

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА БИС- η^3 -АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ

© 2019 г. В. Р. Флид¹, *, В. В. Замалютин¹, Р. С. Шамсиев¹, Е. А. Кацман¹

¹ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, просп. Вернадского, 86, Москва, 119571, Россия

*E-mail: vitaly-flid@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.01.2019 г.

После доработки 13.01.2019 г.

Принята к публикации 16.01.2019 г.

Изучена кинетика термического распада бис- η^3 -аллильных комплексов никеля в различных средах. Установлены особенности механизма, включающего совокупность стадий *транс-цис*-изомеризации $\text{Ni}(\text{all})_2$ и бимолекулярного распада *цис*-изомера с образованием диаллила. Обнаружен эффект автокаталитического распада комплексов металлическим никелем. Установлены качественные зависимости скорости процесса от природы растворителя и строения аллильного лиганда. Определены активационные параметры отдельных стадий, согласующиеся с квантово-химическими расчетами.

Ключевые слова: бис- η^3 -аллильные комплексы никеля, кинетика, механизм, автокаталитический эффект, термический распад, аллильное сочетание

DOI: 10.1134/S0453881119020187

ВВЕДЕНИЕ

Бурное развитие химии η^3 -аллильных комплексов переходных металлов началось 60 лет назад. В значительной степени оно связано с выдающимся достижением И.И. Моисеева и сотр., синтезировавших и охарактеризовавших первый η^3 -аллильный комплекс палладия – η^3 -аллилпалладийхлорид [1]. С тех пор этот класс соединений занял важнейшее место в металлоорганической химии и катализе. Наибольшее применение среди них нашли комплексы никеля и палладия [2–5].

Бис- η^3 -аллильные комплексы никеля являются прекурсорами многих каталитических реакций [6]. Они могут существовать только в бескислородных условиях и термически неустойчивы. Их разложение начинается при температуре плавления и приводит к образованию металлического никеля (Ni^0) и диаллила (схема 1):

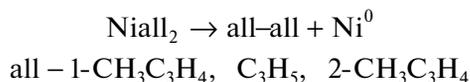


Схема 1. Распад бис- η^3 -аллильных комплексов никеля.

Английская версия статьи Флида В.Р. и др. будет опубликована в № 3-2019 “Kinetics and Catalysis”.

Эта реакция имеет важное значение для металлоорганической химии, поскольку моделирует полный разрыв двух связей аллил–металл и генерирование атомарного никеля – активного центра во многих каталитических процессах. Вначале такой распад представлялся как синхронный процесс, протекающий под воздействием реагентов, способных вытеснять аллильные фрагменты из комплекса [6]. Однако уже в 1970 г. И.И. Моисеевым была сформулирована концепция о сложном многоступенчатом механизме, включающем стадии η^3 – η^1 -изомеризации аллильных лигандов, связанных с никелем [7].

Бис- η^3 -аллильные комплексы никеля существуют в виде *транс*- и *цис*-изомеров (схема 2). В кристаллах их соотношение (возможно, равновесное) составляет 3 : 1 для $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ и 2.3 : 1 для $\text{Ni}(\text{2-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2$ соответственно [6, 8]. Относительная активность изомеров может играть важную роль при осуществлении регио- и стереоселективных синтезов, а также на стадиях формирования каталитических центров.

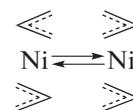


Схема 2. *Транс*- и *цис*-изомеры бис(η^3 -аллил)никеля.

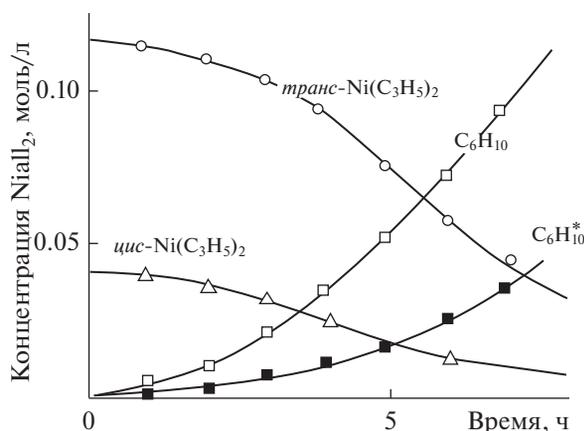


Рис. 1. Кинетические зависимости процесса термического распада изомеров $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ в C_6H_6 при 40°C ; $[\text{Ni}(\text{II})] = 0.157$ м/л; *вращающаяся ампула.

