  $sp^3$ , и частота колебаний соответственно ниже.

б. Частота колебаний карбонильной группы О-связанного лиганда на 100  $\text{cm}^{-1}$  ниже, чем для С-связанной группы. В хелатной структуре О-связанного комплекса порядок связи углерод — кислород  $\sim 1,5$ , в то время как в монодентатной С-связанной структуре карбонильные группы близки к органическим карбонильным группам с порядком связи 2.

в. Внеплоскостные и плоскостные деформационные колебания 3-СН-хелатного кольца отсутствуют в спектре С-связанной группы вследствие того, что эта группа неплоская. Поскольку внеплоскостные деформационные колебания обычно дают узкий сильный пик в спектре О-связанного комплекса, то это полезный отрицательный тест на углеродное связывание.

г. В области 400—600  $\text{cm}^{-1}$  частота колебаний связей М—О и М—С лежит соответственно ниже и выше 500  $\text{cm}^{-1}$ .

Из этих наблюдений следует, что комплексы  $\text{KPtAcac}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{PtAcac}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{PtAcac}_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  содержат С-связанные ацетилацетонатные группы. В первое соединение входит одна О-связанная и две *цик*-С-связанные группы, а в двух последних соединениях — по две *транс*-С-связанных группы (IV).



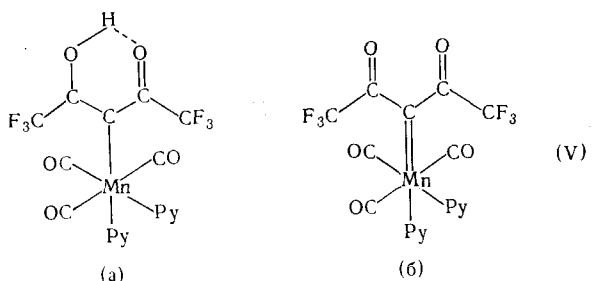
Для ионов  $\text{PtAcac}_2\text{X}_2^{2-}$ , где  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  и их дейтерированных аналогов, Накамото<sup>10</sup> провел анализ нормальных колебаний, который в основном подтвердил выше приведенные наблюдения для С-связанных ацетилацетоновых групп. Было предсказано, что 3-СН-валентные колебания должны проявляться при  $2982 \text{ cm}^{-1}$ , но это не подтвердилось. Показано, что две частоты при  $1652$  и  $1626 \text{ cm}^{-1}$  относятся к симметричным и антисимметричным колебаниям карбонильной группы соответственно. В области  $400$ — $600 \text{ cm}^{-1}$  полоса при  $567 \text{ cm}^{-1}$  была отнесена к основному  $\text{Pt}-\text{C}$ -колебанию, а полосы при  $536 \text{ cm}^{-1}$  — к маятниковым колебаниям метильной группы. Соответствующий анализ нормальных колебаний О-связанного комплекса показал<sup>11</sup>, что последнее колебание проявляется по крайней мере на  $100 \text{ cm}^{-1}$  ниже.

Мостиковые группы最难的 идентифицируются по спектроскопическим данным. Частоты валентных колебаний карбонила определяются относительными прочностями связей металл — кислород и металл — углерод. В  $((\text{CH}_3)_3\text{PtAcac})_2$ , несмотря на наличие связи  $\text{Pt}-\text{C}$ , обнаружено плоское шестичленное кольцо, так что должны появиться частоты, связанные с этим кольцом.

## II. КОМПЛЕКСЫ, СОДЕРЖАЩИЕ С-СВЯЗАННЫЕ $\beta$ -ДИКЕТОНЫ ГРУППЫ

### 1. Марганец (I)

Войцицки<sup>12</sup> предположил, что гексафторацетилацетоновый комплекс  $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Py}_2$  ГФА (гексафторацетилацетон) содержит  $\beta$ -дикетон в енольной форме, связанный с металлом через третий углеродный атом (см. (V, а)).

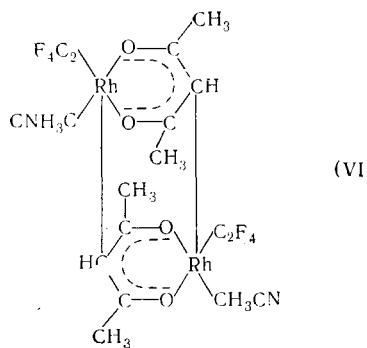


Он наблюдал частоту валентных колебаний карбонила при  $1701 \text{ cm}^{-1}$  и полосу  $\text{OH}$  при  $3250 \text{ cm}^{-1}$ . Частота колебаний карбонильной группы значительно ниже, чем можно было бы ожидать для простого С-связанного производного этого лиганда, так как электроноакцепторный эффект атомов фтора в ГФА обычно вызывает увеличение частоты колебаний карбонильной группы на  $50$ — $70 \text{ cm}^{-1}$  по сравнению с ацетил-ацетоновым аналогом. Вторая возможность состоит в том, что полоса гидроксила обусловлена водой, а лиганд связывается в структуру карбенового типа (V, б). Однако спектр ПМР этого соединения не наблюдался. Альтернативная возможность — образование трифторацетата при гидролизе комплексно-связанного ГФА. Известно, что ГФА быстро гидролизуется атмосферной влагой в присутствии комплексов металлов.

