

УДК 678.044

ХИМИЯ

Г. М. ХВОСТИК, И. Я. ПОДДУБНЫЙ, В. Н. СОКОЛОВ, Г. П. КОНДРАТЕНКОВ
ХИМИЧЕСКИЙ ОБМЕН В СИСТЕМЕ $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$ — БУТАДИЕН

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 4 V 1970)

В работах ^(1, 2) было показано, что в системах, содержащих димерный комплекс $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$ и лиганд ($=\text{Ph}_3\text{P}$, Ph_3As , Ph_3Sb и др.), происходит диссоциация димерной формы комплекса. В результате присоединения лиганда к атому палладия наблюдается изменение характера $\text{Me}-\text{C}$ связи (π -аллильная структура переходит в π , σ -структуру). По изменению спектров я.м.р. были рассчитаны термодинамические параметры химического обмена в этих системах. С другой стороны, в работе Б. А. Долгопоска и др. ⁽³⁾ было высказано положение, что стадии полимеризации

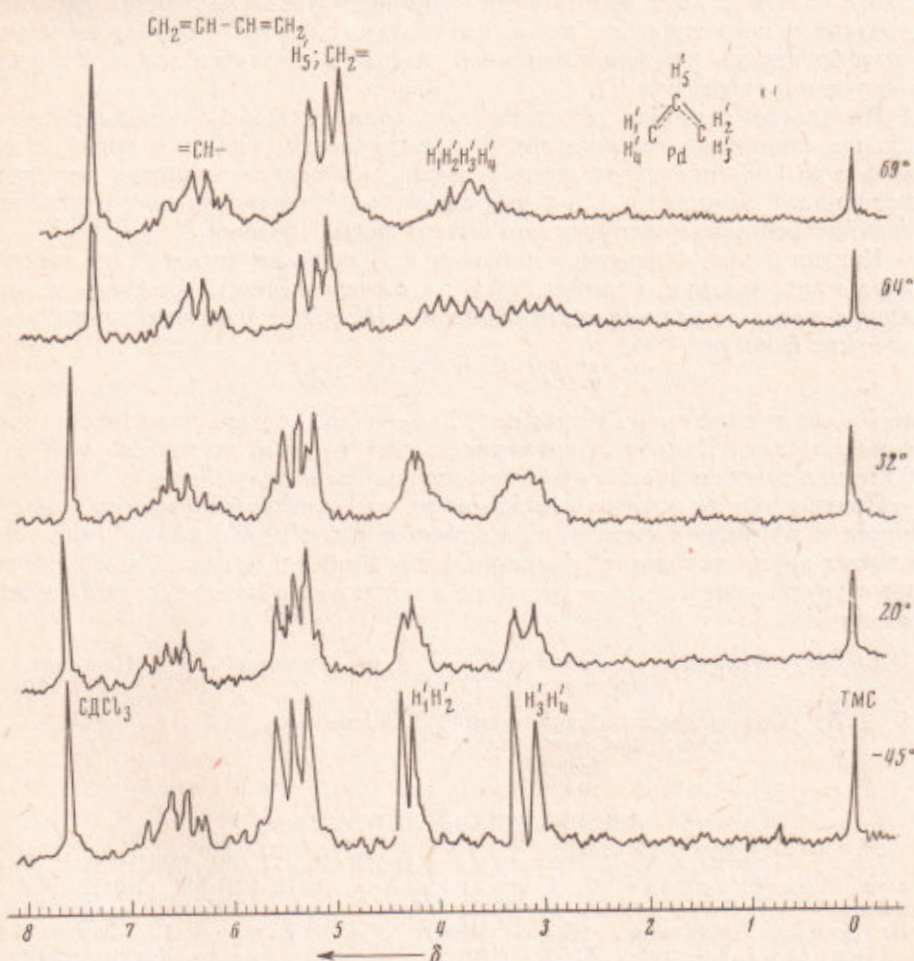


Рис. 1. Изменение спектра я.м.р. $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2 + \text{C}_4\text{H}_6$ с температурой. $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2] = 0,5$ мол/л, $[\text{C}_4\text{H}_6] = 0,5$ мол/л

диеновых углеводородов на π -аллильных соединениях предшествует стадия координации диена и атома лиганда, причем диен может выступать в роли моно- и бидентатного лиганда. При этом отмечалось, что характер предварительной координации оказывает решающее влияние на микроструктуру полибутадиеновой цепи.

В настоящей работе исследовано предшествующее полимеризации взаимодействие бутадиена-1,3 с $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$.

