

УДК 547.257.3—6

АЛЛИЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ *

*Ж. Уилки, Б. Богданович, Р. Хардт, Р. Хаймбах, В. Кайм,
М. Кронер, В. Оберкирх, К. Танака, Е. Штайнрюке,
Д. Вальтер, Х. Циммерман*

Настоящие результаты в области исследования аллильных комплексов переходных металлов являются непосредственным продолжением работ, опубликованных в 1963 г. ** Предметом обсуждения служат методы синтеза и реакции вышеназванных соединений, а также характер связи между металлом и аллильной группой. Аллильные комплексы переходных металлов являются основой для создания весьма избирательных катализаторов гомогенных реакций 1,3-диолефинов и олефинов: металлические атомы этих «матричных» катализаторов или остаются «обнаженными» *** или связаны только с несколькими лигандами. Библиография — 54 наименования.

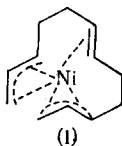
ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	1056
1. Синтезы собственно аллильных соединений переходных металлов	1058
2. Свойства и реакции соединений, полученных впервые	1059
3. Строение аллильных соединений металлов и тип связи в них	1063
4. Особые аллильные соединения никеля	1067
5. Галогениды аллилникеля	1071
6. Каталитические процессы, вызываемые аллильными комплексами металлов	1073
7. Сравнение циклопентадиенилметаллических и аллилметаллических систем	1081

ВВЕДЕНИЕ

Обсуждая в 1963 г. ¹ данные, относящиеся к аллильным комплексам переходных металлов, мы могли только предполагать в них новые и интересные возможности для препаративной химии и особенно для гомогенного катализа. Это предположение полностью оправдалось, хотя с препаративной стороны встретилось немало трудностей.

Интерес к таким системам возник у нас впервые при изучении циклической тримеризации бутадиена в циклододека-1,5,9-триен, когда нами был получен промежуточный продукт (1), кристаллизующийся ниже 0°².

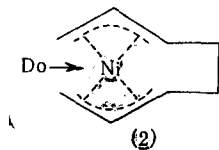


* Angew. Chem. Intern. Edit., 5, 151 (1966). Перев. с англ. Н. С. Кочетковой под ред. А. В. Арбатского.

** Термин «аллильные соединения» в настоящей работе относится не только к соединениям, содержащим простую аллильную группу ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$), но также и к тем, которые содержат замещенные аллильные группы или аллильную группу, являющуюся частью замкнутой циклической системы.

*** Термин «обнаженный» применяется по отношению к атомам металла в комплексных соединениях, у которых лиганд может быть количественно замещен веществами, участвующими в каталитических реакциях.

В этом соединении концы цепи C_{12} связаны с центральным атомом металла при помощи π -аллильных групп. Аналогичную систему (также кристаллическую) мы нашли впоследствии¹ в промежуточном продукте (2), полученном при циклодимеризации бутадиена в циклоокта-1,5-диен (Do — означает донор).



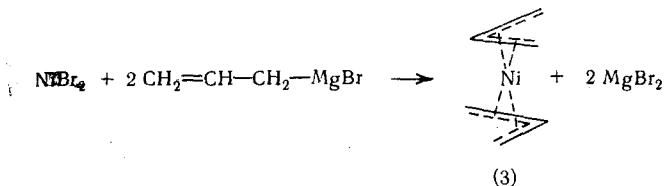
Эти результаты привели нас к следующим выводам:

1. Аллил-металлические системы, очевидно, играют существенную роль в реакциях бутадиена (и возможно 1,3-диолефинов вообще), катализируемых переходными металлами.

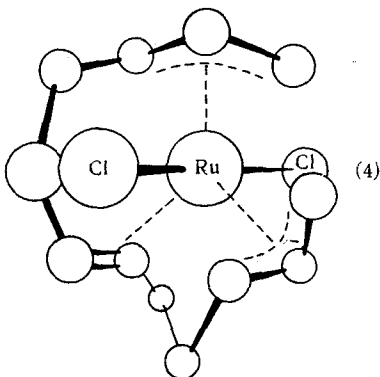
2. «Обнаженный» атом переходного металла, или сам по себе, или скомбинированный с системой лиганда, образует матрицу для весьма стереоспецифичных и избирательных гомогенных каталитических процессов.

Эти два принципа не удалось вначале вывести при рассмотрении катализаторов, содержащих никель. Однако последующие работы, привели к общему методу синтеза аллил-металлических соединений^{1, 3}, так что теперь мы имеем возможность проводить подобные эксперименты с катализаторами, полученными на основе других металлов.

Наше предположение о том, что соединение (1) содержит две аллильные системы, связанные с одним атомом металла, было подтверждено синтезом бис(π -аллил)никеля³, свойства которого аналогичны свойствам (1):



Между тем Шоу и другие⁴ получили при реакции бутадиена с хлоридом рутения (IV) при 100° кристаллический комплекс $C_{12}H_{18}RuCl_2$ (4), рентгеноскопическое изучение которого проводил Тратер⁴.



Цепь C_{12} соединяется с атомом металла двумя конечными π -аллильными группами и кратной связью, так же, как это имеет место в полученном нами никелевом комплексе (1).

1. Синтезы собственно аллильных соединений переходных металлов^{5*}

Метод, впервые примененный для соединений никеля, был впоследствии модифицирован и распространен на более сложные случаи и может теперь использоваться для приготовления собственно аллильных соединений большого количества переходных металлов.

Соединения Гриньяра получают из соответствующего аллилгалогенида (предпочтительно хлорида) при возможно более низкой температуре (от -15 до $+20^\circ$). В некоторых случаях рекомендуется отгонять растворитель (обычно эфир) и любые димеры, которые могли бы получиться, и использовать суспензию или раствор остатка (например, в эфире) для дальнейшей реакции. Реактив Гриньяра, который обычно берут в избытке, далее реагирует с галогенидом переходного металла при температуре от -78 до $+20^\circ$, в зависимости от устойчивости ожидаемого продукта. По мере прохождения реакции окраска растворов становится все более интенсивной.

Выделение бис-(π -аллил)никеля³ из реакционной смеси является особым случаем; это соединение настолько летуче, что лучшим методом его очистки служит перегонка или возгонка. Почти во всех других случаях растворитель отгоняют по возможности полно при низких температурах (-78° в некоторых случаях) и остаток экстрагируют углеводородом, например пентаном или толуолом. Растворяются только собственно аллилметаллические соединения; соли металлов и избыток реактива Гриньяра нерастворимы. Окраска раствора и отсутствие в нем галоида служат хорошим показателем успешного проведения синтеза. Соединение выкристаллизовывается из раствора при низкой температуре. Все операции должны производиться при полном отсутствии следов воздуха и влаги.

Вышеприведенный метод применялся для синтеза аллильных соединений металлов, представленных в табл. 1.

В результате проведения этих синтезов было найдено, что в данной группе периодической системы устойчивость аллильных соединений металлов возрастает с увеличением атомного номера переходного металла (по крайней мере приблизительно). Это особенно заметно в группах $Ni < Pd < Pt$; $Cr < Mo < W$; $Ti \ll Zr < Th$. Однако выходы странным образом уменьшаются в каждой триаде в порядке увеличения стабильности. Другое правило говорит о том, что аллильные соединения элементов с четным числом электронов гораздо легче получать и обрабатывать, чем соединения элементов с нечетным числом электронов. Кроме того, замечено, что в вышеприведенных трех группах интенсивность окраски соединения уменьшается с увеличением атомного номера металла. Некоторые попытки синтеза соединений этого типа до сих пор оказывались безуспешными, например для марганца и титана.

В случае марганца ситуация остается неясной. Трудности в получении аллильных соединений металлов могут быть связаны с высокой активностью промежуточных продуктов, таких как галогениды аллилтитана. Однако даже в случае титана нам удалось приготовить общим методом синтеза (при -78°), свободные от галоида оранжево-желтые растворы (в пентане), содержащие исключительно лабильное соединение титана.

* Термин «собственно» аллильные металлические соединения в данном случае означает, что лигандами являются исключительно аллильные группы.

Собственно аллильные системы переходных металлов

ТАБЛИЦА 1

(MgA ₂) ^{a 6} бесцветный							
	(TiA ₂) ⁷ коричневый (-80°) ⁶	VA ₃ ⁷ коричневый (-30°, воспламеняется)	CrA ₃ ⁸ красный, т. пл. 70—80° (20°)	FeA ₃ ¹⁰ золотисто-оранжевый (-40°)	CoA ₃ ¹¹ золотисто-красный (-40°)	NiA ₂ ^{3,12} желтый, т. пл. 1° (20°)	ZnA ₂ ^{9,14} бесцветный, т. пл. 84°
			(CrA ₂) ₂ ⁹ красно-коричневый (70—80°)				
	ZrA ₄ ⁷ красный (0°)	(NbA ₄) ⁷ зеленый (0°)	MoA ₄ ⁸ зеленый (125—130°, самопроизвольно)			PdA ₂ ¹³ светло-желтый, т. пл. 30° (20°)	
			(MoA) ₂ ⁸ темно-зеленый (110—115°, самопроизвольно)				
		(TaA ₄) ⁷ зеленый (0°)	WA ₄ ⁸ светло-коричневый (95°)			PtA ₂ ¹³ бесцветный, т. пл. 44° (20°)	
	ThA ₄ ⁷ светло-желтый (0°)						

^a A=CH₂...CH...CH₂. Соединения в скобках до сих пор не были достаточно охарактеризованы. Все другие соединения существуют в кристаллической форме.

⁶ Соединения разлагаются при указанных температурах, однако иногда весьма медленно. Диаллилмагниевый⁶ и диаллилцинк^{6,14} были синтезированы для сравнения.

Низкотемпературные ИК спектры этих растворов показывают, что по крайней мере некоторые из аллильных групп, по-видимому, являются σ-связанными. Подобные наблюдения относятся и к аллильным соединениям ниобия и тантала; несмотря на то, что были получены зеленые растворы (в пентане), сами соединения не были идентифицированы.

В настоящее время остается еще немало пробелов, однако несомненно подтвердились наши предположения, высказанные в 1963 г., о том, что аллильная группа может действительно комбинироваться с большинством переходных металлов с образованием комплексов, в которых переходный металл не должен быть связан ни с какими другими группами, такими как анионы (особенно ионы галогена), или с молекулами-донорами, как, например, окись углерода.

2. Свойства и реакции соединений, полученных впервые

Аллильные соединения переходных металлов являются истинными металлоорганическими соединениями, в которых углеводородные остатки связаны с атомами металла через атомы углерода. Однако они, по-

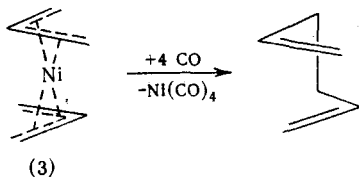
видимому, являются соединениями особого рода, поскольку, за некоторыми исключениями, переходные металлы не образуют устойчивой связи металл — углерод, если она не стабилизирована другими лигандами.

