

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

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИЙ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО  
ПРИСОЕДИНЕНИЯ  $\pi$ -ПЕРДЕЙТЕРОКРОТИЛНИКЕЛЬИОДИДА  
К 1,3-ДИЕНЫМ УГЛЕВОДОРОДАМ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 2 III 1973)

Среди многих путей превращения непредельных углеводородов под влиянием металлоорганических соединений особый интерес представляют процессы присоединения по кратным связям, своеобразие которых заключается в том, что в аддуктах вновь образуются металл-углеродные связи, способные участвовать в дальнейших химических реакциях. Многократное повторение актов присоединения, осуществляемое в ряде случаев, ведет к образованию длинных углеродных цепей, теломеризации или полимеризации. Исследование процессов присоединения органических производных переходных металлов к углеводородам с сопряженной системой кратных связей дают весьма ценную информацию для развития теории органической и металлоорганической химии. Поливариантность структур образующихся аддуктов, зависимость их строения от природы металла, его валентного состояния и строения непредельного соединения, позволяют устанавливать, с одной стороны, направления внутреннего взаимодействия между атомами в органических молекулах и, с другой стороны, находить подходы к изучению механизма превращений диенов под влиянием металлоорганических соединений — потенциальных катализаторов ионно-координационной полимеризации.

Аллилникельгалогениды присоединяются к бутадиену с образованием исключительно син-1-замещенных  $\pi$ -аллильных комплексов (<sup>1-4</sup>). Изопрен в этих условиях дает в основном 1,2-дизамещенные  $\pi$ -аллильные аддукты, для которых соотношение син:анти изомеров равно  $\sim 3:1$  (<sup>5</sup>). Взаимодействие других гомологов бутадиена с аллилникельгалогенидами не изучалось.

Ниже приводятся экспериментальные результаты по исследованию методом я.м.р. строения аддуктов 1:1  $\pi$ -пердейтерокротилникельиодида к различным построенным диолефинам: 2-этил-, 2-изопропил-, 2-трет.-бутил-, 2,3-диметилбутадиенам-1,3, пиперилену и 4-метилпентадиену-1,3. Условия экспериментов не отличались от описанных в работе (<sup>5</sup>).

При взаимодействии  $\pi$ -C<sub>4</sub>D<sub>7</sub>NiI с 2-алкилбутадиенами-1,3 образуются преимущественно, или исключительно, 1,2-дизамещенные  $\pi$ -аллилникельиодиды (табл. 1). В спектрах я.м.р. (рис. 1, 1—3) этих комплексов четко проявляются синглетные резонансы протонов H<sup>b</sup>, положение которых определяется природой заместителя у 2-углеродного атома  $\pi$ -аллильного лиганда. В ряду комплексов, содержащих в этом положении метильную, этильную, изопропильную и трет.-бутильную группы, химические сдвиги протонов H<sup>b</sup> смещаются в сторону слабых полей (табл. 1). Установленная закономерность позволяет сделать вывод, что с увеличением электронодонорной способности алкильного заместителя у центрального углеродного атома аллильного лиганда электронная плотность на 3 атоме углерода рассматриваемых комплексов понижается.

Квантовохимические расчеты указывают на незначительное участие аллильного лиганда в дативной связи с металлом в  $\pi$ -аллильных комплек-

Таблица 1

Структура 1:1 аддуктов  $\pi$ -пердейтерокротилиникельодида к 1,3-диенам

| Диен                                                 | Структура и примерный состав аддуктов | Хим. сдвиг протонов $H^B, \tau$ |
|------------------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|
| Бутадиен *<br>$CH_2=CH-CH=CH_2$                      |                                       | 7,02                            |
| Изопрен **<br>$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$                 |                                       | 7,05                            |
| 2-Этилбутадиен<br>$CH_2=C(CH_2CH_3)-CH=CH_2$         |                                       | 6,86                            |
| 2-Изопропилбутадиен<br>$CH_2=C(CH(CH_3)_2)-CH=CH_2$  |                                       | 6,79                            |
| 2-Трет.-бутилбутадиен<br>$CH_2=C(C(CH_3)_3)-CH=CH_2$ |                                       | 6,57                            |
| 2,3-Диметилбутадиен<br>$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$   |                                       | 7,00                            |
| Пиперилен<br>$CH_2=CH-CH=CH-CH=CH_2$                 |                                       |                                 |
| 4-Метилпентадиен<br>$CH_2=CH-CH=CH-C(CH_3)=CH_2$     |                                       |                                 |

\* Данные работ (1, 2 \*); \*\* Данные работы (3).