Тем не менее механизмы изомеризации и термического распада бис(η^3 -аллил)никеля практически не изучены. Такая информация представляется весьма полезной для формирования каталитически активных комплексов. Вероятно, зарядовое состояние центрального атома и строение η^3 -аллильного лиганда могут существенно сказываться на его реакционной способности.

Целью настоящей работы явилось изучение кинетики и механизма термического распада бис- η^3 -аллильных комплексов никеля, а также влияния на этот процесс особенностей их строения и природы растворителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термический распад бис- η^3 -аллильных комплексов никеля — $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ и $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ — исследовали в запаянных ЯМР-ампулах и вакуумных статических реакторах объемом 0.3 см^3 с устройством для отбора проб. Опыты проводили в вакууме или в атмосфере аргона, тщательно очищенного от примесей кислорода. Условия экспериментов были следующими: концентрация комплекса — $0.1\text{--}0.2$ моль/л; растворитель — C_6D_6 , $(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$, CD_3CN , ТГФ- D_8 , ДМФА- D_7 ; температура — $30\text{--}75^\circ\text{C}$.

Оптимальным методом для анализа всех компонентов реакционной смеси, находящихся в растворе, в том числе, *цис*- и *транс*-изомеров бис(η^3 -аллил)никеля, является ЯМР ^1H -спектроскопия. Концентрации изомеров бис(η^3 -аллил)никеля и продуктов их рекомбинации определяли по интенсивностям сигналов в ЯМР ^1H -спектрах [9]. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре DPX 300 (“Bruker”, Германия), рабочая частота 300.13 МГц для ядер ^1H и 75.033 МГц для ядер ^{13}C .

Независимо протекание реакции контролировали методом ГЖХ на хроматографе Кристалл

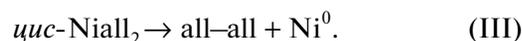
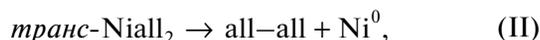
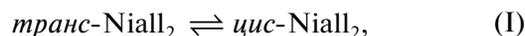
ПМ-2000 (“Хроматэк”, Россия), пламенно-ионизационный детектор, капиллярная колонка Agilent J&W HP-50+ (“Agilent Technologies”, США). Идентификацию продуктов распада комплексов осуществляли методами хромато-масс-спектрометрии с помощью хромато-масс-спектрометра Automass-120 (“Delsi-Nermag”, Франция), капиллярная колонка CPS CP-Sil 5 CB, режим электронного удара, диапазон сканирования $m/z = 15\text{--}300$, скорость сканирования — 1 скан за 300 мс, энергия ионизации — 70 эВ . При анализе и интерпретации масс-спектров использовали работы [10, 11] и стандартные базы данных.

Для обработки кинетических данных, решения обратной кинетической задачи и анализа идентифицируемости применяли пакет программ [12, 13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе реакции цвет раствора изменяется от светло-желтого до красноватого, характерного для олефиновых комплексов никеля. Раствор теряет прозрачность, а к окончанию реакции выпадает осадок, выделенный и исследованный с помощью элементного анализа и электронной микроскопии. Он представляет собой высокодисперсный металлический никель с размером частиц от 0.1 до 10 мк .

Простейшая схема механизма термического распада бис- η^3 -аллильных комплексов никеля может быть описана уравнениями (I)–(III):



Однако она не учитывает ряд экспериментальных наблюдений: процесс протекает с индукционным периодом, что подтверждается S-образной формой кинетических зависимостей накопления диаллила и расходования изомеров $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ (рис. 1).

Одна из возможных причин наблюдаемого явления — автокатализ продуктами реакции гекса-1,5-диеном (ГД) и металлическим никелем. Для установления природы этого эффекта проведен ряд сравнительных кинетических экспериментов.

