

На правах рукописи

Абрамов

АБРАМОВ ЗОРИКТО ДАНИЛОВИЧ

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КАТИОННЫХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ
ПАЛЛАДИЯ С ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ В
ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ 1,3-ДИЕНОВ**

1.4.4 Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Иркутск – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Иркутский государственный университет»

Научный руководитель: **Сулов Дмитрий Сергеевич**
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Асаченко Андрей Федорович**
доктор химических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, заведующий лабораторией № 22 «Органического катализа»

Волков Павел Анатольевич
доктор химических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории неопределенных гетероатомных соединений

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук

Защита состоится «3» апреля 2024 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д 24.2.306.04 при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ, ауд. 430.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Иркутского государственного университета: www.isu.ru

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью организации, просим направлять на имя секретаря диссертационного совета по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, д. 1, ИГУ, химический факультет.

Автореферат разослан «__» февраля 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Д 24.2.306.04, канд. хим. наук, доцент



А. А. Курохтина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Теломеризация представляет собой каталитическую реакцию линейной димеризации 1,3-диенов с одновременным присоединением нуклеофила. Процессы каталитической теломеризации диеновых углеводородов, открытые в 1967 г., в настоящее время привлекают не только внимание академических исследователей, но и специалистов химических и нефтехимических компаний. Это связано с возможностью получения востребованных продуктов и полупродуктов для химической промышленности в одну стадию, используя доступное сырье, такое как 1,3-бутадиен, изопрен, метанол, вода, амины и др. Благодаря своим широким возможностям, данная реакция используется как в крупно-, так и малотоннажных производствах пластификаторов, сополимеров, поверхностно-активных веществ, ароматизаторов, а также промежуточных продуктов для производства лекарственных средств. Например, теломеризация 1,3-бутадиена с водой является одной из ключевых стадий для получения октанола-1 в процессе компании Kuraray, а при его теломеризации с метанолом получают 1-метоксиокта-2,7-диен, который является промежуточным продуктом для получения октена-1 (процесс компании Dow Chemical).

Наилучшими катализаторами для теломеризации 1,3-диенов с различными нуклеофилами являются соединения палладия. Несмотря на примеры успешного промышленного внедрения палладиевых катализаторов для теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом или водой, проблемы регулирования селективности каталитических систем, снижения загрузок комплексов палладия и фосфорорганических лигандов (типично использование $[P]_0/[Pd]_0=4-50$) для обсуждаемого типа реакций являются нерешенными. Среди различных палладиевых катализаторов для превращения непредельных соединений особое место занимают каталитические системы на основе β -дикетонатных комплексов палладия, которые ранее продемонстрировали высокую эффективность в селективной димеризации виниларенов, полимеризации циклоолефинов ряда норборнена, фенилацетилену, теломеризации бутадиена с диэтиламином.

Степень разработанности темы исследования. Несмотря на обширные исследования строения, физико-химических свойств и биологической активности различных β -дикетонатных комплексов палладия, их каталитические свойства, а также целенаправленное получение в качестве прекурсоров для различных каталитических процессов до сих пор изучены не в полной мере. Ранее в результате исследований, проведенных в Иркутском государственном университете, были разработаны методы получения катионных ацетилацетонатных комплексов палладия, модифицированных рядом фосфор- и азотсодержащих лигандов. Однако возможность получения катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами из классов алкиларилфосфинов, фосфиноаминов, гетероарилфосфинов и диалкилбиарилфосфинов не была изучена. Между тем

от таких комплексных соединений можно ожидать проявления интересных каталитических свойств в реакции теломеризации 1,3-диенов.

Целью работы является синтез, установление строения и определение каталитических свойств катионных ацетилацетонатных комплексов палладия в теломеризации 1,3-диенов с метанолом и вторичными аминами.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Развитие методов синтеза катионных ацетилацетонатных комплексов палладия состава $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L}^1)(\text{L}^2)]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L}^3)_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L})]\text{BF}_4$, где L^1 и L^2 = монодентатные фосфор- и азотсодержащие лиганды, L^3 = фосфорорганические лиганды из классов алкиларилфосфинов, фосфиноаминов, гетероарилфосфинов, L = фосфорорганические лиганды из класса диалкилбиарилфосфинов.

