

## ПАРАМАГНИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ (I), СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ НОРБОРНАДИЕНОМ

Я.Я. Отман, П.В. Мельников, Е.А. Поленов, В.Р. Флид

**П**ри взаимодействии норборнадиена с гомолигандными аллильными комплексами никеля  $Ni(III)_2$  (all -  $C_3H_5$ , 1- $CH_3C_3H_4$ , 2- $CH_3C_3H_4$ ) методом ЭПР впервые зафиксированы соединения никеля (I), доля которых составляет  $10^{-4} - 10^{-6}$  от общей концентрации введенного в систему никеля. Исследована зависимость концентрации парамагнитных частиц от температуры. Обсуждаются строение парамагнитных комплексов никеля (I) и возможные пути их формирования.

Интерес к соединениям одновалентного никеля связан с их возможным образованием в ряде каталитических и экстракционных процессов, сопровождающихся превращением никель (0)  $\rightarrow$  никель (II) [1, 2]. Комплексы никеля (I) малоустойчивы. Как правило, они образуются в бескислородных условиях при пониженной температуре и использовании стабилизирующих фосфорорганических лигандов [3, 4].

При взаимодействии гомолигандных  $\eta^3$ -аллильных комплексов никеля  $Ni(\eta^3-all)_2$  (all -  $C_3H_5$ , 1- $CH_3C_3H_4$ , 2- $CH_3C_3H_4$ ) с норборнадиеном (НБД) нами зафиксировано образование парамагнитного комплекса никеля (I). На рис. 1 представлен спектр ЭПР этого комплекса. Его параметры и сравнительные данные по спектрам ЭПР известных комплексов одновалентного никеля [3, 4] приведены в табл. 1.

Спектр ЭПР комплекса в стекле при 77 К (рис. 1б) характеризуется трехосной анизотропией g-фактора. В растворе м-ксилола при 298 К спектр представляет собой симметричные линии с полушириной  $\delta H = (2.6 \pm 0.1)$  мТл (рис. 1а).

Значительное сужение линий при понижении температуры не помогло разрешить сверхтонкую структуру (СТС) от ядер  $Ni^{61}$  с естественным содержанием изотопа (1.19%). Наблюдаемые значения магнитных параметров свидетельствуют, что изотропные и анизотропные спектры присущи никелю (I),  $3d^9$ ,  $s = 1/2$ . Неспаренный электрон локализован на МО  $d_{x^2-y^2}$ .

Образование парамагнитного комплекса никеля (I) впервые наблюдается в системе, не содержащей традиционные стабилизирующих лигандов. Напротив, присутствие таких соединений (фосфины, фосфиты, амины различного строения) приводит к исчезновению парамагнитных частиц.

Систематическое исследование комплексов никеля (I) затруднено вследствие их незначительного содержания в реакционном растворе ( $10^{-4} - 10^{-6}$  от общего количества никеля). Это обстоятельство исключает возможность выделения таких комплексов в чистом виде, а также использование для их изучения других физико-химических методов.

Образование парамагнитного комплекса никеля (I) происходит при проведении процесса в массе НБД или в среде неполярных или малополярных растворителей (алифатические и ароматические углеводороды, диэтиловый эфир, ТГФ и др.). Попытки использовать более полярные растворители с целью получения сверхтонкой структуры (СТС) от лигандов в ЭПР-спектре комплекса не привели к положительным результатам.

Для изучения влияния строения аллильного фрагмента на закономерности образования комплексов  $Ni(I)$  использованы три гомолигандных  $\eta^3$ -аллильных комплекса никеля: бис( $\eta^3$ -аллил)никель, бис(2-метил- $\eta^3$ -аллил)никель и бис( $\eta^3$ -кротил)никель. Анализ спектров ЭПР показал, что они совершенно идентичны для трех комплексов никеля.

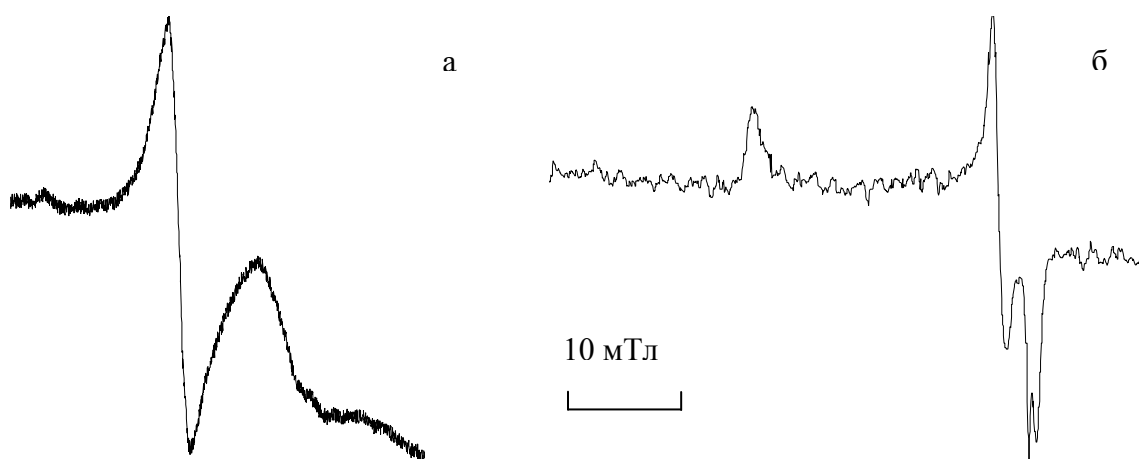


Рис. 1. Спектры ЭПР комплекса Ni(I), полученного при взаимодействии  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  и НБД: а – 298 К, б – 77 К. Растворитель – *м*-ксилол.