### 2. Родий (I)

Паршел и Джонс<sup>13</sup> приготовили две серии соединений, взаимодействием  $(\text{C}_2\text{F}_4)_2\text{RhAcac}$  с различными лигандами. Соединения первой серии мономерны в растворе и имеют формулу  $(\text{C}_2\text{F}_4)\text{L}\cdot\text{RhAcac}$ , где  $\text{L}=(n\text{-Bu})_3\text{P}$ ,  $\text{Ph}_3\text{P}$ ,  $\text{Me}_2\text{SO}$  или пиридин. Их ПМР- и ИК-спектры согласуют-

ся с присутствием О-связанных ацетилацетоновых лигандов, частота колебаний карбонила находится в области  $1580-1612\text{ cm}^{-1}$ . Комплексы второй серии димерны в растворе и имеют формулу  $[(\text{C}_2\text{F}_4)(\text{RCN})\text{RhAcac}]_2$ , где  $\text{R} = \text{Me, Ph}$ . В этих комплексах 3-СН-протон дикетона расщепляется ( $I = 4\text{ гц}$ ) на изотопе  $^{103}\text{Rh}$  ( $I = \frac{1}{2}$ , естественное содержание 100%), который имеет низкий магнитный момент, и взаимодействие с протонами обычно не наблюдается, за исключением тех случаев, когда протон очень близок к металлу. Частота валентных колебаний карбонила в димерных комплексах ( $1660\text{ cm}^{-1}$ ) значительно выше, чем в мономерных. Предлагаемая структура (VI) включает мостиковую ацетилацетоновую группу и, по-видимому, является правильной. Однако связывание может значительно отличаться от связывания в комплексе  $((\text{CH}_3)_3\text{PtAcac})_2$ , поскольку ИК-спектры обоих соединений различны.



### 3. Иридий (III)

При реакции гексахлориридиата калия с ацетилацетонатом калия в водном растворе в условиях, аналогичных условиям синтеза анионных С-связанных комплексов  $\text{Pt}^{\text{II}}$ , т. е. с большим избытком ацетилацетонатного иона, образуется несколько продуктов. Характеристика этих комплексов оказалась трудной и не является полной. Так, наряду с  $\text{IrAcac}_3$ , получаются анионные кислород-связанные полимерные комплексы типа  $\text{K}_2\text{IrAcac}_2\text{XY} \cdot \text{nH}_2\text{O}$  (где  $\text{X, Y} = \text{Cr, OH}$ ) в нескольких, по-видимому, изомерных формах. Кроме того, выделен комплекс, содержащий С-связанный ацетилацетон с наиболее вероятной для него формулой  $\text{K}_2\text{Ir}_2\text{Acac}_7\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , хотя из-за явно аморфного характера вещества она ни в коем случае не является точной. Комплекс очень хорошо растворим в воде, спиртах, ацетоне, бензоле, толуоле, хлороформе и четыреххлористом углероде, хотя и с некоторым разложением. Ни в одном из этих растворителей он не был получен в кристаллическом виде, он нерастворим в диэтиловом и петролейном эфирах. Молекулярный вес, определенный в бензole, 1500—2000. Спектр ПМР показывает наличие очень сложной молекулы. В растворе  $\text{D}_2\text{O}$  наблюдается пять отдельных 3-СН-резонансных линий с интенсивностями  $1:1:2:2:1$ , приблизительно при 379, 361, 338, 334 и  $325\text{ гц}$  в сторону слабого поля, относительно ТМС. Имеется ряд метильных сигналов с центром при  $128\text{ гц}$ , интенсивности которых не находятся в целочисленном отношении друг к другу. В неводных растворителях ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  и  $\text{CDCl}_3$ ) пик OH появляется при  $185\text{ гц}$ . Этот спектр не изменялся при последовательных операциях. Напротив, О-связанные производные, описанные выше, имеют только один пик в области резонанса 3-СН-протона при  $348\text{ гц}$ . ИК-спектр очень близок к

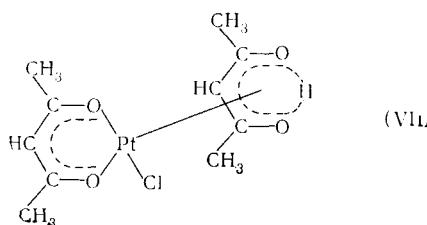
спектру  $\text{KPtAcac}_2\text{Cl}$  с сильными полосами при  $1678$  и  $1634 \text{ см}^{-1}$ , относящимися к С-связанным лигандам и при  $1560$  и  $1518 \text{ см}^{-1}$ , обусловленными О-связанными лигандами. В остальной части спектра наблюдаются очень широкие полосы, особенно полоса внеплоскостных деформационных колебаний 3-СН О-связанных лигандов при  $775 \text{ см}^{-1}$ , которая обычно имеет вид нормального острого пика. Это, по-видимому, обусловлено несколькими стереохимически различными типами О-связанных соединений, которые могут существовать в этом комплексе. В области низких частот  $400$ — $600 \text{ см}^{-1}$  есть полосы, которые можно отнести к валентным колебаниям металла — углерод и металла — кислород.