2. Установление молекулярного и кристаллического строения комплексных соединений палладия совокупностью физико-химических (ИКС, ЯМР, РСА) и квантово-химических методов.

3. Тестирование каталитических систем на основе катионных ацетилацетонатных комплексов палладия в теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом, изопрена с метанолом и диэтиламином, мирцена с диэтиламином и пирролидином.

Научная новизна работы. Синтезировано 16 новых катионных и электронейтральных ацетилацетонатных комплексов палладия. Разработаны методики синтеза, получены и охарактеризованы методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, элементного анализа комплексы состава $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^1\text{C})(\text{acac-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{ТОМРР-}\kappa^1\text{P})]$, $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L}^1)(\text{L}^2)]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L}^3)_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L})]\text{BF}_4$ (где ТОМРР = *трис*(2-метокси)фенилфосфин; L^1 = PhCN , L^2 = RPh_3 , ТОМРР; L^3 = CD_3CN , PCy_2Ph , PCy_2Ph , *трис*(2-фурил)фосфин, *трис*(2-тиенил)фосфин, *трис*(диметиламино)фосфин, *трис*(диэтиламино)фосфин, Py , PhCN ; L = 2-дициклогексилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенил, 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диметоксибифенил, 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диизопропоксибифенил, 2-дициклогексилфосфино-2'-(*N,N*-диметиламино)бифенил). Изучено взаимодействие разнолигандных комплексов состава $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{PhCN})(\text{L}^2)]\text{BF}_4$ с пиридином, трифенилфосфином, морфолином и диэтиламином, установлено образование продуктов реакции лигандного замещения как бензонитрила, так и третичного фосфина типа L^2 . Доказана структура комплексов $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^1\text{C})(\text{acac-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{ТОМРР-}\kappa^1\text{P})]$, $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{PCy}_2\text{Ph})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{PCy}_2\text{Ph})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{TFP})_2]\text{BF}_4$ и $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O},\text{O}')\{\text{P}(\text{NEt}_2)_3\}_2]\text{BF}_4$ (где ТФР = *трис*(2-фурил)фосфин) методами РСА, ЯМР-, ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов в приближении метода теории функционала плотности (ТФП). На основе данных РСА и квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности оценена стерическая затрудненность лиганда $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ (конический угол по Толману составляет 170–175°). Предложен способ теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом не требующий использования добавок основания в

качестве сокатализатора в присутствии комплексов состава $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L})_2]\text{BF}_4$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{ТОМРР}, \text{PCyPh}_2, \text{PCy}_2\text{Ph}$). Получены новые данные о теломеризации изопрена с метанолом и диэтиламином при участии каталитических систем на основе катионных ацетилацетонатных комплексов палладия координированных фосфорорганическими лигандами различных классов. Впервые пирролидин был использован в качестве нуклеофила в реакции теломеризации мирцена.

Теоретическая и практическая значимость работы. Получена фундаментальная информация о методах синтеза, кристаллической и молекулярной структуре, а также каталитических свойствах новых катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами из классов алкиларилфосфинов, фосфиноаминов, гетероарилфосфинов, диалкилбиарилфосфинов. Разработаны каталитические системы на основе ряда прекурсоров формулы $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L}^1)(\text{L}^2)]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L}^3)_2]\text{BF}_4$ или $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L})]\text{BF}_4$, в том числе в сочетании с метилатом натрия или $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, для реакций теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом, изопрена с метанолом и диэтиламином, мирцена с пирролидином. Найдены условия, позволяющие превращать 1,3-бутадиен с конверсией 99.9% и *TON* до 59950 при селективности по 1-метокси-2,7-октадиену до 71 % (мольн.) под действием $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{PCy}_2\text{Ph})_2]\text{BF}_4$. Предложен способ получения теломеров мирцена с пирролидином в присутствии каталитических систем состава $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L})_n]\text{BF}_4/m\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ($n = 1$: $\text{L} = 2$ -дициклогексилфосфино-2'-(*N,N*-диметиламино)бифенил (DavePhos); $n = 2$: $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{ТОМРР}$) при $m = 65$ с конверсией 68% и *TON* до 1300 при селективности по теломерам до 93%. Разработанные в результате работы синтетические подходы и методики могут служить в качестве опорной точки для получения комплексов с родственными лигандами. Полученные фундаментальные данные о каталитических свойствах систем на основе синтезированных катионных ацетилацетонатных комплексов палладия представляют интерес для дальнейших исследований в области разработки новых высокоэффективных катализаторов для реакции теломеризации 1,3-диенов с различными нуклеофилами.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология исследования включает разработку и оптимизацию методик синтеза и выделения нейтральных и катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с фосфор- и азотсодержащими лигандами. Выращивание для ряда координационных соединений монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, приготовление образцов для выполнения физико-химических анализов. Изучение каталитических свойств систем на основе полученных комплексов. Для достоверной характеристики полученных соединений был использован ряд физико-химических методов анализа: рентгеноструктурный анализ (РСА), спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), элементный анализ, инфракрасная спектроскопия (ИК), газовая хроматография (ГХ), в том числе с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС). Для установления