Наиболее типичным свойством, общим для всех аллильных соединений переходных металлов, которое роднит их с металлоорганическими соединениями элементов основных групп, является их активность по отношению к кислороду, которая настолько велика, что большинство соединений загорается на воздухе. Тем не менее их отношение к протолизу различно. Так, большинство аллильных соединений переходных металлов ведет себя по отношению к протонным кислотам таким же образом, как и металлоорганические соединения элементов основных групп, т. е. в присутствии воды, спиртов или даже органических кислот по крайней мере некоторые из аллильных групп отщелачиваются в виде пропилена. С другой стороны, аллильные соединения никеля, палладия и платины характеризуются исключительной устойчивостью в этих условиях: их растворы в эфире весьма устойчивы по отношению к воде или спирту.

Все аллильные соединения переходных металлов, приготовленные до сих пор, слабо летучи, но в большинстве случаев легко летучи в высоком вакууме. Следовательно, эти вещества доступны для масс-спектроскопических исследований. Молекулярные веса соединений, определенные криоскопически в бензоле, показывают, что все соединения мономерны, за исключением диаллилхрома⁹ и диаллилмолибдена⁸, которые димерны, очевидно, вследствие образования связи металл-металл.

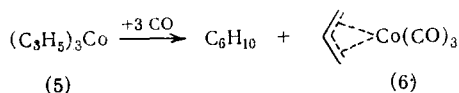
Таким образом, аллильные соединения переходных металлов более всего схожи с борорганическими или алюминийорганическими соединениями, но не сравнимы с сильно ассоциированными металлоорганическими производными элементов первой и второй групп. Аллилметаллические соединения, по-видимому, не образуют электроноакцепторных связей, типичных для триалкилалюминиевых соединений. Однако проведение реакций обмена показало (см. разд. 6), что аллильные группы, присоединенные к одному атому металла, могут взаимодействовать с другим атомом металла в растворе; такое взаимодействие можно рассматривать как определенную аналогию с обменом алкилов в соединениях триалкилалюминия. Взаимосвязь между аллильными соединениями переходных металлов и цикlopentadiенильными производными переходных металлов будет обсуждаться в разд. 7.

При проведении наших опытов мы заботились о возможно более полном удалении окиси углерода из сферы реакции, поскольку это соединение часто оказывает ингибирующее действие; с другой стороны, оно часто применяется для замещения лигандов у атома металла. В этом отношении реакция окиси углерода с рядом аллилметаллических соединений является особенно показательной. Бис-(π -аллил)никель (3) поглощает один эквивалент окиси углерода при -78° и атмосферном давлении. Количество поглощенной окиси углерода возрастает выше -40° вплоть до максимальной величины четырех эквивалентов при $+20^\circ$ ³. Две аллильные группы комбинируются с образованием гекса-1,5-диена (диаллила) с одновременным образованием $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

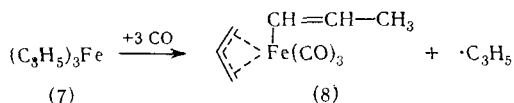


С другой стороны, продуктом реакции между триаллилкобальтом (5)¹¹ и CO при -35° является π -аллилкобальттрикарбонил (6), кото-

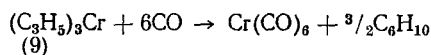
рый впервые идентифицировали как π -аллильное соединение Хек и Бреслоу⁵ на основе его ПМР спектра.



Процессы, протекающие в случае соединений никеля и кобальта, сравнимы в том отношении, что от металла отделяются две аллильные группы; однако в случае соединений кобальта одна аллильная группа остается присоединенной к металлу. Возможно, третья аллильная группа не может быть отделена простым замещением, поскольку нет партнера для образования гекса-1,5-диена, и кроме того, СО-лиганды, видимо, повышают стабильность соединения. Эта третья аллильная группа может быть удалена только в виде свободного радикала. Процесс подобного типа, по-видимому, имеет место и в случае триаллилжелеза (7)¹⁰. Реакция с СО в пентане не начинается ниже +15°, когда (7) уже разлагается. Однако удается выделить комплекс π -аллил- σ -1-пропенилжелезотрикарбонил (8); таким образом была удалена одна аллильная группа, другая изомеризована и были присоединены три молекулы СО.

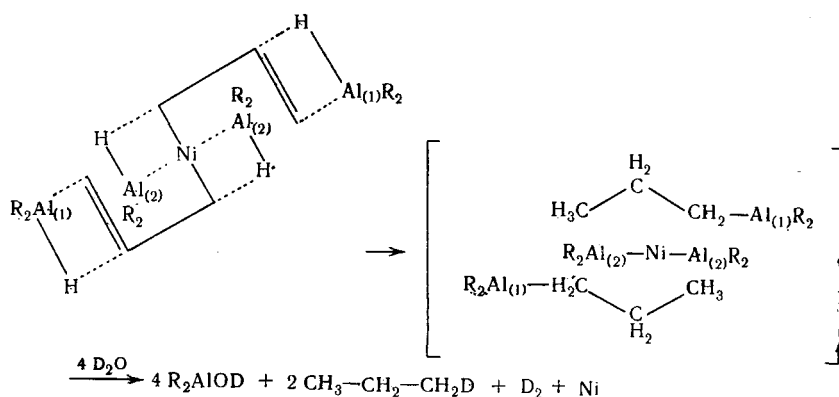


Триаллилхром (9) в растворе присоединяет СО при атмосферном давлении даже при -60°; реакция не проходит полностью до стадии $\text{Cr}(\text{CO})_6$, поскольку продукт реакции содержит также диаллилхроммонокарбонил, хотя он и не был окончательно идентифицирован. С другой стороны, при проведении реакции под давлением получается только $\text{Cr}(\text{CO})_6$:



Обычно аллильные группы могут быть удалены путем гидрогенизации. Эта реакция протекает особенно легко с аллильными соединениями никеля, палладия и платины, реагирующими при простом встряхивании с водородом при нормальном давлении; наоборот, соединения шестой группы элементов при гидрогенизации требуют добавления катализаторов при использовании повышенного давления. Продуктами реакции являются свободные металлы и пропан.

В связи с этим следует отметить реакцию, изученную до сих пор только на двух примерах и дающую удивительные результаты. Эти результаты до сих пор не имеют удовлетворительного объяснения. При действии диэтилалюминийгидрида на бис-(π -аллил)никель или триаллилхром, связь $\text{Al}-\text{H}$ присоединяется к аллилметаллической системе таким образом, что последующий дейтеролиз дает 1-дейтеропропан как основной продукт реакции аллильной группы.



Присоединение $\text{R}_2\text{Al}^{(1)}\text{H}$ (см. формулу) является обычной реакцией соединений типа R_2AlH с конечными двойными $\text{C}=\text{C}$ -связями. С другой стороны, $\text{R}_2\text{Al}^{(2)}\text{H}$ формально должен реагировать со связью Ni—C таким образом, чтобы образовать CH_3 -группу и связь Al—Ni . Это истолкование подтверждается тем фактом, что после дейтеролиза газообразные продукты содержат D_2 . На основании наших наблюдений за подобными реакциями представляется необходимым во всех случаях рассматривать промежуточное образование связи между Al и переходным металлом, как отмечено выше.

Важную роль¹ в каталитических процессах играет реакция, характерная для «чистых» переходных аллильных соединений металлов. Эти соединения реагируют даже при низких температурах с сухими галоидоводородами в эфире и образуют с потерей нескольких аллильных групп

ТАБЛИЦА 2

Аллилгалогениды переходных металлов

Комплекс	Способ получения ^а	Окраска	Ссылки на литературу
π -Аллилникель хлорид	А	Коричневая	15
π -Аллилникель бромид ^б	А, В	Красная	16
π -Аллилникель иодид	А, В	Темно-красная	17
π -Металлилникель хлорид ^в	А	Красно-коричневая	15
π -Кротилникель хлорид ^г	А	То же	15
π -Циннамилникель хлорид	В	Красная	
Бензил- π -аллилникель хлорид	В	Красная	
Трифенил- π -циклопропенилникельбромид	В	То же	18
1,3-Диметил- π -циклобутенилникельбромид	В	» »	
π -Циклопентенилникель хлорид	В	» »	
π -Циклогексенилникель хлорид	В	» »	
π -Циклогептенилникель бромид	В	» »	
π -Циклооктенилникель хлорид	А, В	» »	
Бис-(π -аллил)хром хлорид	А	Красно-коричневая	
Бис-(π -аллил)кобальт хлорид	А	Темно-красная	
π -Аллилпалладий хлорид	А	Желтая	19, 20
π -Аллилплатина хлорид	А	То же	
Трис-(π -аллил)цирконий хлорид	А	Красно-коричневая	

^а Метод А — получено из аллильных соединений переходных металлов с безводными галоидоводородами, например в эфире (см. разд. 2). Метод В — получено из бис(циклоокта-1,5-диен)никеля и аллилгалогенида, например в эфире (см. разд. 5).

^б Это соединение было получено также из бромистого аллила и циклоокта-тетраэнилникеля (0).

^в Металлил = $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{—CH}_2\text{—}$.

^г Кротил = $\text{CH}_2\text{—CH=CH—CH}_2\text{—}$.

легко определяемые аллилметаллгалогениды. Соединения, приведенные в табл. 2 (некоторые из которых были ранее получены другими методами), синтезированы этим способом с почти количественными выходами.

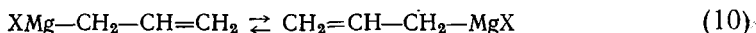
Частичное элиминирование аллильных групп и образование определенных аллилметаллических производных обычно происходит²¹ при действии протонных кислот (например: фенола, синильной кислоты и ацетилацетона).

3. Строение аллильных соединений металлов и тип связи в них

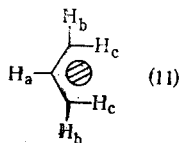
Еще в 1958 г.^{22, 23} были известны аллилметаллические соединения, в которых кроме аллильной группы с атомом переходного металла были связаны и другие лиганды. Однако только в 1960 г. Хеком и Бреслау²⁴ было показано, что аллильная группа в аллилкобальттрикарбониле связана с атомом металла как симметричная система. Окончательный вывод был сделан на основании изучения ПМР спектров. Согласно Мак-Клеллану с сотр.²⁵ и Нордлендеру и Робертсу²⁶, на основании изучения ПМР спектров, можно различать три типа аллилметаллических соединений.

До сих пор описаны только π - и σ -аллилметаллические соединения переходных металлов, в то время как «динамический» тип известен для элементов основных групп, таких как магний.

Аллильные системы аллилмагнидгалогенидов (10)²⁶ дают простейшие спектры ЯМР. Этот спектр содержит квинтет и дублет в отношении 1:4, то есть протоны CH_2 -групп не разрешаются в спектре. Этот результат формально можно объяснить наличием быстрых переходов следующих форм:



Когда аллильная группа связана в виде симметричной системы с переходным металлом²⁴, ее ПМР спектр содержит три сигнала с соотношением интенсивностей 1:2:2; причем один из трех сигналов, соответствующий H_a в формуле (11), расщеплен по крайней мере на семь компонент. Его сопровождают два дублета, принадлежащие H_b и H_c .