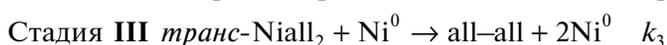
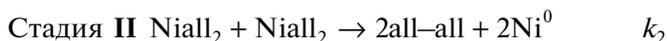
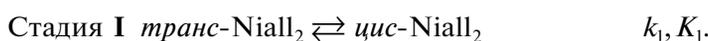
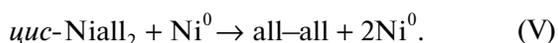
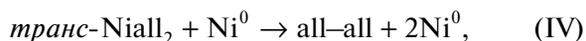
При предварительном добавлении в реакционную систему ГД (мольное соотношение ГД/ $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ — от 0.1 до 2.0) характер протекания процесса не изменяется.

Дополнительное введение Ni^0 значительно ускоряет процесс и свидетельствует, что автокатализ обусловлен металлическим никелем.

Другая серия опытов проведена с вращением реакционной ампулы непосредственно в резонаторе ЯМР-спектрометра. Под действием центробежной силы образующийся при разложении

$\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ металлический никель осаждается на стенках, и его концентрация в реакционном растворе уменьшается. Индукционный период при этом существенно возрастает (рис. 1, опыт*).

На основании полученных результатов в механизм реакции дополнительно введены стадии каталитического распада каждого из изомеров $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ (уравнения (IV) и (V)):



k_i – константа скорости i -ой стадии

K_1 – константа равновесия стадии I

Схема 3. Механизм термического распада бис(η^3 -аллил)никеля.

Согласно схеме 3 кинетическое описание процесса можно представить следующим образом:

– скорость стадии *транс-цис*-изомеризации комплекса

$$W_1 = k_1(C_{\text{тр}} - C_{\text{ц}}/K_1);$$

– скорость стадии инициирования имеет второй порядок по комплексу

$$W_2 = k_2(C_{\text{тр}}^2 + C_{\text{тр}}C_{\text{ц}} + C_{\text{ц}}^2);$$

– скорости стадий разложения *транс*- и *цис*-изомеров являются уравнениями второго порядка (первыми по каждому реагенту)

$$W_3 = k_3C_{\text{тр}}C_{\text{Ni}}^0 = k_3C_{\text{тр}}C_{\text{д}},$$

$$W_4 = k_4C_{\text{ц}}C_{\text{Ni}}^0 = k_4C_{\text{ц}}C_{\text{д}},$$

где $C_{\text{тр}}$, $C_{\text{ц}}$, C_{Ni}^0 , $C_{\text{д}}$ – концентрации *транс*- и *цис*-изомеров $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$, металлического никеля и диаллила соответственно.

Обработка кинетических данных с использованием пакета программ [12] позволила рассчитать значения констант скорости и равновесия всех стадий для различных температур (табл. 1).

Природа растворителя оказывает существенное влияние на протекание процесса. Увеличение его полярности ускоряет термический распад бис(η^3 -аллил)никеля.

При умеренной температуре (30–50°C) в C_6D_6 значения констант скорости стадий I, II и IV определены с высокой точностью (табл. 1), что свидетельствует о реализации в этих условиях

Указанные дополнения значительно улучшают описание экспериментальных данных кинетической моделью (среднеквадратическое относительное отклонение уменьшается до 4.8%). Однако и этот вариант также неприемлем из-за систематической погрешности, наблюдаемой на начальном этапе реакции. Адекватное описание достигается для такой схемы механизма (схема 3), в которой стадия инициирования является бимолекулярной, причем активность *цис*- и *транс*-изомеров в ней практически неразличима (отклонение 4.5%). Металлический никель катализирует распад обоих изомеров $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$.

маршрута, связанного с *транс* → *цис*-изомеризацией и каталитическим разложением *цис*-изомера. Напротив, значение константы скорости k_3 стадии распада *транс*-изомера $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ нельзя считать установленным. Оно определено с большой погрешностью (до 90%) в силу малого вклада указанной стадии в общую скорость процесса. Однако при более высокой температуре (60–75°C) бимолекулярный распад (стадия II) начинает преобладать над каталитическим. Об этом свидетельствует исчезновение индукционного периода на кинетических кривых (рис. 2).

