

М. Р. ГАЛЬДИНГ, Н. А. БУЗИНА

**К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
π-АЛЛИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ С ХИНОНАМИ**

(Представлено академиком Б. А. Долгопловком 18 IX 1970)

Активность и стереоспецифичность каталитических систем на основе π-аллильных соединений никеля, применяемых для полимеризации диенов, возрастает в присутствии π-акцепторов, в частности, некоторых хинонов (^{1, 2}). В работах (²⁻⁷) описан ряд аддуктов π-аллильных комплексов никеля с хинонами, а также развиты некоторые представления о природе, структуре этих аддуктов и механизме их каталитического действия. Обычно они рассматриваются как молекулярные соединения донорно-акцепторного типа: π-донором является π-аллильное производное никеля; π-акцептором — хинон. Аналогичные аддукты с хинонами известны и для других π-комплексов переходных металлов — ареновых (⁸) и циклопента-

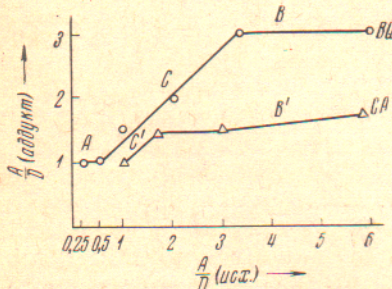


Рис. 1. Зависимость стехиометрии аддуктов от исходного соотношения компонентов (A/D — мольное отношение акцептора к донору)

(A) — область насыщения акцептора донором и (B) — область насыщения донора акцептором с отношением BQ : $[C_5H_9NiCl]_2 = 3 : 1$. Между ними лежит переходная область (C). Все аддукты выпадают в осадок при смешении растворов компонентов в толуоле. В случае CA наблюдается область насыщения донора акцептором (B') с отношением CA : $[C_5H_9NiCl]_2 = 1,5 : 1$ и область переменного состава (C'). Насыщенный аддукт с CA выпадает в осадок; ненасыщенные растворимы в толуоле. Из растворов с отношением CA : $[C_5H_9NiCl]_2 < 1,5$ при добавлении алифатического растворителя выделяется аддукт состава 1 : 1. Состав продуктов взаимодействия был установлен по данным элементарного анализа препаратов, промытых толуолом (или пентаном) и высушенных в вакууме. Методом г. ж. х. было показано, что при образовании насыщенного аддукта с CA не происходит отщепления пентильных групп с образованием дипентенила (попытка его обнаружения в маточном растворе была предпринята в связи с сообщением (⁴) об образовании дикротила при взаимодействии $[C_4H_7NiCl]_2$ с CA).

Донорно-акцепторное взаимодействие с $[C_5H_9NiCl]_2$ вызывает существенные изменения в и.-к. спектрах поглощения хинонов (см. рис. 2).

диенильных (^{9, 10}). Сопоставление имеющихся в литературе данных (^{3, 6}) указывает на желательность более систематического изучения стехиометрии структуры и свойств аддуктов π-аллильных соединений никеля и других металлов с хинонами. В настоящей работе приводятся некоторые данные о продуктах взаимодействия $[C_5H_9NiCl]_2$ с тетрахлорбензохиноном (хлоранилом, CA) и парабензохиноном (BQ).

Рис. 1 иллюстрирует зависимость стехиометрии аддуктов от исходного соотношения компонентов. Непостоянство состава соединений $[C_4H_7NiCl]_2$ с CA отмечалось в литературе (⁵). В случае BQ наблюдаются две области постоянного состава:

Обращают на себя внимание следующие основные особенности и.-к. спектров:

1. В согласии с данными (⁴, ⁶) в спектрах (за исключением $[\text{C}_5\text{H}_9\text{NiCl}]_2 \cdot 3\text{BQ}$) отсутствуют интенсивные полосы валентных колебаний карбонильных групп с двойной связью $\text{C}=\text{O}$ ($\nu_{\text{CO}} > 1600 \text{ см}^{-1}$), характерные для хиноидных структур.

2. В спектрах аддуктов имеются новые интенсивные полосы поглощения с максимумами $1490, 1205 \text{ см}^{-1}$ (BQ) и $1410, 900 \text{ см}^{-1}$ (CA). Возникновение этих максимумов также отмечалось авторами (⁴, ⁶).

3. Спектры аддуктов с СА почти не изменяются при переходе от состава 1:1 к составу 1,5:1. В случае BQ спектр

насыщенного аддукта 3:1 отличается от спектров аддуктов 2:1 и 1:1 наличием интенсивной широкой полосы поглощения в области ν_{CO} ($\sim 1650 \text{ см}^{-1}$). По-видимому, молекулы BQ в насыщенном аддукте неэквивалентны: одна из них в основном сохраняет хиноидное строение.

