

УДК 541.49+542.957

ХИМИЯ

Э. Н. ЗАВАДОВСКАЯ, Г. М. ЧЕРНЕНКО, С. И. БЕЙЛИН, О. К. ШАРАЕВ,
Е. И. ТИНЯКОВА, академик Б. А. ДОЛГОПЛОСК

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ РАЗЛОЖЕНИЯ π -АЛКЕНИЛНИКЕЛЬХЛОРИДОВ

В литературе имеются ограниченные сведения о поведении π -алкенил-никельгалогенидов при термическом распаде, а также при взаимодействии их с различными агентами. В настоящей работе изучен состав продуктов, образующихся при термическом, кислотном и щелочном разложении π -алкенилникельхлоридов и при их взаимодействии с электроноакцепторами, используемыми в качестве активаторов процесса полимеризации.

Термическое разложение π -алкенилникельхлоридов общей формулы $RNiCl$ (R — кротил, пентенил и циклогексенил) исследовали при температурах 110–140° в углеводородных растворах. Процесс проводили до полного распада никельорганического соединения, о чем свидетельствовало обесцвечивание углеводородного раствора. После отделения от осадка жидкие и газообразные продукты анализировали хроматически с применением внутренних стандартов. Во всех случаях в осадке $Ni/Cl = 1$, что указывает на отсутствие распада с выделением RCl . В табл. 1 приведены экспериментальные данные о составе продуктов термического разложения различных π -аллильных соединений никеля. Как видно из табл. 1, при термическом распаде всех изученных соединений образуются олефин (R_{+H}),

Таблица 1

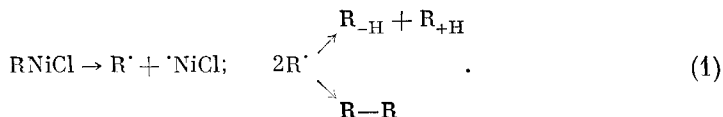
Продукты термического разложения π -алкенилникельхлоридов

№ п.п.	π -Аллильное соединение никеля $RNiCl$	Растворитель	Т-ра, °C	Состав продуктов, мол. %			
				R_{+H}	R_{-H}	$R-R$	бензол
1	π -Кротилникельхлорид	Ксилол	140	Бутены ² 23,5	Бутадиен 5,5	Дикротил ³ 23	—
2	»	Ксилол + циклогексадиен ¹	140	» 23,0	0	26,5	27,0
3	π -Пентенилникельхлорид	Толуол	140	Циклогексен 14,5 β -Пентен 30,0	Транс-пентадиен 10	Дипентенил ⁴ 20,0	—
4	π -Циклогексенилникельхлорид	»	110	Циклогексен 39	Циклогексадиен 0	Дициклогексенил 24	7
5	»	Нонан	110	46	0	28	10
6	»	»	140	23	2	38	5
7	»	Нонан + циклогексадиен ¹	140	43	0	37	27
8	»	Ксилол + бутадиен ¹	140	20	6	26	5
					Бутадиен 41,6		

¹ Диен введен в количестве 1 моль на 1 г-ат. никеля; ² состав бутенов: α -бутен (8,8), транс- β -бутен (77,5), цис- β -бутен (13,7%); ³ смесь октадиена-2,6 и 3-метилгептадиена-1,5 (соотношение 4 : 1); ⁴ 4,5-диметилгектадиен-2,6.

продукт рекомбинации алкенильных групп ($R-R$) и в ряде случаев соответствующий диен (R_{-H}). Выход диена всегда существенно ниже выхода олефина. Пониженный выход диена, по-видимому, связан с его полимеризацией в изучаемых системах.

На основании полученных данных можно полагать, что указанные выше продукты термического разложения образуются в результате гомолитического расщепления связей $C-Ni$ в соответствии со схемой



Следует отметить, что реакция отрыва H -атома от растворителя не играет существенной роли, на что указывает отсутствие дибензила и циклогексенилбензила при проведении термического разложения π -циклогексенилникельхлорида в толуоле.

При термическом разложении π -циклогексенилникельхлорида помимо типичных для всех π -алкенильных соединений никеля продуктов обнаружен также бензол, который может возникнуть в результате вторичной реакции диспропорционирования образовавшегося при термораспаде циклогексадиена:



Действительно, выход бензола существенно возрастает при проведении реакции термического разложения π -циклогексенилникельхлорида в присутствии специально введенного циклогексадиена (табл. 1, оп. № 7). Бензол и циклогексен найдены также в продуктах термораспада π -кротилникельхлорида в присутствии циклогексадиена (оп. № 2).

При проведении термического разложения в присутствии значительного избытка α -метилстирола (акцептор свободных радикалов) по отношению к π -циклогексенилникельхлориду (1009:1) количество выделяющихся продуктов практически не изменялось. Это явление характерно для распада всех органических соединений переходных металлов (реакции Караша), что свидетельствует об отсутствии радикальных стадий, протекающих в растворе. Образование продуктов рекомбинации ($R-R$), как известно, характерно для бензильных и некоторых других производных переходных металлов.