На основании полученных значений констант скорости рассчитаны активационные параметры для стадий, вклад которых в основной маршрут термического разложения оказывается наиболее значительным (табл. 2). Анализ полученных для этих стадий данных указывает на сложный характер их протекания.

Можно полагать, что на стадии I происходит внутрисферная $\eta^3 \rightarrow \eta^1$ -изомеризация одного аллильного лиганда (L – растворитель) (схема 4):

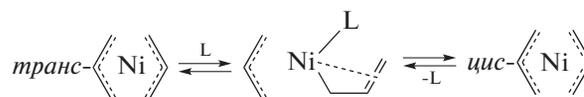


Схема 4.

Обратный $\eta^1 \rightarrow \eta^3$ -переход приводит образованию как к *транс*-, так и *цис*-изомера $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$. Значение энергии активации этой стадии (~60 кДж/моль), в основном, связано с $\eta^3 \rightarrow \eta^1$ -изомеризацией аллильного лиганда. Ее внутримолекулярный характер подтверждается

Таблица 1. Значения констант скорости и равновесия отдельных стадий термического разложения бис- η^3 -аллильных комплексов никеля

Растворитель*	ϵ^{25}	$T, ^\circ\text{C}$	$k_1 \times 10^5, \text{с}^{-1}$	$k_2 \times 10^5, \text{моль}^{-1} \text{л с}^{-1}$	$k_3 \times 10^4, \text{моль}^{-1} \text{л с}^{-1}$	$k_4 \times 10^5, \text{моль}^{-1} \text{л с}^{-1}$	$K_1 \times 10$
$\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$							
Бензол	2.28	30	3.6 ± 1.0	1.3 ± 0.1	2.5 ± 2.2	2.2 ± 0.3	3.0 ± 0.2
		40	7.0 ± 2.1	1.1 ± 0.1	3.2 ± 2.9	5.2 ± 0.8	3.4 ± 0.2
		50	16 ± 4.7	10.0 ± 1.3	6.3 ± 5.7	7.3 ± 1.1	4.2 ± 0.3
Диэтиловый эфир	4.27	30	7.9 ± 2.3	2.5 ± 0.3	5.3 ± 4.8	4.0 ± 0.6	3.1 ± 0.2
		30	5.1 ± 1.5	17.0 ± 2.2	15.0 ± 13.5	6.9 ± 1.0	3.7 ± 0.2
Ацетонитрил	36.0	30	15 ± 4.6	21 ± 2.7	18 ± 16	8.3 ± 1.2	3.1 ± 0.2
ДМФА	36.7	30	9.3 ± 2.8	37 ± 4.8	32 ± 28	9.4 ± 1.4	3.7 ± 0.2
$\text{Ni}(\text{2-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2$							
Бензол	2.28	50	4.3 ± 1.9	3.9 ± 0.5	0.6 ± 0.1	3.6 ± 0.7	4.3 ± 1.3
		60	0.8 ± 0.3	11 ± 1.6	5.4 ± 1.0	16 ± 0.3	2.3 ± 0.7
		75	1.0 ± 0.4	18 ± 2.7	13 ± 2.6	47 ± 0.9	2.4 ± 0.7

* Во всех опытах использован дейтерированный растворитель. ϵ^{25} – диэлектрическая постоянная растворителя при 25 $^\circ\text{C}$.

весьма низкой величиной ΔS^\ddagger активации. Вероятно, полярный растворитель способствует $\eta^3 \rightarrow \eta^1$ -изомеризации аллильного лиганда и стабилизирует образующийся интермедиат.

Стадия инициирования II характеризуется кинетическим уравнением второго порядка по

$\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$, причем изомеры в ней неразличимы. Возможно, стадия II идет через образование бинарного интермедиата I, в котором аллильные лиганды играют роль мостиков между атомами никеля (схема 5). На этом этапе содействие протеканию оказывает растворитель.

