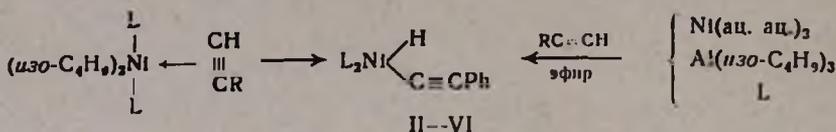


ЭТИНИЛГИДРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ

Ранее был выделен один из промежуточных продуктов полимеризации ацетилена—пятикоординационный комплекс типа [1].

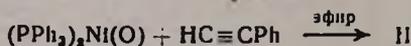


II--VI

I (R=Ph, L=PPh₃)

Темно-бордовый, крайне нестабильный комплекс с фенилацетиленом I при стоянии превращался в желтый продукт. В дальнейшем аналогичные продукты нами получались взаимодействием RC≡CH с Ni(ац. ац.)₂ под влиянием Al(изо-C₄H₉)₃ в присутствии PPh₃. Процесс удовлетворительно протекает в атмосфере азота. Эта методика аналогична методу Вилке [2] приготовления π-олефиновых комплексов Ni(O). Однако получаемые из однозамещенных ацетиленов соединения по свойствам отличаются от π-ацетиленовых комплексов. Это в основном желтые, растворимые в C₆H₆, CCl₄, CHCl₃ и других органических растворителях, сравнительно стабильные на воздухе кристаллические продукты. В отличие от π-ацетиленовых комплексов, искажение геометрии тройной связи в комплексах не происходит. Частота поглощения тройной связи в II—VI аналогична частотам тройной связи в комплексе (PPh₃)₂Ni(C≡CPh)₂ [3]. Поглощение в области ~3300 см⁻¹ (ν≡CH) в спектрах отсутствует.

Полученные соединения были охарактеризованы как продукты окислительного присоединения ацетиленов к фосфиновому комплексу нульвалентного никеля. Поглощение νNi—H(D) в комплексах появляется в виде острых, иногда двойных пиков в области 1830 и 1880, а также 1940 см⁻¹. Комплекс II (R=Ph) был получен также встречным синтезом



Получение II (R=Ph). В 40 мл эфира суспендируется 0,26 г (0,001 моля) перекристаллизованного Ni(ац. ац.)₂, 0,52 г (0,002 моля) трифенилфосфина. При 20° к смеси добавляется 0,002 моля Al(изо-C₄H₉)₃. Цвет раствора из сине-зеленого превращается в ярко-каштановый. Смесь перемешивают при комнатной температуре 0,5—1 час и вводят 0,002 моля фенилацетилена. Через 10—15 минут смесь фильтруют для освобождения от непрореагировавшего Ni(ац. ац.)₂ и выдерживают сначала при 0—5, затем при 25° в течение суток. Выпавшие желтые кри-

сталлы фильтруют, промывают эфиром и сушат в вакууме. Все операции производят в токе сухого, очищенного азота.

II ($R=Ph$), т. пл. 139—140°; выход 41% (в пересчете на Ni). Найдено %: C 77,7; H 5,0; P 10,0; Ni 9,1. $C_{44}H_{38}P_2Ni$. Вычислено %: C 77,5; H 5,2; P 9,5, Ni 8,6.

Аналогично приготовлены другие комплексы (табл.).

Встречный синтез. II. В 30 мл абсолютного эфира суспендируется 0,52 г (0,002 моля) Ni(ац. ац.)₂, добавляется 1,08 г (0,004 моля) трифенилфосфина, охлаждается до 0° и добавляется 0,006 моля Al(изо- C_4H_9)₃; через полчаса выпадают красно-каштановые блестящие кристаллы $(PPh_3)_2Ni(O)$. Фильтруют в камере азота, промывают эфиром, обработанным азотом, или насыщенным этиленом. К нему добавляют 0,4 мл фенилацетилен, растворенного в 10 мл эфира. Выдерживают сначала при 0°, затем 25° в течение суток. Выход II 26%, т. пл. 139—140°.

Таблица

Соединение	Ф о р м у л а	Выход, %	Т. пл., °C	Цвет	$\nu_{Ni-Cr-CR}$, cm^{-1}	$\nu_{Ni-H(D)}$, cm^{-1}
II	$(PPh_3)_2Ni(C\equiv CPh)H$	41	140	желтый	2116	1946
III	$(P\Gamma\Gamma_3)_2Ni(C\equiv CPh)H$	10	115	св. желт.	2143	1876
IV	$(PPh_3)_2Ni(C\equiv CPh)D$	40	145	темн. ж.	2100	1250
V	$(PPh_3)_2Ni(C\equiv C-C(CH_3)=CH_2)H$	37	148	бело-ж.	2116	1884, 1836
VI	$(PPh_3)_2Ni(C\equiv C-CH=CH_2)H$	25	155	серый	2084	1940

Г. А. ЧУХАДЖЯН
З. К. ЭВОЯН

Всесоюзный научно-исследовательский
институт полимеров, Ереван

Поступило 1 X 1970

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, В. Г. Григорян, Дж. В. Аветисян, Арм. хим. ж., 23, 860 (1970).
- G. Wilke, G. Herrmann, Angew. Chem., 74, 693 (1962).
- J. Chatt, B. L. Shaw, J Chem. Soc., 1960, 1718.