

В. А. ВАСИЛЬЕВ, В. И. КЛЕПИКОВА, Г. П. КОНДРАТЕНКОВ,
В. А. КОРМЕР, М. И. ЛОБАЧ

НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ π-КРОТИЛНИКЕЛЬИОДИДА К ИЗОПРЕНУ

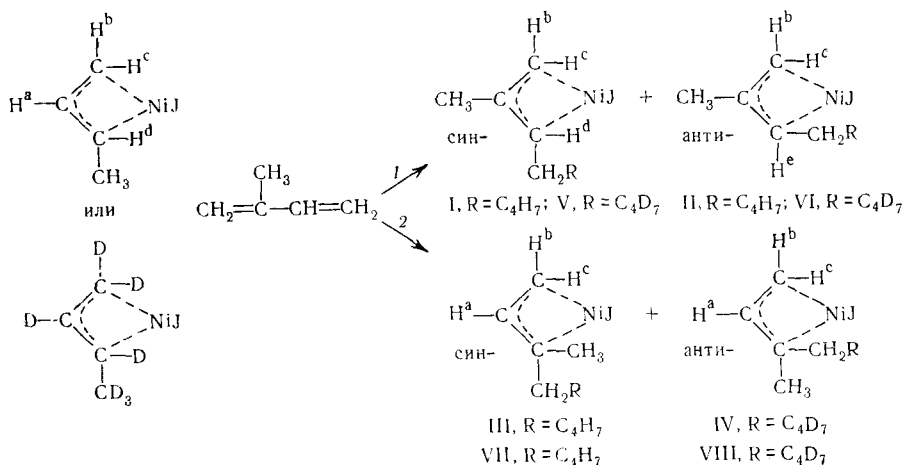
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 3 IV 1972)

Изучение стехиометрического присоединения металлоорганических соединений к углеводородам с сопряженной системой кратных связей наталкивается обычно на значительные трудности из-за высокой реакционной способности возникающих аддуктов, которые, участвуя в дальнейшем присоединении, образуют полимеры. Между тем исследование стехиометрических реакций дает весьма ценную информацию для понимания элементарных актов полимеризации 1,3-диенов.

Ранее одними из нас было показано, что π-кротилникельгалогениды являются катализаторами стереоспецифической полимеризации бутадиена (^{1, 2}). Применение протонного магнитного резонанса позволило осветить ряд принципиальных сторон этих процессов: зафиксировать их отдельные стадии, установить природу реакционных центров (^{3, 4}).

Ниже мы сообщаем о результатах исследования методом я.м.р. реакций π-кротилникельиодида с изопреном. Присоединение π-кротилникельиодида к изопрену теоретически должно приводить к образованию четырех типов π-аллильных аддуктов (см. схему 1).

Схема 1



При взаимодействии π-кротилникельиодида с изопреном в спектре я.м.р. реакционной смеси наблюдается исчезновение сигналов кротильного лиганда (дублета метильной группы при τ 8.86, дублета H^b при τ 7.01 и мультиплета H^d при τ 7.30) и появление синглетного резонанса при τ 7.05 и триплета при τ 7.35 (рис. 1), которые мы приписываем соответственно протонам H^b и H^d π-аллильных лигандов комплексов I и II.

Правильность такого отнесения подтверждается в опытах с полностью дейтерированным π-кротилникельиодидом. В начальный период реакции

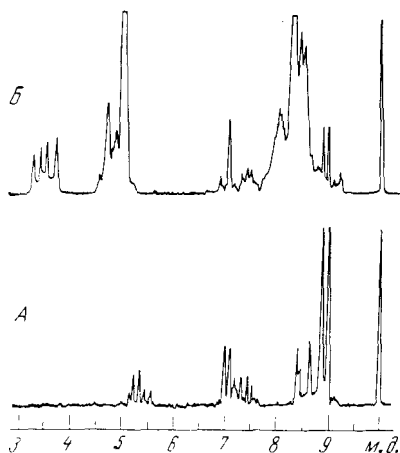


Рис. 1

Рис. 1. Спектры я.м.р. π -кродилинелиодида (А) и продукта реакции его с изопреном через 420 мин. при 22° С (Б). Начальные концентрации C_4H_7NiI 0,4, C_5H_8 3,5 мол/л

