

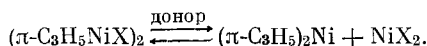
УДК 541.49

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

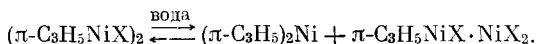
Академик Б. А. ДОЛГОПЛОСКО, Е. И. ТИНЯКОВА, В. А. ЯКОВЛЕВ,
О. Н. ЯКОВЛЕВА

**НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ π -АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ
НИКЕЛЯ, СОДЕРЖАЩИХ РАЗЛИЧНЫЕ АНИОНЫ**

Известно, что π -аллилникельгалогениды в углеводородных растворах при обычных температурах устойчивы длительное время ⁽¹⁾. Под влиянием электронодонорных соединений, таких как диметилформамид, N-метилпирролидон, гексаметилфосфортриамид, тетрагидрофуран и др., они диспропорционируют с образованием бис- π -аллилникеля и галогенида никеля ^(2, 3)



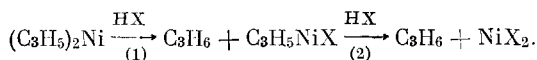
В присутствии воды ⁽³⁾ реакция протекает по уравнению



При отгонке бис- π -аллилникеля равновесие смещается вправо и реакция гладко протекает по указанному уравнению с количественным выходом продуктов. В работе ⁽⁴⁾ была изучена реакция π -аллилникельбромида (хлорида) с электроноакцепторными соединениями (А). В начальной стадии комплексообразования не наблюдается выпадения осадка. При введении в такой раствор воды или тетрагидрофурана происходит количественное отщепление аллильных групп в виде диаллила. Выход последнего снижается, если вода добавляется к уже выпавшему в осадок комплексу.

В настоящем сообщении приводятся данные, характеризующие устойчивость π -аллильных комплексов никеля, содержащих вместо галогена остаток толуолсульфо-

кислоты, трихлор- или трифторуксусной кислот, и влияние на них электронодонорных соединений. Указанные π -аллильные комплексы получали взаимодействием бис- π -аллилникеля с соответствующими кислотами в углеводородном растворе (реакция (1))



Реакция (1) протекает быстро и количественно. На 1 моль введенной кислоты выделяется 1 моль пропилена (см. табл. 1). Введение второй молекулы кислоты (реакция (2)) в случае π -аллилникельтолуолсульфоната и π -аллилникельтрифторацетата также приводит к выделению пропилена, хотя в последнем случае реакция протекает очень медленно. В случае

Таблица 1
Выход пропилена при взаимодействии
бис- π -аллилникеля с различными
кислотами. $[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}] = 0,05$ мол/л, 20°

Кислота НХ	$\text{NiR}_2/\text{НХ}$ (мольн.)	Взято (C_3H_5) ₂ Ni, ммол.	Выход пропилена, ммол.
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	1 : 1	0,16	0,17
	1 : 1	0,22	0,23
	1 : 2	0,35	0,71
CF_3COOH	1 : 1	0,20	0,21
	1 : 1	0,20	0,21
	1 : 2	0,20	0,41
CCl_3COOH	1 : 1	0,25	0,24
	1 : 1	0,29	0,30
	1 : 1	0,65	0,67
	1 : 2	0,60	0,61

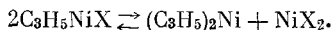
Таблица 2

Выход $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$ ($[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiX}] = 0,02$ мол/л, 20°)

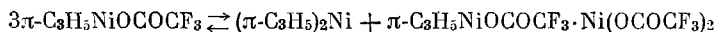
$\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiX}$	Взято $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiX}$, ммол	Продол- жит. вы- держки, час	Найдено $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$ в отгоне	
			ммол.	% от теории
$\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiOSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	0,144	17	0,072	100
	0,217	19	0,107	99
	0,184	0,25	0,0415	45
	0,187	2	0,0404	43,2
	0,187	5	0,0402	43
$\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiOCOCF}_3$	0,187	1-й отгон	0,042	45
		2-й »	0,012	12,8
		3-й »	0,003	3,2
		Итого	0,057	61,0
$\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiOCOCF}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,184	0,3	0,085	92,5
$\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiOCOCCL}_3$	0,20	0,25	0	
	0,20	24	0	

π -аллилникельтрихлорацетата реакция (2) протекает без выделения пропилена; хроматографически установлено образование диаллила и продуктов его изомеризации (гексадиена-2,4).

