

УДК 541.49

ХИМИЯ

В. Т. АЛЕКСАНЯН, Г. М. КУЗЬЯНЦ, Т. С. КУРТИКЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Ni, Pd, Pt
С АЦЕТИЛЕНОВЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 4 I 1974)

В последние годы довольно интенсивно развиваются исследования взаимодействий при низких температурах с участием различных активных частиц, в том числе и распыленных металлов. Непосредственное изучение продуктов взаимодействия методами колебательной спектроскопии позволило обнаружить ряд ранее неизвестных карбонилов металлов, в том числе карбонилов с необычным стехиометрическим составом (^{1, 2}), комплексы молекулярного азота с металлами восьмой группы (³⁻⁵) и многие другие. Было продемонстрировано, например, прямое образование дibenзолхрома при взаимодействии хрома, распыленного с бензолом при низких температурах (⁶). В ряде работ Скелла и Тиммса (⁷) предприняты интересные попытки применения техники сосаждения распыленного металла с органическим субстратом для препаративных целей. В продуктах были найдены компоненты, свидетельствующие об образовании промежуточных металлоорганических соединений (⁸). Представляло интерес более подробное изучение взаимодействия металлов с иенасыщенными системами методами и.-к. спектроскопии и спектроскопии к.р.

В настоящей работе мы изучили взаимодействие распыленных в матрице металлических Ni, Pd и Pt с ацетиленовыми соединениями — *n*-бутил-ацетиленом и проциаргилхоридом. В качестве материала матрицы использовано исходное ацетиленовое соединение, т. е. в работе, по существу, исследованы твердые растворы металла в органическом субстрате. Источником паров металла служил вольфрамовый спиральный нагреватель, развивающий температуру, приблизительно соответствующую давлению паров металла 10^{-2} мм рт. ст., для Ni, Pd и Pt соответственно ~ 1700 , ~ 1600 и $\sim 2100^\circ\text{C}$. Органическое вещество испаряли в замкнутый объем, из которого его напускали на охлажденную подложку из КВг внутрь вакуумного стеклянного криостата через вакуумный кран тонкой регулировки и инжектор. Давление в криостате поддерживали откачкой при 10^{-5} мм рт. ст. Геометрия напускных систем паров металла и органического компонента была такова, что смешивание пучков происходило непосредственно перед конденсацией на подложке.

Спектры и.-к. поглощения соконденсата измеряли на спектрофотометре UR-20 при температуре подложки -180° .

Проведенные опыты показывают, что по сравнению с исходными ацетиленами в и.-к. спектрах их соконденсатов с металлами наблюдается ряд изменений: 1) появляются две новые полосы в области частот $\nu_{C=C}$, смещенные в сторону низких частот (см. рис. 1). Величина сдвига одной из них, измеренная относительно положения полосы $\nu_{C=C}$ в спектре чистого ацетиленового соединения, сравнительно невелика и мало зависит от природы металла. Напротив, положение второй полосы, имеющей больший сдвиг, варьирует в довольно широких пределах, при этом величина сдвига для обоих веществ растет в ряду Ni < Pd < Pt (см. табл. 1). Обе полосы имеют значительную ширину и часто неправильную форму; 2) новые полосы —

Таблица 1

Частоты валентных колебаний $\nu_{C=C}$ и ν_{C-H} свободных лигандов и их комплексов с Ni, Pd и Pt

L	—		Ni		Pd		Pt	
	$\nu_{C=C}$	ν_{C-H}	$\nu_{C=C}$	ν_{C-H}	$\nu_{C=C}$	ν_{C-H}	$\nu_{C=C}$	ν_{C-H}
<i>n</i> -Bu-C=C-H	2118	3280	2011 2044	3240	1902 2031	3184	1817 2034	3142 3237
ClH ₂ C-C=C-H	2132	3280	1968 2030	3226	1933 2076	3231	1821 2025	3152

Одна или две — наблюдаются также со стороны длинноволнового крыла полосы $\nu_{C=C}$ ацетиленов.

