

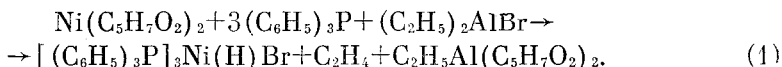
Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Л. С. ИСАЕВА,
Л. Н. ЛОРЕНС, В. С. КОЛЕСОВ,

**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА НИКЕЛЯ
С ДИЭТИЛАЛЮМИНИЙБРОМИДОМ.
НОВЫЙ ГИДРИДНЫЙ КОМПЛЕКС НИКЕЛЯ**

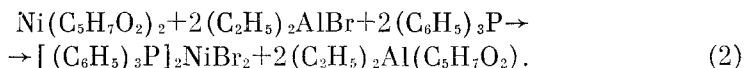
Гидридные комплексы переходных металлов играют важную роль в процессах гомогенного катализа, особенно при изомеризации, полимеризации, гидрирования и гидроформилировании олефинов ⁽¹⁾. Одним из способов получения этих комплексов является реакция алкилирования солей переходных металлов алкилпроизводными алюминия, в алкильной группе которых содержится β-водородный атом ^(2, 3).

Изучая процесс алкилирования ацетилацетоната никеля триэтилалюминием или диэтилэтоксисилинием, Вилке и сотрудники показали, что в зависимости от соотношения реагентов и температуры можно выделить σ-этильное производное никеля, $C_2H_5Ni(PR_3)(C_5H_7O_2)$ ⁽⁴⁾, или π-этиленовый комплекс, $C_2H_4Ni(PR_3)_2$ ⁽⁵⁾. При этом они высказали предположение о возможности существования в реакционной смеси неустойчивого гидрида никеля ^(5, 6).

В настоящей работе мы сообщаем об алкилировании ацетилацетоната никеля другими алкилирующими агентами и о получении нового, неизвестного ранее, гидридного комплекса никеля. При обработке эфирного раствора, содержащего ацетилацетонат никеля и трифенилфосфин, диэтилалюминийбромидом при -40° мы наблюдали мгновенное образование зеленого осадка, который постепенно при -10° превращался в ярко-красный комплекс никеля. Согласно данным элементного анализа, этому соединению можно приписать формулу $[(C_6H_5)_3P]_3Ni(H)Br$. Образование гидридного комплекса, вероятно, протекает по уравнению



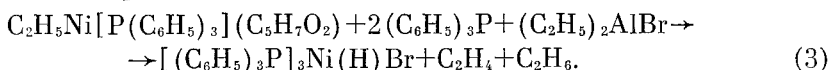
Подробное изучение взаимодействия ацетилацетоната никеля с диэтилалюминийбромидом в различных условиях показало, что оно протекает неоднозначно и может приводить к образованию двух комплексов никеля. Так, если ацетилацетонат никеля, трифенилфосфин и диэтилалюминийбромид взяты в реакцию в отношении 1:3:1, что соответствует стехиометрии уравнения (1), то наряду с образованием $[(C_6H_5)_3P]_3Ni(H)Br$ (выход 31%) мы наблюдаем выпадение темно-зеленого плохо растворимого в эфире комплекса $[(C_6H_5)_3P]_2NiBr_2$, описанного ранее ⁽⁷⁾. По-видимому, этот комплекс образуется по уравнению



Для того чтобы реакция протекала только по уравнению (2) и комплекс $[(C_6H_5)_3P]_2NiBr_2$ выделялся количественно, необходимо использовать соотношение реагентов 1:3:2. С другой стороны, значительно уменьшая количество диэтилалюминийбромида, мы нашли условия, при которых образуется лишь гидридный комплекс $[(C_6H_5)_3P]_3Ni(H)Br$. Это происходит при соотношении реагентов 1:3:0,16, или лучше при 1:1:0,16.

Дальнейшее исследование показало, что комплекс $[(C_6H_5)_3P]_2NiBr_2$, который может быть также получен из $NiBr_2$ и трифенилфосфина ⁽⁷⁾, не реагирует с диэтилалюминийбромидом в присутствии избытка трифенилфосфина и, следовательно, не является промежуточным при образовании гидридного комплекса никеля.

Вероятно, как и в случае солей других переходных металлов ^(2, 3), взаимодействие ацетилацетоната никеля с диэтилалюминийбромидом протекает через стадию образования σ -алкильного производного никеля, которое в этих условиях разлагается на олефин и гидридный комплекс металла путем переноса β -водорода. И действительно, мы установили, что при действии диэтилалюминийбромида на заведомое σ -этильное соединение $C_2H_5Ni[P(C_6H_5)_3](C_5H_7O_2)$ ⁽⁸⁾ при -20° в присутствии трифенилфосфина происходит быстрое и количественное образование $[(C_6H_5)_3P]_3Ni(H)Br$:



Согласно данным г.ж.х., выделяющаяся при этом смесь газов состоит из этилена, этана и водорода в отношении 57 : 40 : 3. Следует также отметить, что диэтилэтоксисалюминий в этих условиях не вступает в реакцию с $C_2H_5Ni[P(C_6H_5)_3](C_5H_7O_2)$, а триэтилалюминий, как нами показано ранее ⁽⁸⁾, реагирует с последним, давая только π -этиленовый комплекс $C_2H_4Ni[P(C_6H_5)_3]_2$.