Бис- $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})$ готовили по известной методике (⁷). Спектры я.м.р. снимали на спектрометре JNM-3H-60 фирмы «JEOL». В качестве внутреннего стандарта использовали TMC. Константы скорости обмена ($K = 1/\tau$, где τ — время жизни в данном состоянии) определялись по обычной методике (⁸), считая дублеты от метиленовых протонов за синглеты, по формуле медленного и промежуточного обмена.

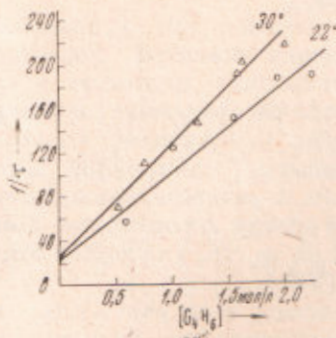


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $K_{\text{обм}} = 1/\tau$ от концентрации бутадиена в степени $1/2$ при $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2] = 0,125$ мол/л

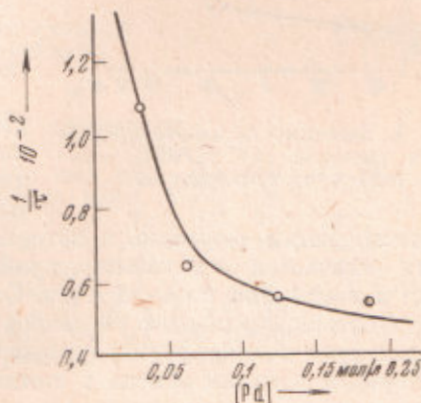


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $1/\tau$ от концентрации $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2[\text{C}_4\text{H}_6] = 0,8$ мол/л

Электропроводность измеряли в ячейке с плоскопараллельными электродами при помощи мегомметра постоянного тока. Удельная электропроводность во всех случаях была мала ($\sim 1 \cdot 10^{-8}$ ом⁻¹·см⁻¹), что позволило пренебречь поляризацией на электродах и работать на постоянном токе.

Спектр я.м.р. бис- $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})$ в CDCl_2 представляет собой типичный спектр AX_2B_2 с дублетами при 3,15 и 4,25 м.д. и мультиплетом при 5,55 м.д. При добавлении небольших количеств бутадиена и повышении температуры дублеты 3,15 и 4,25 м.д. уширяются (рис. 1) и химический сдвиг между ними уменьшается, что является результатом химического обмена в комплексе.

Как видно из рис. 2, в интервале концентраций бутадиена 0—5 мол/л и $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2 = 0,125$ мол/л реакция обмена в комплексе имеет порядок 0,5 по бутадиену. Скорость зависит от концентрации $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$. В интервале концентраций от 0,05 до 0,175 мол/л (нижний предел ограничен чувствительностью спектрометра я.м.р., — верхний — растворимостью комплекса) скорость обмена уменьшается с увеличением концентрации $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$ (рис. 3).

Из температурной зависимости $\lg(1/\tau)$ найдено, что энергия активации процесса обмена равна ~ 6 ккал/моль. Электропроводность системы $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2 +$ бутадиен, слабо зависящая от температуры в интервале $-40^\circ - 0^\circ \text{C}$, экспоненциально возрастает при более высоких ($0^\circ - +60^\circ$) температурах (рис. 4), т.е. в том же интервале, при котором на спектрах я.м.р. химический обмен приводит к уширению и сдвигу линий метиленовых протонов аллильной группы.

При всех указанных условиях растворы, содержащие комплекс и бутадиев, были достаточно устойчивы: за время эксперимента не наблюдалось распада комплекса и полимеризации.

В общем случае состояние системы $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$ (M_2) и донор (До) в растворе может быть выражено следующими равновесиями (1, 2, 4-6)

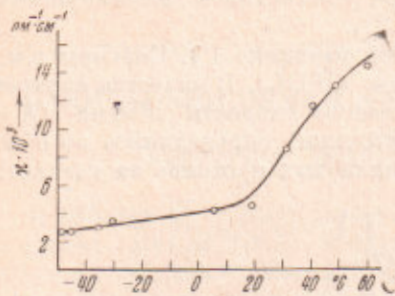
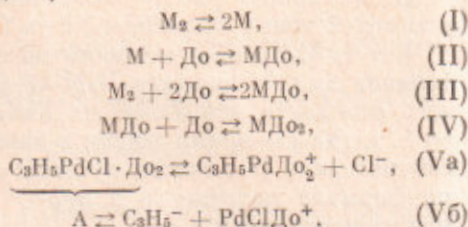


