

УДК 547.315.3:66.095.21+66.097.3:546.74

ХИМИЯ

И. Г. ЖУЧИХИНА, И. И. ЕРМАКОВА, Е. Н. КРОПАЧЕВА,
И. А. ЗЕВАКИН, академик Б. А. ДОЛГОПЛОСКО

О МЕХАНИЗМЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЕКСАДИЕНА-1,5 ПОД ДЕЙСТВИЕМ π -АЛЛИЛНИКЕЛЬГАЛОГЕНИДОВ

π -Аллилникельгалогениды вызывают изомеризацию двойных связей в гексадиене-1,5 с образованием гексадиенов-1,4 и -2,4, а также процесс димеризации. Направление, глубина процесса и геометрическая конфигурация продуктов превращения зависят от природы галоида (¹). Настоящая работа посвящена изучению механизма этой реакции.

Взаимодействие гексадиена-1,5 с π -аллилникельгалогенидами проводили в бензольных растворах при температуре 25°С в условиях, исключающих попадание влаги и воздуха в систему. Анализ продуктов реакции осуществляли методом газо-жидкостной хроматографии на приборе ХЛ-4,

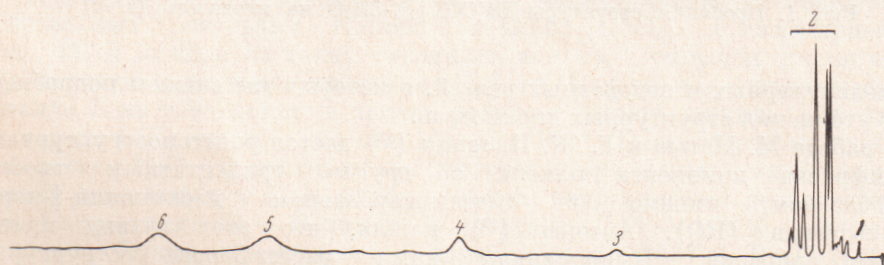
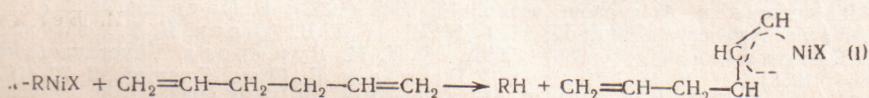


Рис. 1. Хроматограмма продуктов реакции гексадиена-1,5 с π -пентенилникельхлоридом. 1 — воздух, 2 — гексадиен-1,5 и продукты его изомеризации, 3 — толуол, 4 — ундекатриены, 5, 6 — додекатриены

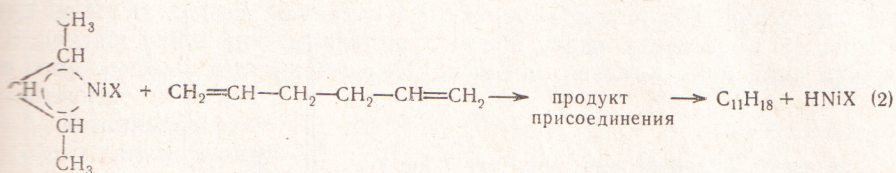
а также методом я.м.р. высокого разрешения на приборе INM-60 по методике, описанной в (¹). Высококипящие продукты реакции разделяли на хроматографе «Цвет-1», с препаративной приставкой. Длина колонки 3 м, внутренний диаметр 1,4 мм, неподвижная фаза ПЭГА, газ-носитель — гелий, деление потока 1 : 7 (30 : 200 мл/мин); температура 100°С. Выделенные фракции анализировали методом масс-спектро스코пии на приборе МИ-1305; масс-спектры снимали при 70 эв и токе эмиссии 1,5 ма.

В ряде работ, посвященных изучению превращений олефинов под действием соединений металлов VIII группы, на основании изучения состава продуктов реакции высказываются предположения об образовании в стадии иницирования либо гидрида переходного металла, либо π -аллильных комплексов (²⁻⁵).