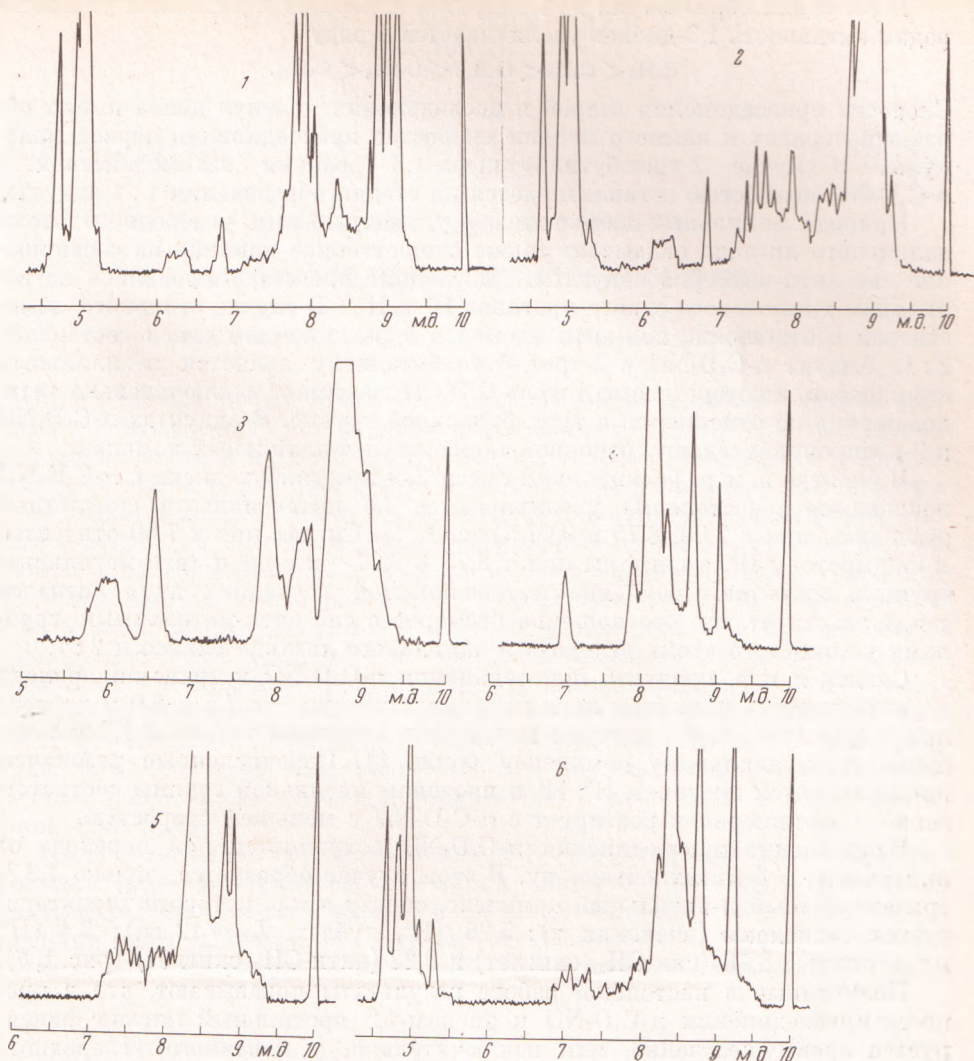


Рис. 1. Спектры я.м.р. реакционных смесей  $(\pi\text{-C}_4\text{D}_7\text{NiJ})_2$  с различными диенами-1,3. 1 — с 2-этилбутадиеном; 2 — с 2-изопропилбутадиеном; 3 — с 2-трет.-бутилбутадиеном; 4 — с 2,3-диметилбутадиеном; 5 — с транс-пипериленом; 6 — с 4-метилпентадиеном. Начальные концентрации:  $(\text{C}_4\text{D}_7\text{NiJ})_2$  0,2 мол/л (опыты 1, 2, 4—6) и 0,3 мол/л (опыт 3); диенов 1,6—1,8 мол/л. Длительность взаимодействия: 1—40 мин.; 2—120; 3—60; 4—130 мин.; 5—9 час.; 6—33 час.

сах<sup>(6)</sup>, а устойчивость последних объясняется преимущественно донорно-акцепторным взаимодействием. В соответствии с данными работы<sup>(7)</sup> центральный углеродный атом аллильного лиганда в  $\pi$ -аллильных комплексах участвует в основном в донорно-акцепторном взаимодействии с атомом переходного металла. Исходя из этого, увеличение электронодонорной силы заместителей в  $\pi$ -аллильных лигандах, особенно у среднего атома, должно способствовать упрочнению связи  $\pi$ -аллильный лиганд — металл. Известно, в частности, что металлаллильные комплексы никеля термически стабильнее аналогичных аллильных комплексов<sup>(8)</sup>.

Полученные в работе данные по относительной реакционной способности 2-алкилбутадиенов-1,3 при взаимодействии с  $\pi$ -пердейтерокротилникельодидом, а также по активности аддуктов 1:1 в последующих реакциях присоединения к соответствующему 1,3-диену подтверждают этот вывод.

В реакциях образования 1 : 1 аддуктов  $\pi$ - $C_4D_7NiJ$  к диеновым углеводородам активность 1,3-диенов увеличивается в ряду



Скорости присоединения второй и последующих молекул диена имеют обратный порядок и намного меньше скоростей присоединения первой молекулы. В случае 2-трет.бутилбутадиена-1,3 реакция взаимодействия с  $\pi$ - $C_4D_7NiJ$  полностью останавливается на стадии образования 1 : 1 аддукта.