Более детальная интерпретация спектров наталкивается на трудности, связанные с неопределенностью в отнесении колебательных частот. Отсутствие данных по и.-к. спектрам двузамещенных солей гидрохинонов и семихинонной формы BQ^- , а также невозможность непосредственного использования данных по спектрам гидрохинонов (из-за нехарактеристичности валентных колебаний ν_{CO} , сильно взаимодействующих с деформационными колебаниями δ_{OH}) не позволяют сделать обоснованный выбор между принципиально различными отнесениями, предложенными в работах (⁴) и (⁶). В связи с этим изложенную ниже попытку истолкования спектроскопических данных, базирующуюся на отнесении к ν_{CO} полос с максимумами 1410 см^{-1} (CA) и 1490 см^{-1} (BQ), следует рассматривать как условную. Для оценки порядка связи CO в аддуктах может быть использовано соотношение (¹¹) между порядком связи p и силовой постоянной k :

$$k = k_{\parallel}p + k_1(1 - p),$$

где k_1 и k_{\parallel} — силовые постоянные простой и двойной связи соответственно. Приняв для k_1 значение 5 мдин/Å (в дальнейшем обозначение размерности опускается) и вычислив $k_{\parallel} = 13,85$ и $k = 13,45$ ($\nu_{\text{CO}}/1744$)² с помощью известных параметров формальдегида (¹¹), для свободных молекул СА и BQ (средние значения $\nu_{\text{CO}} = 1674 \text{ см}^{-1}$) получим $k = 12,84$; $p = 0,84$. Последняя величина близка к найденной на основании квантовохимических расчетов (¹²). Для анион-радикала СА ($\nu_{\text{CO}} = 1530 \text{ см}^{-1}$ (¹³)) $k = 10,35$; $p = 0,60$. Если к колебаниям ν_{CO} в спектрах аддуктов относятся полосы с максимумами 1410 см^{-1} (CA) и 1490 см^{-1} (BQ), то для СА $k = 8,78$; $p = 0,43$, а для BQ $k = 9,80$; $p = 0,54$. Если допустить существование линейной зависимости между уменьшением порядка связи CO и величиной заряда, перенесенного на молекулу хинона, то из сравнения характеристик СА и CA^- получим $q = 4,17 \Delta p$. Отсюда для СА $q = -1,72$;

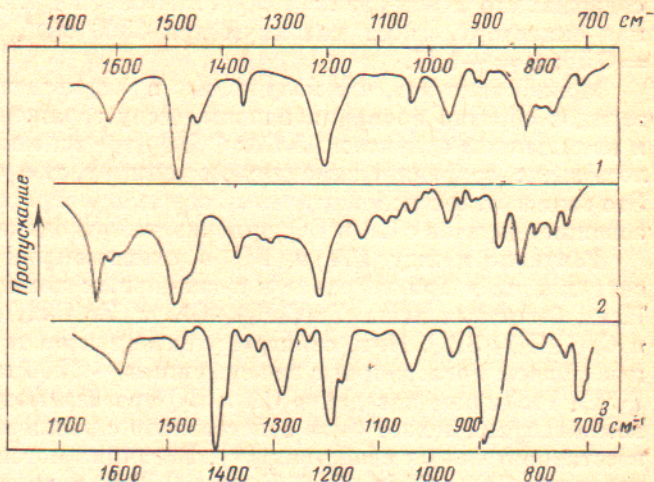


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения аддуктов (в виде суспензии в вазелиновом масле и гексахлорбутадие): 1 — $[\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl}]_2 \cdot \text{BQ}$, 2 — $[\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl}]_2 \cdot 3\text{BQ}$, 3 — $[\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl}]_2 \cdot 1,5\text{CA}$

для ВQ $q = -1,25$. Таким образом, СА и ВQ в результате донорно-акцепторного взаимодействия с $[C_5H_9NiCl]_2$ переходят в различные состояния: СА приближается к состоянию дианиона, ВQ — к состоянию семихинона. Интересно, что в и.-к. спектре аддукта дибензолхрома с бензохиноном⁽¹⁰⁾, содержащего анион-радикал BQ^- , наиболее интенсивная полоса, приписанная акцептору, имеет максимум при 1500 см^{-1} , что дает $k = 9,95$; $p = 0,56$; $q = -1,17$.