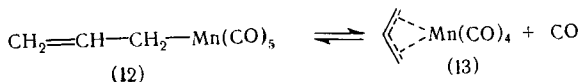


Таким образом протоны CH_2 -группы распределяются в виде двух пар, причем протоны H_b (*син* по отношению к H_a) менее экранированы, чем протоны H_c (*анти*), в большей степени подвергающиеся влиянию переходного металла.

Наконец ПМР, спектр σ -аллильных соединений металлов, например σ -аллилмарганецпентакарбонила²⁷, содержит четыре сигнала, его ИК спектр содержит широкую полосу $\text{C}=\text{C}$ при 1620 см^{-1} , характерную для незамещенной винильной группы. π -Аллильную и динамическую аллильные системы не удастся различить просто на основании их ИК спектров, даже несмотря на то, что полосы $\text{C}=\text{C}$ в π -аллильных системах обычно находятся в более длинноволновой области (1500 см^{-1}), чем в динамических аллильных системах. Положение полосы в динамических системах зависит от электроположительности металла, связанного с аллильной группой, длина волны этой полосы растет с увеличением легкости

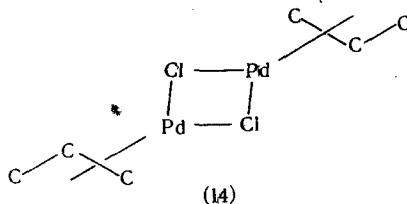
передачи электрона от металла к аллильной группе: $\text{C}_3\text{H}_5\text{Na}$ 1535 см^{-1} ; $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Mg}$ 1575 см^{-1} ; $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Zn}$ 1605 см^{-1} .

Имеются данные о переходном типе σ -аллильных \rightleftharpoons π -аллильных соединений металлов ^{24, 26} [например, между (12) и (13)] и π -аллильные \rightarrow динамические аллильные соединения ²⁸.

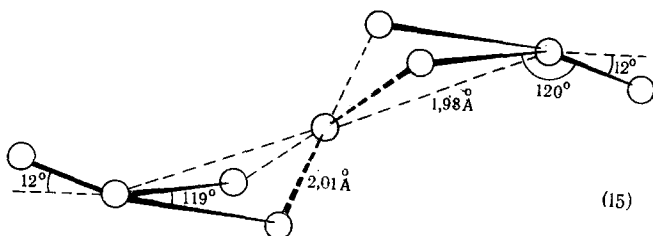


Последний переход был найден лишь недавно наряду с продуктами присоединения трифенилфосфина к π -металлилпалладийхлориду ²⁹ и к π -аллилникельбромиду ³⁰. Для цинка мы также обнаружили переход от динамической к σ -аллильной системе (см. стр. 1096).

Наиболее четкое доказательство симметричности расположения связей аллильных групп с металлом было получено при рентгеноскопическом анализе структуры. Типичным примером является димер π -аллилпалладий хлорида ³¹⁻³³. Формула (14) показывает положения всех атомов, кроме водорода. Атомы углерода каждой аллильной группы лежат в плоскости, перпендикулярной той, в которой расположены атомы Pd и Cl.



Результаты наших исследований чисто аллилметаллических соединений подтвердились при рентгеноструктурном анализе ³⁴ бис- π -металлилникеля (15) ¹³. Это соединение, полученное по описанному выше общему методу, весьма легко кристаллизуется (т. пл. 31°) и гораздо устойчивее чем бис-(π -аллил)никель. Оно имеет структуру сэндвича, в котором метильные группы расположены в *транс*-положении друг к другу.

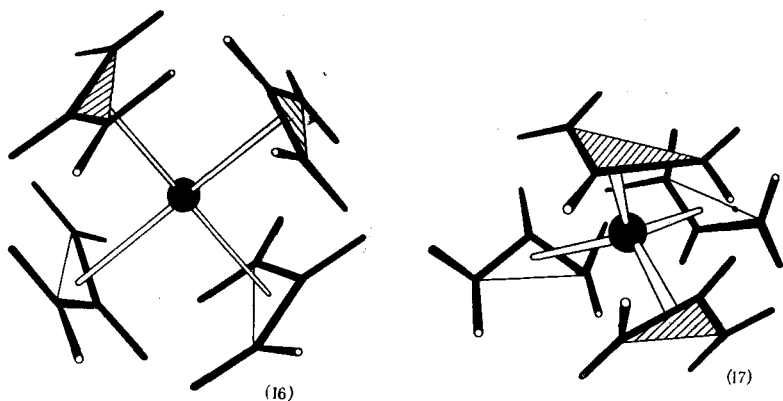


Три углеродных атома каждой металлильной группы располагаются примерно на одинаковом расстоянии от центрального атома никеля. Следует отметить, что метильные группы отклоняются на 12° от плоскости аллильных групп в сторону металла. Аллильные группы симметризуются таким образом, что каждая формально захватывает два координационных положения атома никеля, который, вероятно, находится в состоянии dsp^2 -гибридизации.

В настоящее время проводится рентгеноструктурный анализ соединений типа $\text{M}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Th}, \text{Mo}, \text{W}$). В этих комплексах металлический атом имеет координационное число 8, при условии, если каждая

аллильная группа занимает два координационных положения. Поскольку $Zr(C_3H_5)_4$ ⁷ и особенно $Th(C_3H_5)_4$ ⁷ дают спектр ПМР, типичный для π -аллильного соединения, можно предположить, что они имеют весьма упорядоченную структуру, так как все четыре аллильные группы не могли бы при другой структуре дать тот же самый спектр.

Два особых случая расположения четырех аллильных групп вокруг центрального атома подтвердили бы, что все группы совершенно эквивалентны. В первом случае центры тяжести аллильных групп занимают углы квадрата, в центре которого расположен атом металла, а восемь координационных валентностей лежат по углам квадратной призмы (16). Во втором случае основным каркасом является тетраэдр, и восемь координационных положений располагаются в восьми углах кристалла, составленного двумя прямоугольниками и четырьмя трапециями, так как это изображено на рисунках (16) и (17), т. е. образуется тетраэдр, усеченный двумя непересекающимися плоскостями (17). Тетрааллильные системы не могут быть представлены обычными расположениями, найденными для восьмикоординационных комплексов ($d^5 p^3$ -квадратной антипризмы: $d^4 sp^3$ -додекаэдром), поскольку расстояние каждой пары координационных положений, определяемое структурой аллильной группы, непропорционально мало. Из рассмотрения модели видно, что рас-



стояние между аллильными группами и особенно между CH_2 -группами больше в системе (17), то есть эта структура предпочтительнее.

В случае аналогичных комплексов молибдена⁸ и вольфрама⁸ картина, по-видимому, усложнится, измерения ПМР спектров показали, что в этих случаях или две аллильные группы связаны отлично от двух других, или два конечных атома углерода каждой аллильной группы не одинаково взаимодействуют с атомом металла. Здесь мы можем обсудить ПМР спектры лишь некоторых аллилметаллических соединений (вопрос будет более подробно рассмотрен нами в другой статье). В первую очередь следует указать, что ПМР спектры некоторых комплексов не могут быть сняты или из-за того, что соединение слишком быстро разлагается, или недостаточно растворимо при низких температурах (V, Co) или из-за препятствий, обусловленных парамагнетизмом (Cr, Fe, Nb, Ta).

Особенно интересными оказались легко кристаллизующиеся $Zr(C_3H_5)_4$ и $Th(C_3H_5)_4$. Спектры ПМР обоих соединений зависят от температуры. Классический π -аллильный спектр, например $Th(C_3H_5)_4$ в C_6D_6 при 10° ($H_a : \tau = 3,97$; $H_b : \tau = 6,46$; $H_c : \tau = 7,61$ с тетраметилсилианом в качестве внутреннего стандарта) медленно изменяется при повышении температуры, и наконец, при 80° спектр приобретает вид, характерный

для динамической аллилметаллической системы ($H_a : \tau = 3,95$), $H_{b,c} : \tau = 7,09$). Аналогичные результаты были получены и в случае $Zr(C_3H_5)_4$, однако здесь подобный переход наблюдается при более низкой температуре, примерно на $80-100^\circ$. Это явилось первым наглядным примером термического перехода от π -аллильной к динамической аллильной системе. Наиболее интересной особенностью этого перехода является то, что в ИК спектре обоих соединений не удалось обнаружить влияние температуры на положение типичного валентного колебания $C=C$ -связи.

В целях сравнения мы получали также $(C_3H_5)_2Mg^6$ и $(C_3H_5)_2Zn^6$ и снимали их ИК и ПМР спектры. При 20° оба эти соединения дают типичный ПМР спектр динамической аллильной системы и содержат валентные колебания $C=C$ -связи в ИК спектре в области 1575 и 1605 см^{-1} . Тиле и Зданек независимо друг от друга описали получение и свойства диаллилцинка. Опубликованные ПМР спектры хорошо согласуются со спектрами, полученными в нашей работе при 20° в тетрагидрофуране (ТГФ). Мы отметили и другую особенность при -100° , а именно, превращение динамической системы в σ -аллильную систему*. Все переходы: π -аллильная система \rightarrow динамическая аллильная система \rightarrow σ -аллильная система наблюдались также на галогенидах аллил-никеля.

Окончательного объяснения причины перехода от π -аллильной в динамическую аллильную систему пока еще не может быть дано. Наиболее согласуется со всеми результатами та гипотеза, что в первоначально симметризованной аллильной группе $C=C$ -связи, которые уже ослаблены взаимодействием с переходным металлом (широкая полоса $C=C$ в области 1500 см^{-1}), ослабляются еще в большей степени при высоких температурах. Следовательно CH_2 -группы могут сравнительно легко вращаться вокруг оси $C-C$. Частота этого вращения должна быть оценена примерно в $150-200\text{ сек}^{-1}$ при температуре коалесценции, т. е. выше этой температуры сигналы «син» и «анти»-протонов сливаются в результате быстрого изменения своего положения.

Энергия активации перехода π -аллильная система \rightarrow динамическая аллильная система была подсчитана весьма приблизительно по методу Гутковского^{34,35}, исходя из ПМР спектров $Zr(C_3H_5)_4$ и $Th(C_3H_5)_4$ при различных температурах. Полученные величины составляют соответственно ~ 10 и 15 ккал/моль .

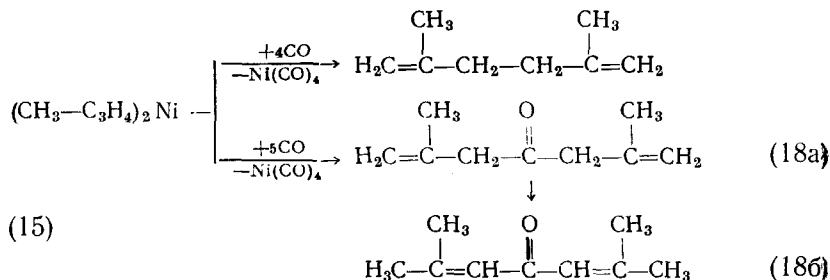
Весьма примечательно, что вышеуказанная температурная зависимость перехода наблюдается у $Zr(C_3H_5)_4$ и $Th(C_3H_5)_4$. Если предположить, что в этих двух соединениях четыре аллильных аниона связаны с центральным атомом металла, то катионы металлов не могут иметь заполненные d -орбиты, пригодные для образования дативной связи с лигандом. Формально, следовательно, связывание аллильных групп с металлом должно всецело зависеть от донорной функции аллильного аниона: любой дополнительный заряд, перешедший от металла к лиганду, как это представлено в изображении комплексов олефин — металл Чаттом — Дункансоном³⁶, не имеет большого значения. Легкость перехода от π -аллильной к динамической аллильной системе может, следовательно, обуславливаться отсутствием достаточно сильной дативной связи.

