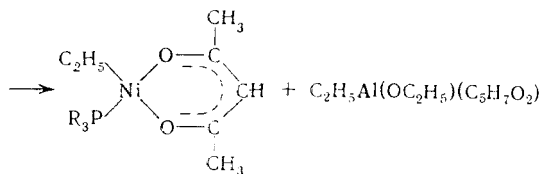
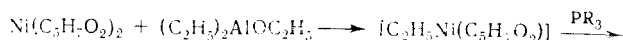


Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Л. С. ИСАЕВА, Л. Н. ЛОРЕНС,  
В. С. КОЛЕСОВ

**РЕАКЦИИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА  
ЭТИЛ-(ТРИФЕНИЛФОСФИН)-НИКЕЛЯ**

Различные соединения нуль- и двухвалентного никеля являются активными катализаторами олигомеризации и полимеризации олефинов. Важную роль в этих процессах играют промежуточно образующиеся неустойчивые  $\sigma$ -алкильные соединения никеля (<sup>1</sup>). В настоящее время известно весьма ограниченное число  $\sigma$ -алкильных производных никеля, которые во всех случаях стабилизированы наличием в молекулах лигандов сильного поля (<sup>2-5</sup>).

При изучении реакции восстановительного алкилирования ацетилацетоната никеля алюминийорганическими соединениями при низких температурах мы наблюдали образование неустойчивых  $\sigma$ -алкильных комплексов никеля. Если к суспензии ацетилацетоната никеля в эфире при  $-35^\circ$  медленно прибавить диэтилэтоксисилиминий, то реакционная смесь окрашивается в красно-коричневый цвет. После обработки реакционной смеси эфирным раствором трифенил- или трициклогексилфосфина были выделены  $\sigma$ -этильные комплексы Ia, б с выходами 30 и 40% соответственно:



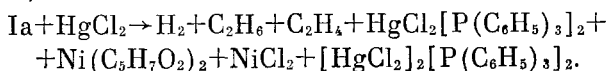
Ia R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Ib R = цикло-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>

Комплексы Ia, б — желтые кристаллические вещества, весьма чувствительные к кислороду воздуха, хорошо растворимые в эфире, бензоле, ацетоне, умеренно в петролейном эфире. Строение полученных соединений установлено нами на основании данных элементного анализа, криоскопического определения молекулярного веса и спектрального исследования. П.м.р. спектр ацетилацетоната этил-(трифенилфосфин)-никеля (Ia), снятый в бензоле, имеет четыре сигнала:  $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_3} = 0,65$ ,  $\delta_{\text{CH}_3} = 1,35$  и  $1,85$ ,  $\delta_{\text{C}=\text{O}} = 5,24$  м.д. с отношением интенсивностей  $\bar{\nu} : 3 : 1 : 1$ , что согласуется с данными Ямамото (<sup>6</sup>), который опубликовал к моменту завершения нашей работы статью о п.м.р. спектрах этих соединений, синтезированных им по методу, приведенному в работе (<sup>3</sup>).

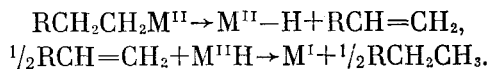
Исследование химических свойств  $\sigma$ -этильных производных никеля, проведенное нами, показало, что расщепление Ni—C-связи в ацетилацетонате этил-(трифенилфосфин)-никеле происходит легко под действием таких реагентов, как сулема и сероуглерод.

При смешении бензольных растворов комплекса Ia с сулемой при комнатной температуре наблюдается выделение газообразных продуктов, которое заканчивается примерно через 30 мин. Согласно г.ж.х. анализу, полученная смесь газов содержит 50% этилена, 32% этана и 18% водорода,

Наряду с этим из реакционной смеси выделены ацетилацетонат никеля и комплексы сулемы с трифенилфосфином двух типов,  $[\text{HgCl}_2]_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  и  $\text{HgCl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ :



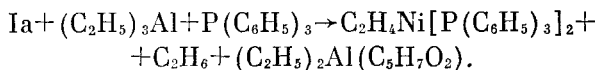
На основании большого экспериментального материала считают<sup>(5, 7-9)</sup>, что  $\sigma$ -алкильные соединения переходных металлов, содержащие  $\beta$ -водород, легко претерпевают реакцию гидридного переноса водорода к металлу, приводящую к образованию гидридного комплекса металла и элиминированию свободного алкена. Последующее взаимодействие с гидридами металлов дает алкан:



Состав продуктов, полученных нами при разложении ацетилацетоната этил-(трифенилфосфин)-никеля в присутствии сулемы, согласуется с приведенной выше схемой расщепления  $\sigma$ -связи С—М.

При действии сероуглерода на ацетилацетонат этил-(трифенилфосфин)-никеля также происходит расщепление Ni—С-связи с выделением газообразных продуктов и образованием с выходом 80% сероуглеродного комплекса никеля,  $[\text{Ni}(\text{CS}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ , описанного ранее<sup>(10)</sup>. Как показал г.ж.х. анализ, смесь газов содержит 70% этилена и 30% этана.