теоретических равновесной геометрии и электронной структуры комплексных соединений, а также интерпретации спектроскопических данных проводились квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности.

Положения, выносимые на защиту.

1. Методы получения катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с монодентатными фосфорорганическими лигандами.
2. Строение, состав, структурные особенности полученных ацетилацетонатных комплексов палладия по данным РСА, ЯМР-, ИК-спектроскопии, квантово-химических расчетов.
3. Каталитические свойства систем на основе катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с фосфор- и азотсодержащими лигандами в теломеризации сопряженных диеновых углеводородов.

Личный вклад автора. При непосредственном участии автора были поставлены цели и задачи исследования. Автором выполнен анализ литературных данных по теме диссертации. Автором самостоятельно были синтезированы нейтральные и катионные ацетилацетонатные комплексы палладия, разработаны методики синтеза комплексов, подобраны условия выращивания монокристаллических образцов для РСА, выполнены каталитические эксперименты, выбраны координаты атомов для выполнения квантово-химических расчетов. Диссертант самостоятельно проводил подготовку образцов для спектральных методов анализа. Подготовка материалов для публикации осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ. Рентгеноструктурный анализ проводился канд. хим. наук. Т.Н. Бородиной (ИрИХ им. А.Е. Фаворского СО РАН), эксперименты ЯМР выполнены канд. хим. наук. И.А. Ушаковым (ИрИХ им. А.Е. Фаворского СО РАН), инфракрасная спектроскопия (ИКС) выполнена канд. хим. наук. М.В. Быковым (лаборатория катализа НИИНУС ИГУ), ГХ-МС проводилась канд. хим. наук. Е.В. Лариной (лаборатория кинетики каталитических процессов НИИНУС ИГУ), планирование и интерпретация результатов квантово-химических расчетов для серий соединений палладия проведены совместно с научным руководителем д-ром хим. наук Д.С. Суловым (кафедра физической и коллоидной химии ИГУ).

Апробация работы. Полученные в ходе диссертационной работы результаты представлялись на международных и российских конференциях: международной научно-практической конференции им. Д.И. Менделеева, посвященной 90-летию Р.З. Магарила ТИУ (Тюмень, 2021), отчетной научно-практической конференции химического факультета ИГУ (Иркутск, 2021), VI школе-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 ИНХ СО РАН (Новосибирск, 2022), международной научно-практической конференции им. Д.И. Менделеева ТИУ (Тюмень, 2022).

Публикации. Результаты работы были представлены в 4 статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus.