Химические свойства подобны свойствам  $\text{KPtAcac}_2\text{Cl}$  (см. след. раздел). С различными кислотами образуется ярко-желтое нестабильное производное. Оно быстро разлагается, превращаясь в коричневое вещество, из которого нельзя выделить соединение, аналогичное «кислотному» комплексу  $\text{HPtAcac}_2\text{Cl}$ . С двухвалентными ионами как переходных, так и непереходных металлов могут быть получены соли типа  $M^{II}$  ( $\text{I}_2\text{Acac}_7\text{Cl}_2\text{Cl}$ ). Они охарактеризованы для  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{Cd}$ . Образование этих соединений сопровождается уменьшением на  $20$ — $40 \text{ см}^{-1}$  частоты колебаний карбонила С-связанного лиганда. Такое поведение также наблюдалось при образовании солей металлов анионных комплексов  $\text{Pt}^{II}$ , которые предположительно содержат мостиковую ацетилацетонатную группу. Хотя истинная природа этих иридиевых комплексов до сих пор еще сомнительна, присутствие С-связанной ацетилацетонатной группы кажется бесспорным.

#### 4. Платина (II)

Комплексы двухвалентной платины, содержащие С-связанный ацетилацетон, были впервые получены Вернером<sup>6</sup> в начале века. Однако вплоть до 1962 г., когда была определена структура<sup>7</sup>  $\text{KPtAcac}_2\text{Cl}$ , не было известно, что лиганд связан таким образом. Кроме комплексов, приведенных выше, были получены бромный аналог  $\text{KPtAcac}_2\text{Cl}$  и соответствующие комплексы с трифторацетилацетоном  $\text{KPtTFA}_2\text{Cl}$  (и  $\text{Br}$ ) и бензоилацетоном<sup>14</sup>  $\text{KPtBA}_2\text{Cl}$  (и  $\text{Br}$ ).

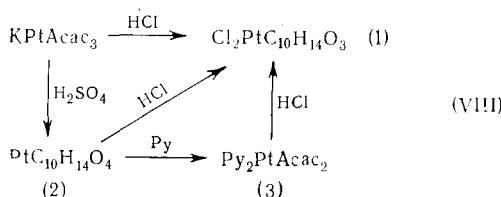
$\text{KPtAcac}_2\text{Cl}$  реагирует с сильными кислотами (с  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и фосфорной, но не с уксусной) в водном растворе с образованием светло-желтого осадка — «кислого» комплекса<sup>15</sup>  $\text{HPtAcac}_2\text{Cl}$ , растворимого в органических растворителях, но нерастворимого в воде. В ПМР-спектре этого комплекса резонансы двух метильных групп в кислород-связанном лиганде не одинаковы, что указывает на асимметрию молекулы, еще один сигнал наблюдается от лиганда, имеющего две эквивалентные метильные группы. Расщепление на изотопе<sup>195</sup>Pt центрального СН-протона этого лиганда (80  $\text{гц}$ ) значительно меньше, чем расщепление, наблюдающееся для соответствующего протона в комплексе  $\text{KPtAcac}_2\text{Cl}$  (122  $\text{гц}$ ), и близко к расщеплению, наблюдаемому для олефиновых протонов в группах, связанных с платиной. Наблюдался также сигнал OH-группы. В ИК-спектре комплекса высокая частота валентных колебаний карбонила исходного аниона исчезает и появляется слабая полоса при  $1640 \text{ см}^{-1}$  вместе с широкой полосой валентных колебаний гидроксила при  $3400 \text{ см}^{-1}$ . Полосы, обусловленные наличием О-связанной группы, остаются. Исходя из этих данных, предположено наличие π-связанной ацетилацетонатной группы в виде нейтральной енольной формы дикетона (VII). Если это правильно, то это первый пример стабилизации енольной формы дикетона атомом металла.



Комплекс превращается в исходную калиевую соль при обработке щелчком калия,  $\pi$ -Связанный дикетон легко вытесняется различными донорными группами с образованием замещенных ацетилацетонатных комплексов типа  $L \cdot PtAcacCl$ , где  $L$  — фосфин, фосфит, амин или моноолефин и  $L(PtAcacCl)_2$ , где  $L$  — сопряженный или несопряженный диолефин. С дипиридилом, однако образуется комплекс  $dipy \cdot PtAcacCl$ . Этот нерастворимый комплекс, с  $\gamma_{CO} = 1673 \text{ cm}^{-1}$ , по-видимому, содержит углерод-связанную ацетилацетонатную группу.

Подобный, но очень нестабильный «кислый» комплекс может быть получен из бензоилацетонового аналога  $KPtAcac_2Cl$ . Из  $KPtTFA_2Cl$  такой продукт не получается. Кислотное производное не получено и из комплексов  $Na_2PtAcac_2X_2 \cdot 2H_2O$  ( $X = Cl, Br$ ), однако в присутствии 2,4-динитрофенилгидразина образуется соединение, содержащее одну молекулу 2,4-динитрофенилгидразина на дикетон. Такое поведение говорит о том, что свободные карбонильные группы имеют нормальную кетонную реакционную способность.

С комплексом  $KPtAcac_3$ , который содержит две *цикло*-углерод-связанных группы, кислотные продукты реакции изменялись в зависимости от кислот (VIII).