Природа алкильных заместителей у центрального углеродного атома аллильного лиганда оказывает также существенное влияние на соотношение син-анти-изомеров аддуктов. (Последние идентифицировались по величинам химического сдвига протонов  $H^d$  и  $H^e$ .) В случае этильного заместителя соотношение син-анти-изомеров в реакционной смеси составляло 2 : 1. Аддукт  $\pi$ - $C_4D_7NiJ$  к 2-трет.бутилбутадиену является  $\pi$ -аллильным комплексом, в котором заместитель  $C_4D_7CH_2$  занимает исключительно анти-положение по отношению к трет.бутильной группе. В аддуктах- $\pi$ - $C_4D_7NiJ$  к 2-изопропилбутадиену основной также анти- $\pi$ -аллильный комплекс.

В спектре я. м. р. реакционной смеси 2,3-диметилбутадиена с  $\pi$ - $C_4H_7NiJ$  появляются и постепенно увеличиваются по интенсивности синглетные резонансы при  $\tau$  7,00, 8,75 и 9,07 (рис. 1, 4). Сигнал при  $\tau$  7,00 относится к син-протону  $H^b$ , а сигналы при  $\tau$  8,75 и 9,07 — к син- и анти-метильным группам аддуктов. Сравнение интенсивностей последних двух сигналов свидетельствует, что соотношение изомеров с син-анти-метильными группами у конечного атома углерода  $\pi$ -аллильного лиганда близко к 2 : 1.

Спектр я. м. р. продукта присоединения  $\pi$ - $C_4D_7NiJ$  к транс-пиперилену характеризуется наличием двух мультиплетов при  $\sim \tau$  7,5 и 8,0 и дублета при  $\tau$  8,85 (рис. 1, 5), которые могут быть отнесены только к 1,3-дизамещенному  $\pi$ -аллильному комплексу (табл. 1). Перечисленные резонансы приписываются протонам  $H^d$ ,  $H^e$  и протонам метильной группы соответственно. Цис-пиперилен реагирует с  $\pi$ - $C_4D_7NiJ$  с меньшей скоростью.

Направление присоединения  $\pi$ - $C_4D_7NiJ$  сохраняется при переходе от пиперилена к 4-метилпентадиену. В этом случае образуется только 1,3,3-тризамещенный  $\pi$ -аллильный комплекс, спектр я. м. р. которого характеризуется сигналами (значения  $\tau$ ): 5,28 ( $H^a$ , дублет,  $J_{ad} = 12$  Гц); 7,1 ( $H^d$ , мультиплет); 8,78 (син- $CH_3$ , синглет) и 9,22 (анти- $CH_3$ , синглет) (рис. 1, 6).

Полученные в настоящей работе результаты показывают, что в процессе присоединения  $\pi$ - $C_4D_7NiJ$  к диенам-1,3 кротильный лиганд фиксируется преимущественно, или исключительно, у конечного углеродного атома винильной группы. Порядок присоединения не связан с направлением электронных смещений в молекулах этих углеводородов под влиянием алкильных заместителей. Структура образующихся аддуктов свидетельствует о координационном механизме взаимодействия. Координация диолефина с атомом металла происходит с участием винильной группы.

Строение аддукта 1 : 1  $\pi$ - $C_4D_7NiJ$  к пиперилену подтверждает отмеченное нами ранее <sup>(5)</sup> на примере изопрена принципиальное различие в поведении никелевых и палладиевых аллильных комплексов в реакциях присоединения к диолефинам. Аллилпалладий галогенид присоединяется к пиперилену в противоположном направлении (с образованием 1-замещенных  $\pi$ -аллильных комплексов) <sup>(9)</sup>.

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

Поступило  
23 II 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. И. Лобач, В. А. Кормер и др., ДАН, 196, 114 (1971). <sup>2</sup> M. I. Lobach, V. A. Kormer et al., J. Polym. Sci. B, 9, 71 (1971). <sup>3</sup> V. A. Kormer, M. I. Lobach, J. Polym. Sci. B, 10, 177 (1972). <sup>4</sup> U. I. Klepikova, G. P. Kondratenkov et al., J. Polym. Sci., 11, 193 (1973). <sup>5</sup> В. А. Васильев, В. И. Клепикова и др., ДАН, 206, 347 (1972). <sup>6</sup> S. F. Kettle, R. Mason, J. Organomet. Chem., 5, 573 (1966). <sup>7</sup> Y. Takahashi, H. Akahori et al., Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 2703 (1971). <sup>8</sup> G. Wilke, B. Bogdanovic et al., Angew. Chem., Intern. Ed., 5, 151 (1966). <sup>9</sup> D. Medema, R. van Helden, Rec. trav. chim., Pays-Bas, 90, 304 (1971).