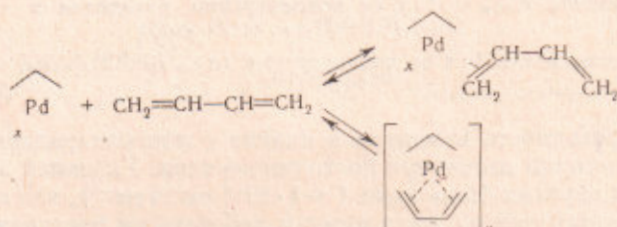
Рис. 4. Зависимость электропроводности системы $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$ + бутадиев от температуры



где До — C_3H_6 .

Быстрый обмен (по уравнениям (I)–(V)) между димерной формой, в которой электронная плотность в аллильной группе распределена равномерно между тремя углеродными атомами, и мономерными формами, в которых распределение электронной плотности отличается от исходного, приближаясь к π, σ -распределению и приводит к изменению спектра я.м.р. Соответствие между параметрами обмена и электропроводностью растворов указывает на то, что в процессе обмена участвуют ионные формы (уравнение (Va), (Vб)).

Порядок реакции обмена в степени 0,5 объясним, если учитывать, что в определенных условиях бутадиев может реагировать как бидентатный лиганд (с образованием π -комплекса), занимая одно место в координа-



ционной сфере палладия каждой из двух двойных связей.

Уменьшение скорости обмена с увеличением концентрации комплекса (при постоянной концентрации бутадиев) указывает, что обмен происходит межмолекулярно и не может быть объяснен внутримолекулярными перегруппировками (вращение вокруг оси аллильного лиганда, заторможенное внутреннее вращение метиленовых протонов и т. д.). В исследованном интервале температур и концентраций не было замечено уширения линий мультиплетов бутадиев.

Как видно из рис. 2, при $[\text{C}_3\text{H}_6] = 0$ скорость обмена имеет величину $\approx 20 \text{ сек}^{-1}$, т. е. в отличие от бензольных растворов в CDCl_3 имеет место заметная диссоциация комплекса на мономерные формы. В исследованных условиях не наблюдалось образования π -кrotильных групп из бутадиев, присоединенного к палладию, что приводило бы к появлению характерных пиков поглощения в области 1,7 м.д.

Как было показано нами в работе (4, 5) при полимеризации бутадиев на $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$, которая происходит с низкой скоростью, полимерная цепь образует с атомом металла кrotильную группировку, конфигурация которой меняется от π, σ - и σ -аллильной до π -аллильной в зависимости

от условий. При пониженных температурах удается выделить полимерную цепь, в которой четыре концевых углеродных атома образуют с атомом палладия π -критильную группу. Атом металла настолько прочно присоединен к полимерной цепи, что требуется длительное нагревание в присутствии спирта, чтобы разорвать эти связи.

К аналогичным результатам пришли японские авторы (²), которые выделяют продукты первого акта присоединения бутадиена к $(\pi-C_4H_7PdCl)_2$.

Таким образом, отсутствие пиков поглощения π -критильной группы, а также поглощение полибутадиеновых цепей, указывает, что основным процессом, происходящим в системе, является быстрый обмен между свободным и π -связанным бутадиеном и между димерной и мономерной формами аллил-палладийхлорида, т. е. те процессы, которые непосредственно предшествуют образованию полибутадиеновой цепи.

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

Поступило
7 IV 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. Vrieze, C. Maclean et al., *Rec. trav. chim., Pays-Bas.*, 85, 1077 (1966).
² K. Vrieze, P. Cossee et al., *J. Organomet. Chem.*, 6, 672 (1966). ³ Б. А. Долгопосок, И. И. Моисеев, Е. И. Тинякова, *АН*, 173, 1087 (1967). ⁴ Г. М. Хвостик, И. Я. Поддубный, В. Н. Соколов, *АН*, 186, № 4, 895 (1969).
⁵ Г. М. Хвостик, И. Я. Поддубный и др., *ЖФХ*, № 3, 2128 (1969). ⁶ G. M. Khvostik, I. Ya. Poddubnyi et al., *Kinetics and Mechanism of Polyreact.*, II, Budapest, 1969, p. 335. ⁷ Н. И. Моисеев и др., *ЖНХ*, 4, 2641 (1959). ⁸ A. Allershand, H. S. Gutowsky et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3185 (1966). ⁹ Y. Takahashi, S. Sakai, Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.*, 16, 1, 177 (1969).