

В. И. КЛЕПИКОВА, М. И. ЛОБАЧ, В. А. КОРМЕР

СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ h^3 -ПЕРДЕЙТЕРОКРОТИЛНИКЕЛЬИОДИДА К 2-АЛКИЛБУТАДИЕНАМ-1,3

(Представлено академиком А. Н. Несмелновым 11 III 1974)

В серии наших ранних исследований, суммированных в работе (1), была выдвинута гипотеза, что стереохимический контроль реакций полимеризации 1,3-диенов под влиянием ионно-координационных систем обусловлен син-анти-изомерией активных центров роста, представляющих h^3 -аллильные комплексы. Гипотеза нашла свое частичное подтверждение в работах (2-7), установивших h^3 -аллильную структуру аддуктов h^3 -кротилникельиодида к бутадиеву и его 2-алкилзамещенным гомологам. Соотношение син-анти-изомеров в этих аддуктах зависело от природы заместителей у центрального углерода аллильного лиганда. Бутадиев и изопрен давали, в основном син-, а 2-изопропил- и 2-третичнобутилбутадienes-1,3 — анти-комплексы.

Дальнейшее изучение процессов присоединения h^3 -кротилникельиодида к 2-алкилбутадиенам позволило установить весьма важную закономерность: относительное содержание в реакционной среде син-анти-изомеров изменяется на протяжении всего процесса взаимодействия, стремясь в зависимости от температуры и времени к определенному пределу. Практически, сразу же после контакта при температуре 16°С бензольного раствора h^3 -пердейтерокротилникельиодида с изопреном, в спектре п.м.р. смеси (рис. 1) возникают два равных по интенсивности сигнала от протонов H^b и H^c

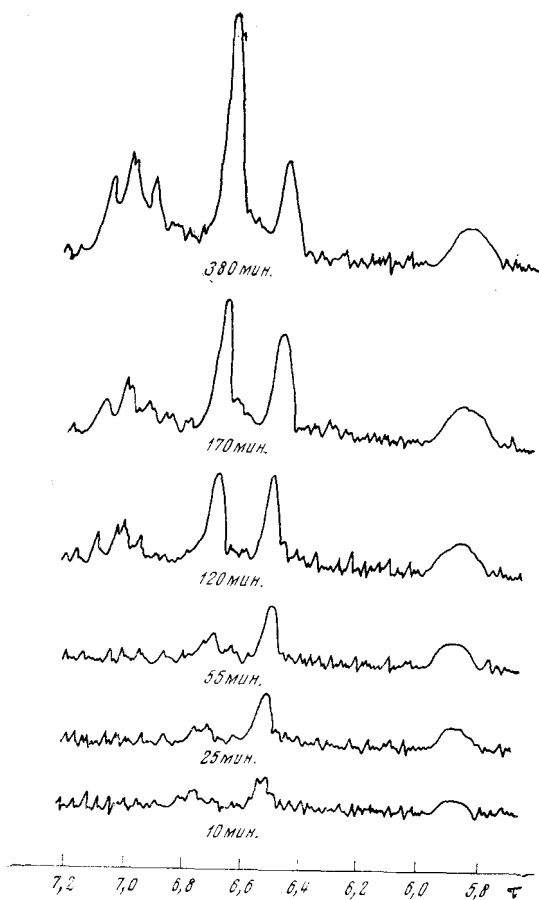


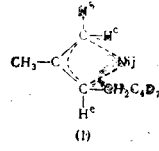
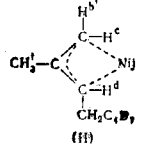
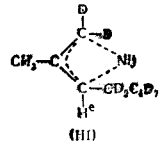
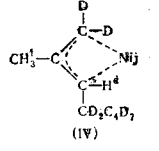
Рис. 1. Спектр п.м.р. (90 Мгц) реакционной смеси $(C_4D_7NiI)_2$ изопрен, температура 16°С, $[Ni] = 0,49$ мол/л, $[C_5H_8] = 2,0$ мол/л

анти-комплекса (I) — синглет при τ 6,55 и уширенный резонанс при τ 5,9. Через некоторый промежуток времени образуется син-изомер (II), о чем свидетельствуют сигналы протонов $H^{b'}$ и $H^{d'}$ — синглет при τ 6,73 и дублет

дублетов при τ 7,04. На рис. 2 в координатах удельная интенсивность сигналов H^b и $H^{b'}$ — время представлены кинетические кривые накопления син- и анти-аддуктов. В начальный момент реакции I образуется с более высокой скоростью, чем II. Эти данные, а также форма кривой 1 с перегибом, соответствующим максимальной концентрации I, и S-образный характер кривой 2 указывают на то, что син-комплекс образуется в результате изомеризации анти-комплекса. В пределах времени, указанных на рис. 2.