Согласно этому довольно примитивному представлению аллильные соединения циркония и тория занимают промежуточное положение между π -аллильными соединениями металлов с акцепторными и донорными свойствами, такими как никель, и металлов основных групп, образующих только динамические аллильные системы. Цинк, имеющий заполненную оболочку, также образует динамический тип.

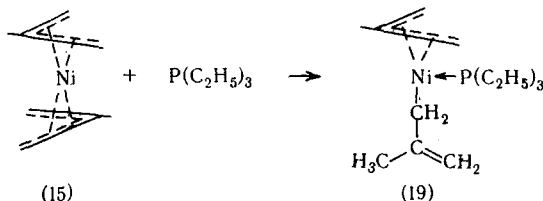
* Вполне возможно, что ТГФ при низких температурах действует на Zn как лиганд.

а. Бис-(π -металлил) никель и бис-(π -кродил) никель¹³

Наиболее удобными для работы являются комплексы никеля. В связи с этим изучались различные примеры аллильных систем, содержащих никель в качестве центрального атома. Тот факт, что *бис*-(π -металлил) никель более устойчив, чем *бис*-(π -аллил) никель, видно из того, что бутadiен непосредственно не реагирует при 20° с металлilными комплексом, в то время как эта реакция имеет место в случае $(C_3H_5)_2Ni$. Циклододека-1,5,9-триен образуется только при повышенной температуре. Эксперименты по замещению окисью углерода показали, что очень нестабильный аддукт 1 : 1 образуется уже при -80° ; далее последний поглощает при более высоких температурах CO и наконец переходит в $Ni(CO)_4$ с выделением 2,5-диметилгексадиена-1,5. Побочной реакцией является присоединение CO, приводящее сначала к образованию кетона (18 а) с последующей изомеризацией в форон (18 б).



Аддукт бис-(металлил)никеля с триэтилфосфином в соотношении 1:1 был выделен в кристаллической форме. Образование этого комплекса должно было бы привести к возрастанию числа внешних электронов никеля с 16 до 18 и таким образом привести к стабилизации комплекса. Однако это не так, поскольку, во-первых, триэтилфосфин легко удаляется при 10^{-4} мм рт. ст. и, во-вторых, ИК спектр аддукта показывает, что, очевидно, образование комплекса происходит за счет π -аллильной группы, которая становится σ -связанной, как в (19) (полоса при 1605 см^{-1}).

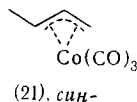
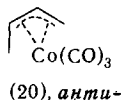


Отсюда следует, что структуре в виде сэндвича безусловно нужно отдать предпочтение, даже если атом никеля формально имеет в своем распоряжении только 16 внешних электронов.

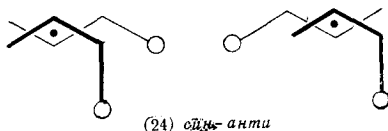
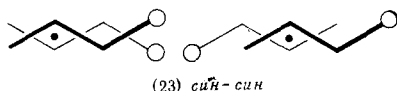
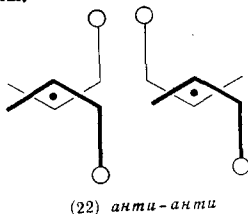
Бис-(π -кротил)никель, также полученный в кристаллической форме, должен проявлять стереоизмерию, поскольку кротильная группа может быть связана с металлом или в *син*- или в *анти*-форме*, как уже наблю-

* Термины *син-* и *анти-* относятся здесь к положению центрального Н атома аллильной группы по отношению к метильной группе.

далось для π -кродилкобальттрикарбонила (20), (21) ³⁷.



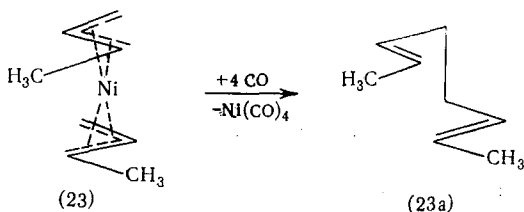
Бис-(π -кродил)никель, вероятно, также имеет структуру сэндвича. Если посмотреть вдоль оси, перпендикулярной плоскостям аллильных групп и проходящей через центральный атом, структуры изомеров могут изображаться как (22) — (24), где кружки обозначают метильные группы.



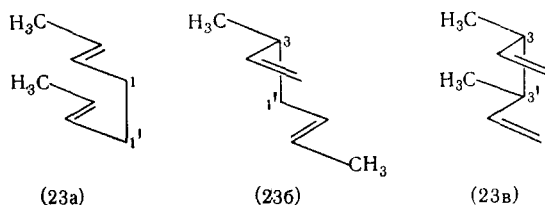
Предполагая, что кродильные группы не могут свободно вращаться вокруг этой оси, и что взаимное расположение кродильных групп соответствует *транс*-построению в *бис*-(π -металлил)никеле (15), можно считать вероятными наличие шести изомеров (не считая оптических изомеров). Шесть изомеров можно ожидать и при свободном вращении вокруг оси. Число изомеров возрастает до двенадцати, если возможны два положения, отличающиеся на угол 180° (*цис* и *транс*).

Следует также принять во внимание, что в аллильных системах С атомы присоединяются к атому никеля неодинаково.

Если принять во внимание все эти сравнительно сложные структурные соотношения, результаты реакции *бис*-(π -кродил)никеля с СО кажутся еще более удивительными. Когда реакция происходит с кристаллическим продуктом или в растворе при -40° и нормальном давлении, то продуктами реакции являются $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и смесь *транс*-, *транс*-октадиена-2,6 (23а) (98%) и 3-метилгептадиена-1,5 (23б) (2%) с общим выходом от 96 до 98%. Реакция замещения стереоспецифична в этих условиях и протекает так, как будто *бис*-(π -кродил)никель состоит только из *син*-, *син*-форм.



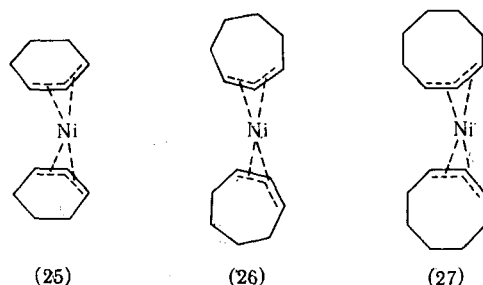
Таким образом связь осуществляется почти исключительно через незамещенные концы аллильных систем. При более высоких температурах эта реакция приводит к образованию трех диенов с общим выходом 88%, с содержанием 58% октадиена-2,6 (23 а), 38% 3-метилгептадиена-1,5 (23 б) и 4% 3,4-диметилгексадиена-1,5 (23 в), т. е. образуются все три возможных продукта. Среди продуктов реакции не было найдено кетонов.



Высокая специфичность образования связей при низких температурах объясняется, видимо, следующими причинами. 1) определенное пространственное расположение кротильных групп в исходном веществе; 2) энергии активации для образования связей 1—1', 3—1' и 3—3' не эквивалентны, но возрастают в указанной последовательности.

6. Циклические соединения бис-(π -аллил)никеля¹³

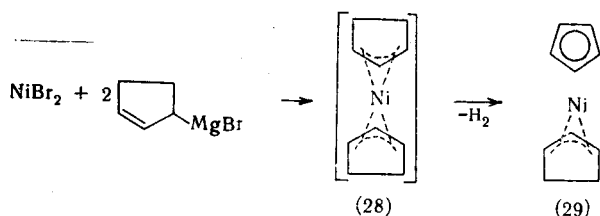
Для рассмотрения вопроса, могут ли циклические аллильные системы связываться с никелем, мы синтезировали соединения (25) — (27), существующие в *анти*, *анти*-форме.



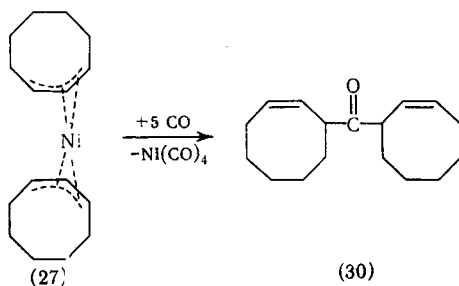
Несмотря на то, что все три соединения в конечном итоге были получены в кристаллической форме, при синтезе соединений, содержащих 6- и 7-членные кольца, нам встретились значительные трудности. Бис-(π -циклогексенил)никель (25) разлагается уже между -40° и -30° , в то время бис-(π -циклогептенил)никель (26) устойчив в течение короткого промежутка времени при комнатной температуре. Бис-(π -циклооктенил)никель (27) очень устойчив и при хранении в запаянной ампуле выделяет никель из кристаллов только через много дней.

Исследования на моделях Дрейдинга показали, что все три соединения должны быть устойчивы, если речь идет только о нахождении свободных от напряжения положений для трех смежных атомов С в виде sp^2 -гибридов. То же самое относится и к (28), но вместо этого соединения мы получили цикlopентадиенил- π -циклопентенилникель (29), впервые полученный Фишером и Вернером³⁸, очень устойчивый, возможно, из-за электроноакцепторного действия цикlopентадиенильной группы.

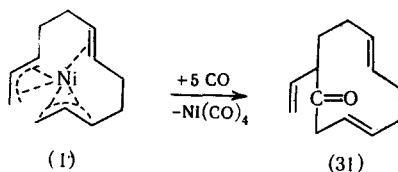
Подобное стабилизирующее действие оказывают и атомы галоидов (см. разд. 5).



Бис-(π -аллил)никель и бис-(π -кротил)никель подвергаются реакции замещения лигандов только на CO. В случае бис-(π -металлил)никеля в качестве побочной реакции (см. разд. 4, а) происходит внедрение CO с образованием кетона; это внедрение становится основной реакцией (выход 92%) в случае бис-(π -циклооктинил)никеля, где продуктом реакции является кетон (30).

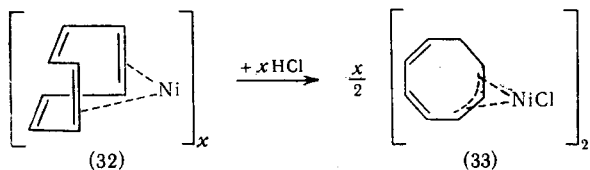


Внедрение, наблюдаемое в случае (1) с образованием (31)^{1, 12} также принадлежит к этому типу реакций.