Опубликованы тезисы докладов на 7 российских и международных конференциях.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением комплекса современных физико-химических методов анализа (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P ЯМР- (в том числе двумерная) и ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, элементный анализ, газо-жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия) для получения данных о структуре и свойствах синтезированных металлокомплексных соединений, а также идентификации продуктов каталитических превращений; воспроизводимостью результатов экспериментов и корреляциями с литературными данными, их логической согласованностью, апробацией полученных результатов. Основные результаты работы были опубликованы в рецензируемых журналах и представлены на российских и международных конференциях, что говорит об информативности и значимости полученных результатов и их признании мировым научным сообществом.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3-х глав, выводов и списка использованной литературы; общий объем 160 страниц машинописного текста, включающая 97 рисунков, 34 таблиц и список цитируемой литературы из 215 наименования.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №19-73-00046, тем государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности № 075-03-2020-176/3 (FZZE-2020-0022) и № 075-03-2023-036 (FZZE-2023-0006).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** кратко обоснована актуальность работы и степень разработанности темы, сформулированы цель и задачи исследования, а также положения, выносимые на защиту. Показаны научная новизна и теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** диссертации приведены данные о каталитической активности известных систем на основе соединений палладия в реакции теломеризации бутадиена с метанолом, изопрена с метанолом и диэтиламинол, а также мирцена с диэтиламинол. Рассмотрены схемы механизма реакции теломеризации бутадиена с метанолом и изопрена с диэтиламинол. Приводится краткий обзор имеющихся сведений о катионных ацетилацетонатных комплексах палладия с фосфорорганическими лигандами (синтез и строение).

Вторая глава посвящена обсуждению полученных результатов и состоит из трех подразделов. Первый подраздел посвящен синтезу, строению и спектральным характеристикам нейтральных и катионных разнолигандных ацетилацетонатных комплексов палладия. Второй подраздел посвящен синтезу, строению и спектральным характеристикам моно- и *бис*-фосфиновых ацетилацетонатных комплексов палладия. В третьем подразделе представлены результаты испытаний каталитических систем на основе катионных ацетилацетонатных комплексов палладия в теломеризации бутадиена с

метанолом, изопрена с метанолом и диэтиламино, мирцена с диэтиламино и пирролидином.

Синтез, строение и спектральные характеристики нейтральных и катионных разнолигандных ацетилацетонатных комплексов палладия

Для получения разнолигандных катионных комплексов палладия типа $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PR}_3)(\text{L})]\text{BF}_4$ (L — фосфор- или азотсодержащие лиганды) был предложен маршрут, представленный на рисунке 1.

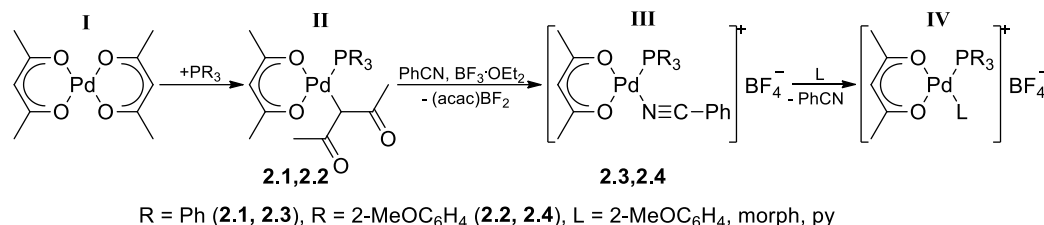


Рисунок 1 – Метод синтеза разнолигандных комплексов палладия

На первом этапе были синтезированы электронейтральные ацетилацетонатные комплексы палладия типа II путем взаимодействия комплекса I с 1 экв. фосфорорганического лиганда (рисунок 1).

Данные ¹H и ¹³C{¹H} ЯМР для комплекса 2.2 подтверждают присутствие двух различно связанных с палладием ацетилацетонатных лигандов в *κ*¹C- и *κ*²O,O'-формах и не противоречат данным для известных аналогов. Для комплекса 2.2 удалось получить монокристалл и выполнить рентгеноструктурный анализ (рисунок 2а). Результаты анализа показывают, что комплекс палладия имеет искаженную плоскочватратную геометрию, о чем свидетельствуют углы: ∠O2-Pd1-C29=88,42(7)°, ∠O1-Pd1-O2=91,12(6)°, ∠O1-Pd1-P1=85,29(5)°, ∠P1-Pd1-C29=95,16(6). По данным РСА в структуре молекулы 2.2 также было установлено, что координированный к палладию лиганд ТОМРР характеризуется *экзо*²-конформацией (рисунок 2 а и б).

