

УДК 541.49

ХИМИЯ

Э. В. КРИСТАЛЬНЫЙ, Н. В. КОЗЛОВА, Е. В. ЗАБОЛОТСКАЯ,  
А. Р. ГАНТМАХЕР, академик Б. А. ДОЛГОПЛОСК

# ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ БИС- $\pi$ -АЛЛИЛНИКЕЛЯ С ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ ТИТАНОМ

Известно, что при взаимодействии бис- $\pi$ -аллилникеля с протонными кислотами в мягких условиях (при недостатке кислоты) образуются продукты замещения одной аллильной группы на анион кислоты общей формулы  $C_3H_5NiX$ , где  $X$  — анион. Эти соединения способны вызывать стереоспецифическую полимеризацию бутадиена (<sup>1-3</sup>). Более сложными и неизученными являются продукты взаимодействия бис- $\pi$ -аллилникеля с кислотами Льюиса. Известно, что твердый комплекс, образующийся при взаимодействии  $(\pi-C_3H_5)_2Ni$  с  $TiCl_4$ , является весьма эффективным катализатором цис-полимеризации бутадиена (<sup>4, 4</sup>).

Настоящая работа посвящена изучению реакции комплексообразования между  $TiCl_4$  и  $(\pi-C_3H_5)_2$  и определению состава образующихся продуктов.

Очистку бутадиена, гептана,  $TiCl_4$  проводили по методике, описанной ранее (<sup>5</sup>). Бис-аллилникель синтезировали по методу Вилке (<sup>6</sup>). Циклогексан марки «криоскопический» очищали путем перекристаллизации, сушили металлическим натрием и литийэтилом. Криоскопическое

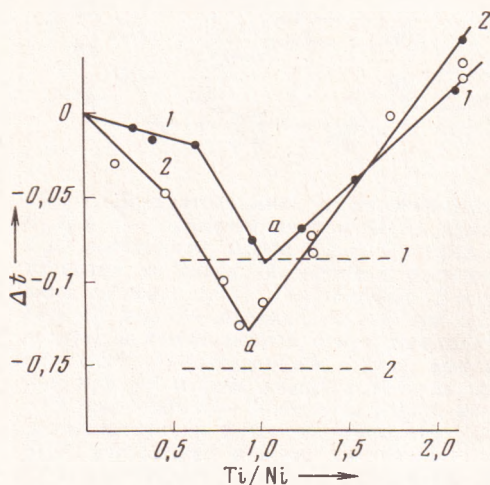


Рис. 1. Кривые криоскопического титрования бис- $\pi$ -аллилникеля  $TiCl_4$  в растворе циклогексана. Концентрация  $Ni(C_3H_5)_2$  5,26 (1) и 7,40 ммол/л (2).  $\Delta T$  — разность между температурой замерзания бис- $\pi$ -аллилникеля и температурой замерзания раствора, в который введены оба компонента. Пунктирные линии соответствуют температуре замерзания чистого растворителя

титрование проводили на приборе, описанном в работе (<sup>7</sup>). У. -ф. спектры снимали на спектрофотометре СФ-4 в кварцевых вакуумных кюветах. И.-к. спектры были сняты на приборе «Perkin — Elmer» в вакуумных кюветах с окошками из КРС-5. При низкой температуре и.-к. спектры снимали в кювете, которая аналогична описанной в работе (<sup>8</sup>). Анализы на диаллил и пропилен были проведены на хроматографе «Цвет-1». Колонка для определения пропилена была заполнена Рогорас-Q, а диаллила — скваланом, нанесенным на феррохром.

Реакция между  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$  и  $\text{TiCl}_4$  в гептане протекает с большой скоростью даже при  $-80^\circ$  с выпадением коричневого осадка. Для определения состава образующегося комплекса проводили криоскопическое титрование бис- $\pi$ -аллилникеля  $\text{TiCl}_4$  в условиях вакуума в растворе циклогексана\*.