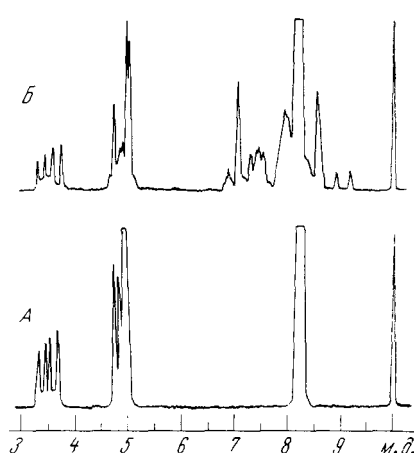


Рис. 2

Рис. 2. Спектры я.м.р. реакционной смеси π -пердейтерокродилинелиодид + + изопрен в начальный момент (А) и через 480 мин. при 22° С (Б). Начальные концентрации C_4D_7NiI 0,6, C_5H_8 3,0 мол/л

в спектре наблюдаются резонансы метильных, метиленовых и метиновых протонов изопрена (рис. 2). Затем появляются сигналы H^b (комплексов V и VI) при τ 7,05 и H^a (комплекса V) при τ 7,35. Интенсивность сигналов H^b постепенно приближается к значениям, соответствующим начальной концентрации π -пердейтерокродилинелиодида. Сигнал при τ 6,85 (рис. 1 и 2) обусловлен резонансом протона H^e комплексов II и VI с антиконфигурацией заместителя CH_2R . Соотношение син : анти изомеров комплексов образующихся по направлению 1 (схема 1) в условиях наших экспериментов колебалось в пределах 2,8—3,2:1.

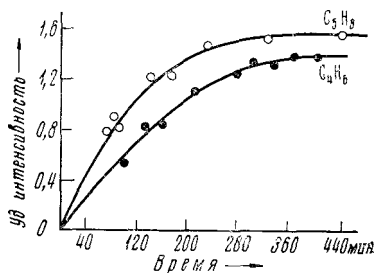


Рис. 3. Кинетические кривые накопления аддуктов 1:1 π -пердейтерокродилинелиодида к бутадиеву и изопрену. Начальные концентрации C_4D_7NiI 0,35, диена 2,15 мол/л, 23°

Анализ спектров аддуктов π -пердейтерокродилинелиодида к изопрену позволил также установить, что наряду с 1,2-дизамещенными π -аллилниелиодидами возникают комплексы III, IV, VII и VIII (направление 2, схема 1). Сигналы при τ 9,19 и 8,73 (рис. 2) вызываются протонами метильных групп комплексов VII и VIII соответственно. В я.м.р. спектрах продуктов реакции π -кродилинелиодида с изопреном соединение IV не обнаруживается из-за маскировки сигнала при τ 8,73 резонансом метильной группы π -кродильного лиганда (рис. 1). Соотношение комплексов III : IV и VII : VIII находится в пределах (1,6—1,8) : 1.

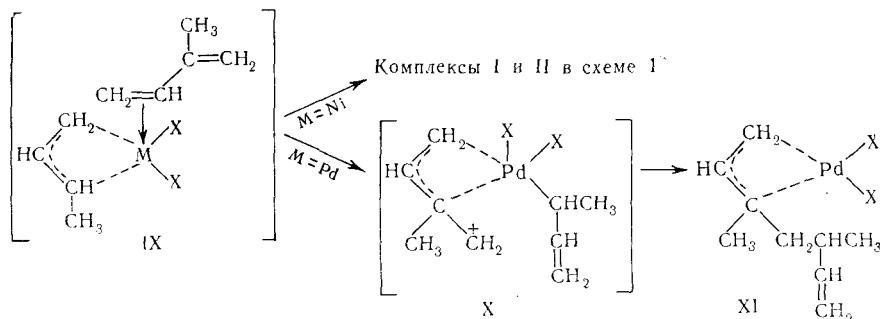
Сопоставление интенсивности сигналов H^b аддуктов V и VI с суммарной интенсивностью сигналов протонов анти- и син-метильных групп комплексов VII и VIII показывает, что при взаимодействии изопрена с π -кродилинелиодидом доля реакций, приводящих к 1,2-дизамещенным π -аллильным структурам (направление 1, схема 1) составляет 85—90%.