С галоидоводородными кислотами из водного раствора выделялся диенильный комплекс (1), растворимый во многих органических растворителях. Замена О-связанной группы и конденсация двух С-связанных групп, сохраняющих связь с атомом металла, происходит с отщеплением молекулы воды. Необычная структура (1) была подтверждена рентгеноструктурным анализом<sup>16</sup>. Со всеми другими сильными кислотами (серной, фосфорной или хлорной) происходит образование нерастворимых полимерных продуктов (2), которые изомерны с  $PtAcac_2$ . Однако ИК-спектр очень отличается от спектра простого О-связанного комплекса; две сильные полосы в области колебаний карбонила при  $1666$  и  $1597 \text{ cm}^{-1}$  дают основание предполагать наличие С-связанных групп. Это подтверждается реакцией соединения с пиридином с образованием  $Py_2PtAcac_2^{(3)}$ . Присутствие двух эквивалентных С-связанных ацетилацетонатных групп в этом комплексе подтверждено спектральными данными (ПМР и ИК). Сохранение *цикло*-конфигурации связи металл — углерод в обоих соединениях (2) и (3) показано их реакцией с  $HCl$ , при которой образуется диенильный комплекс (1); (2), возможно, содержит мостиковые ацетилацетонатные группы, подобно металлическим произ-

водным (см. ниже), которые придают ему полимерную структуру, причем одна половина карбонильных кислородных атомов используется для создания координационного числа 4 вокруг атома Pt.

Все анионные комплексы Pt<sup>II</sup> реагируют с ионами металлов, давая металлические производные<sup>17</sup>. В большинстве случаев, главным образом с переходными металлами, это — нерастворимые соединения, которые выпадают из водного раствора при добавлении соли металла. Комплексы, образующиеся с цинком и кадмием, более растворимы. Так, реакция KPtAcac<sub>2</sub>Cl с двухвалентными ионами металлов приводит к комплексам типа M<sup>II</sup>(PtAcac<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>, где M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd или Cd. Образование этих комплексов сопровождается понижением частоты колебаний свободных карбонильных групп с  $\Delta\nu$  до 50 см<sup>-1</sup>. Это, по-видимому, подтверждает то, что карбонилы включены в координационную сферу металла, образуя мостиковую группу. Были изучены магнитные свойства и УФ-спектры комплексов Co(PtAcac<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> и Ni(PtAcac<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>. Они согласуются с октаэдрической конфигурацией металла. Комплексы безводные, и природа групп, занимающих два оставшихся положения у атома металла, неясна. Имеется несколько возможностей: 1) координация через атомы хлора, связанные с платиной; 2) связи металл — металл; 3) образование структур с кислородным мостиком, как это наблюдается в простых ацетилацетонатах никеля и кобальта<sup>18, 19</sup>. Производные цинка и кадмия мономерны в органических растворителях, хотя в этом случае окружение, по-видимому, тетраэдрическое. На продолжительное существование связи металл — углерод указывает расщепление в 100 Гц для 3-СН-протона в ПМР-спектре этих комплексов. Не было получено производных металлов из KPtTFA<sub>2</sub>Cl или KPtBA<sub>2</sub>Cl.

## 5. Платина (IV)

(M<sub>3</sub>PtAcac)<sub>2</sub> и dipy(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PtAcac впервые приготовили Лилль и Мензис<sup>3, 4</sup>. Сволову и Труттер<sup>1, 2</sup> показали, что эти соединения содержат С-связанный ацетилацетон, в первом случае мостиковый, и, как уже говорилось, явились первыми примерами связывания такого типа. Подобные соединения были получены с несколькими другими дикетонами, содержащими алифатические боковые цепи, а также с этилацетоацетатом. Рентгенографическое исследование структуры (n-Rh<sub>3</sub>PtAcac)<sub>2</sub>\* показало присутствие плоского дикетонного кольца, во многом подобного кольцу в О-связанных  $\beta$ -дикетонатах. Частота валентных колебаний карбонила при 1600 см<sup>-1</sup> также очень близка к частоте О-связанного комплекса. Она низка по сравнению с другими соединениями, содержащими мостиковые ацетил-ацетонатные группы. В Co(PtAcac<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> эта частота наблюдается при 1640 см<sup>-1</sup>, а в [(CH<sub>3</sub>CN)(C<sub>3</sub>F<sub>4</sub>)RhAcac]<sub>2</sub><sup>13</sup> при 1660 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о значительном отличии между различными типами мостиковых ацетил-ацетонатных групп. Связывание в ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PtAcac)<sub>2</sub> может быть подобно связыванию в HPtAcac<sub>2</sub>Cl, что можно заключить по реакционной способности этого комплекса с нейтральными лигандами. С дипиридилом связи металл — кислород рвутся предпочтительнее, чем связи металл — углерод, давая С-связанные соединения, но с другими донорными лигандами справедливо обратное, и образуются О-связанные соединения.