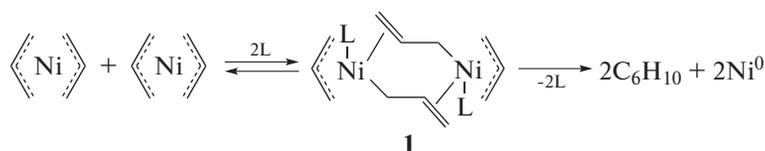


Схема 5.

Определенные аналогии между стадиями I и II подтверждаются близкими значениями энергий активации (E^a). Несколько пониженное значение E_2^a может быть связано с формированием димерного комплекса I. Он имеет достаточно упорядоченную структуру, о чем

свидетельствует малое значение энтропии активации.

Видимо, распад *цис*-изомера (стадия IV) также включает последовательную $\eta^3 \rightarrow \eta^1$ -изомеризацию аллильных лигандов и координацию двойной связи одного из них на атоме никеля, выполняющего роль катализатора (схема 6).

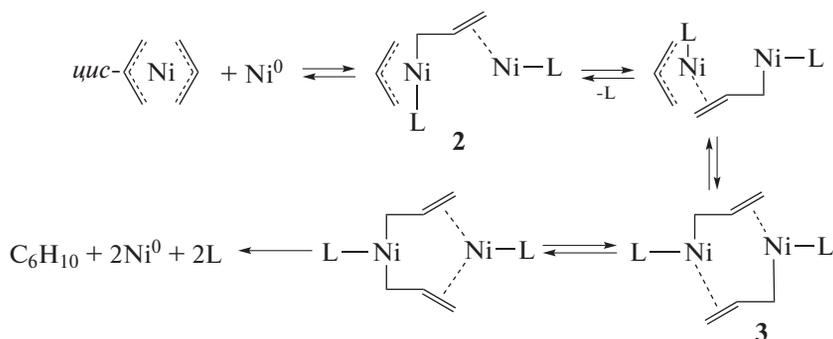


Схема 6.

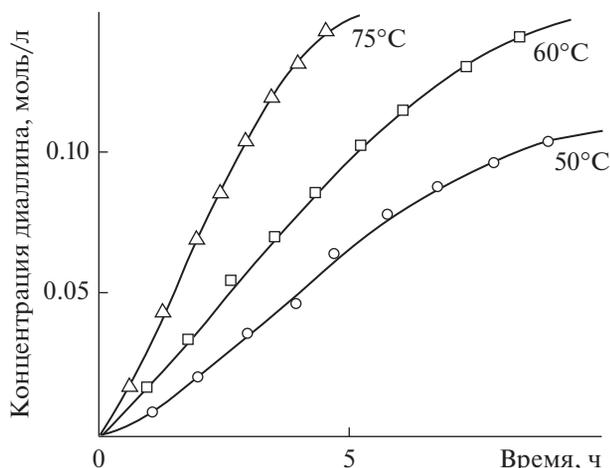


Рис. 2. Кинетические кривые накопления 2,5-диметилгекса-1,5-диена при термическом разложении $\text{Ni}(2\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2$. Растворитель – C_6D_6 .

Дальнейшая быстрая перестройка комплекса **2** связана с участием второго аллильного лиганда и миграцией двойной связи. Образование биядерного центра, подобного **3**, существенно понижает энергию активации этой стадии. Принимая предположение об обязательной и синхронной $\eta^3 \rightarrow \eta^1$ -изомеризации двух аллильных лигандов, можно ожидать, что E_3^a будет вдвое превышать E_1^a . Однако его значение в 3 раза ниже ожидаемого (≈ 40 кДж/моль).

Энергия активации стадии иницирования увеличивается при переходе от незамещенного аллила к 2-метил- η^3 -аллилу, что согласуется с ре-

Таблица 2. Значения активационных параметров стадий процесса термического разложения бис- η^3 -аллильных комплексов никеля в C_6D_6

Стадия	E^a , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , кДж/моль
$\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$			
I	62 ± 22	59 ± 22	-136 ± 51
II	67 ± 10	62 ± 9.8	-336 ± 59
III	43 ± 12	38 ± 12	-390 ± 46
$\text{Ni}(2\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2$			
II	70 ± 9	55 ± 9	-340 ± 40

зультатами квантово-химических исследований. Величины зарядов по Малликену на атомах никеля для $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ и $\text{Ni}(2\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2$, рассчитанные в методе DFT-PBE/TZ2P, составляют +0.329 и +0.305 соответственно. 2-Метил- η^3 -аллильный лиганд имеет менее ионный характер связи с никелем, поэтому его $\eta^3 \rightarrow \eta^1$ -изомеризация происходит труднее по сравнению с незамещенным η^3 -аллилом.