Нами было показано, что при химических превращениях гексадиена-1,5 под влиянием π -кротилникельиодида, π -кротилникельхлорида и π -пентенилникельхлорида в продуктах реакции отсутствовали бутены и пентены (RH), что исключает возможность развития реакции по уравнению



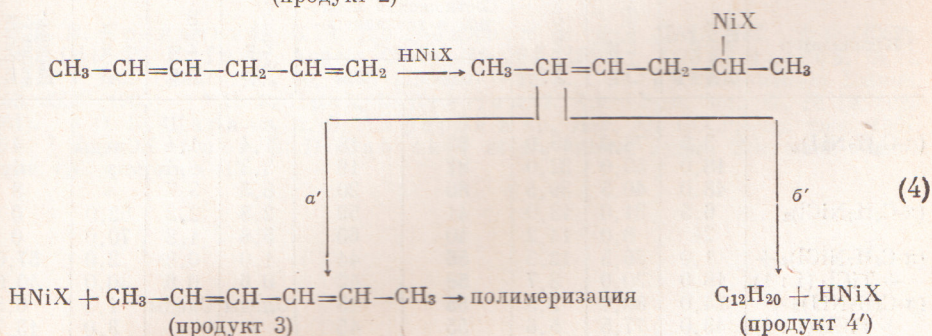
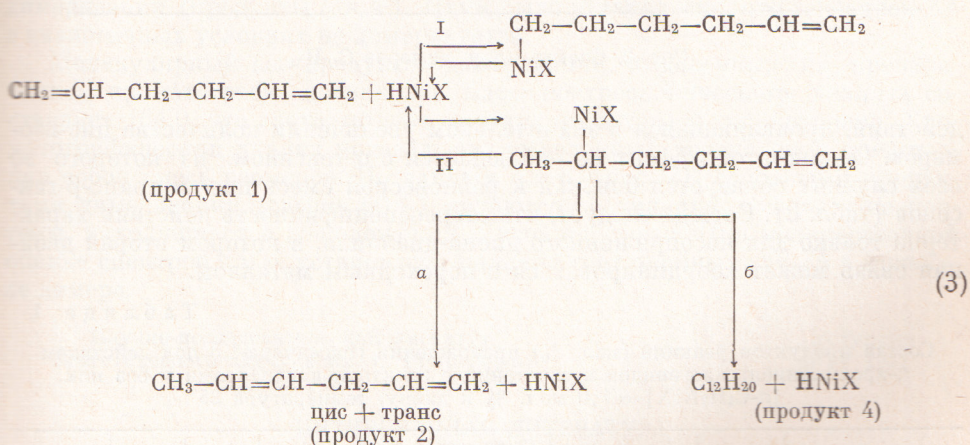
Приведенные ниже экспериментальные данные указывают на то, что первичные акты осуществляются путем присоединения π -аллильных соединений никеля к двойной связи диаллила с последующим отщеплением HNiX . Последний, по-видимому, далее ведет цепную стадию процесса путем последовательного присоединения к $\text{C}=\text{C}$ связи и его отщепления:



Первичные акты (инициирование), как показано в уравнении (2), должны сопровождаться образованием продукта присоединения π -аллильного лиганда к гексадиену-1,5.

Действительно, в области высококипящих олефинов на хроматограмме были обнаружены пики, соответствующие по времени удерживания декатриенам в случае π -кротилникельгалогенидов и ундекатриенам в случае π -пентенилникельхлорида (рис. 1). Количества указанных триенов составляли около 75% от загруженного π -аллилникельгалогенида.

Первичные продукты взаимодействия гексадиена-1,5 с π -пентенилникельхлоридом были разделены на препаративном хроматографе. Масс-спектрометрический анализ фракции, соответствующей по времени удерживания углеводороду $\text{C}_{11}\text{H}_{18}$, показал, что нами выделен углеводород с молекулярным весом 150,0, что соответствует расчетному молекулярному весу ундекатриена. Развитие цепи протекает с участием HNiX (уравнение (3)). Присоединение HNiX к олефину может протекать одновременно в двух направлениях (I и II). Направление I в данном случае не рассматривается, так как оно приводит к регенерации исходного продукта.