Окисление комплексов Pt<sup>II</sup> приводит к другим комплексам Pt<sup>IV</sup>, содержащим связи металл — углерод. Так, окисление комплекса dipy PtAcac<sub>2</sub>Cl хлором в растворе хлороформа дает с небольшим выходом

\* Так в англ. тексте (возможно, это n-Bu). Прим. перев.

dipy PtAcacCl<sub>3</sub>, аналогичный соединению, исследованному Сволову и Труттером. Некоторые анионные комплексы Pt<sup>II</sup> также могут быть окислены, причем лучший окисляющий агент в этом случае — водный раствор хлорида таллия (III). Комплексы KPtAcac<sub>2</sub>Cl и KPtTFA<sub>2</sub>Cl были окислены таким образом с образованием KPtAcac<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O и KPtTFA<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O соответственно. ИК-спектры обоих комплексов показывают, что они содержат С-связанные группы: сильная полоса при 1712  $\text{см}^{-1}$  — ацетил-ацетоновом комплексе и при 1756  $\text{см}^{-1}$  — в трифторацетилацетоновом. Частота валентных колебаний карбонильной группы увеличивается на 20—40  $\text{см}^{-1}$  по сравнению с комплексом Pt<sup>II</sup>, что также наблюдается при переходе от dipy PtAcacCl к dipy PtAcacCl<sub>3</sub>. В спектре ПМР водного раствора KPtAcac<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O наблюдается расщепление сигнала 3-CH-протона изотопом платины, но величина его уменьшается на 20  $\text{гц}$ . Вместе с тем, расщепление сигнала метильной группы не наблюдается. Химические свойства этих анионных комплексов Pt<sup>IV</sup> подобны свойствам производных Pt<sup>II</sup>, хотя в реакциях с сильными кислотами «кислотных» аналогов не образуется вследствие их разложения. Однако с ионами двухвалентных металлов образуются комплексы типа M<sup>II</sup>(PtAcac<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, где M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Cd, в ИК-спектрах которых частота колебаний свободного карбонила также понижена на 50  $\text{см}^{-1}$ . Эти соединения несколько более растворимы, чем металлические производные Pt<sup>II</sup>, а производные кадмия и никеля — мономерны в хлороформе, УФ-спектры солей кобальта и никеля свидетельствуют о том, что атом металла имеет октаэдрическое окружение.

## 6. Серебро (I)

Нитрат и перхлорат серебра образуют аддукты с различными ацетил-ацетоновыми комплексами двух- и трехвалентных переходных металлов<sup>20</sup>. Перхлораты могут содержать одну, две или три молекулы перхлората серебра на металлацетилацетонатную группу, известно также два нитратных комплекса, оба с бис-(ацетилацетонатом) никеля AgNiAcac<sub>3</sub>·2AgNO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O и AgNiAcac<sub>3</sub>·AgNO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O.

Образование этих комплексов сопровождалось понижением частоты колебаний карбонила лиганда при 1580  $\text{см}^{-1}$ . Рентгеноструктурное исследование первого комплекса показало<sup>21</sup>, что все три атома серебра связаны с третьими углеродными атомами ацетилацетонатных групп и, кроме этого, с одним атомом кислорода, причем длина связи металла — углерод равна 2,34 Å. Образованные таким образом мостиковые ацетилацетонатные группы подобны, но не идентичны группе в (M<sub>3</sub>PtAcac)<sub>2</sub>. Хелатное кольцо несколько наклонено вдоль линии, связывающей два кислородных атома, хотя параметры кольца очень близки к параметрам обычных O-связанных групп. Предполагают, что структуры других комплексов подобны этому соединению.

## 7. Золото (I)

Фосфиновые и арсиновые комплексы хлорида золота типа R<sub>3</sub>EAuCl реагируют с  $\beta$ -дикетонатами таллия в органических растворителях, давая комплексы общей формулы R<sub>3</sub>EAu( $\beta$ -дикетон)<sup>22</sup>. Эти комплексы образуются, когда R<sub>3</sub>E=Et<sub>3</sub>P, Ph<sub>2</sub>EtP, Ph<sub>3</sub>P и Ph<sub>3</sub>As, а  $\beta$ -дикетон — ацетилацетон или бензоилацетон, хотя и не получаются с фторированными  $\beta$ -дикетонами. Они растворимы и мономерны в органических растворителях.

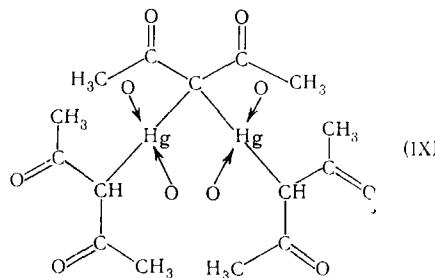
Спектр ПМР комплекса Ph<sub>3</sub>PAuAcac имеет синглеты от 3-CH- и CH<sub>3</sub>, что указывает на симметричное окружение для  $\beta$ -дикетона. ИК-спектры

всех комплексов отличаются от спектров обычных кислород-связанных  $\beta$ -дикетонатов и имеют, в частности, частоту валентных колебаний карбонила  $\sim 1660 \text{ см}^{-1}$ . В связи с этим, а также с фактом, что одновалентное золото обычно имеет координационное число два с линейной стереохимией, кажется вполне вероятным, что эти комплексы содержат С-связанные группы. Кислотные продукты выделены не были — реакция с концентрированной кислотой приводит к исходному фосфиновому комплексу галогенида золота.

### 8. Ртуть (II)

Соединения, образуемые ртутью с  $\beta$ -дикетонами, являются сложными, чрезвычайно плохо растворимыми веществами, по-видимому, полимерного характера. Они не охарактеризованы полностью, но существование в них связи ртуть — углерод кажется вполне вероятным<sup>23</sup>.