Своеобразно протекает реакция  $\beta$ -элиминирования при действии триэтилалюминия на ацетилацетонат этил-(трифенилфосфин)-никеля. Реакция проводится в присутствии трифенилфосфина при  $-40^\circ$  в течение 33 час. В качестве одного из продуктов был выделен этиленовый  $\pi$ -комплекс нульвалентного никеля с выходом 52%:



По-видимому, в ходе этой реакции промежуточно образуется фосфиновое производное диэтилникеля подобно тому, как это происходит при метилировании триметилалюминием  $\sigma$ -метильного комплекса никеля, в случае которого выделено диметильное производное никеля,  $(\text{CH}_3)_2\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ <sup>(3)</sup>. Далее неустойчивый диэтилникель, согласно данным Вилке<sup>(1, 11)</sup>, может разлагаться на нульвалентный никель, этилен и этан, вероятно, через промежуточный комплекс гидрида никеля.

Особенность изученной нами реакции состоит в том, что образующийся этилен координируется с нульвалентным никелем, давая  $\pi$ -этиленбис-(трифенилфосфин)-никель. Хотя полученный нами этиленовый  $\pi$ -комплекс никеля был описан ранее<sup>(11, 12)</sup>, идентификация этого соединения весьма затруднена, поскольку в литературе не приведены его характеристики. В связи с этим нам пришлось синтезировать заведомый  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  пропуская этилен в смесь ацетилацетоната никеля, диэтилэтоксисилиция и трифенилфосфина<sup>(12)</sup>. В п.м.р. спектрах этиленовых  $\pi$ -комплексов никеля, полученных нами как восстановлением Ia, так и встречным путем, имеется сигнал  $\pi$ -координированного этилена при  $\delta = -2,55$  м.д. (бензол). Кроме того, для доказательства строения  $\pi$ -этиленбис-(трифенилфосфин)-никеля химическим путем мы осуществили реакцию обмена лигандов. При обработке этого соединения транс-стильбеном при комнатной температуре происходит иттенсивное выделение газа и выпадение в осадок стильбенового  $\pi$ -комплекса никеля. Газообразные продукты, согласно г.ж.х. анализу, содержат только этилен.

Все опыты по синтезу и выделению комплексов никеля проведены в атмосфере аргона в абсолютных растворителях, предварительно перегнанных в аргоне. Газохроматографический анализ газов проводился на хро-

матографе «Стом-31» с колонками длиной 1,5 м с диаметром 5 мм при температуре 130°. В качестве наполнителя использован «Рагорак-Q» (зернением 100 меш). Скорость газа-носителя азота 60 мл/мин. Спектры н.м.р. сняты на спектрометре «Hitachi Perkin — Elmer R-20» с рабочей частотой 60 Мгц, при температуре 34°.

Ацетилацетонат этил - (трифенилфосфин) - никеля (Ia). К суспензии 10 ммол. ацетилацетоната никеля в 20 мл абс. эфира прибавлен эфирный раствор 20 ммол. диэтилэтоксисилиция при -35°. Реакционная смесь перемешивалась при -35° 15 час. Затем к профильтрованному и охлажденному до -78° раствору прибавлено 10 ммол. трифенилфосфина в 30 мл эфира. После 3-часового стояния при -30° реакционная смесь упарена до минимального объема, и к полученному раствору прибавлено 60 мл пентана при -78°. Выпавшее желтое кристаллическое вещество отфильтровано и перекристаллизовано из пентана. Получено 1,40 г комплекса Ia (30% от теоретич.), т. разл. 90—95°.

Найдено %: Ni 11,93; P 6,90  
C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>NiO<sub>2</sub>P. Вычислено %: Ni 12,15; P 6,42

Мол. вес (криоскопия в бензоле) найдено 470, вычислено 449.

Ацетилацетонат этил - (трициклогексилфосфин) - никеля (Iб). Получен аналогично комплексу Ia из 10 ммол. ацетилацетоната никеля, 20 ммол. диэтилэтоксисилиция и 10 ммол. трициклогексилфосфина. Выход его после перекристаллизации из пентана составляет 1,87 г (40% от теоретич.).

Найдено %: C 64,18; H 9,69; P 6,39  
C<sub>25</sub>H<sub>45</sub>NiO<sub>2</sub>P. Вычислено %: C 64,25; H 9,69; P 6,63

Мол. вес. (криоскопия в бензоле) найдено 484, вычислено 467.

Реакция комплекса Ia с сулемой. К 6 ммол. комплекса Ia прибавлена суспензия 15,2 ммоль HgCl<sub>2</sub> в 50 мл бензола. При этом происходит интенсивное выделение газа (~30 мин.). Г.ж.х. анализ собранных газообразных продуктов (объем 116 мл) показал, что они содержат 50% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 32% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и 18% H<sub>2</sub>. Затем реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре 2 дня. Конец реакции определен по изменению окраски реакционной смеси от коричневой до зеленой.