Мы рассматриваем эти результаты, как свидетельство образования π -комплексов нульвалентных Ni, Pd и Pt с ацетиленами при их совместной конденсации. Для известных в литературе ацетиленовых комплексов Ni, Pd и Pt величина сдвига $\nu_{C=C}$ относительно больше и достигает 400–550 см⁻¹ (^{9–11}). Однако эти комплексы имеют сильные электронодонорные лиганда, как, например, трифенилфосфин, которые приводят к значительному усилению обратной подачи электронов металла на разрыхляющую π^* -орбиталь тройной связи. Это и является причиной более сильного сдвига $\nu_{C=C}$ в таких комплексах. Отмеченный выше ход изменения низкочастотной полосы в спектрах соконденсаторов в ряду Ni, Pd и Pt такой же, как и для известных в литературе устойчивых комплексов нульвалентных металлов (^{9–11}), а величина наблюдаемого сдвига $\Delta\nu_{C=C}$ в полученных нами комплексах с Pt⁰ сопоставима с известными сдвигами в гомолигандных комплексах нульвалентной Pt (¹²).

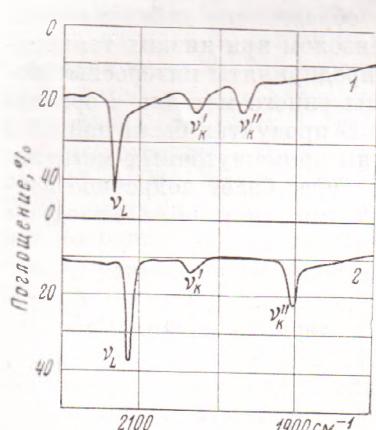


Рис. 1. Спектры и.-к. поглощения в области $\nu_{C=C}$ образцов, полученных при одновременном осаждении пропаргилхлорида и никеля (1), *n*-бутилацетиена и палладия (2)

Природа второй полосы в области $\nu_{C=C}$, имеющей меньший сдвиг, менее ясна. Мы не исключаем возможности образования в твердой фазе ацетиленидов. Для последних характерны небольшие сдвиги $\nu_{C=C}$, не превышающие, как правило, нескольких десятков см⁻¹ (¹³). Другая возможная причина их появления — физическая адсорбция ацетиленов на агломератах металла. Наконец, возможно, что эта полоса обусловлена образованием слабых комплексов.

Попытки удаления избытка лиганда и выделения спектра комплексов в более чистом виде не увенчались успехом: при повышении температуры подложки КВг и откачке исчезали полосы как свободного ацетиленов, так и комплексов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. P. Kündig, M. Moscovits, G. A. Ozin, Canad. J. Chem., v. 50, 3587 (1972).
² J. Hinchcliffe, J. S. Ogden, D. D. Oswald, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1972, 338.
³ D. W. Creen, J. Thomas, D. M. Gruen, J. Chem. Phys., v. 58, 5453 (1973). ⁴ H. Huber, E. P. Kündig et al., J. Am. Chem. Soc., v. 95, 332 (1973). ⁵ G. A. Ozin, M. Moscovits et al., Canad. J. Chem., v. 50, 2385 (1972). ⁶ P. S. Skell, J. Am. Chem. Soc., v. 95, 3337 (1973). ⁷ P. L. Timms, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., v. 14, 121 (1972). ⁸ P. S. Skell, J. J. Havel, J. Am. Chem. Soc., v. 93, 6687 (1971). ⁹ J. H. Nelson, H. B. Jonassen, D. M. Roundhill, Inorg. Chem., v. 8, 2591 (1969). ¹⁰ P. B. Tripathy, D. M. Roundhill, J. Organomet. Chem., v. 24, 247 (1970). ¹¹ E. O. Greaves, C. J. L. Lock, P. M. Maitlis, Canad. J. Chem., v. 46, 3879 (1968). ¹² F. D. Rochon, T. Theophanides, Canad. J. Chem., v. 46, 2973 (1968). ¹³ D. M. Adams, Metal - Ligand and Related Vibrations, London, 1967.