

А. Г. АЗИЗОВ, Т. К. ВЫДРИНА, О. К. ШАРАЕВ, Е. И. ТИНЯКОВА,  
академик Б. А. ДОЛГОПЛОСК

**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ПРИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ  
п-КРОТИЛНИКЕЛЬХЛОРИДА С ЭЛЕКТРОНОАКЦЕНТОРАМИ**

В работах (1-4) установлено, что п-аллилникельгалогениды становятся эффективными катализаторами полимеризации бутадиена только после взаимодействия с различными электроноакцепторными соединениями. Процесс комплексообразования сопровождается выпадением осадка, который переходит в раствор после добавления бутадиена.

При действии водных растворов кислот на исходные п-аллил(кротил)-никельгалогениды наблюдается количественное выделение пропилена или

бутенов (преимущественно α-бутена) (5). Однако при действии кислот на продукты взаимодействия аллилникельгалогенидов с электроноакцепторами выделение олефинов не происходит. В той же работе показано, что после кратковременного взаимодействия п-аллилникельгалогенидов с трихлоруксусной кислотой (или с хлоранилом) под влиянием воды имеет место количественное отщепление аллильных групп в виде диаллила. В работе (6) установлено, что при взаимодействии бис-кротила никеля с хлоранилом в толуоле 40% кротильных групп выделяется в виде диолефинов (октадиена-2, 6 и 3-метилгептадиена-1,5).

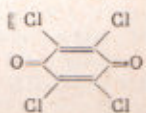
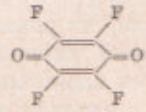
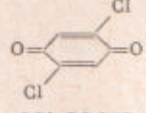
В настоящей работе показано, что при комплексообразовании п-кротилникельхлорида с электроноакцепторами в углеводородных средах (стадия формирования ката-

литического комплекса, ведущего процесс полимеризации) протекает реакция частичного разрушения п-аллильного соединения с образованием продуктов димеризации кротильных групп: октадиена-2,6 (ОД) и 3-метилгептадиена — 1,5 (МГД). В дальнейшем для краткости сумму этих изомеров будем называть дикротилом.

В большинстве опытов в качестве растворителя использовался о-ксилол, что было вызвано условиями хроматографического анализа. После

Таблица 1

Образование дикротила при взаимодействии п-кротилникельхлорида с электроноакцепторами  
Время взаимодействия 1 час, температура 20° С

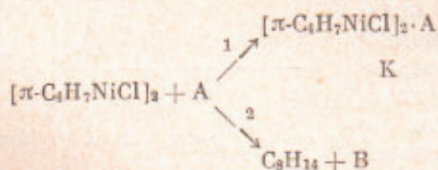
Акцептор	[п-С <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NI(Cl)] <sub>2</sub> /ак- цептор (мол.)	Растворитель	Выход дикротила, % от исходн. колич. кротильных групп	Соотношение изомеров МГД/ОД (взв.)
	1 : 1	Ксилол	81	1 : 3,7
	1 : 1	»	69	1 : 3,2
	1 : 1	»	70	
(CCl <sub>3</sub> COOH) <sub>2</sub>	1 : 1	»	68	1 : 2,1
(CCl <sub>3</sub> COOH) <sub>2</sub>	1 : 1	Пентан	30 40*	1 : 4
(CCl <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Ni	1 : 1	Ксилол	53	1 : 8,3
	1 : 2		49	
TiCl <sub>4</sub>	1 : 1	»	34	1 : 12,5

\* Время взаимодействия 4 часа.

завершения взаимодействия (полное выпадение осадка) жидкость отделялась от осадка переоконденсацией в вакууме или фильтрованием и подвергалась хроматографическому анализу. Анализ проводили на хроматографе «Цвет-1», в качестве жидкой фазы применялся скволан, нанесенный на сферохром в количестве 15% от веса носителя. Количественное определение дикротила проводилось по методу внутреннего стандарта. В качестве стандарта использовали изооктан. Выход дикротила определялся с точностью в среднем  $\pm 5\%$ .