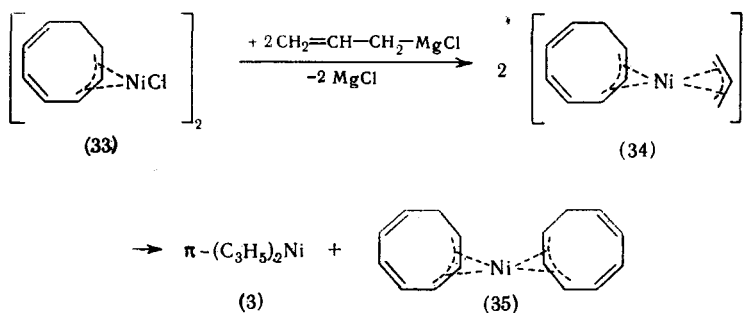


До сих пор пока еще не известно, какие факторы определяют направление реакции данной системы в сторону реакции замещения или внедрения, но стерические эффекты, видимо, играют какую-то роль, например, реакция внедрения всегда имеет место, если образование диаллильной системы стерически затруднено.

Особый тип циклических аллилникелевых соединений получается другим методом. Циклооктатетраенникель (32)³⁹ реагирует с газообразным HCl при -80° в толуоле, образуя красные кристаллы хлористого π -циклооктатриенилникеля (33).



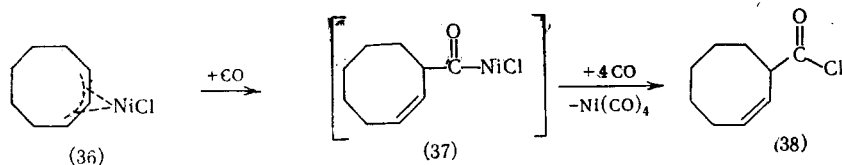
При попытках получить π -циклооктатриенил- π -аллилникель (34), реакцией (33) с аллильным соединением Гриньяра, мы получили продукт, немедленно разложившийся на летучий *бис*-(π -аллил)никель и красный кристаллический *бис*-(π -циклооктатриенил)никель (35).



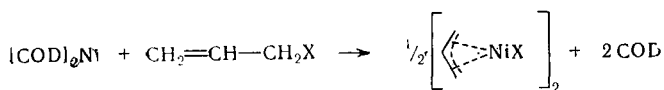
5. Галогениды аллилникеля ⁴⁰

Ранее уже обращалось внимание на то, что при образовании циклопентадиенил- π -циклопентенилникеля (29) сильно электроноакцепторные лиганды, такие как атомы галогена, часто могут стабилизировать аллильную систему, связанную с тем же атомом никеля. Мы часто наблюдали, что комплексы *бис*-(π -аллил)никеля мало устойчивы или неустойчивы, в то время как соответствующие галогениды аллилникеля получаются без труда.

Мы сначала опишем общий метод синтеза галогенидов аллилникеля. Фишер и Бюргер ¹⁵⁻¹⁷ впервые показали, что Ni(CO)_4 реагирует с аллилгалогенидами, например с бромистым аллилом, образуя бромистый π -аллилникель. Выходы оставляют желать лучшего (10%), очевидно потому, что CO реагирует с галогенидом π -аллилникеля, причем эта реакция происходит в значительной степени путем внедрения ⁴¹⁻⁴⁴. Реакция внедрения такого типа особенно часто наблюдалась у хлористого π -циклооктатриенилникеля (36), который в начальной стадии образует продукт (37). Никель реагирует с избытком CO с образованием Ni(CO)_4 или легко выделяется в виде металла с одновременным образованием хлорангидрида кислоты (38).



По этой причине Ni(CO)_4 не является идеальным исходным веществом для синтезов галогенидов π -аллилникеля. С другой стороны, *бис*-(циклоокта-1,5-диен)никель, который можно легко получить с хорошим выходом и в очень чистом виде, реагирует с аллилгалогенидами в эфире, давая почти количественно желаемый галогенид аллилникеля ¹⁰ (COD — циклооктадиен-1,5).

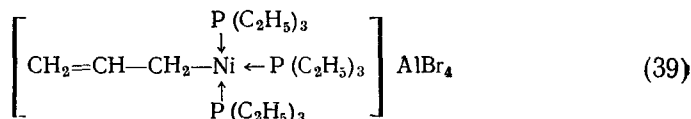


Такие же хорошие результаты были получены с циклододека-1,5,9-триенникелем, но с этим комплексом никеля (0) значительно труднее

работать. Благодаря его более высокой реакционной способности опыт следует проводить при очень низких температурах. Бис-(циклооктадиен-1,5)никель был использован для синтеза ряда галогенидов π -аллил-никеля (см. табл. 2). Все эти комплексы очень устойчивы, включая и те, для которых аллильные компоненты не образуют стабильных диаллил-никелевых соединений. Заслуживают особого внимания комплексы, содержащие 3-, 4- и 6-членные кольца. Бис-(π -аллил)никелевые соединения с циклопропил- или циклобутенильными системами до сих пор не были получены, и все попытки их получить заканчивались образованием элементарного никеля и димерных углеводородов.

Галогениды π -аллилникеля можно применять как компоненты для получения высокоактивных катализаторов (см. разд. 6). Согласно Фишеру и Бюргеру¹⁵⁻¹⁷, эти соединения (C_3H_5NiX , где $X=Cl$ или I) димерны. Они ведут себя таким же образом как хлористый π -аллиллпалладий. Их ПМР спектры согласуются с π -аллильной структурой. С фосфинами они образуют различные аддукты, причем изменение в аллильной группе (слабое, сильное или вообще отсутствующее) связано с числом и природой введенных молекул фосфина. Общей характеристикой этих аддуктов служит превращение их исходных легко растворимых в эфире комплексов в мало растворимые продукты и разрыв галоидных μ -мостиков, происходящий таким образом, что аддукты в растворе становятся мономерными. Как видно из ПМР спектров, лиганды оказывают существенное влияние на аллильные группы. Увеличение подачи электронов на атом никеля приводит к превращению π -аллильной системы в динамическую и в предельном случае — в σ -аллильную систему.

Эти переходы наблюдались в следующих случаях³⁰: в то время как ПМР спектр аддукта бромистого аллилникеля с трифенилфосфином (в соотношении 1:1) показывает характеристики π -аллильной группы, аддукт $C_3H_5NiBr \cdot 2(C_2H_5)_3P$ (в соотношении 1:2) имеет спектр динамичной аллильной системы. Наконец, в аддукте $C_3H_5NiBr \cdot 3(C_2H_5)_3P$ (в соотношении 1:3) симметричная аллильная система раскрывается, превращаясь в σ -аллильную систему. Однако этот случай (39) наблюдался лишь тогда, когда галоид аллилникельбромид становится частью комплексного аниона.



Эти преобразования зависят не от количества, а скорее от основности применяемых фосфинов. Несмотря на то, что в избытке трифенилфосфина образуется аддукт в соотношении 1:2, его ПМР спектры показывают, что он содержит π -аллильную систему. Аддукт в соотношении 1:2, содержащий динамическую аллильную систему, образуется только при более сильной основности трифенилфосфина, т. е. электронная конфигурация атома никеля становится аналогичной электронной конфигурации атома цинка, который имеет полностью заполненные d -орбиты.

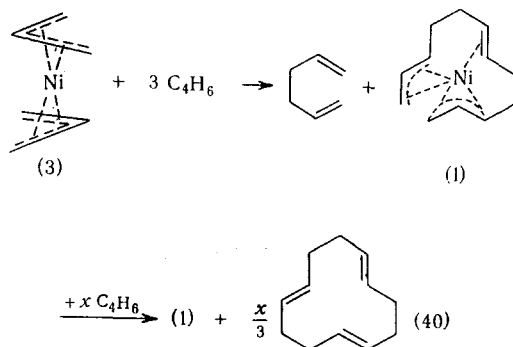
Галогениды π -аллилникеля становятся каталитически активными только тогда, когда атомы галоида являются частью комплексного аниона. Это положение обычно может осуществиться с кислотами Льюиса и частично с галогенидами алюминия. В полярных растворителях образуются такие комплексы как $C_3H_5NiAlCl_4$, в которых аллильная группа связана как π -аллильная система. Эти комплексы также реагируют с фосфинами, образуя аддукты в соотношении 1:1, в которых молекулы фосфина очевидным образом взаимодействуют с атомом никеля. Если

вместо фосфинов применять амины, комплексы немедленно диссоциируют, так как преимущественно образуются комплексы галогенидов алюминия с аминами. Такое поведение иллюстрирует различие в донорных свойствах фосфинов и аминов. В то время как фосфины проявляют как донорные, так и акцепторные свойства, амины являются исключительно донорами.

6. Каталитические процессы, вызываемые аллильными комплексами металлов ⁴⁵

а. Образование олигомеров бутадиена под действием бис-(π -аллил)палладия

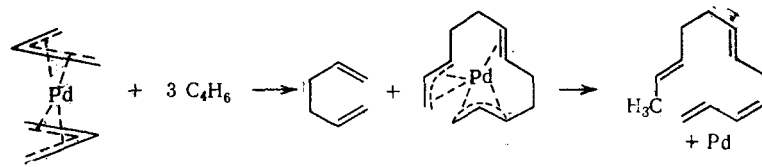
Синтез бис-(π -аллил)никеля (3), описанный во введении, был вначале предназначен только для того, чтобы показать, что две аллильные группы могут быть связаны с атомом никеля, как было постулировано для промежуточного соединения (1) при циклотримеризации бутадиена. Впоследствии было найдено, что бис-(π -аллил)никель может действовать как активная каталитическая система, т. е. как источник обнаженного атома никеля. Бутадиен замещает аллильные группы, которые соединяются с образованием гекса-1,5-диена, в то время как сам бутадиен образует циклододекатриен (40). Этот опыт далее был повторен



с бис-(π -аллил)палладием, ИК и ПМР спектры которого на первый взгляд не отличались от ИК и ПМР спектров бис-(π -аллил)никеля. Однако эти соединения отличаются цветом, стабильностью, выходом и, естественно, летучестью, связанной с различием в молекулярном весе. Не считая внутренних оболочек, их электронная конфигурация может быть та же, но кристаллографические ионные радиусы металлов (Ni^{2+} 0,69 Å, Pd^{2+} 0,80 Å) могут сильно отличаться, как это вытекает из начальной энергии ионизации этих металлов (Ni 7,61 eV; Pd 8,3 eV). Каталитическая активность бис-(π -аллил)палладия сравнима с активностью соединения никеля при 40°, но в этом случае бутадиен не реагирует с образованием циклододекатриена. В реакции, которая протекает в течение трех дней при 40°, 30% продуктов реакции представляют собой *n*-додекатриены, которые образуют только *n*-додекан при каталитической гидрогенизации. Остальные продукты, отделенные от следов винилциклогексана, представляли собой более высокие олигомеры. При повышенных температурах за короткое время выделяется элементарный палладий.