Константа равновесия стадии *транс-цис*-изомеризации $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ практически не зависит от температуры в исследуемом интервале, что также согласуется с литературными данными [14]. Значение энергии Гиббса, рассчитанное на ее основе, составляет около 3 кДж/моль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован термический распад бис- η^3 -аллильных комплексов никеля в растворах при 30–75°C. Продуктами реакции являются диаллил и металлический никель. Увеличение полярности растворителя и эффективного положительного заряда на атоме никеля ускоряет протекание процесса.

Методами ЯМР¹H-спектроскопии и ГЖХ изучена кинетика реакции. Установлено, что распад бис- η^3 -аллильных комплексов никеля протекает автокаталитически. Показано, что катализатором является металлический никель, образующийся в ходе реакции. Определены значения активационных параметров отдельных стадий термического разложения $\text{Ni}(\text{all})_2$ и оценены значения энергии активации $\eta^3 \rightarrow \eta^1$ -изомеризации аллильного лиганда для $\text{all} = \text{C}_3\text{H}_5, 2\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4$, согласующиеся с данными квантово-химических расчетов.

Предложен механизм термического распада, включающий *транс-цис*-изомеризацию $\text{Ni}(\text{all})_2$ и каталитическое разложение *цис*-изомера. При повышении температуры бимолекулярный распад начинает преобладать над каталитическим.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-03-00463).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моисеев И.И., Федоровская Э.А., Сыркин Я.К. // Журн. неорганич. химии. 1959. Т. 4. С. 2641.
2. Lautens M., Tam W. In Advances in Metal-Organic Chemistry. G.: Ed. Liebeskind L.S., JAI Press, 1996. P. 125.

3. *Tsuji J.* Palladium Reagents and Catalysis. N.Y.: John Wiley and Sons, 1996. P. 549.
4. *Al-Wadhaf H.A., Karpov V.M., Katsman E.A.* // Catal. Commun. 2018. V. 116. P. 67.
5. *Флид В.Р., Грингольц М.Л., Шамсиев Р.С., Финкельштейн Е.Ш.* // Успехи химии. 2018. Т. 87. С. 1169.
6. *Wilke G., Bogdanović B., Hardt P., Heimbach P., Keim W., Kröner M., Oberkirch W., Tanaka K., Steinrücke E., Walter D., Zimmermann H.* // Angew. Chem. 1966. V. 5. P. 151.
7. *Мусеев И.И.* π-Комплексы в жидкофазном окислении олефинов. М. Наука, 1970. 240 с.
8. *Шамсиев Р.С., Флид В.Р.* // Изв. АН. Сер. хим. 2013. С. 2301.
9. *Флид В.Р., Дураков С.А., Морозова Т.А., Чешков Д.А., Кацман Е.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2018. Т. 67. P. 1335.
10. *Флид В.Р., Дураков С.А., Морозова Т.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2016. Т. 65. С. 2639.
11. *Дураков С.А., Шамсиев Р.С., Флид В.Р., Гехман А.Е.* // Изв. АН. Сер. хим. 2018. Т. 67. С. 2234.
12. *Gorskii V.G., Katsman E.A., Klebanova F.D., Grigor'ev A.A.* // Теог. Эксп. Khim. 1987. V. 23. P. 181.
13. *Силина И.С., Кацман Е.А., Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Исхакова Л.Д., Ермаков Р.П., Колташев В.В., Брук Л.Г.* // Тонкие химические технологии. 2017. Т. 12. С.50.
14. *Шамсиев Р.С., Ха Т.Н., Флид В.Р.* // Изв. АН. Сер. хим. 2013. Т. 62. С. 1553.