В реакциях ртутных производных с ацетилацетоном образовывалось несколько комплексов. Хлорид ртути реагирует с нейтральным ацетилацетоном с образованием нерастворимого комплекса  $\text{HgCl}_2\text{Acac}$ <sup>24</sup>. В его ИК-спектре имеется одна сильная полоса при  $1698 \text{ см}^{-1}$ . Ацетилацетонат натрия реагирует с хлоридом ртути в водном растворе, образуя комплекс  $\text{Hg}_2\text{Acac}_3$ . Это соединение получалось также в других условиях, например, при реакции  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{HgCl}_2$  с двумя молями ацетилацетоната таллия. Предварительно ему приписали формулу  $\text{HgAcac}_2$ , не подтвержденную, однако, аналитическими данными. В ИК-спектре имеется несколько сильных полос между  $1690$  и  $1640 \text{ см}^{-1}$  и, как и в  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{Acac}$ , нет поглощения в области  $1500$ — $1600 \text{ см}^{-1}$ , где поглощают кислород-связанные хелаты. Был получен также комплекс  $\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Acac}$ . О комплексе ртути с дипивалоилметаном  $\text{HgDPM}_2$  сообщили Хэммонд с сотр.<sup>25</sup> и на основании химических данных было предположено, что дикетон в этом случае связан через один атом кислорода. Однако эти данные также согласуются и с углеродным связыванием, хотя по стерическим причинам комплексы этого лиганда обычно отличаются от их ацетилацетоновых аналогов<sup>26</sup>. Кажется вероятным, что атом ртути в  $\text{Hg}_2\text{Acac}_3$  связывается либо с третьим, либо с первым углеродным атомом по крайней мере одного и, вероятно, всех трех лигандов (в последнем случае не показалось бы удивительным, если бы ДПМ-комплекс был построен иначе) со связями ртуть — кислород, обуславливающими полимерную структуру. Возможно, что одна ацетилацетонатная группа выступает как мостиковая между двумя атомами ртути через третий углеродный атом, аналогично тому, как это наблюдается в  $\text{Se}_2\text{Acac}_2$ <sup>5</sup>. Наиболее вероятна структура (IX):



Были исследованы также другие  $\beta$ -дикетоны (бензоилацетон, дibenzoилметан, трифторацетилацетон и гексафторацетилацетон) и в этих случаях ситуация более сложная. Стехиометрия типа  $\text{Hg}_2\text{X}_2$  ( $\beta$ -дикетон)

наблюдалась, когда  $X =$  ацетат, пропионат, бензоат или  $\beta$ -дикетонат. В присутствии определенных карбоновых кислот некоторые бензоилацетоновые и дibenзоилацетоновые комплексы растворимы в органических растворителях и данные ПМР-спектров показывают, что фенильное кольцо не включено в связывание с атомом ртути. Эти данные не позволяют, однако, отличить, осуществляется связывание через третий углеродный атом, первый углеродный атом или кислород в комплексе  $Hg_2(C_2H_5CO_2)_2$  (БА).

С бензоилацетоном и ацетилацетоном были получены также комплексы типа  $Hg$  ( $\beta$ -дикетон). По-видимому, они содержат двухвалентную ртуть и, вероятно, являются производными иона (дикетон)  $^{2-}$ .

### III. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ОБРАЗОВАНИЕ С-СВЯЗАННЫХ $\beta$ -ДИКЕТОНАТОВ

$\beta$ -Дикетон в известном смысле можно представить как диацилзамещенный метан, и образование С-связанных дикетонатов может быть близко к образованию металл-алкилов. Джаффе показал, что низкая стабильность связей металл — углерод обуславливается низкой энергией ионного резонанса и малым ковалентным вкладом в эти связи<sup>27</sup>. Самый большой ковалентный вклад вносят элементы с высокой электроотрицательностью. Это можно проследить на  $\beta$ -дикетонатах непереходных элементов, где наиболее электроотрицательные элементы, как галогены, сера и селен, образуют С-связанные производные, в то время, как менее электроотрицательные элементы, как кремний, олово или алюминий, образуют О-связанные соединения. Аналогичный эффект также наблюдается в переходных элементах. Недавно было высказано предположение, что наибольшую величину электроотрицательности среди переходных элементов имеют тяжелые элементы второго и особенно третьего переходного ряда<sup>28</sup>. Это — элементы, которые образуют наиболее стабильные простые алкильные производные, среди них найдены почти все С-связанные дикетонные комплексы.

Эффект электроакцепторных заместителей, особенно фтора, на углеродный атом, связанный с металлом, заключается в увеличении прочности связи металл — углерод, так как увеличивается ионная природа связи и может осуществляться  $\pi$ -связывание металла с алкильной группой<sup>29</sup>. Так как ацильные группы имеют суммарный электроноакцепторный эффект, С-связанный  $\beta$ -дикетон должен образовывать по крайней мере такую же сильную связь с металлом, как и соответствующий алкильный комплекс. Поэтому должно быть возможно образование таких комплексов для всех металлов, для которых известны алкильные производные, особенно в присутствии стабилизирующих лигандов. В образовании  $\beta$ -дикетонных комплексов имеется, однако, два конкурирующих фактора: 1) сродство металла к углероду; 2) сродство металла к кислороду и стабилизация резонансом, достигающаяся при образовании хелатного кольца в О-связанных комплексах. Поскольку можно ожидать, что большинство элементов образуют более прочные связи с кислородом, чем с углеродом, вторая возможность обычно доминирует. Только там, где электроотрицательность достаточно высока, чтобы уменьшить сродство металла к кислороду, первый фактор становится существенным. Однако даже с платиной альтернативы полностью уравновешены и только с одновалентным золотом, где стерические условия препятствуют образованию хелатного кольца, первая возможность становится единственной.