На основании продуктов реакции можно сделать вывод о том, что стадии реакции, которые имеют место в случае бис-(π -аллил)палладия, по-видимому, являют-

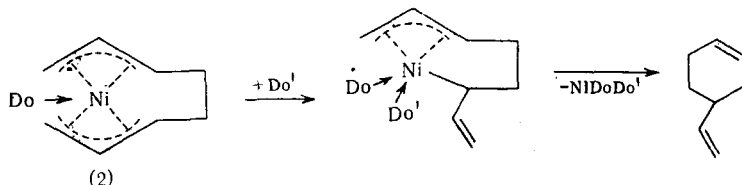
ся такими же, как и в случае *бис*-(π -аллил)никеля, то есть бутадиен вначале замещает аллильные группы, а сам тримеризуется на палладии. Возможно, что промежуточный комплекс аналогичен тому, который образуется в случае никелевого соединения, но, очевидно, концы его цепи не могут соединиться в этом случае с образованием циклододекатриена. Последующими стадиями являются либо перемещение водорода с образованием додекатетраена, который может реагировать дальше (по крайней мере, в известной степени, так как он является замещенным бутадиеном), либо дальнейшая реакция с бутадиеном с образованием высоких олигомеров. Последовательность этой реакции подтверждается тем фактом, что практически единственными



продуктами являются *n*-додекатетраены и высокие олигомеры. Положение двойных связей в первоначально образовавшемся додекатриене и, следовательно, положение, в которое мигрировал атом водорода, не могут быть с достоверностью установлены, так как следы палладия, который выделялся в процессе реакции, вызывают миграцию двойных связей.

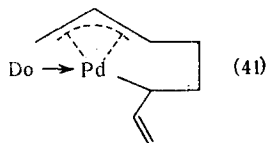
На основании этого результата можно сделать вывод, что концы цепей в промежуточном комплексе не могут соединиться из-за большого атомного объема атома палладия. Ввиду низкой стабильности «обнаженного» палладия в избытке бутадиена, предполагается влияние пространственных факторов, т. е. цепь, состоящая из 12 углеродных атомов, не является такой же удобной лигандной системой для палладия, какой она является для никеля. Из этих ограничений вытекает, что две изолированные аллильные группы образуют, очевидно, более стабильные комплексы с палладием, чем с никелем. *Бис*-(π -аллил)платина, которая еще более стабильна, не реагирует с бутадиеном. При более высоких температурах просто выделяется металлическая платина.

По аналогии с димеризацией бутадиена на донорных никелевых катализаторах были так же проведены эксперименты с *бис*-(π -аллил)палладием в присутствии доноров. Как и в случае никеля, предполагалось, что доноры будут активировать катализатор и изменять течение реакции. Никакого заметного увеличения активности не наблюдалось, однако направление реакции могло быть существенно изменено. Наибольший эффект был получен с треххлористым фосфором, примененным в качестве донора, при добавлении его к раствору *бис*-(π -аллил)палладия в соотношении 1:1. В присутствии этого катализатора при 90° винилциклогексен был практически единственным продуктом реакции. Контрольные эксперименты показали, что реакция является каталитической, а не термической. При помощи этого результата устанавливается аналогия в поведении соединений никеля и палладия. Нам удалось показать, что никелевые катализаторы, содержащие доноры, всегда образуют винилциклогексен, если промежуточное соединение (2) имеет достаточный период жизни и если атом никеля недостаточно экранирован донором против атаки другими донорами, например, бутадиеном.



Аналогичные промежуточные комплексы образует, по-видимому, и палладиевое соединение. Однако нужно также иметь в виду, что переход от π -аллильной к σ -аллильной системе под влиянием донора может быть более легким в случае палладия, чем в случае никеля. В противополож-

ность бис-(π -аллил)никелю бис-(π -аллил)палладий может образовать аддукты в соотношении 1 : 1 даже с трифенилфосфином, причем в этих аддуктах одна аллильная группа связана σ -связью. Следовательно, винилциклогексен может получиться из промежуточного соединения (41).



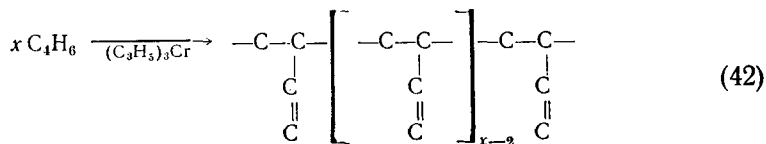
Описанные результаты указывают как на сходство бис- π -аллильных производных палладия и никеля, так и на их значительное различие, которое частично обусловлено стерическими причинами, но еще в большей степени различием в электронной структуре обоих элементов и во взаимодействии электронов с ядром. Каталитические реакции, протекающие путем образования (благодаря их низким энергетическим барьерам) последовательной непрерывной цепи промежуточных продуктов, по-видимому, особо чувствительны к влиянию описанных типов катализаторов в связи с тем, что образование продуктов, таких, как циклододекатриен, из трех молекул бутадиена, требует, чтобы атом катализатора обладал высоким специфическим действием.

Возможность использования «обнаженного» атома никеля в качестве матрицы для каталитического синтеза циклододекатриена особенно ясно видна из результатов рентгеноструктурных анализов *транс,транс,транс*-циклододекатриенов-1,5,9 и *транс,транс,транс*-циклододекатриен-1,5,9-никеля (0).

Структуры, которые были определены независимо Дитрихом⁴⁶ (никелевый комплекс) и Аллегра⁴⁷ (углеводород), являются практически идентичными, за исключением тех случаев, когда присутствует атом никеля, т. е. атом никеля входит в центр кольца, не изменяя циклододекатриеновой структуры. Это не противоречит тому факту, что два соединения способны образовывать непрерывный ряд твердых растворов, из которых более летучий циклододекатриен может быть сублимирован.

б. Процессы полимеризации при помощи комплексов аллилхрома

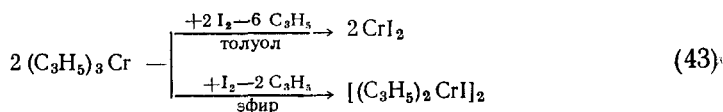
Атомы титана и хрома могут образовывать матрицы, аналогичные, тем, которые образует «обнаженный» атом никеля для циклотримеризации бутадиена, так как оба элемента образуют катализаторы превращения бутадиена в циклододекатриен. Однако эти матрицы должны отличаться пространственно, так как титановые катализаторы почти всегда дают исключительно *транс,транс,цис*-циклододекатриен-1,5,9, в то время как хромовые катализаторы образуют смеси полностью *транс* и *транс,транс,цис*-циклододекатриенов (60 : 40). Сам по себе бутадиен не может циклотримеризоваться в присутствии триаллилхрома, несмотря на то, что этот легко растворимый комплекс мгновенно реагирует с бутадиеном, продуктом реакции является 1, 2-полибутадиен (42), т. е. реакция представляет собой стереоспецифическую полимеризацию.



Триаллилхром не является истинным катализатором Циглера, так как последний не содержит ни ионов галоида, ни металлоорганических соединений элементов 1—3 групп периодической системы. Поэтому пре-

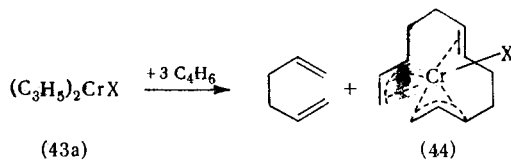
вращение бутадиена в 1, 2-полибутадиен при помощи катализаторов⁴⁸, полученных из ацетилацетоната хрома и триэтилалюминия, обусловлено, по-видимому, более простой триаллилхромовой системой или продуктами ее взаимодействия с бутадиеном.

Однако истинной цели наших экспериментов, а именно, получения катализатора для циклотримеризации, не удалось достигнуть. Мы предварительно выделили в виде катиона *бис*-(гексаметилбензол)хрома⁴⁹ компонент триэтилалюминиевого катализатора, содержащий хромилхлорид. Этот компонент способствует образованию циклододекатриена из бутадиена при взаимодействии с 2-бутиеном. Хром в этих комплексах формально одновалентен и связан с ионом галоида. В последующих экспериментах мы заменили одну из трех аллильных групп триаллилхрома атомом галоида для получения галогенида диаллилхрома, который должен был послужить основой катализатора тримеризации. При температуре $\sim 0^\circ$ триаллилхром реагирует с растворами элементарного иода. Природа продукта реакции зависит от растворителя. В неполярных растворителях, таких как толуол, единственным продуктом является CrI_2 , даже тогда, когда триаллилхром применяется в избытке. С другой стороны, в эфире реакция протекает очень быстро с образованием кристаллического иодида диаллилхрома (43). Как было отмечено в разд. 2, галогениды диаллилхрома можно также получить из триаллилхрома и безводных галоидоводородов.



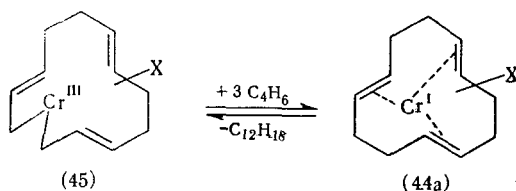
Иодид диаллилхрома и бутадиен в бензоле образуют циклододекатриен с выходом $\sim 40\%$. Этот выход можно повысить до 70% применением в качестве растворителя хлористого метилена, а также прибавлением галогенидов алюминия или галогенидов алкилалюминия. Успех проведения синтезов зависит, по-видимому, от диссоциации димерных галогенидов диаллилхрома. Это согласуется с тем фактом, что хлорид, который, по всей вероятности, более сильно ассоциирован, образует полимеры, всегда содержащие следы циклододектариена, в то время как иодид, который более легко диссоциирует, дает значительные количества циклододекатриена. Полярные растворители, такие как хлористый метилен или хлорбензол, способствуют диссоциации и, следовательно, также образованию циклододекатриена. Галогениды алюминия или галогениды алкилалюминия также вызывают диссоциацию с образованием комплекса $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CrAlX}_4$.

В настоящее время имеются катализаторы, которые значительно лучше, чем галогениды диаллилхрома, но тем не менее данная система имеет важное значение для нашего знакомства с процессами, которые происходят на этих катализаторах. Циклотримеризация бутадиена может быть интерпретирована таким же образом как и циклотримеризация на «обнаженном» никеле. Промежуточное соединение (44) до сих пор не было выделено.



Согласно классической точке зрения, каталитические процессы должны были бы сопровождаться непрерывным изменением состояния — окисления хрома ($\text{Cr}^{\text{I}} \rightleftharpoons \text{Cr}^{\text{II}}$), как и в случае никеля ($\text{Ni}^0 \rightleftharpoons \text{Ni}^{\text{II}}$).

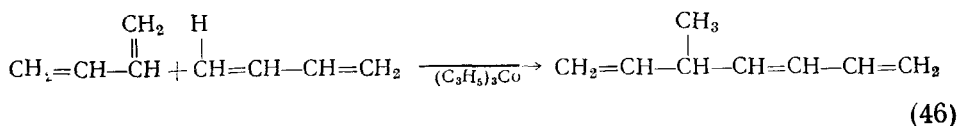
В связи с этим матрица с атомом «обнаженного» никеля, употребляемая в случае бутадиена, снова была применена для системы $\text{Cr}'\text{X}$.