Соотношение цис-транс-изомеров в гексадиене-1,4 (продукт 2), образующемся по реакции (3), зависит от природы галоида (табл. 1).

В случае π -кродилникельиодида количество транс-изомеров составляет $\sim 80\%$, что близко к равновесному при данной температуре, а в случае π -кродилникельхлорида наблюдается определенная стереоспецифичность

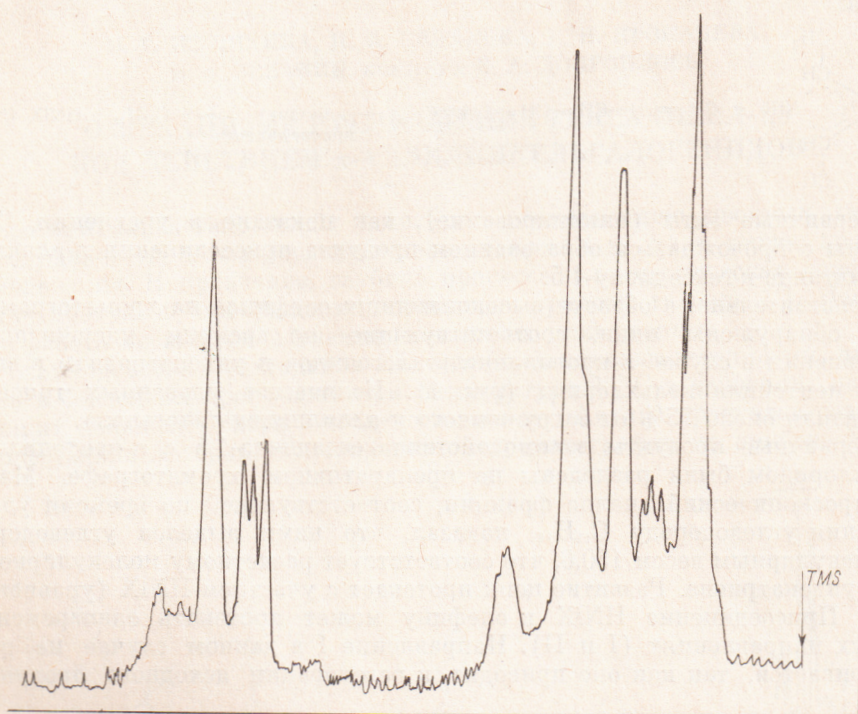


Рис. 2. Спектр я.м.р. димеров $C_{12}H_{20}$

действия, проявляющаяся в значительном увеличении количества цис-изомеров. Однако этот эффект не наблюдается с α -гексеном, из которого во всех случаях образуется близкая к равновесной смесь цис- и транс- β -гексенов (табл. 2). Отсюда следует, что стереоспецифичность действия характерна только для несопряженного диена-диаллила, в котором вторая двойная связь может координироваться с переходным металлом.

Таблица 1

Состав продуктов реакции (мол. %) превращения гексадиена-1,5 под действием π -кродилникельгалогенидов в сочетании с электроакцепторами и без них.
 $[\pi-C_4H_7NiX] = 1,0$ мол. % к диену, температура 25°

Катализатор	Продолжительность, час.	1,5-гексадиен	1,4-гексадиен	Соотношение изомеров в гексадиене-1,4, %		2,4-гексадиен	1,3-гексадиен	Димер	Высокомолекулярный продукт
				транс	цис				
$(\pi-C_4H_7NiI)_2$	3,5	78,0	15,9	82	18	1,4	1,4	Следы	4
	18,0	59,0	32,0	81	19	3,3	1,4	»	4
	48,0	40,5	39,5	80	20	8,3	3,7	»	8
$(\pi-C_4H_7NiCl)_2$	6,5	31,0	18,0	41	59	2,8	2,2	52,0	0
	24	8,0	14,2	40	60	5,8	1,8	70,0	0
	1,0	26,5	12,5	56	44	1,0	0,9	2,0	57,0
$(\pi-C_4H_7NiCl)_2 + TiCl_4 (1:1)$	18,0	20,0	8,7	58	42	0,6	0,6	30,0	40,0
$(\pi-C_4H_7NiI)_2 + TiCl_4 (1:1)$	24,0	89,0	2,8	55	45	Следы	Следы	1,5	6,5
	48,0	77,5	5,6	55	45	»	»	3,0	13,7