На нескольких примерах можно проследить увеличивающуюся тенденцию металлов образовывать С-связанные комплексы при переходе от второго переходного ряда к третьему:

1. С-связанные комплексы вместе с О-связанными образует иридиум при реакции гексахлориридиата калия с ионом ацетилацетона в водном растворе. Гексахлоририодиат калия с ацетилацетоном при молярном соотношении 1:1 дает О-связанные комплексы возможного состава  $K_2RhAcac_3(OH)_5$ . Нет доказательств образования С-связанных производных в этой реакции или при варьировании условий и соотношения реагентов.

2. Платина образует несколько С-связанных  $\beta$ -дикетонатов, которые могут быть получены для обоих окислительных состояний металла. Однако реакция хлорпallадата калия с ионом ацетилацетона в водном растворе и аналогичные реакции при варьировании условий дают только простой комплекс — *бис*-(ацетилацетонат) палладия.

3. Фосфиновые и арсиновые комплексы галогенидов золота реагируют с  $\beta$ -дикетонатом таллия в водном растворе, давая соединения, содержащие С-связанный  $\beta$ -дикетон. Фосфиновые комплексы галогенидов серебра типа  $(R_3PAgX)_4$  также реагируют с  $\beta$ -дикетонатом таллия, но в этом случае образуются трех- и четырехкоординационные О-связанные комплексы  $R_3PAgAcac$  и  $(R_3P)_2AgAcac$ , где  $R=Ph$ . Нет доказательств существования связи металл — углерод в трехкоординационных комплексах, даже в твердом состоянии.

4.  $Hg^{II}$  образует большое число комплексов с  $\beta$ -дикетонами, некоторые из них, по-видимому, содержат С-связанные дикетонные группы.  $Cd^{II}$ , по-видимому, образует только простые дикетонаты.

Два известных примера дикетонных комплексов элементов второго переходного ряда, которые содержат связь металл — углерод, являются соединениями мостикового типа, и по-видимому, образуются при довольно специфических условиях. В комплексе  $Rh^I$  связь металл — углерод образуется только с лигандом одного типа и замена лиганда достаточна, чтобы расщепить связь. В случае  $Ag^I$  связь металл — углерод формировалась в твердом состоянии и по природе комплекса невероятно, чтобы она существовала иначе. Для первого ряда элементов известен только один С-связанный комплекс —  $Mn(CO)_3Ru_2$  ГФА.

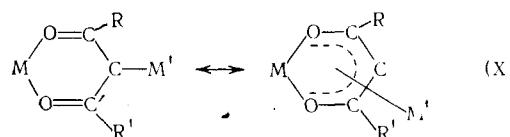
Гексафторацетилатон (ГФА) имеет наиболее сильные электроноакцепторные заместители из всех  $\beta$ -дикетонов, и связь металл — углерод с этим лигандом, следовательно, должна быть очень сильной. Электроноакцепторный эффект имеет тенденцию также затруднять образование связи металл — кислород, так как атомы кислорода проявляют стремление быть довольно положительными. Следовательно, он должен быть лигандом, с которым наиболее вероятно образование С-связанных комплексов. Однако попытки получить такие комплексы с элементами третьего переходного ряда не имели успеха. Из-за гидролиза ГФА небольшим количеством воды, катализируемого комплексами металлов, быстро образуются трифторацетаты.

#### IV. КЕТО-ЕНОЛЬНАЯ ТАУТОМЕРИЯ В С-СВЯЗАННЫХ КОМПЛЕКСАХ

За исключением комплексов марганца, описанных выше, все известные простые С-связанные комплексы содержат  $\beta$ -дикетон, связанный с металлом в кето-форме. Данные спектров ПМР и ИК не дали доказательств существования енольной формы дикетона в каком-либо из этих комплексов, хотя содержание енола в нейтральных  $\beta$ -дикетонах лежит между 80 и 100 %. Стабилизация кето-формы, как показали спектры

ПМР, связана или с электронодонорной способностью заместителя<sup>29</sup> при центральном атоме углерода, или со стерическими эффектами. С электроноакцепторными заместителями, например хлором, происходит стабилизация енольной формы, в то время как электронодонорные группы, например алкильные, увеличивают содержание кето-формы. На основании факта стабилизации кето-формы при координации с металлом предполагается нагнетание электронной плотности от металла к атому углерода. Этого следует ожидать, если С-связанный лиганд рассматривать как замещенную метильную группу с электроноакцепторными ацильными группами. Стерические факторы также, по-видимому, важны, так как увеличение объема заместителя в третьем положении проявляется в уменьшении содержания енольной формы. Так, 3-замещенные ацетилацетонаты с большими группами в этом положении имеют значительно меньшую тенденцию образовывать обычные О-связанные хелаты, чем ацетилацетон. Присутствие объемных атомов металлов в этом положении может быть предпочтительнее для кето-формы. Изучение структуры комплекса  $\text{dipy Me}_3\text{PtAcac}$  показало, что обе карбонильные группы ориентированы в противоположных направлениях и это может, конечно, препятствовать образованию енола. Хотя рентгеноструктурное исследование  $\text{KPtAcac}_2\text{Cl}$  показало одностороннюю ориентацию карбонильных групп, все-таки нет доказательств наличия енольной формы в этом комплексе.