Аллилметаллические катализаторы, подобно катализаторам Циглера, могут вызвать как полимеризацию, так и олигомеризацию, что показано в выше приведенном примере. Растворы триаллилхрома, например, в гексане, полимеризуют этилен при 20° и при давлении от 1 до 15 атм с образованием полиэтилена, имеющего большой молекулярный вес и примерно такой же ИК спектр, что и полиэтилен Циглера. Однако эти вещества отличаются очень низкой растворимостью и, вероятно, имеют сетчатую структуру. Замечательной особенностью этого результата является тот факт, что этилен полимеризуется в исключительно мягких условиях в присутствии чистого растворимого триаллилхрома в отсутствие ионов галоида или металлорганических соединений элементов 1—3 групп. Этот факт может быть объяснен двумя путями: или триаллилхром является новой каталитической системой для полимеризации этилена, или не все взгляды на механизм полимеризации этилена по Циглеру (которые допускают участие ионов галоида и соединений переходных металлов с металлорганическими соединениями) можно считать правильными.

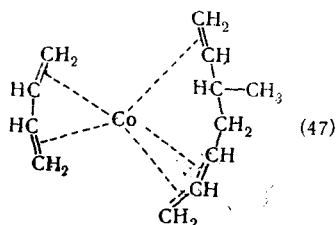
в. Полимеризационные процессы с комплексами аллилкобальта

Известно два типа реакций, катализируемых соединениями аллилкобальта, в которых бутадиен может или селективно димеризоваться, или стереоспецифически полимеризоваться¹¹. Триаллилкобальт можно получить при низких температурах в виде золотисто-красных кристаллов, он легко растворяется в углеводородах, но начинает разлагаться при -40° . В присутствии бутадиена он превращается в значительно более стабильный комплекс, так что растворы, содержащие избыток бутадиена, можно спокойно нагревать от 10 до 20° . Однако при этих условиях бутадиен димеризуется, давая с выходом более 90% 5-метил-гептатриен-1,3,6 (46), который впервые был получен нами при помощи других катализаторов⁵⁰.



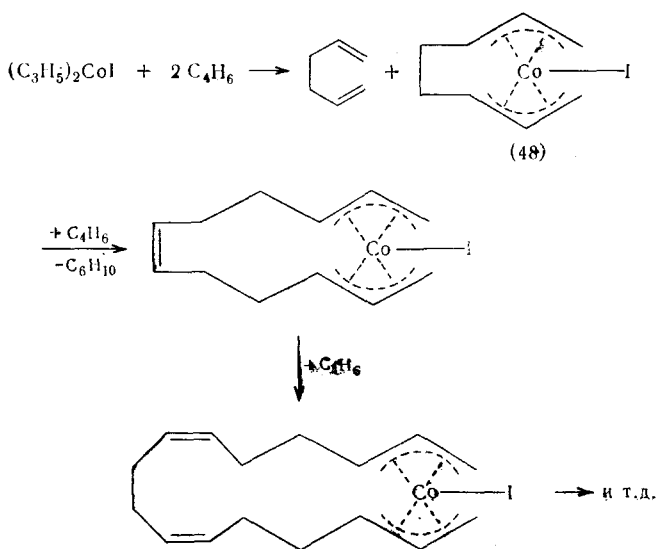
Димеризация протекает с миграцией атома водорода. При исследовании полимеризации бутадиена Натта, Джаннини, Пино и Кассата⁵¹ выделили кобальтовый комплекс (47). Возможно, что этот же продукт образуется как промежуточный при димеризации бутадиена в присут-

ствии триаллилкобальта.

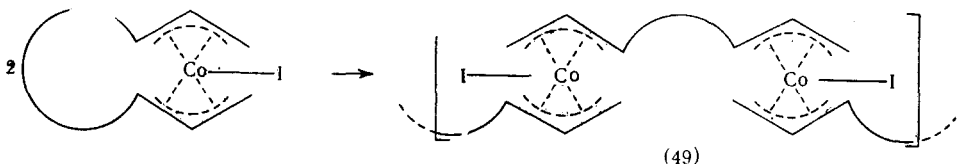


Второй тип реакции с применением аллилкобальтовых соединений наблюдался при попытках заменить аллильную группу триаллилкобальта галоидом (см. опыты с триаллилхромом). Это замещение производится либо элементарным иодом, либо галоидоводородами. Наблюдалась такая же картина, как и в случае применения хромовой системы, а именно было установлено, что активность галогенида диаллилкобальта зависит от галоида, присутствия или отсутствия галогенида алюминия и от растворителя. Поэтому можно полагать, что эффекты, аналогичные рассмотренным в случае хрома, будут иметь место и в случае кобальта. Однако продукт, полученный из бутадиена, отличается от него. Он содержит 1,4-*цис*-полибутадиен вместе с небольшим количеством 1,2-полибутадиена, 1,4-*транс*-полибутадиен отсутствует. Полимеризацию также может вызвать чистый иодид *бис*-аллилкобальта. Добавление, например, бромистого алюминия приводит к значительному возрастанию активности и образованию в основном чистого 1, 4-*цис*-полибутадиена. Таким образом, наблюдаемое явление противоположно тому, что было получено у хрома. Чистое аллильное соединение способствует димеризации, в то время как галогениды диаллилкобальта вызывают полимеризацию.

Протекание 1, 4-*цис*-полимеризации последовательно через C_8 -диаллильную систему (48) еще не доказано, но не противоречит всем результатам, полученным при циклоолигомеризации бутадиена.



Также вполне возможно, что аллильные группы, например, находящиеся в концах цепи, перемещаются от одного атома кобальта к другому так, что они могут быть присоединены к двум различным атомам кобальта.



Мы изучили большое количество аллильных перегруппировок такого рода ^{6,13,52}.

Например, бис-(π -аллил)никель, присутствуя в растворе вместе с бис-(π -метааллил)никелем обменивается с ним своими лигандами. При последующем замещении лигандов окисью углерода образуется 2-метилгекса-1,5-диен, а также гекса-1,5-диен и 2,5-диметилгекса-1,5-диен. При этом наблюдается перемещение аллильных групп от одного атома металла к другому, например от никеля к палладию.

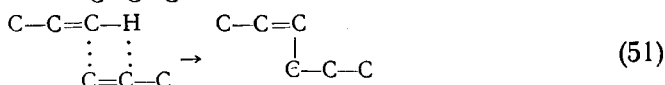
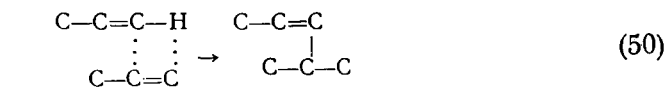
г. Процессы полимеризации, активированные галогенидами алкилникеля

В связи с тем, что галогениды π -аллилникеля (см. разд. 5) могут действовать как очень активные катализаторы, мы решили изучить эти комплексы как можно более подробно ⁵³. Впервые мы наблюдали его каталитическую активность ³⁹, когда этилен или пропилен были введены в контакт с хлористым циклооктатриенилникелем под давлением (~ 50 атм) и примерно при 70° . Реакция протекала относительно медленно и продукт содержал главным образом димеры, например 2-бутен, или смеси гексенов, метилпентенов и диметилбутенов. В этом случае, когда активирующее действие галогенидов алюминия (которое впервые наблюдалось на примерах галогенидов аллилхрома) было применено по отношению к галогениду π -аллилникеля, были получены очень активные катализаторы. Эти катализаторы могли очень быстро димеризовать этилен и даже пропилен в температурных границах от -30 до -40° при пониженном давлении. Лучшие результаты опять были получены в полярных растворителях, таких как хлористый метилен или хлорбензол. Выходы димеров достигали 80—85% при очень низком расходе катализатора; 15—25% мономера, вошедшего в реакцию, превратилось в более высокие олигомеры (главным образом тримеры в случае пропилена).

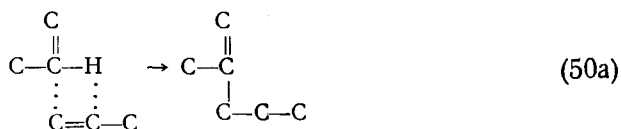
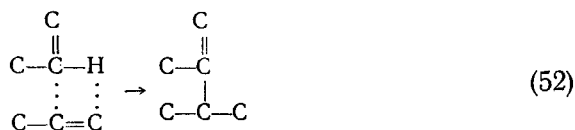
Обычно катализаторы получают следующим способом: дициклооктадиенникель вводят в реакцию, например с бромистым аллилом, с образованием бромида и π -аллилникеля, который можно выделить в кристаллической форме. Его растворяют, например в хлорбензоле, и прибавляют к нему дигалогенид алкилалюминия или лучше тригалогенид алюминия в молярных соотношениях 1:1 или 1:2. Пропилен пропускают в сильно охлажденный раствор: в большинстве случаев окрашенный в интенсивно красный цвет. 80% полученных димеров состоят из 2-метилпентенов и 20% n -гексенов (51). Видоизмененные катализаторы образуют другие смеси, содержащие вплоть до 70% 2, 3-диметилбутенов вместе с 2-метилпентенами и следами гексенов.

Процессом димеризации можно управлять путем прибавления фосфинов. Так, катализатор, содержащий трифенилфосфин в молярном со-

отношении $\text{Ni} : \text{P} : \text{Al} = 1 : 1 : 2$, приводит к тем же продуктам, что и катализатор без фосфина, но с меньшим содержанием высших олигомеров. Катализаторы, содержащие сильно основные фосфины, такие как триизопропилфосфин, приводят к смеси 2, 3-диметилбутенов (52) и 2-метилпентенов (50). Образование этих двух продуктов можно объяснить так: в первом случае (50, 51) $\text{C}-\text{H}$ -связь концевой CH_2 -группы одной молекулы пропилена активируется и присоединяется к $\text{C}=\text{C}$ -связи второй молекулы.



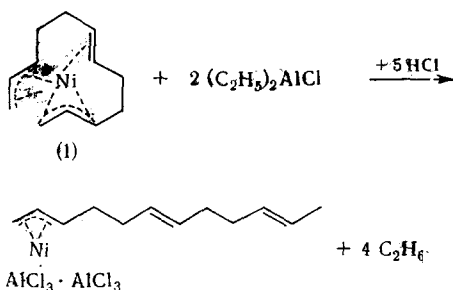
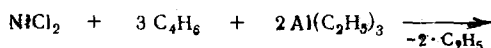
Во втором случае (50а, 52) $\text{C}-\text{H}$ -связь центрального атома C одной молекулы пропилена активируется и присоединяется к $\text{C}=\text{C}$ -связи второй.



Модельные опыты показали, что димеры, образовавшиеся вначале, изомеризуются в той или иной степени под влиянием катализаторов, причем изомеризация связана с перемещением двойной связи. Эти каталитические реакции, несомненно, протекают с образованием промежуточных комплексов, в которых мономерные олефины присоединены к свободным координационным положениям атома никеля. Это вытекает из того факта, что блокада этих свободных координационных мест посредством присоединения других доноров при низких температурах приводит к немедленному прекращению катализа. Так, простейший из этих катализаторов π -(аллил)никель бромид с AlBr_3 может быть мгновенно блокирован циклооктадиеном-1,5 именно таким образом. Продукт реакции, выделенный при взаимодействии π -(аллил)никельтетрабромалюмината с циклооктадиеном-1,5 является комплексом²⁹ $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiC}_8\text{H}_{12} \cdot \text{AlBr}_4$, который каталитически не активен. В случае каталитической системы содержащей $\text{Ni} : \text{P} : \text{Al} = 1 : 1 : 2$, взаимодействие может быть осуществлено при добавлении эквивалентного количества фосфина.