Таблица 1

Данные я.м.р 1:1 аддуктов $h^3-C_4D_7NiI$ к изопрену и изопрену- d_4

Комплексы	H^b	$H^{b'}$	H^e	d	δ	CH_3
 (I)	6,55		5,9		8,50	
 (II)		6,73		7,04		8,40
 (III)			5,9		8,48	
 (IV)				7,04		8,38

взаимодействие останавливается на стадии образования 1:1 аддуктов (согласно данным работы (6), скорость последующих актов внедрения молекул 2-алкилбутадиена-1,3 резко падает). Концентрация II в конце концов становится доминирующей. Через 400 мин. в реакционной смеси присутствует всего 32% анти-комплекса I от общего количества 1,2-дизамещенных аддуктов (кривые 1, 2). Повышение температуры увеличивает долю процессов анти-син-изомеризации (рис. 2, 3-6). При 26 и 35° концентрации I падали до 15 и 9% соответственно.

Приведенная выше интерпретация спектров п.м.р. подтверждена изучением взаимодействия пердейтрокротилникельиодида с 1,1,4,4-тетрадейтероизопреном (8). Спектры образующиеся в этом случае аддукты III и IV значительно проще. Химические сдвиги протонов H^e и H^d и метильных групп приведены в табл. 1. Синглетные резонансы протонов H^e и H^d появлялись в последовательности аналогичной для реакции C_3H_6 .

Более ярко установленная закономерность выявлена в процессах, проходящих с участием 2-этил- и 2-изопропилбутадиенов. На рис. 3 показано

изменение во времени интенсивности сигналов протонов H^b (кривая 1) и $H^{b'}$ (кривая 2) анти- и син-1,2-дизамещенных h^3 -аллильных 1:1 аддуктов $h^3-C_4D_7NiI$ к 2-изопропилбутадиену. Образование анти-комплекса начинается немедленно после смешения реагентов. Син-аддукт в ощутимых концентрациях появляется лишь через 2–3 часа. Через 6 суток в реакционной смеси остается только 35% анти-комплекса.

Таким образом, присоединение h^3 -критилникельиодида к 1,3-диенам является реакцией образования анти-изомеров h^3 -аллильных комплексов, которые затем изомеризуются в термодинамически более стабильные син-изомеры. Анти-изомер является продуктом, образующимся в процессе кинетического контроля, син-комплекс — результат термодинамически контролируемой реакции.

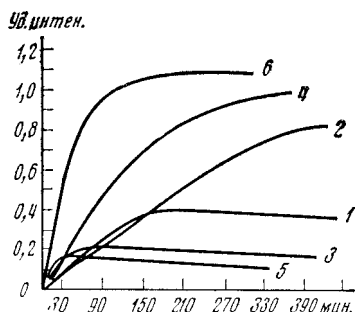


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые накопления 1:1 аддуктов I (1, 3, 5) и II (2, 4, 6) при разных температурах ($^{\circ}C$): 1, 2 — 16° , 3, 4 — 26° ; 5, 6 — 35° ; $[Ni]=0,49$ мол/л, $[C_5H_8]=2,0$ мол/л

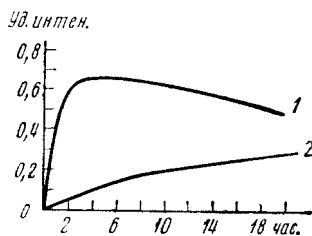


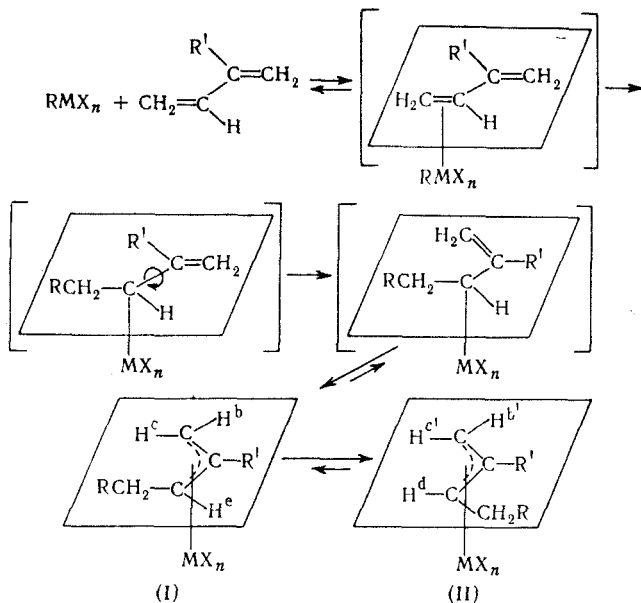
Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые накопления 1:1 аддуктов $(C_4D_7NiI)_2$ к 2-изопропилбутадиену. 1 — анти-аддукт, 2 — син-аддукт. $[Ni]=0,54$ мол/л, $[C_7H_{12}]=1,0$ мол/л, температура $17^{\circ}C$