Как видно из рис. 1, соотношение между  $\text{TiCl}_4$  и  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$  в образующемся комплексе в точке перегиба (а) близко к единице. В эквивалентной точке температура замерзания смеси близка к точке замерзания

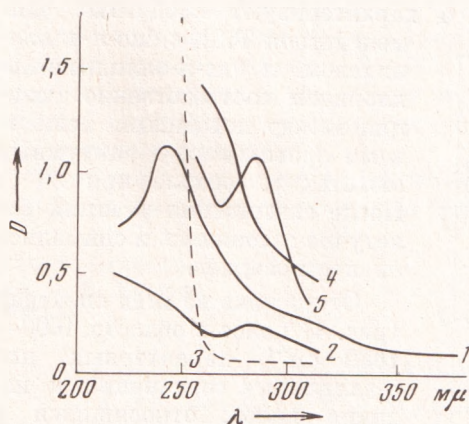


Рис. 2

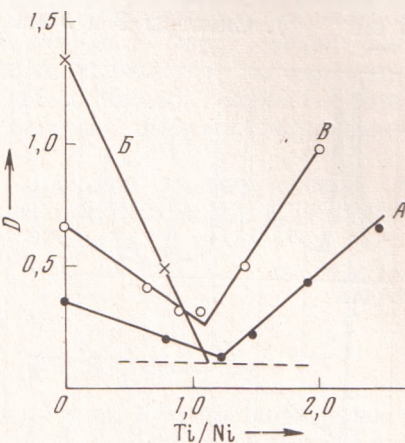


Рис. 3

Рис. 2. У-ф. спектры компонентов каталитического комплекса  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2 + \text{TiCl}_4$  в гептане. 1 —  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  (0,56 ммол/л); 2 — то же +  $\text{TiCl}_4$  (0,68 ммол/л); 3 — бутадиев в гептане (0,66 мол/л); 4 — бутадиев (0,43 мол/л) +  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  (1,43 ммол/л); 5 — бутадиев (0,43 мол/л) +  $\text{TiCl}_4$  (2,82 ммол/л)

Рис. 3. Кривые спектрофотометрического титрования бис- $\pi$ -аллилникеля  $\text{TiCl}_4$  при длине волны 285 мμ.  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  без бутадиев: А — 0,56 ммол/л, В — 2,78 ммол/л (экстраполировано до уровня фона); В —  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  (1,43 ммол/л) в присутствии бутадиев (0,43 мол/л)

чистого растворителя, т. е. комплекс полностью выпадает в осадок. Отклонение от линейной зависимости при недостатке  $\text{TiCl}_4$  указывает на образование более растворимых комплексов другого состава, которые по данным работы (4) менее активны, чем комплексы состава 1 : 1.

Состав комплекса между  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$  и  $\text{TiCl}_4$  был определен также путем спектрофотометрического титрования в условиях вакуума. Предварительно были сняты спектры исходных веществ и бутадиев в гептане. Как видно из рис. 2, 1, бис- $\pi$ -аллилникель имеет максимум поглощения при 243 мμ. При добавлении избытка  $\text{TiCl}_4$  этот максимум исчезает и появляется максимум при 285 мμ (рис. 2, 2, 5), отвечающий чистому  $\text{TiCl}_4$  (9). Бутадиев в области длин волн свыше 270 мμ практически не поглощает (кривая 3). При титровании раствора бисаллилникеля  $\text{TiCl}_4$  после отфильтровывания выпадающего осадка измерялись оптические плотности при 285 мμ.

На рис. 3 приведены кривые титрования в присутствии бутадиев и в его отсутствие. Эквивалентные точки при титровании без бутадиев и в присутствии бутадиев близки к единице.

Таким образом, методами криоскопического и спектрофотометрического титрований показано, что между  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$  и  $\text{TiCl}_4$  образуется комплекс состава 1 : 1, причем из результатов спектрофотометрического титрования следует, что наличие мономера не оказывает влияние на состав комплекса.

\* Криоскопическое титрование было проведено под руководством и при участии В. Н. Васильевой.