Весьма неожиданные результаты получены нами при использовании в качестве алкилирующего агента смеси алюминийорганических соединений. Оказалось, что при действии на ацетилацетонат никеля и трифенилфосфин смеси диэтилэтоксисалюминия и диэтилалюминийбромида, взятых в молярном отношении $\sim 4:1$, наряду с гидридным комплексом никеля удастся получить ацетилацетонат этил-(трифенилфосфин)-никеля. При этом оба комплекса получены с высокими выходами.

Исследование химических свойств полученного нами бромида гидридотрис-(трифенилфосфин)-никеля, $[(C_6H_5)_3P]_3Ni(H)Br$, показало, что он чрезвычайно чувствителен к кислороду воздуха, плохо растворим в эфире, практически нерастворим в бензоле и пентане, разлагается при растворении в более полярных растворителях, ацетоне, хлороформе, нитрометане. Так, при попытке растворить этот комплекс в ацетоне мы наблюдали его разложение с выделением водорода, идентифицированного с помощью г.ж.х., и образованием желтого кристаллического вещества состава $[(C_6H_5)_3P]_3NiBr$ ⁽⁹⁾. Бромид гидридотрис-(трифенилфосфин)-никеля в твердом состоянии весьма устойчив. Под аргоном он может храниться при комнатной температуре, однако при нагревании до 140° происходит его полное разложение с выделением, согласно данным г.ж.х., только водорода. Аналогичное разложение с образованием водорода наблюдается при обработке этого комплекса трифторуксусной кислотой. Количество выделившегося водорода во всех случаях соответствует предлагаемой формуле этого соединения $[(C_6H_5)_3P]_3Ni(H)Br$.

Все опыты по синтезу и выделению комплексов никеля проведены в атмосфере аргона в абсолютных растворителях, предварительно перегнанных в аргоне. Газохроматографический анализ газов выполнен на хроматографе «Сром-31» с колонками длиной 1,5 м, диаметром 5 мм при температуре 170° . В качестве наполнителя использован «Poropak-Q» (зернением 100 меш.). Скорость газа-носителя азота 60 мл/мин.

Реакция ацетилацетоната никеля и трифенилфосфина с диэтилалюминийбромидом. К раствору 3,1 ммол. ацетилацетоната никеля и 9,3 ммол. трифенилфосфина в 40 мл эфира прибавлен эфирный раствор 3,1 ммол. диэтилалюминийбромида при -20° . Реакционная смесь перемешивалась 16 час. при -10° . При этом первоначально образовавшийся хлопьевидный зеленый осадок постепенно переходит в смесь красного и темно-зеленого кристаллических веществ.

С помощью многократной экстракции эфиром выделено 0,89 г (31% от теоретич.) $[(C_6H_5)_3P]_3Ni(H)Br$, ярко-красные кристаллы с т. разл. 80° (из эфира).

Найдено %: C 69,62; H 5,62; Br 9,62; P 9,33
 $C_{48}H_{46}BrNiP_3$. Вычислено %: C 70,16; H 5,00; Br 8,64; P 10,03

Оставшиеся после экстракции эфиром 0,79 г $[(C_6H_5)_3P]_2NiBr_2$ (69% от теоретич.) перекристаллизованы из ацетона, т. пл. $214-218^\circ$ (7).

Реакции ацетилацетоната никеля и трифенилфосфина с диэтилалюминийбромидом при других соотношениях реагентов проведены в аналогичных условиях. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Исходные реагенты, ммол.			Соотношение $Ni(C_5H_7O_2)_2$: $:P(C_6H_5)_3$: $:(C_2H_5)_2AlBr$	Продукты реакции, выход, % *	
$Ni(C_5H_7O_2)_2$	$P(C_6H_5)_3$	$(C_2H_5)_2AlBr$		$[(C_6H_5)_3P]_3Ni(H)Br$	$[(C_6H_5)_3P]_2NiBr_2$
3,1	9,3	3,1	1:3:1	31	69
6	18	0,94	1:3:0,16	82	—
10	10	1,55	1:1:0,16	94	—
1,55	4,65	3,1	1:3:2	—	98

* Выходы комплексных соединений никеля рассчитаны на введенный в реакцию диэтилалюминийбромид.

Реакция дибромид бис-(трифенилфосфин)-никеля и трифенилфосфина с диэтилалюминийбромидом. К 3 ммол. $[(C_6H_5)_3P]_2NiBr_2$ и 3 ммол. трифенилфосфина в 30 мл эфира прибавлен эфирный раствор 0,47 ммол. диэтилалюминийбромид при -40° . Реакционная смесь перемешивалась при -10° в течение 13 час., никаких изменений при этом не наблюдается. Затем путем фильтрования реакционной смеси количественно выделен исходный комплекс.