Наши опыты показали, что это прямое влияние на димеризацию зависит только от природы (то есть основности) фосфина. На структуру образовавшихся димеров не влияют разновидности аллильных групп или кислот Льюиса, примененных для образования комплексов с ионом галоида. Этот метод позволяет, в первую очередь, технически просто получить 2,3-диметилбутены из дешевого сырого пропилена. Он дает технически удобный путь для получения 2,3-диметилбутадиена-1,3, который имел большое значение 50 лет назад, но с тех пор исчез из продажи из-за чрезвычайно высокой стоимости его производства. На опытной установке нашего института мы осуществили непрерывную димеризацию пропилена в масштабе тонна за 24 часа с новыми катализаторами. Катализатор, примененный в этой работе, получали несколь-

ко отличным методом [см. циклотримеризацию бутадиена на никеле (0)]: NiCl_2 восстанавливали $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в присутствии бутадиена, что привело к образованию промежуточного продукта циклотримеризации (1). После удаления избытка бутадиена бис-(π -аллильную) систему разлагали HCl , причем хлористый диэтилалюминий превра-



щался в хлористый алюминий. Затем прибавляли желаемый фосфин, и получившийся раствор катализатора перекачивали вместе с жидким пропиленом в реактор, из верхней части которого отбирали продукт. На атоме никеля можно было димеризовать до 30 000 молекул пропилена (в зависимости от его чистоты). Результаты, полученные в лаборатории и на опытном заводе, представлены в табл. 3. Особое внимание следует обратить на значительную скорость реакции.

ТАБЛИЦА 3

Димеризация пропилена с катализатором, включающим $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NiAl}_2\text{Cl}_7$ и фосфин

Давление, атм	Температура, °C	Израсходовано количество сырья (кг C_3H_6 /г Ni /час	Продукт	
			C_6 , %	$>\text{C}_6$, %
1	—15 до —20	6,35	95,5	5,4
4,5—5	+35 до +40	13	89,0	11,0

В качестве заключительного примера каталитических процессов мы упоминаем полимеризацию бутадиена галогенидами π -(аллил)никеля, которые также должны активироваться кислотами Льюиса. Бутадиен очень быстро полимеризуется при помощи тетрабромалюмината π -(аллил)никеля с образованием продукта, содержащего преимущественно 1,4-транс-полибутадиен вместе с 1,2-полибутадиеном. Полимеризация может быть управляема. Комбинация катализатора с трициклогексилфосфином преимущественно превращает бутадиен в 1,4-цис-полибутадиен. Направление реакции зависит также от растворителя.

7. Сравнение циклопентадиенилметаллических и аллилметаллических систем

Аллилметаллические системы переходных металлов иногда сравнивают с циклопентадиенильными системами переходных металлов. Бесспорно имеется отчетливое сходство между ними с качественной стороны, но многие результаты, описанные выше, указывают на значительное количественное различие между этими двумя системами. Металл-циклопентадиенильные системы обычно характеризуются значительной стабильностью и, следовательно, низкой каталитической активностью; это верно даже в том случае, если исключить ферроцен, как крайний случай. Аллилметаллические системы, с другой стороны, не очень стабиль-

ны. Несмотря на то, что это свойство при проведении синтезов проявляет себя с невыгодной стороны, оно же способствует высокой каталитической активности этих комплексов. По своим свойствам аллилметаллические соединения можно расположить, очевидно, между стабильными циклопентадиенилметаллическими соединениями и алкильными соединениями переходных металлов, большинство из которых, если они вообще существуют, являются исключительно нестабильными. Повышенная стабильность аллильных соединений переходных металлов может быть обусловлена типом связи, которая характерна для циклопентадиенилметаллических соединений. Однако в каталитических процессах переход к σ -связанной аллильной системе, т. е. формально к алкильной системе переходных металлов имеет большое значение. Это промежуточное положение аллилметаллических соединений, очевидно, является следствием взаимодействия двух факторов. 1) Согласно теории молекулярных орбит Хюккеля⁵⁴, энергия делокализации аллильного аниона (0,828 β) значительно ниже, чем энергия делокализации циклопентадиенил-аниона (2,472 β), так что переход к σ -связанной системе требует значительно меньшей энергии. Здесь принимаются во внимание только лиганды и не учитывается взаимодействие между ними и металлом. 2) На двух примерах показано, что каталитические реакции 1,3-диолефинов, по-видимому, связаны с постоянным изменением окислительного состояния металла катализатора ($\text{Ni}^0 \rightleftharpoons \text{Ni}^{\text{II}}$ и $\text{Cr}^{\text{I}} \rightleftharpoons \text{Cr}^{\text{III}}$). Однако «редокс-процессы» этого типа могут иметь место только тогда, когда сродство к электрону этого металла и лиганда хотя бы приблизительно соответствуют их магнитным свойствам. Это условие, по-видимому, удовлетворяется для аллильной, но не для циклопентадиенильной группы (большое сродство к электрону). В этой связи следует принять во внимание расчеты⁵¹, основанные на теории молекулярных орбит Хюккеля, в которых пренебрегают взаимным отталкиванием электронов и в которых показано, что никакая энергия резонанса не приобретает при переходе от аллильного радикала к аллильному аниону, так как дополнительный электрон находится на разрыхляющей орбитали. С другой стороны, дополнительный электрон находится на связывающей орбите, что приводит к повышению энергии резонанса. Поэтому циклопентадиенильный радикал сильно проявляет электроноакцепторные свойства по отношению к металлам, в то время как у аллильного радикала этого не наблюдается.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Wilke и др. *Angew. Chem.*, **75**, 10 (1963); *Angew. Chem., Intern. Edit.*, **2**, 105 (1963).
2. G. Wilke, M. Kröner, B. Bogdanović, *Angew. Chem.*, **73**, 755 (1961).
3. G. Wilke, B. Bogdanović, *Angew. Chem.*, **73**, 756 (1961).
4. J. E. Lydon, J. K. Nicholson, B. L. Shaw, M. R. Truter, *Proc. chem. Soc.*, (London), **1964**, 421.
5. Пат. ФРГ 119093 (18.4.1962) приложение.
6. G. Wilke, P. Heimbach (неопубликованная работа).
7. E. Steinrück, Диссертация, Высш. технич. школа, Аахен, 1966 г.
8. W. Oberkirch, Диссертация, Высш. технич. школа, Аахен, 1963 г.
9. E. Kraus, P. Klimesch, *Monatsber.* **6**, 735 (1964).
10. P. Hardt, Диссертация, Высш. технич. школа, Аахен, 1964.
11. G. Wilke, K. Taka (неопубликованная работа).
12. B. Bogdanović, Диссертация, Высш. технич. школа, Аахен, 1962.
13. W. Keim, Диссертация, Высш. технич. школа, Аахен, 1963.
14. K. H. Thiele, P. Zdupnick, *J. Organometal. Chem.*, **4**, 10 (1965).
15. C. Bürger, Диссертация, Университет, Мюнхен, 1962.
16. E. O. Fischer, G. Bürger, *Naturforsch.*, **16b**, 77 (1961).
17. E. O. Fischer, G. Bürger, *Chem. Ber.*, **94**, 2409 (1961).
18. E. W. Gowling, S. F. A. Kettle, *Inorg. Chem.*, **3**, 604 (1964).

19. J. Smidt, W. Hafner, *Angew. Chem.*, **71**, 284 (1959).
20. И. И. Моисеев, Э. А. Федоровская, Я. К. Сыркин, *Ж. неорг. химии*, **4**, 2641 (1959).
21. Пат. ФРГ 1197453 (10.8.1963), приложение.
22. H. B. Jonassen, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2586 (1958).
23. R. Hüttel, J. Kratzer, *Angew. Chem.*, **71**, 456 (1959).
24. R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 750 (1960).
25. W. R. McClellan, H. H. Hoehn, H. N. Cripps, E. L. Muetterties, B. L. Hawk, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1601 (1961).
26. J. E. Nordlander, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1769 (1959).
27. H. D. Kaesz, R. B. King, F. G. A. Stone, *Naturforsch.*, **15b**, 682 (1960).
28. J. C. W. Chien, H. C. Dehm, *Chem. a Ind.*, **1961**, 745.
29. J. Powell, S. D. Robinson, B. L. Shaw, *Chem. Commun.* **1965**, 78.
30. D. Walter, Диссертация, 1965 г.
31. A. M. Rowe, *Proc. chem. Soc. (London)*, **1962**, 66.
32. W. E. Oberhansli, L. E. Dahl, *J. Organometal. Chem.*, **3**, 43 (1965).
33. A. E. Smith, *Acta crystallogr.* **18**, 331 (1965).
34. H. Dietrich, R. Uttech, *Naturwiss.*, **50**, 612 (1963); *Ztschr. Kristallogr.*, **122**, 60 (1965).
35. H. S. Gutowsky, A. Saika, *J. Chem. Physics*, **21**, 1688 (1953).
36. J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2939.
37. J. A. Bertrand, H. B. Jonassen, D. W. Moore, *Inorg. Chem.* **2**, 601 (1963).
38. E. O. Fischer, H. Werner, *Chem. Ber.*, **92**, 1423 (1959); *Tetrahedron Letters*, **1961**, 17.
39. G. Wilke, M. Kröner (неопубликованная работа).
40. Герм. пат. 1194417 (10.8.1963), приложение.
41. G. P. Chinsoli, *Angew. Chem.*, **72**, 74 (1960).
42. E. O. Fischer, G. Bürger, *Naturforsch.*, **17b**, 484 (1962).
43. G. P. Chinsoli, S. Mersoni, Там же, **17b**, 850 (1962).
44. R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2013 (1963).
45. Бельг. пат. 651596 (7.8.1964).
46. H. Dietrich, H. Schmidt, *Naturwiss.*, **52**, 301 (1965).
47. G. Allegra, J. W. Bassi, *Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur.* **33**, 72 (1962).
48. G. Natta, L. Paggi, Бельг. пат. 549554 (14.7.1956).
49. G. Wilke, M. Kröner, *Angew. Chem.*, **71**, 574 (1959); M. Kröner, Диссертация 1961 г.
50. Австр. пат. 219580 (дек. 5-е, 1960).
51. G. Natta, U. Giannini, P. Pino, A. Cassata, *Chem. e. Ind. (Milano)*, **47**, 524 (1965).
52. H. Zimmermann, Дипломная работа, 1965 г.
53. G. Wilke, B. Bogdanovic (неопубликованная работа). См. также ⁴⁵.
54. F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*. Interscience Publ., New York — London, 1964, p. 133, 156.

Институт им. Макса Планка
по исследованию угля
Мюльгейм/Рур, ФРГ