Как видно из данных табл. 1, выход дикротила составляет 30—80% от исходного количества кротильных групп в л-кротилникельхлориде, причем преобладающим является ОД. Количество выделяющегося дикротила зависит от природы акцептора и растворителя, в котором проводилось комплексообразование. При взаимодействии с хинонами и трихлоруксусной кислотой от л-кротилникельхлорида отщепляется до 70—80% кротильных групп. При комплексообразовании в тех же условиях с кислотами Льюиса (трихлорацетат никеля, четыреххлористый титан) выход дикротила понижается до 30—50%. Интересно отметить, что в последних системах, характеризующихся образованием комплексов с переносом аниона (<sup>-</sup>), доля МГД резко снижается. На примере системы с трихлоруксусной кислотой показано существенное влияние растворителя: при переходе от ксилола к пентану выход дикротила падает от 70 до 30%. Последнее обстоятельство, по-видимому, связано с электронодонорной способностью *o*-ксилола.

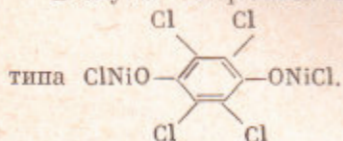
Можно полагать, что в системах л-кротилникельхлорид — электроноакцептор реакция взаимодействия компонентов протекает одновременно в двух направлениях: направление 1 — образование каталитически активного комплекса (К) и направление 2 — разрушение исходного л-аллильного соединения под влиянием электроноакцептора:



где *A* — электроноакцептор, *B* — продукт разложения.

Это подтверждается, в некоторой степени, тем, что выход дикротила практически не зависит от времени выдержки выпавшего твердого осадка (см. табл. 1), т. е. реакция 2 не протекает через стадию образования каталитического комплекса К.

В случае хлоранила В представляет собой, по-видимому, соединение



В пользу этого говорит тот факт, что при

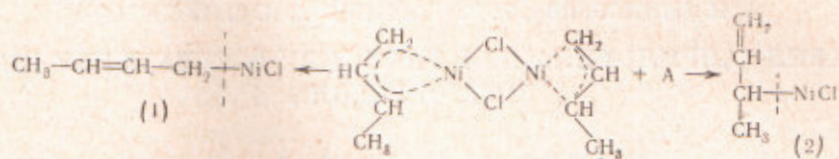
гидролизе продукта взаимодействия образуется гидрохинон (подметрически определенный выход тетрагидрохлороксинона составил 70—80% от теории), а также и соотношение ионов  $[\text{Cl}^-]:[\text{Ni}^{2+}]$ , которое оказалось близким к единице.

Реакция, приводящая к выделению дикротила, связана с разрушением л-аллильных соединений, что в значительной мере должно уменьшать концентрацию активных центров полимеризации. Действительно, данные по выделению дикротила хорошо коррелируют с концентрацией активных центров в системах  $[\pi\text{-C}_6\text{H}_7\text{NiCl}]_2$  — трихлорацетат никеля и  $[\pi\text{-C}_6\text{H}_7\text{NiCl}]_2$  — хлоранил, определенной из зависимости степени полимеризации полибутадиена от глубины процесса в толуольном растворе. Нами

установлено, что начальная концентрация активных центров составляет 10—15% от исходного содержания кротильных групп.

Все приведенные данные указывают на то, что под влиянием электроноакцепторов связь аллил — металл становится более лабильной и реакционноспособной.

Образование ОД и МГД является, по-видимому, следствием протекания реакции разложения л-кротилникельхлорида через  $\sigma$ -соединения двух типов согласно схеме:



Содержание групп, образующихся через соединение 2, в зависимости от природы акцептора не является постоянным, а колеблется в пределах от 4 до ~ 20% от общего количества кротильных групп, выделившихся в виде дикротила. Это обстоятельство дает основание полагать, что рекомбинация кротильных групп осуществляется не по обычному свободно-радикальному механизму в растворах. Не исключена возможность, что в данном случае рекомбинационные акты протекают непосредственно в координационной сфере, что приводит к указанным изменениям в составе в зависимости от природы акцептора.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
25 VI 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. А. Мушина, Т. К. Выдрина и др., ДАН, 170, 344 (1966). <sup>2</sup> V. A. Kormer, B. D. Babitskii et al., J. Polymer Sci., Part C, 4351 (1969). <sup>3</sup> О. К. Шараев, А. В. Алферов и др., ДАН, 177, 140 (1967). <sup>4</sup> Е. А. Мушина, Т. К. Выдрина и др., ДАН, 177, 361 (1967). <sup>5</sup> А. В. Волков, О. П. Паренного и др., ДАН, 187, 574 (1969). <sup>6</sup> G. Lugli, W. Marconi et al., Inorg. chim. acta, 3, 151 (1969). <sup>7</sup> Э. Н. Завадовская, М. П. Тетерина и др., ДАН, 188, 822 (1969).