Таблица 1. Параметры спектров ЭПР комплексов одновалентного никеля.

| Комплекс никеля (I)                                                         | Т, К | Растворитель          | g-фактор                                |
|-----------------------------------------------------------------------------|------|-----------------------|-----------------------------------------|
| $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2 + \text{НБД}$                            | 298  | <i>м</i> -ксилол      | $g = 2.066 \pm 0.03$                    |
|                                                                             | 77   |                       | $g_1 = 2.002; g_2 = 2.021; g_3 = 2.166$ |
| $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{bipy})$ [3]                          | 298  | тетрагидрофуран (ТГФ) | $g = 2.068$                             |
|                                                                             | 77   |                       | $g_1 = 2.033; g_2 = 2.080; g_3 = 2.184$ |
| $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}[\text{P}(n\text{-Bu})_3]_2$ [4]            | 298  | ТГФ                   | $g = 2.075$                             |
| $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2$ [4]           | 298  | ТГФ                   | $g = 2.051$                             |
| $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}[\text{PhP}(n\text{-Bu})_2](\text{CO})$ [4] | 298  | ТГФ                   | $g = 2.036$                             |

Однако относительное содержание никеля (I) существенно отличается для различных комплексов. В случае бис( $\eta^3$ -критил)никеля стационарная концентрация парамагнитного комплекса при 298К составляет  $3 \cdot 10^{-4}$  от введенного в систему никеля, для бис( $\eta^3$ -аллил)никеля она понижается до  $9 \cdot 10^{-5}$ , а в случае бис(2-метил- $\eta^3$ -аллил)никеля ее значение падает до  $1 \cdot 10^{-6}$ . Идентичность спектров ЭПР для различных комплексов никеля свидетельствует о локализации неспаренного электрона на атоме металла.

По-видимому, парамагнитные частицы находятся в равновесии с диамагнитными формами. Это следует из анализа зависимости по влиянию температуры на стационарную концентрацию комплексов никеля (I) (рис. 2). Кривая изменения концентрации Ni(I) имеет s-образный характер и выходит на стационарный уровень. В дальнейшем при постоянной температуре и значительном избытке НБД

(в 10 и более раз) концентрация комплекса Ni(I) практически не изменяется в течение длительного отрезка времени. При увеличении температуры равновесная концентрация парамагнитных частиц уменьшается, однако повторное понижение температуры приводит к возрастанию концентрации Ni(I) до прежнего уровня. Оценочное значение энергии перехода от парамагнитной формы к диамагнитной составляет  $8 \pm 3$  кДж/моль.

Очевидно, в состав комплекса никеля (I) входит молекула НБД в качестве стабилизирующего лиганда. Зависимость концентрации парамагнитных частиц от строения исходного комплекса свидетельствует, что он также может содержать аллильный лиганд, являющийся источником неспаренного электрона. Легкость образования такого комплекса возрастает с уменьшением устойчивости исходного соединения никеля.