В растворе толуола π -аллилникельтолуолсульфонат и π -аллилникельтрифторацетат, в отличие от π -аллилникельгалогенидов, неустойчивы при комнатной температуре. В этих условиях протекает реакция диспропорционирования (симметризации)



При отгонке бис- π -аллилникеля равновесие смещается вправо и в случае π -аллилникельтолуолсульфоната удается количественно выделить продукты реакции (табл. 2). В случае π -аллилникельтрифторацетата это равновесие, по-видимому, устанавливается медленно, вследствие чего выход бис- π -аллилникеля постепенно возрастает, если к осадку добавлять свежие порции растворителя с последующей его отгонкой. При этом вместе с растворителем отгоняется и бис- π -аллилникель (табл. 2). При двух-трехкратной смене растворителя суммарный выход бис- π -аллилникеля достигал только 61% от теории. Не исключена возможность, что образующийся трифторацетат никеля связывает исходный π -аллилникельтрифторацетат в комплекс: $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiOCOCF}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OCOCF}_3)_2$, подобно тому, как это было установлено для π -аллилникельхлорида (3). В этом случае реакция описывается уравнением



и теоретический выход бис- π -аллилникеля равен 66%. При введении воды выход бис- π -аллилникеля близок к количественному, что указывает на неустойчивость образующегося комплекса. Диспропорционирование π -аллилникельгалогенидов, как уже указывалось, протекает только в присутствии воды, тетрагидрофурана и некоторых других электронодонорных соединений. В случае π -аллильных соединений никеля со связью $\text{Ni}-\text{OY}$ ($\text{Y} = \text{COCF}_3, \text{SO}_2\text{Ar}$) подобная реакция протекает самопроизвольно. Реакция диспропорционирования π -аллилникельтрихлорацетата с образованием бис- π -аллилникеля не протекает ни при хранении в углеводородном растворе, ни в присутствии воды или тетрагидрофурана. При введении их в раствор свежеприготовленного $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiOCOCCL}_3$ происходит почти количественное отщепление аллильных групп в виде диаллила (табл. 3). Специальными опытами было показано, что в отсутствие

Таблица 3

Разрушение π -аллилникельтрихлорацетата под влиянием
электронодонорных соединений.
[π -C₃H₅NiOCOSCl₃] = 0,075 мол/л, 20°

Разрушающий агент (Д)	Продолжит. выдержки π -C ₃ H ₅ NiOCOSCl ₃ до введения Д, мин.	Найдено C ₃ H ₅ -C ₃ H ₅ , % от теории	Cl ⁻ /Ni ²⁺ в растворе
Тетрагидрофуран	5	93,5	—
Тетрагидрофуран + ДФПГ*	5	43,5	—
H ₂ O	5	89	1,00
	20	80	0,92
	60	63	0,93
	120	13	0,97

* ДФПГ — дифенилпикрилгидразил, ДФПГ/ π -C₃H₅NiOCOSCl₃ = 1 : 1 (мол/мол.).

электронодонорных соединений диаллил в системе не образуется. Диаллил, по-видимому, является продуктом рекомбинации аллильных радикалов, возникающих при гомолитическом разрыве связи C—Ni. Подобное гомолитическое расщепление связи C—металл под влиянием электронодонорных соединений установлено в работе (3) применительно к титан- и ванадийорганическим соединениям. Из табл. 3 видно, что в присутствии дифенилпикрилгидразила (ДФПГ/Ni = 1 : 1 мол) выход диаллила резко понижается. Методом э.п.р. показано, что ДФПГ расходуется полностью. Разложение π -C₃H₅NiOCOSCl₃ под влиянием воды инициирует радикальную полимеризацию смеси стирола с метилметакрилатом. В случае эквимолекулярной смеси мономеров при малой глубине полимеризации полимер содержит 56% стирольных и 44% метилметакрилатных звеньев. Приведенные данные можно рассматривать как довод в пользу образования диаллила через стадию аллильных радикалов.

Таким образом, π -аллилникельтрихлорацетат в зависимости от условий проведения процесса может инициировать полимеризацию по координационно-ионному механизму (стереоспецифическая полимеризация диенов) или радикальному механизму.

На выход диаллила в присутствии доноров существенное влияние оказывает время выдерживания π -C₃H₅NiOCOSCl₃ до введения воды (тетрагидрофурана) (см. табл. 3). По мере увеличения времени выдерживания (от 5 до 120 мин.) выход диаллила падает до 13%. Уменьшение выхода диаллила во времени указывает на нестабильность π -аллилникельтрихлорацетата и образование продуктов, в состав которых входит аллильная группа. При хранении π -аллилникельтрихлорацетата в толуольном растворе наблюдается постепенное выпадение осадка.

При разрушении π -аллилникельтрихлорацетата водой в водный раствор переходит весь никель. В продуктах разрушения появляется ионный хлор, определяемый по Фольгарду. Независимо от времени предварительного выдерживания π -C₃H₅NiOCOSCl₃ до введения воды, соотношение Cl⁻/Ni²⁺ в водном растворе близко к единице. Появление в продуктах разложения ионного хлора указывает на то, что реакция протекает с отрывом хлора от трихлорацетатного остатка атомом никеля.

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

Поступило
21 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. Фишер, Г. Вернер, π -Комплексы металлов, М., 1968, стр. 224. ² E. I. Corey, L. S. Hegedus, M. F. Sammelhack, J. Am. Chem. Soc., 90, 2417 (1968).
³ А. В. Волков, О. П. Паренаго и др., ДАН, 183, 1083 (1968). ⁴ А. В. Волков, О. П. Паренаго и др., ДАН, 187, 574 (1968). ⁵ Ф. С. Дьячковский, Докторская диссертация, ИХФ АН СССР, 1970.