Увеличение количества вводимого в реакцию диэтилалюминийбромид также не приводит к образованию новых соединений.

Реакция ацетилацетоната этил-(трифенилфосфин)-никеля и трифенилфосфина с диэтилалюминийбромидом. К раствору 4,65 ммол. $C_2H_5Ni[P(C_6H_5)_3](C_5H_7O_2)$ и 9,3 ммол. трифенилфосфина в 60 мл эфира прибавлен эфирный раствор 4,65 ммол. диэтилалюминийбромид при -40° . Реакционная смесь перемешивалась 30 мин. при -20° . При этом наблюдается постепенное выделение газа и образование осадка. Согласно данным г.ж.х. анализа, образовавшийся газ (объем 57 мл) содержит 57% C_2H_4 , 40% C_2H_6 и 3% H_2 .

Выделившееся красное кристаллическое вещество отфильтровано, промыто эфиром и высушено. Получено 3,72 г (86,5% от теоретич.) $[(C_6H_5)_3P]_3Ni(H)Br$, т. разл. 79° (из эфира).

Реакция ацетилацетоната никеля и трифенилфосфина со смесью алюминийорганических соединений. К 10 ммол. ацетилацетоната никеля и 10 ммол. трифенилфосфина, растворенным в ~40 мл эфира прибавлен при -40° эфирный раствор, содержащий 1 мл смеси алюминийорганических соединений, приготовленный из диэтилэтоксаламиния и диэтилалюминийбромид в молярном соотношении 4,2:1. Реакционная смесь перемешивалась при $-10 \div -15^\circ$ в течение 5 час. Выделившееся красное вещество отфильтровано, промыто эфиром и высушено. Получено 1,02 г (71% от теоретич.) * $[(C_6H_5)_3P]_3Ni(H)Br$.

* Выход $[(C_6H_5)_3P]_3Ni(H)Br$ рассчитан на введенный в реакцию диэтилалюминийбромид, а выход $C_2H_5Ni[P(C_6H_5)_3](C_5H_7O_2)$ на диэтилэтоксаламиний.

Реакционный маточный раствор оставлен стоять при -10° . Через 4 часа он упарен до минимального объема и охлажден до -78° . Выпавшее желтое кристаллическое вещество отфильтровано и перекристаллизовано из эфира. Получено 1,44 г $C_2H_5Ni[P(C_6H_5)_3](C_5H_7O_2)$ (60% от теоретич.) т. разл. $90-95^{\circ}$ (⁸).

Реакция бромида гидридотрис-(трифенилфосфин)-никеля с ацетоном. К 2,1 ммоль $[(C_6H_5)_3P]_3Ni(H)Br$ прилито 15 мл ацетона. Полученная суспензия нагревалась 1,5 часа при $50-60^{\circ}$. При этом выделяется 20 мл водорода (выход 86,5%, г.ж.х. анализ) и образуется 1,36 г (71% от теоретич.) $[(C_6H_5)_3P]_3NiBr$, желтое кристаллическое вещество с т. разл. 110° (из смеси эфир — бензол) (⁹).

	Найдено %: С 70,22; Н 5,37
$C_{48}H_{45}BrNiP_3$	Вычислено %: С 70,16; Н 4,90

Термическое разложение бромида гидридотрис-(трифенилфосфин)-никеля. 1,8 ммоль $[(C_6H_5)_3P]_3Ni(H)Br$ нагреты на масляной бане час при $100-140^{\circ}$. При этом наблюдается выделение 15 мл газа и изменение цвета вещества до зеленовато-коричневого. По данным г.ж.х. анализа газообразные продукты содержат только водород, выход которого составляет 76%.

Реакция бромида гидридотрис-(трифенилфосфин)-никеля с трифторуксусной кислотой. К 2 ммоль $[(C_6H_5)_3P]_3Ni(H)Br$ прибавлено 3 мл CF_3COOH . Выделившийся газ (объем 32 мл) согласно г.ж.х. анализу содержит только водород, выход 72%.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
23 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. L. Muettterties, Transition Metal Hydrides, The Hydrogen Ser., v. 1, N. Y., Dekker, 1971; C. A. Tolman, J. Am. Chem. Soc., v. 94, 2994 (1972); H. B. Перпушанская, А. И. Куранова и др., Журн. орг. хим., т. 10, 1402 (1974). ² T. Ito, S. Kitazume et al., Chem. Commun., 1974, 136. ³ P. W. Jolly, K. Jonas et al., J. Organomet. Chem., v. 33, 109 (1971). ⁴ G. Wilke, G. Herrman, Angew. Chem. Int. Ed., v. 1, 549 (1962). ⁵ K. Fischer, K. Jonas et al., Angew. Chem., B. 85, 1001 (1973). L. M. Venanzi, J. Chem. Soc., 1958, 719. ⁶ А. Н. Несмеянов, Л. С. Исаева и др., ДАН, т. 249, 877 (1974). ⁷ D. G. Holah, A. N. Hughes, B. C. Hui, Inorg. Nucl. Chem. Letters, v. 10, 427 (1974).