При фильтровании реакционной смеси легкий осадок отделен от невступившей в реакцию сулемы, а маточный раствор упарен досуха, остаток перекристаллизован из спирта, получено 0,22 г ацетилацетоната никеля. Отфильтрованный осадок (3,25 г) помещен в аппарат Сокслета и многократно извлечен бензолом. После упаривания бензольного экстракта выделено 1,09 г HgCl<sub>2</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, после перекристаллизации из бензола т.п.л. 266—268° (13).

Найдено %: C 54,76; H 3,95; Hg 24,77  
C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>HgP<sub>2</sub>. Вычислено %: C 54,30; H 3,79; Hg 25,28

Оставшийся после экстракции бензолом остаток многократно промыт горячей ледяной уксусной кислотой, получено 0,51 г [HgCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, т.пл. 306—309° (14).

Найдено %: C 40,12; H 2,94; Cl 13,35  
C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>4</sub>Hg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>. Вычислено %: C 40,52; H 2,83; Cl 13,30

Реакция комплекса Ia с сероуглеродом. 3,9 ммоль комплекса Ia растворены в 10 мл сероуглерода. Выделившиеся газообразные продукты (48 мл), согласно г.ж.х. анализу, состоят из 70% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и 30% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Выпавший в осадок комплекс никеля отфильтрован, промыт пентаном и высушен в вакууме. Получено 1,22 г [Ni(CS<sub>2</sub>)P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (80% от теоретич.).

В и.к. спектре этого комплекса, снятом в суспензии в вазелиновом масле (без доступа воздуха), имеется сильная полоса  $\nu_{C-S}$  при  $1122\text{ см}^{-1}$ , что согласуется с литературными данными <sup>(10)</sup>.

Реакция комплекса Ia с триэтилалюминием. К охлажденному до  $-40^\circ$  раствору 4,4 ммолья комплекса Ia и 4,4 ммолья трифенилфосфина в 10 мл эфира прибавлен по каплям раствор 4,4 ммолья триэтилалюминия в пентане. Реакционная смесь перемешивалась при  $-40^\circ$  в течение 33 час. Выпавший при этом желтый осадок отфильтрован, многократно промыт эфиром и высушен в вакууме. Получено 1,40 г  $C_{24}H_{18}Ni[P(C_6H_5)_3]_2$  (52% от теоретич.), т. разл.  $108-110^\circ$ . Вещество чрезвычайно чувствительно к кислороду воздуха, хорошо растворимо в бензоле, почти не растворимо в эфире и пентане.

Найдено %: C 74,76; H 5,62; Ni 8,99  
 $C_{28}H_{24}NiP_2$ . Вычислено %: C 74,66; H 5,64; Ni 9,60

И.м.р. спектр  $C_{24}H_{18}Ni[P(C_6H_5)_3]_2$  в бензоле,  $\delta=2,55$  м.д. (синглет).

$\pi$ -С т и л ь б е н б и с - (трифенилфосфин)-никель. К 3,2 ммолья  $\pi$ -этиленбис-(трифенилфосфин)-никеля прилит раствор 3,5 ммолья транс-стильбена в бензоле. При этом наблюдается выделение газа и покраснение раствора. Выделившийся газ (объем 32 мл), согласно данным г.ж.х. анализа, содержит только этилен. Реакционная смесь упарена до минимального объема и обработана пентаном. Выпавший осадок отфильтрован, промыт пентаном и высушен в вакууме. Получено 2,00 г  $(C_6H_5CH=CHC_6H_5) \cdot Ni[P(C_6H_5)_3]_2$  (83% от теоретич.).

Найдено %: C 77,88; H 5,78  
 $C_{50}H_{42}NiP_2$ . Вычислено %: C 78,66; H 5,54

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
12 VII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> K. Fischer, K. Jonas et al., *Angew. Chem.*, B. 85, 1001 (1973). <sup>2</sup> A. Yamamoto, K. Morifuji et al., *J. Am. Chem. Soc.*, v. 87, 4652 (1965). <sup>3</sup> P. W. Jolly, K. Jonas et al., *J. Organomet. Chem.*, v. 33, 109 (1971). <sup>4</sup> H. F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.*, B. 105, 2628 (1972); *Chem. Ber.*, B. 106, 1433 (1973). <sup>5</sup> S. Otsuka, A. Nakamura et al., *J. Am. Chem. Soc.*, v. 95, 3180 (1973). <sup>6</sup> A. Yamamoto, T. Yamamoto et al., *J. Am. Chem. Soc.*, v. 95, 4073 (1973). <sup>7</sup> G. Yagypsky, W. Mowat et al., *Chem. Commun.*, 1970, 1339. <sup>8</sup> M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.*, v. 64, 289 (1974). <sup>9</sup> R. P. A. Sneeden, H. H. Zeiss, *J. Organomet. Chem.*, v. 22, 713 (1970). <sup>10</sup> M. C. Baird, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, 1967, 865. <sup>11</sup> G. Wilke, G. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 1, 549 (1962). <sup>12</sup> J. Ashley-Smith, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, 1969, 3019. <sup>13</sup> G. E. Coates, A. Lauder, *J. Chem. Soc.*, 1965, 1857. <sup>14</sup> R. C. Evans, F. G. Mann et al., *J. Chem. Soc.*, 1940, 1209.