Если реакция между бис-π-аллилникелем и  $\text{TiCl}_4$  не сопровождается переходом аллильной группы от никеля к титану, должен получаться комплекс  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni} \cdot \text{TiCl}_4$  (I). Если происходит такой переход, должен получаться комплекс  $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{TiCl}_3$  (II).

Для получения сведений о строении комплекса использовали метод и.-к. спектроскопии (рис. 4). Спектр чистого бис-π-аллилникеля (рис. 4, 1) снят после напыления  $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$  в вакууме на пластинку КРС-5, охлаждаемую до  $-196^\circ$ .  $\text{TiCl}_4$  в аналогичных условиях дает сильную полосу поглощения при  $480\text{ см}^{-1}$ , а в гептановом растворе при  $495\text{ см}^{-1}$  (<sup>10</sup>). Спектры 2 и 3 на рис. 4 характеризуют продукты взаим-

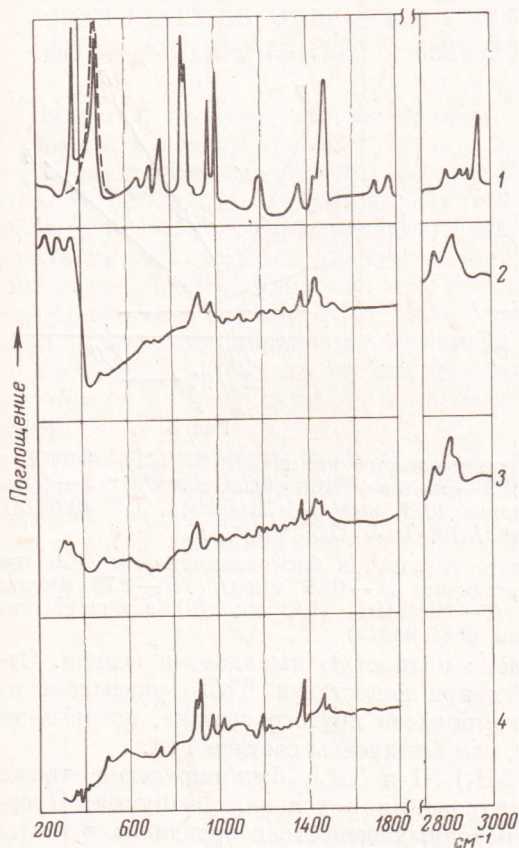


Рис. 4. И.-к. спектры продуктов реакции между аллильными соединениями никеля и  $\text{TiCl}_4$ . 1 —  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  и  $\text{TiCl}_4$  (пунктир) при  $-196^\circ$ ; 2 — то же при  $20^\circ$  и  $\text{Ti}/\text{Ni} = 1,5$ ; 3 —  $(\text{NiC}_3\text{H}_5\text{Cl})_2$  +  $\text{TiCl}_4$  при  $20^\circ$  и  $\text{Ti}/\text{Ni} = 0,7$ ; 4 —  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl})_2$  в виде твердой пленки

действия  $\text{TiCl}_4$  с бис-π-аллилникелем и бис-π-аллиlnикельхлоридом соответственно. Реакция между исходными веществами проводилась в вакуумных кюветах в гептане при  $20^\circ\text{C}$ . После завершения реакции все летучие отгонялись и снимались спектры осадков.

Отсутствие во всех спектрах (рис. 4) полос в области  $1600\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ , характерных для σ-аллильных соединений, и наличие полос, относящихся к валентным колебаниям  $\text{C}=\text{C}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ) в π-аллильной группе, связанной с металлом, в интервале  $1400\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  (<sup>11, 12</sup>), а также полосы в области  $500\text{ см}^{-1}$  (деформационное колебание  $\text{C}-\text{C}-\text{C}$  аллильной группы (<sup>11</sup>)) в спектрах 2, 3, 4 показывают, что при комплексообразовании обоих никелевых соединений с  $\text{TiCl}_4$  сохраняется π-аллильная группировка (<sup>13</sup>).

Поскольку в низкочастотной области находится большое число полос, характеризующих связи металлов с углеродом и галогеном, отнесение этих полос затруднено, однако могут быть высказаны некоторые соображения.