При кислотном и щелочном разложении π -пентенил- и π -циклогексенилникельхлоридов, так же как и в случае π -кротилникельгалогенидов, основным продуктом превращения является олефин. Его выход составлял ~70–80% от теории. Следует отметить, что π -пентенил- и π -циклогексенилникельхлориды достаточно устойчивы при контакте с обескислороженными водными растворами кислоты и щелочи. Полное разложение при комнатной температуре наблюдается лишь через несколько суток.

Известно, что π -алкенилникельгалогениды являются эффективными катализаторами полимеризации бутадиена только в присутствии электроноакцепторных соединений (¹). Поэтому представляется важным изучение процесса взаимодействия компонентов в этих системах.

Реакцию комплексообразования π -пентенил- и π -циклогексенилникельхлорида с электроноакцепторами проводили до полного выпадения осадка при различных температурах. Жидкую фазу отделяли от осадка фильтрованием или перегонкой в вакууме и анализировали хроматографически.

При использовании в качестве электроноакцепторов хлораля и трихлор-ацетатов цинка и никеля в жидкой фазе, по аналогии с разложением π -кротилникельхлорида (табл. 2, оп. №№ 1, 2), найдены только продукты рекомбинации алкенильных групп — дипентенил и дициклогексенил (оп.

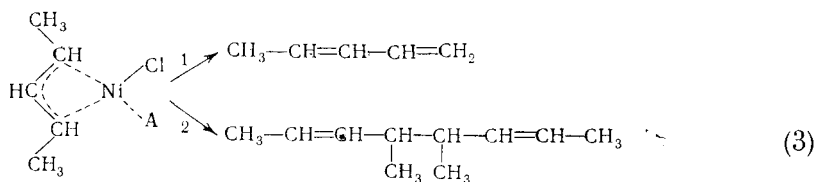
Продукты, образующиеся при взаимодействии π -алкенилникельхлоридов с электроноакцепторами. Время взаимодействия 60 мин. (в случае хлорала 8 мин.)

№ п. п.	π -Аллильное соединение никеля, $RNiCl$	Электроноакцептор, А	$[A]/[Ni]$, мол.	Растворитель	Т-ра, °C	Продукты превращения алкенильных групп, мол. %	
						R—H	R—R
1	π -Кротилникельхлорид	Хлоранил	1 : 2	Ксилол	20	0	Дикротил 81
2	»	$(CCl_3COO)_2Ni$	1 : 2	»	20	0	» 53
3	π -Циклогексенилникельхлорид	$(CCl_3COO)_2Ni$	1 : 1	Толуол	20	0	Дидиклогексенил 27,5
4	»	$(CCl_3COO)_2Ni$	1 : 1	Толуол + циклогексадиен (1 ЦГД на 1 Ni)	20	Осталось 32,5	» 35,5
5	π -Пентенилникельхлорид	Хлораль	1 : 1	Толуол	40	0	Дипентенил 27,5
6	»	»	1 : 1	»	30	0	» 30
7	»	$(CCl_3COO)_2Zn$	2 : 1	»	20	0	» 22
8	»	Хлоранил	1 : 1	»	40	Транс-пентадиен 10—12	» 5—6
9	»	»	1 : 1	»	20	13	» 1
10	»	»	1 : 1	»	50	19—24	» 3—4
11	»	Фторанил	1 : 1	»	20	13	» 4

Примечание. Данные оп. № 1 и 2 по (?).

№№ 3—7). При взаимодействии π -пентенилникельхлорида с хинонами основным продуктом превращения пентенильных групп является пентадиен-1,3, в то время как выход дипентенила существенно уменьшается (оп. №№ 8—11).

Из приведенных данных следует, что под влиянием электроноакцепторов π -пентенилникельхлорид претерпевает распад в двух направлениях:



Образование диена может быть связано с реакцией спонтанного распада комплекса, происходящей с отщеплением $HNiCl \cdot A$, или с реакцией дегидрирования пентенильной группы хиноном. Прогрев при 100° осадка приводит к выделению молекулярного водорода, обнаруженного хроматографически, что как будто указывает на протекание реакции спонтанного разложения.

Образованию диена (направление 1), по-видимому, благоприятствует существование π -алкенилникельгалогенида в мономерной форме.

Под влиянием систем, приведенных в табл. 2, образующиеся диены легко полимеризуются при температурах 20—30°. Поэтому приводимые данные о выходе диена могут быть значительно заниженными. Специально проведенными опытами было показано, что дипентенил, введенный в систему π - C_5H_9NiCl — хлоранил, не претерпевает изменений.

Как видно из табл. 2, с ростом температуры при взаимодействии π -пентенилникельхлорида с хлоранилом наблюдается увеличение количества выделяющегося пентадиена.

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

Поступило
18 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. А. Долгопосек, К. Л. Маковецкий и др., Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов, «Наука», 1968. ² А. Г. Азизов, Т. К. Выдрин и др., ДАН, 195, 349 (1970).