

УДК 546.98:547.593.2:541.124

ХИМИЯ

Н. В. КИСЕЛЕВА, Ю. С. ВАРШАВСКИЙ, Н. А. БУЗИНА, В. А. КОРМЕР  
КОМПЛЕКСНОЕ СОЕДИНЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ, СОДЕРЖАЩЕЕ  
В КАЧЕСТВЕ ЛИГАНДА ОЛИГОМЕР НОРБОРНЕНА

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

В процессе изучения взаимодействия циклических моноолефинов с соединениями переходных металлов мы обнаружили, что при реакции между бис-(диметилформамид)-дихлорпалладием (II)  $[Pd(ДМФ)_2Cl_2]$  и норборненом (NB) в ацетоне, этаноле и диметилформамиде осаждается оранжевое вещество, состав которого меняется в широких пределах ( $1 \leq NB : Pd \leq 20$ ) в зависимости от исходного соотношения компонентов.

Таблица 1

Состав продукта взаимодействия норборнена с  $[Pd(ДМФ)_2Cl_2]$  в ацетоне  
в зависимости от исходного соотношения компонентов

$[Pd(ДМФ)_2Cl_2]$ , мол/л	Исходное мольное отношение Nb : Pd	Содержание в продукте, %				Мольное отношение NB : Pd в продукте
		Pd	Cl	C	H	
0,02	1 : 1	42,0	17,0	Не анализировался		1 : 1
0,1	5 : 1	10,3	4,1	75,3	9,0	9 : 1
0,1	10 : 1	8,3	2,9	73,4	9,1	12 : 1
0,02	20 : 1	7,1	2,5	Не анализировался		14 : 1
0,02	30 : 1	5,5	3,4	Не анализировался		19 : 1
0,02	50 : 1	5,5	2,5	82,3	10,0	19 : 1

Как показывают данные табл. 1, в образцах, полученных при избытке норборнена ( $NB : Pd > 1$ ), палладий связан с олигомерным лигандом. Вывод об образовании комплекса с лигандом-олигомером, основанный на аналитических данных, подтверждается определением молекулярного веса (эбуллиоскопия в бензоле; ИТЭЖ). Так, при исходном отношении  $NB : Pd = 20$  реакция в ацетоне приводит к образованию веществ с  $M = 1500 - 1800$ , что соответствует 15—20 молекулам норборнена на атом палладия. С учетом обычного координационного числа палладия (II) комплексу можно предположительно приписать формулу  $[Pd(NB)_2(ONB)Cl]$ , где символом ONB обозначен олигомер норборнена, соединенный с палладием  $\sigma$ -связью; две молекулы норборнена играют роль нейтральных лигандов. Отношение  $Cl : Pd$  в продуктах, содержащих лиганд-олигомер, колеблется в пределах 1—1,5, что, возможно, связано с присутствием примесей, содержащих хлор в олигомерной цепи (1).

И.-к. спектры комплексов (рис. 1) показывают, что олигомеризация норборнена происходит за счет раскрытия двойной связи (<sup>1-3</sup>). Особенность и.-к. спектров образцов, синтезированных в ацетоне, — наличие интенсивной карбонильной полосы при  $\sim 1715 \text{ см}^{-1}$  — обсуждается ниже.

При действии гидразин-гидрата на раствор комплекса ( $M=1500\pm 100$ ) в толуоле палладий выделяется в виде металла. Упариванием бесцветного фильтрата было выделено белое мелкокристаллическое вещество, не содержащее палладия. Вещество растворимо в бензоле, толуоле, хлороформе; малорастворимо в гексане, эфире; нерастворимо в ацетоне, этаноле, диметилформамиде, воде; т. пл.  $185-190^\circ \text{C}$ . Молекулярный вес  $1100\pm 60$  свидетельствует о том, что в состав комплекса входит один атом палладия, связанный с одной олигомерной цепью. И.-к. спектр свободного олигомера практически совпадает со спектром комплекса (рис. 1).

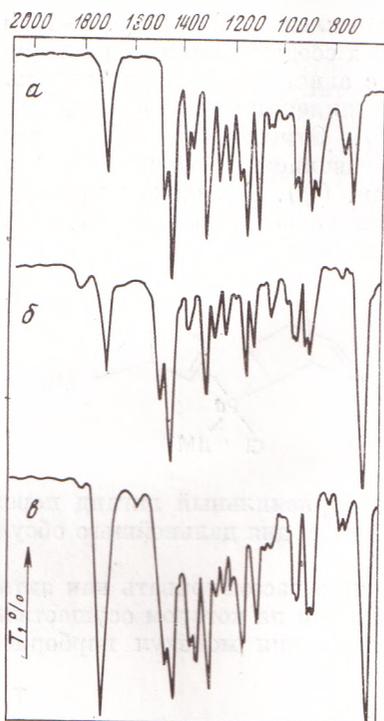


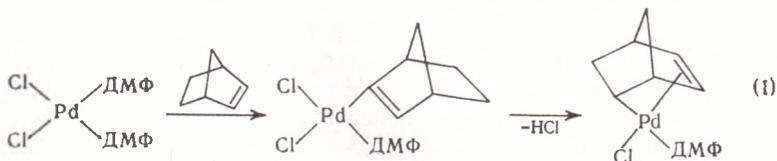
Рис. 1. И.-к. спектры комплекса, содержащего лиганд-олигомер норборнена (а) (суспензии в вазелиновом масле и гексахлорбутадие), свободного олигомера,  $M=1100$  (б) (пленка на подложке из хлористого натрия) и ртуторганического производного олигомера (в) (суспензии в вазелиновом масле и гексахлорбутадие)

При действии ртути (<sup>4</sup>) на раствор комплекса с лигандом-олигомером ( $M=1000\pm 60$ ) наблюдается осаждение палладия в виде металла, а из фильтрата выделяется бледно-желтое вещество, содержащее ртуть и хлор с молекулярным весом  $M=1130\pm 60$ . И.-к. спектр ртутного производного почти не отличается от спектра свободного олигомера (рис. 1).