Известно, что π -аллилникельйодид весьма стереоспецифичен для транс-полимеризации бутадиена. В присутствии электроноакцепторных соединений система становится стереоспецифичной для цис-полимеризации (⁶, ⁷). Подобное обращение стереоспецифичности действия наблюдается и в процессе миграции двойных связей. Как следует из данных табл. 1, в случае применения в качестве электроноакцептора $TiCl_4$ образующийся при миграции двойных связей гексадиен-1,4 содержит около 50% цис-структуры.

В последующем акте миграции двойной связи (реакция (4)) образуется сопряженный гексадиен-2,4. В случае π -критилникельйодида процесс превращения гексадиен-1,4

останавливается на образовании лишь незначительных количеств гексадиена-2,4 и продуктов его полимеризации, в то время как в присутствии π -критилникельхлорида реакция протекает практически до конца.

Проведенными исследованиями было выяснено, что π - C_4H_7NiI , в отличие от π - C_4H_7NiCl , является катализатором полимеризации гексадиена-2,4. Присоединение π - C_4H_7NiI к гексадиену-2,4 ведет к образованию более устойчивого π -аллильного комплекса, не способного к взаимодействию с олефиновой двойной связью. Нами показано, что малые количества гексадиена-2,4 ингибируют миграцию двойных связей в гексадиене-1,5 при инициировании процесса π - C_4H_7NiI . Наряду с миграцией двойных связей в гексадиене-1,5 под действием π -аллилникельгалогенидов протекает процесс димеризации (продукты 4 и 4'). Нами было установлено, что гексадиен-2,4 в аналогичных условиях не димеризуется.

Молекулярный вес продуктов димеризации, выделенных на препаративном хроматографе, по данным масс-спектроскопического анализа составляет 164,0, что соответствует молекулярному весу додекатриена. Хроматографический анализ показал, что выделенный додекатриен представлял собой смесь изомеров. По данным я.м.р. (рис. 2), основными продуктами димеризации (свыше 60%) являются соединения, содержащие протоны, находящиеся в β^2 -положении к двойной связи. При количественной оценке спектров я.м.р. установлено наличие трех двойных связей в молекуле димера.

Таблица 2

Соотношение цис/транс звеньев в 2-гексене, полученном из 1-гексена под действием $(\pi-C_4H_7NiX)_2$, где $X = Cl, I, T = 25^\circ, [\pi-C_4H_7NiX]_2 = 0,3$ мол. % к 1-гексену

Катализатор	Транс-изомер, %	Цис-изомер, %	Продолжительность, час.	Превращенный 1-гексен, %
$(\pi-C_4H_7NiI)_2$	65	35	24	62
	64	36	30	69
$(\pi-C_4H_7NiCl)_2$	71	29	24	22
	69	31	32	34

Научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. С. В. Лебедева
Ленинград

Поступило
6 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгопосок и др., ДАН, 187, № 6 (1969).
- ² I. Smidt, W. Hafner, Angew. Chem., 71, 284 (1959).
- ³ I. E. Harrod, A. I. Chalk, J. Am. Chem. Soc., 86, 1776 (1964).
- ⁴ R. S. Coffey, Tetrahedron Letters, № 43, 3809 (1965).
- ⁵ R. F. Heck, D. Breslow, J. Am. Chem. Soc., 83, № 19, 4023 (1961).
- ⁶ О. К. Шараев, А. В. Алферов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1170.
- ⁷ V. A. Kormer, B. D. Babickii et al., Intern. Symp. Macromol. Chem., Prague, 1965, preprints 413.