Можно заметить, что полученные в результате такой оценки значения зарядов обратно пропорциональны числу заряженных молекул акцептора в насыщенном аддукте: 1,5 СА; 2 ВQ (третья молекула ВQ, как указывалось выше, сохраняет хиноидную структуру, т. е. остается незаряженной). Это означает, что положительный заряд, приобретаемый донором при образовании аддуктов с СА и ВQ, приблизительно одинаков ($\sim 2,5$).

Различие между СА и ВQ в стехиометрии насыщенных аддуктов сохраняется и при переходе к π -аллильным комплексам других металлов. Нами были выделены $Zr(C_5H_5)_4 \cdot 3CA$ и $Zr(C_5H_5)_4 \cdot 3BQ$; $Cr(C_5H_5)_3 \cdot 1,5CA$ и $Cr(C_5H_5)_3 \cdot 3BQ$. И.-к. спектры этих аддуктов также содержат интенсивные полосы поглощения с максимумами $\sim 1500\text{ см}^{-1}$ (ВQ) и $\sim 1400\text{ см}^{-1}$ (СА). Различное поведение СА и ВQ при взаимодействии с π -аллильными компонентами может быть сопоставлено с различием в их окислительно-восстановительных свойствах⁽¹⁴⁾. Величина потенциала, необходимая для перехода $CA \rightarrow CA^{2-}$, $E_1 + E_2 = -0,70\text{ в}$, в то время как для перехода $BQ \rightarrow BQ^{2-}$ требуется значительно более высокий потенциал $E_1 + E_2 = -1,65\text{ в}$. Возможно, именно поэтому при образовании аддуктов ВQ восстанавливается лишь до состояния близкого к семихинону ($E_1 = -0,51\text{ в}$).

Взаимодействием $[C_5H_9NiCl]_2$ со смесью акцепторов, взятых в избытке, были получены смешанные аддукты $[C_5H_9NiCl]_2 \cdot xCA \cdot yBQ$, причем $x + y \approx 3$; отношение $x : y$ зависит от относительного содержания акцепторов в исходной смеси. Аналогичные аддукты образуются и при реакциях типа $[C_5H_9NiCl]_2 \cdot 3BQ + CA$ и $[C_5H_9NiCl]_2 \cdot 1,5CA + BQ$.

Приведенные факты показывают, что $[C_5H_9NiCl]_2$ не проявляет заметной избирательности по отношению к СА или ВQ как партнерам по донорно-акцепторному взаимодействию.

Для качественной оценки прочности аддукта $[C_5H_9NiCl]_2$ с СА были проведены опыты по взаимодействию $[C_5H_9NiCl]_2$ с донорно-акцепторным молекулярным комплексом $CA \cdot HMB$ (HMB — гексаметилбензол), а также по взаимодействию $[C_5H_9NiCl]_2 \cdot 1,5CA$ с HMB. В первом случае СА полностью переходит в состав аддукта с $[C_5H_9NiCl]_2$, во втором случае реакция не идет. Это означает, что органический π -донор HMB не способен конкурировать с π -аллильным комплексом никеля в реакции присоединения СА.

Авторы выражают глубокую признательность Б. Д. Бабицкому, Ю. С. Варшавскому и В. А. Курмеру за полезное обсуждение результатов.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука
им. С. В. Лебедева
Ленинград

Поступило
22 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Авт. свид. СССР № 216266; Бюлл. изобр. № 14 (1968). ² О. К. Шараев, А. В. Алферов и др., ДАН, 177, 140 (1967). ³ А. Г. Азизов, О. К. Шараев и др., Высокомолек. соед., 11Б, 746 (1959). ⁴ G. Lugli, W. Marconi et al., Inorg. chim. acta, 3, 151 (1969). ⁵ А. Г. Азизов, О. К. Шараев и др., ДАН, 190, 582 (1970). ⁶ Э. Н. Завадовская, М. М. Тетерина и др., ДАН, 188, 822 (1969). ⁷ G. N. Schrauzer, H. Thuret, J. Am. Chem. Soc., 82, 6420 (1960). ⁸ J. C. Golan, E. Berg, H. E. Podall, J. Org. Chem., 29, 975 (1964). ⁹ R. J. Brandon, J. H. Osiecki, A. Ottenberg, J. Org. Chem., 31, 1214 (1966). ¹⁰ J. W. Fitch, J. J. Lagowski, Inorg. Chem., 4, 864 (1965). ¹¹ J. Matsunaga, Canad. J. Chem., 38, 1172 (1960). ¹² M. Davies, F. E. Prichard, Trans. Farad. Soc., 59, 1248 (1963). ¹³ F. E. Prichard, Spectrochim. acta, 20, 127 (1964). ¹⁴ M. E. Peover, J. Chem. Soc., 1962, 4540.