В мостиковых  $\beta$ -дикетонных комплексах истинная природа связи неясна, но, вероятно, лучше всего описывается как промежуточная между кето- и енольной формами дикетона. В ИК-спектрах мостиковых комплексов частота колебаний карбонильной группы изменяется от  $1660 \text{ см}^{-1}$  для  $[(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{F}_4)\text{RhAcac}]_2$  до менее чем  $1580 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{AgNi}(\text{Acac})_3 \cdot 2\text{AgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; указывая, по-видимому, на значительное различие в природе связывания. Все металлические производные, полученные из анионных С-связанных соединений  $\text{Ir}^{\text{III}}$ ,  $\text{Pt}^{\text{II}}$  и  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ , показывают пониженную частоту колебаний карбонила по сравнению с соответствующими солями щелочных металлов. «Кислотный» комплекс  $\text{HPtAcac}_2\text{Cl}$ , который содержит молекулу дикетона в нейтральной енольной форме, координированную с металлом, может быть поставлен в конце ряда комплексов и, вероятно, представляет одну из граничных структур. Дикетон в  $((\text{CH}_3)_3\text{PtAcac})_2$  также явно близок к граничной форме, так как рентгеноструктурное исследование показало, что плоское хелатное кольцо только слегка отличается от того, которое имеет место в обычном О-связанном хелате, где дикетон находится в енольной форме<sup>1</sup>; частота валентных колебаний карбонила при  $1660 \text{ см}^{-1}$  согласуется с этим предположением. В комплексе  $\text{AgNiAcac}_3 \cdot 2\text{AgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  хелатное кольцо, очевидно, наклонено<sup>21</sup>. Две граничные формы связывания атома металла с  $\beta$ -дикетоном показаны на схеме (X) и связывание большинства мостиковых комплексов, по-видимому, является промежуточным между ними.



## ЛИТЕРАТУРА

1. A. G. Swallow, M. R. Truter, Proc. Roy. Soc., **A**, **254**, 205 (1960).
2. A. G. Swallow, M. R. Truter, Там же, **A**, **256**, 527 (1962).
3. R. C. Menzies, E. R. Wiltshire, J. Chem. Soc., 1933.
4. W. J. Lille, R. C. Menzies, Там же, **1949**, 1168.
5. D. H. Deward, J. E. Ferguson, P. R. Hentschel, C. J. Williams, J. Chem. Soc. (A), **1966**, 1453.
6. A. Werner, Ber., **34**, 2584 (1901).
7. B. N. Figgis, J. Lewis, R. F. Long, R. Mason, R. S. Nyholm, P. J. Pauling u. G. B. Robertson, Nature, **195**, 1278 (1962).
8. J. Lewis, R. F. Long, C. Oldham, J. Chem. Soc., **1965**, 6740.
9. J. A. S. Smith, E. J. Williams, Там же, (A), **1966**, 1749.
10. G. T. Behnke, K. Nakamoto, Inorg. Chem., **6**, 440 (1967).
11. G. T. Behnke, K. Nakamoto, Там же, **6**, 433 (1967).
12. F. A. Hartman, A. Wojcicki, Inorg. Chem., **6**, 34 (1967).
13. G. W. Marshall, F. N. Jones, J. Am. Chem. Soc., **87**, 535 (1965).
14. D. Gibson, L. Lewis, C. Oldham, J. Chem. Soc., (A), **1966**, 1453.
15. D. Gibson, I. Lewis, C. Oldham, Там же (A), **1967**, 72.
16. D. Gibson, C. Oldham, J. Lewis, D. Lawton, R. Mason, G. R. Robertson, Nature, **208**, 580 (1966).
17. J. Lewis, C. Oldham, J. Chem. Soc. (A), **1966**, 1456.
18. G. J. Bullen, R. Mason, P. J. Pauling, Inorg. Chem., **4**, 456 (1965).
19. F. A. Cotton, R. C. Elder, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2294 (1964).
20. C. S. Ginsberg, Ph. D. Thesis. Univ. Ohio, 1964; см. J. P. Fackler, Prog. Inorg. Chem., **7**, 361 (1965).
21. W. H. Watson, C. Lin, Там же, **5**, 1074 (1966).
22. D. Gibson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, C. Oldham, Chem. a. Ind., **1966**, 342.
23. T. Keating, Msc. Thesis, Univ. Manchester, Great. Britain, 1967.
24. F. Bonati, G. Minghetti, Angew. Chem. Int. Ed., **7**, 699 (1968).
25. G. S. Hammond, D. C. Nonhebel, C. S. Wu, Inorg. Chem., **2**, 73 (1963).
26. F. A. Cotton, J. J. Wise, Там же, **5**, 1200 (1966).
27. H. H. Jaffé, G. O. Doak, J. Chem. Phys., **21**, 196 (1953).
28. R. S. Nyholm, Proc. Chem. Soc., **1961**, 273.
29. F. G. A. Stone, Pure Appl. Chem., **10**, 273 (1965).
30. G. Allen, R. A. Dweck, J. Chem. Soc. (B), **1966**, 61.
31. J. A. Pople, W. J. Schneider, H. J. Bernstein, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill, N. Y., 1959.

Манчестерский университет