Возникновение термодинамически менее стабильных анти-изомеров, по-видимому, следует рассматривать как общее правило, которому подчиняются реакции присоединения органических производных или гидридов переходных металлов к 1,3-диенам, если они приводят к h^3 -аллильной структуре аддуктов. Появление анти-комплексов на ранних стадиях взаимодействия наблюдалось для присоединения 1,3-диенов к гидридным соединениям никеля (⁹, ¹⁰), кобальта (¹¹) и платины (¹²).

Образование анти-изомеров в подобных процессах, на первый взгляд, связано с цисоидной формой, которую может приобретать молекула диена-1,3 в переходном состоянии как бидентатный лиганд при координации с металлом. Однако практика показывает, что анти-изомер получается также предпочтительнее син-изомера, когда металл имеет лишь одну координационную вакансию (⁹), а для молекулы 1,3-диена в свободном состоянии характерна трансоидная конфигурация (¹³, ¹⁴). Стабилизация анти-структуры h^3 -аллильного аддукта может быть объяснена, если рассматривать реакцию присоединения как процесс, проходящий через следующие основные стадии: координация молекулы 1,3-диена на переходном металле одной двойной связью (в случае 2-алкилбутадиенов незамещенной), внедрение молекулы диена по связи металл — углерод (гидрид) с освобождением одного координационного места, переход h^1 -аллильного производного в анти- h^3 -аллильный комплекс. Если молекула 1,3-диена при координации занимает трансоидное положение, то превращение h^1 - в h^3 -аддукт требует вращения некоординированной с металлом винильной (алкенильной) группы вокруг C—C-связи с образованием анти-формы (схема 1).

Схема 1



R = H, h³ - аллил; R' = H, CH₃, C₂H₅, *изо*-C₃H₇;
 M - переходный металл; X - лиганды и n - их число

Анализ спектров п.м.р. реакционной смеси 2-алкилбутадиенов с кротил-никельдиодидом показывает, что анти-h³-аллильный аддукт находится в состоянии быстрого обмена с h¹-комплексом, в котором атом никеля соединен с наиболее замещенным атомом углерода h¹-аллильного лиганда. Так, независимо от природы 2-алкилбутадиена в 1:1 аддуктах его к h³-пердеийтерокротилникельдиодиду сигналы от протона H^e оказываются уширенными, резонансы же протона H^d расщепляются в дублет дублетов на ядрах не совсем эквивалентных между собой протонов соседней метиленовой группы. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что обратная син-антиизомеризация является самой медленной реакцией в изучаемой системе.

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

Поступило
 2 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. A. Kormer, B. D. Babitsky, M. I. Lobach, Adv. Chem. Ser., v. 91, 306 (1969).
² М. И. Лобач, В. А. Кормер и др., ДАН, т. 196, 114 (1971). ³ М. И. Лобач, В. А. Кормер et al., J. Polym. Sci. B, v. 9, 71 (1971). ⁴ В. А. Васильев, В. И. Клепикова и др., ДАН, т. 206, 347 (1972). ⁵ М. И. Лобач, В. А. Кормер et al., Int. Symp. Macromol., Helsinki, July, Preprint, v. 2, 1972, p. 583. ⁶ В. И. Клепикова, В. А. Васильев и др., ДАН, т. 211, 1111 (1973). ⁷ В. И. Клепикова, G. P. Kondratenkov et al., J. Polym. Sci. B, v. 11, 193 (1973). ⁸ H. Yuki, V. Okamoto, J. Polym. Sci. A-1, v. 9, 1247 (1971). ⁹ C. A. Tolman, J. Am. Chem. Soc., v. 92, 6777 (1970). ¹⁰ C. A. Tolman, J. Am. Chem. Soc., v. 92, 6785 (1970). ¹¹ G. Vitulli, L. Porri et al., J. Chem. Soc. A, 1971, 3246. ¹² H. C. Clark, H. Kurosawa, Inorg. Chem., v. 12, 357 (1973). ¹³ Л. М. Свердлов, Э. Н. Бологина, ЖФХ, т. 36, 2765 (1962). ¹⁴ С. Джессари, В. И. Тюлин и др., ЖСХ, т. 6, 465 (1965).