Установленный в настоящей работе порядок взаимодействия π -кродилинелиодида с изопреном противоположен направлению аналогичных

реакций π -аллильных соединений палладия (⁵⁻⁸). В последнем случае образуются исключительно аддукты с 1,1-дизамещенными π -аллильными лигандами. Различия в поведении никель- и палладийсодержащих комплексов проявляется также и в обратном порядке активностей бутадиена и изопрена. Как следует из кинетических кривых, построенных в координатах удельная интенсивность сигнала H^b — время (рис. 3), скорость присоединения π -кродилникельодида к изопрену в 1,7 раза больше скорости аналогичного его взаимодействия с бутадиеном. В то же время π -аллилпалладийгалогениды присоединяются к бутадиену быстрее, чем к изопрену (^{5, 6}). π -Кродилпалладийгалогениды реагируют с 1,3-диенами по связям металл — наиболее замещенный атом углерода π -аллильного фрагмента (⁵⁻⁷). В случае комплексов никеля π -кродильная группа фиксируется у диолефина метиленовым углеродным атомом.

Порядок присоединения π -аллильных комплексов никеля и палладия к изопрену обусловлен, по-видимому, природой образующихся промежуточных комплексов. В работе (²) были приведены экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что взаимодействие кродилникельодида с бутадиеном проходит в соответствии с закономерностями ассоциативного механизма через пятикоординационное переходное состояние. Известно, что в этом случае π -акцепторные свойства вступающего лиганда играют более существенную роль, чем σ -донорные (⁹). Можно предположить, что реакции 1,3-диенов с димерными π -кродилникельодидами и π -аллилпалладийгалогенидами, для которых также возможны промежуточные состояния с координационным числом 5 (⁹), начинаются с образования π -комплексов IX (схема 2) переходный металл — диолефин.

Схема 2



Координацию изопрена по винильной группе следует считать предпочтительной как из-за ее большей π -акцепторной способности, так и по стереическим соображениям.

В случае π -кродилникельодида и изопрена комплекс IX, путем присоединения кродильного лиганда к конечному углеродному атому винильной группы диолефина, превращается в 1,2-дизамещенные π -аллильные комплексы. Палладиевый комплекс IX в результате окислительно-восстановительной реакции диолефин — палладий переходит в π -аллилкарбопиевый ион X, который после миграции кродильного лиганда к катионному центру дает 1,1-дизамещенный π -аллилпалладийгалогенид XI (схема 2). Возможность образования комплексов палладия типа X учитывалась в работах (¹⁰).

Приведенные схемы позволяют объяснить направление присоединения аллильных комплексов палладия и никеля к изопрену, относительную реакционную способность бутадиена и изопрена в зависимости от природы переходного металла.

Экспериментальные результаты, приведенные на рис. 1 и 2 (сигналы при τ 8,0 и 8,5), свидетельствуют о способности комплексов I—VIII участ-

вывать в реакциях присоединения к изопрену. Однако их активность значительно ниже активности исходного π -кротилникельодида.

Реакции проводились в растворе бензола или дейтеробензола при комнатной температуре в атмосфере аргона. Спектры я.м.р. снимались на приборе JNM-3H-60. В качестве внутреннего стандарта использовался тетраметилсилан.

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

Поступило
28 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. A. Kormer, B. D. Babitskii et al., Intern. Simp. Macromol. Chem., Prague, 1965, Prepr. 413. ² V. A. Kormer, B. D. Babitskii, M. I. Lobach, Adv. Chem. Ser., **91**, 306 (1969). ³ M. I. Lobach, V. A. Kormer et al., J. Polym. Sci., **9B**, 71 (1971). ⁴ М. И. Лобач, В. А. Кормер и др., ДАН, **196**, № 1 (1971). ⁵ D. Medema, R. van Helden, Rec. trav. chim., Pays—Bas, **90**, 304 (1971). ⁶ Y. Takahashi, S. Sakai, Y. Ishii, J. Organomet. Chem., **16**, 177 (1969). ⁷ R. van Helden, C. F. Kohll et al., Rec. trav. chim., Pays—Bas, **87**, 961 (1968). ⁸ D. J. S. Guthrie, R. Spraat, S. M. Nelson, Chem. Comm., № 16, 935 (1971). ⁹ К. Ленгфорд, Г. Грей, Процессы замещения лигандов, М., 1969. ¹⁰ S. D. Robinson, B. L. Shaw, J. Chem. Soc., **1963**, 4806; **1964**, 5002.