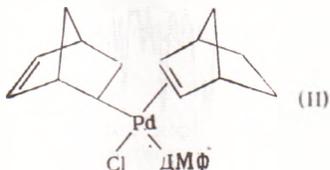
Комплекс, полученный в условиях, не обеспечивающих достижения максимальной длины цепи олигомерного лиганда (исходное отношение  $\text{NB} : \text{Pd} < 20$ ) после отделения от маточного раствора, промывки, высуши-

вания и хранения способен к дальнейшему присоединению норборнена, т. е. обладает признаками «живой цепи». В табл. 2 приведены некоторые типичные данные.

Можно предполагать, что стадия инициирования реакции олигомеризации норборнена протекает в соответствии со схемой, обоснованной в работе (5) для случая алкенов-1:



Норборненильный комплекс (I)  $[Pd(NB-H)DMFCl]$  представляет собой аналог π-аллильных соединений, являющихся продуктами взаимодействия  $[Pd(DMF)_2Cl_2]$  с алкенами. Склонность палладия давать устойчивые «гомоаллильные» соединения типа I с некоторыми производными норборнена известна (8-9). Отщепление HCl в условиях наших опытов подтверждается образованием соли бис-(диметилформамид)-ония  $[(DMF)_2H]_2[Pd_2Cl_6]$  (см. (5)). Комплекс I присоединяет еще одну молекулу норборнена, причем норборненильная группа превращается в σ-связанный монодентатный лиганд:



Возможно, при этом норборненильный лиганд переходит в нортрицикленильную форму (7-10), однако для дальнейшего обсуждения это не существенно.

Комплекс типа II можно рассматривать как активный каталитический центр, рост олигомерной цепи на котором осуществляется путем ряда последовательных актов внедрения молекул норборнена по σ-связи Pd—C

Т а б л и ц а 2

Результаты опытов по возобновлению прерванного роста олигомерной цепи с добавлением 10 мол. норборнена

Исходное соединение		Растворитель	Конечное соединение	
Pd, %	NB : P		Pd, %	NB : P
41,5	1 : 1	Бензол	10,5	9 : 1
10,0	10 : 1	Толуол	4,8	22 : 1
10,2	10 : 1	Ацетон	6,0	19 : 1
	$M = 1100$			$(M = 1950)$

Примеры реакций, на которых основан предложенный механизм, имеются в литературе (8, 11).

Присутствие карбонильной группы в образцах комплекса, полученных в среде ацетона, и в веществах, генетически связанных с этими образцами (см. рис. 1), возможно, является следствием включения в лиганд-олигомер какого-либо ненасыщенного производного ацетона, например окиси мезитила (12, 13). Не исключено также, что при проведении реакции в среде ди-

метилформамида группы СО в составе лиганда-олигомера могут появляться в результате карбонилирования палладия диметилформамидом (<sup>14</sup>). Вопрос о происхождении карбонильных групп изучается.

Авторы выражают признательность Т. П. Насоновой и Г. В. Сафроновой, выполнившим определения молекулярных весов.

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

Поступило  
4 III 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. Sartori, F. Ciampelli, N. Ganseli, *Chim. Ind. (Milano)*, v. 45, 1478 (1963).  
<sup>2</sup> T. Oshika, H. Tabuchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, v. 41, 211 (1968). <sup>3</sup> R. G. Schultz, *J. Polym. Sci. B*, v. 4, 541 (1966). <sup>4</sup> A. N. Nesmeyanov, A. Z. Rubezhov et al., *J. Organomet. Chem.*, v. 12, 187 (1968). <sup>5</sup> F. Conti, M. Donati et al., *J. Organomet. Chem.*, v. 30, 421 (1971). <sup>6</sup> M. Green, R. I. Hancock, *J. Chem. Soc., A*, 1967, 2054. <sup>7</sup> E. Vedejs, M. F. Salomon, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 92, 6965 (1970). <sup>8</sup> R. P. Hughes, J. Powell, *J. Organomet. Chem.*, v. 34, C51 (1972). <sup>9</sup> D. R. Coulson, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 91, 200 (1969). <sup>10</sup> A. Segnitz, P. M. Bailey, P. M. Maitlis, *Chem. Commun.*, 1973, 698. <sup>11</sup> M. C. Gallazzi, T. L. Hanlon et al., *J. Organomet. Chem.*, v. 33, C45 (1971). <sup>12</sup> И. И. Мусеев, Е. А. Федоровская, Я. К. Сыркин, *ЖХХ*, т. 4, 2641 (1959). <sup>13</sup> G. W. Parshall, *G. Wilkinson, Inorg. Chem.*, v. 1, 896 (1962). <sup>14</sup> Iu. S. Varshavskii, N. V. Kiseleva et al., *J. Organomet. Chem.*, v. 31, 119 (1971).