Интенсивное поглощение в интервале  $370\text{--}230\text{ см}^{-1}$  в спектре 2 при отсутствии полос в области  $600\text{--}400\text{ см}^{-1}$ , кроме

упомянутой полосы  $500\text{ см}^{-1}$ , указывает на то, что титан в исследуемом комплексе имеет координационное число выше четырех (<sup>10</sup>).

Спектры систем  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni} - \text{TiCl}_4$  (2) и  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2 - \text{TiCl}_4$  (3) сходны между собой и сильно отличаются от спектра бис-π-аллилникеля (1): в спектрах 2 и 3 исчезает полоса  $3050\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CH}=\text{}}$ ), появляется полоса  $500\text{ см}^{-1}$  и наблюдается сдвиг полосы  $1490\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ) в область  $1450\text{--}1460\text{ см}^{-1}$ . В спектре 2 появляется полоса  $1520\text{ см}^{-1}$ , которую, как показано в работе (<sup>14</sup>), можно отнести к  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  в π-аллильной группе, связанной с атомом титана.

Полученные данные по и.-к. спектрам говорят в пользу образования комплекса типа II ( $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{TiCl}_3$ ).

Можно было ожидать, что добавление к комплексу II  $\text{TiCl}_4$  (сильной кислоты Льюиса) приведет к вытеснению из комплекса в раствор аллилтитантрихлорида, который весьма неустойчив и должен распадаться с образованием  $\text{TiCl}_3$  и продуктов превращения аллильных групп.

При действии воды и кислоты в этом случае должны выделяться диаллил и пропилен.

Однако проведенные опыты показали, что при двухкратном избытке  $\text{TiCl}_4$  выход диаллила составляет только 2%, а пропилена 0,1% от общего количества аллильных групп. Твердый комплекс дает сигнал э.п.р., который можно отнести к Ti (III), однако количество парамагнитных центров составляет менее 1% по отношению к общему количеству атомов титана. Полученные результаты указывают на высокую стабильность образующегося комплекса.

Этот комплекс более эффективен в процессе полимеризации, чем комплекс, полученный на основе бис- $\pi$ -аллилникельхлорида и  $\text{TiCl}_4$  (<sup>4</sup>, <sup>13</sup>).

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова  
Москва

Поступило  
22 II 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий и др., Полимеризация диенов под влиянием  $\pi$ -аллильных комплексов, М., 1968. <sup>2</sup> В. А. Яковлев, Б. А. Долгоплоск и др., Высокомолек. соед., А11, № 7, 1645 (1969). <sup>3</sup> F. Dawans, Ph. Teuysie, J. Polym. Sci., Part, B7, 111 (1969); J. C. Marechal, F. Dawans, Ph. Teuysie, J. Polym. Sci., 8, A-1, 1993 (1970). <sup>4</sup> Э. В. Кристальный, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., Б10, 318 (1968). <sup>5</sup> Э. В. Кристальный, Н. В. Орехова и др., Высокомолек. соед., А12, 836 (1970). <sup>6</sup> G. Wilke, Fr. Pat. № 1358714, кл. C07, 1963. <sup>7</sup> В. Н. Васильева, М. А. Яцковская, С. С. Медведев, ДАН, 188, № 2, 351 (1969). <sup>8</sup> Ф. Ф. Сухов, Э. В. Ильичева и др., Хим. высоких энергий, 1, 58 (1967). <sup>9</sup> D. M. Mason, S. P. Vengo, J. Phys. Chem., 60, № 5, 622 (1956). <sup>10</sup> R. J. H. Clark, Spectrochim. acta, 21, № 5, 955 (1965). <sup>11</sup> Э. Фишер, Г. Вернер,  $\pi$ -Комплексы металлов, М., 1968, 198. <sup>12</sup> G. Davidson, Organomet. Chem. Rev., A-8, № 2, 303 (1972). <sup>13</sup> Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., Б10, 3 (1968). <sup>14</sup> H. A. Martin, F. Jellinek, J. Organomet. Chem., 8, 115 (1968).