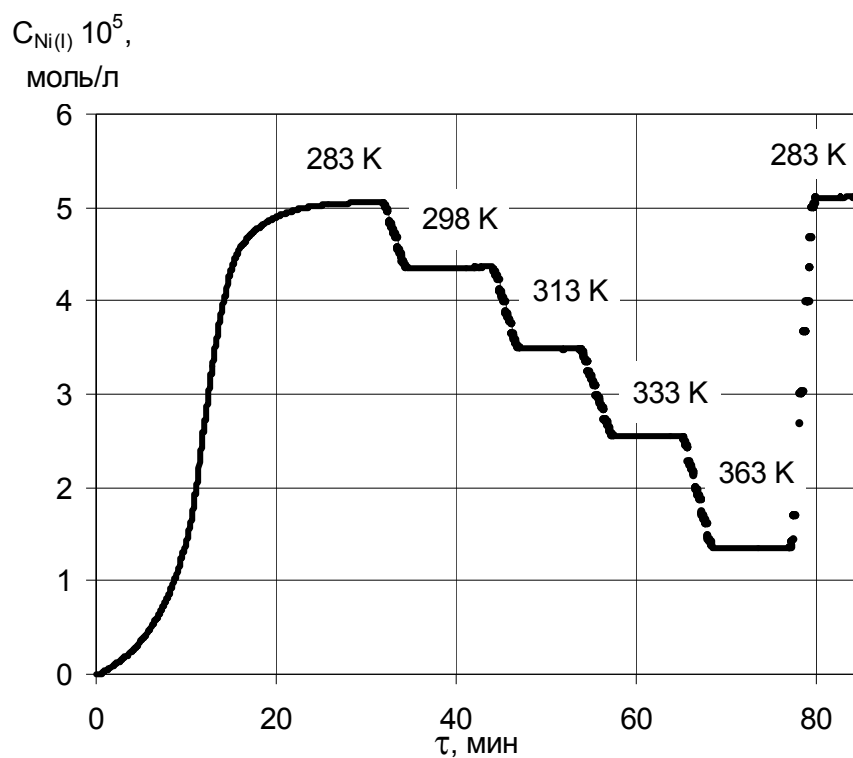
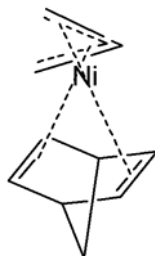
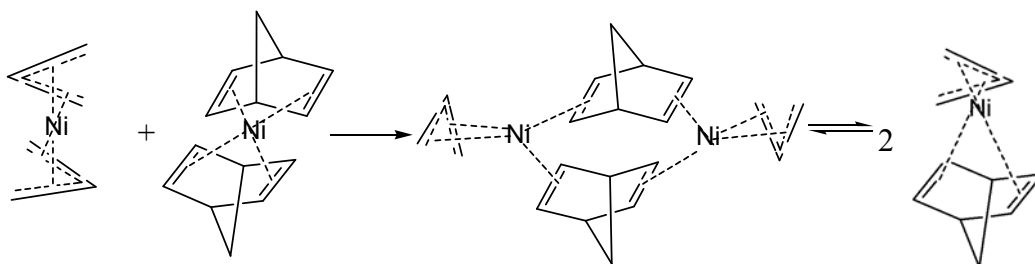


Рис. 2. Зависимость изменения равновесной концентрации парамагнитного комплекса никеля от температуры (концентрация  $Ni(C_3H_5)_2$  0.50 моль/л, растворитель *м*-ксилол).

Для комплекса никеля (I) можно предложить следующую структуру:



Одним из возможных путей его образования является реакция:



Такое взаимодействие может приводить к образованию димерной диамагнитной формы, находящейся в равновесии с парамагнитным комплексом никеля. Предложенная гипотеза нуждается в дополнительной проверке, однако не

вызывает сомнения, что образование комплексов  $Ni(I)$  обусловлено уникальной способностью НБД стабилизировать малоустойчивые соединения в нехарактерных для них валентных состояниях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бис- $\eta^3$ -аллильные комплексы никеля получали двухстадийным синтезом через соответствующие аллилмагнидгалогениды [5]. Операции, связанные с очисткой, исследованием спектральных характеристик и реакционной способности этих комплексов, проводили в вакууме (0.1 Па) или в атмосфере тщательно очищенного аргона. НБД перед опытом кипятили над Na и перегоняли.

ЭПР-исследования реакционных растворов проводили в стандартных кварцевых ампулах фирмы «Bruker», снабженных вакуумным краном. В ампулу помещали 0.005÷0.30 мл НБД и

растворитель (общий объем 0.30 мл) и методом вакуумной перегонки переносили навеску 0.005÷0.1 г ( $3 \cdot 10^{-2} \div 6 \cdot 10^{-1}$  ммоль) бис- $\eta^3$ -аллильного комплекса никеля. Температуру реакции регулировали с помощью термоприставки. Спектры ЭПР регистрировали в диапазоне 9.7 ГГц на спектрометре ER-200 «Bruker». В резонаторе спектрометра постоянно находился капилляр с кристаллическим эталоном (2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ)), сигнал которого служил в качестве репера шкалы g-фактора, а также для измерения относительной концентрации парамагнитных центров в образцах.

## ЛИТЕРАТУРА:

1. Исследование роли фосфиновых комплексов никеля различных степеней окисления в каталитической димеризации олефинов / Ф. К. Шмидт, Л. В. Миронова, В. В. Сараев [и др.] // *React. Kinet. and Catal. Lett.* – 1976. – Vol. 4, № 1. – P. 73–76.
2. Евстигнеева, Е. М. Ключевые интермедиаты каталитических реакций с участием норборнадиена / Е. М. Евстигнеева, Р. С. Шамсиев, В. Р. Флид // *Вестник МИТХТ.* – 2006. – Т. 1, № 3. – С. 3–19.
3. Dicyclohexylphosphido complexes of nickel(I) / C. F. Nobile, G. Vasapollo, P. Giannoccaro, A. Sacco // *Inorg. Chim. Acta.* – 1981. – Vol. 48, № 2. – P. 261.
4. Cyclopentadienylbis(ligand)nickel (I): synthesis and characterization, including the X-ray structure of  $\eta^5$ -cyclopentadienyl-1,1'-bipyridylnickel (I). Observations on the mechanism of substitution of nickelocene / O. K. Barefield, D. A. Krost, D. S. Edwards [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – Vol. 103, № 20. – P. 6219–6222.
5. Несмеянов, А. Н. Методы элементоорганической химии. Кобальт, никель, платиновые металлы / Под ред. А. Н. Несмеянова, К. А. Кочешкова. – М.: Наука, 1978. – 783 с.