

В. Т. АЛЕКСАНИАН, 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 карбониллов металлов, в том числе карбониллов с необычным стехиометрическим составом (<sup>1,2</sup>), комплексы молекулярного азота с металлами восьмой группы (<sup>3-5</sup>) и многие другие. Было продемонстрировано, например, прямое образование дибензолхрома при взаимодействии хрома, распыленного с бензолом при низких температурах (<sup>6</sup>). В ряде работ Скелла и Тиммса (<sup>7</sup>) предприняты интересные попытки применения техники соосаждения распыленного металла с органическим субстратом для препаративных целей. В продуктах были найдены компоненты, свидетельствующие об образовании промежуточных металло-органических соединений (<sup>8</sup>). Представляло интерес более подробное изучение взаимодействия металлов с ненасыщенными 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 пропаргилхлоридом. 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<sup>-2</sup> мм рт. ст., для Ni, Pd и Pt соответственно ~1700, ~1600 и ~2100° С. 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<sup>-5</sup> 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  $\nu_{C\equiv C}$ , смещенные в сторону низких частот (см. рис. 1). Величина сдвига одной из них, измеренная относительно положения полосы  $\nu_{C\equiv C}$  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 —

Частоты валентных колебаний  $\nu_{C\equiv C}$  и  $\nu_{C\equiv N}$  свободных лигандов и их комплексов с Ni, Pd и Pt

L	—		Ni		Pd		Pt	
	$\nu_{C\equiv C}$	$\nu_{C\equiv N}$	$\nu_{C\equiv C}$	$\nu_{C\equiv N}$	$\nu_{C\equiv C}$	$\nu_{C\equiv N}$	$\nu_{C\equiv C}$	$\nu_{C\equiv N}$
$n\text{-Bu}-C\equiv C-H$	2118	3280	2011 2044	3240	1902 2031	3184 3238	1817 2034	3142 3237
$ClH_2C-C\equiv C-H$	2132	3280	1968 2030	3226	1933 2076	3231	1821 2025	3152

одна или две — наблюдаются также со стороны длинноволнового крыла полосы  $\nu_{C-H}$  ацетиленов.

Мы рассматриваем эти результаты, как свидетельство образования  $\pi$ -комплексов нульвалентных Ni, Pd и Pt с ацетиленами при их совместной конденсации. Для известных в литературе ацетиленовых комплексов Ni, Pd и Pt величина сдвига  $\nu_{C\equiv C}$  относительно больше и достигает 400—

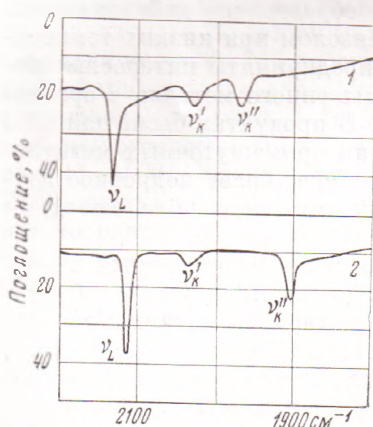


Рис. 1. Спектры и.к. поглощения в области  $\nu_{C\equiv C}$  образцов, полученных при одновременном осаждении пропаргилхлорида и никеля (1),  $n$ -бутилацетилена и палладия (2)

Природа второй полосы в области  $\nu_{C\equiv C}$ , имеющей меньший сдвиг, менее ясна. Мы не исключаем возможности образования в твердой фазе ацетиленов. Для последних характерны небольшие сдвиги  $\nu_{C\equiv C}$ , не превышающие, как правило, нескольких десятков  $\text{см}^{-1}$  (13). Другая возможная причина их появления — физическая адсорбция ацетиленов на агрегатах 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 ацетилена, так и комплексов.

# ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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