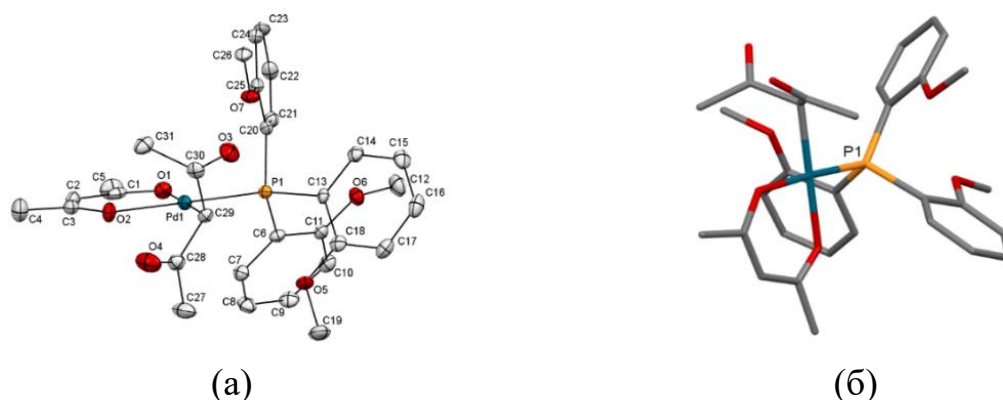


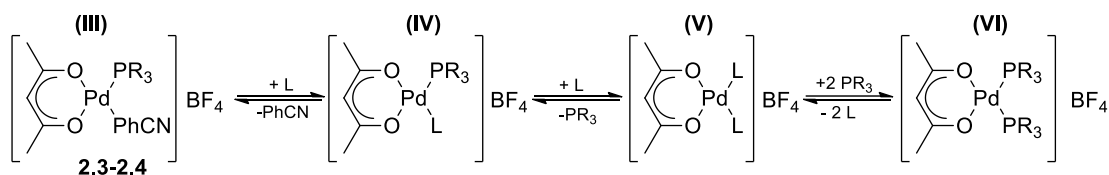
Рисунок 2 – (а) молекулярная структура комплекса 2.2 $\text{Pd}(\text{acac})_2\text{ТОМРР}$ по данным РСА с атомами в виде эллипсоидов тепловых колебаний с 50% вероятностью. Атомы водорода опущены для наглядности; (б) *Экзо*² конформация ТОМРР в 2.2. Атомы водорода опущены для наглядности

Полученные комплексы II были использованы для получения разнолигандных комплексов III (рисунок 1). Образование разнолигандного комплекса 2.3 было подтверждено характерными при 2,19 и 1,75 м.д. от CH_3 -

группы лиганда асас в спектре ЯМР ^1H . Кроме того, в $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектре наблюдались сигналы при 123,18 (C_{CN}) и 107,54 м.д. (C_{ipso} , Ph) характерные для PhCN- $\kappa^1\text{N}$. Близкие характеристики наблюдались в спектрах ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР для **2.4**. Следует отметить, что в связи с отсутствием литературных сведений для точного отнесения данных ЯМР- и ИК-спектров были получены новые ацетилацетонатные комплексы палладия состава $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{L})_2]\text{BF}_4$ (где L – пиридин, бензонитрил, CD_3CN).

В ИК-спектрах **2.3** и **2.4**, а также $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PhCN})_2]\text{BF}_4$ можно отметить особенность, а именно повышение частоты валентного $\text{C}\equiv\text{N}$ колебания ($\Delta\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 69\text{--}41\text{ см}^{-1}$ относительно свободного PhCN: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2229\text{ см}^{-1}$), которое уменьшается в ряду: $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PhCN})_2]\text{BF}_4 > [\text{Pd}(\text{acac})(\text{PhCN})(\text{ТОМРР})]\text{BF}_4 > [\text{Pd}(\text{acac})(\text{PhCN})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$. Расчеты в рамках ТФП ($\text{BP86/def2-SVP}_{\text{HCNO}}/\text{def2-TZVP}_{\text{Pd}}$) колебательного спектра для обсуждаемых комплексов в газовой фазе соответствуют наблюдаемому тренду. При сравнении рассчитанных структурных параметров данных комплексов наблюдается корреляция между отклонением положения атомов O-Pd-N-C- C_{Ar} от «диагональной» оси (основной вклад вносит искажение угла Pd-N-C) и экспериментально наблюдаемым $\Delta\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$.

На следующем этапе были проведены исследования по взаимодействию комплексов типа **III** с фосфинами, морфолином и пиридином (рисунок 1). Однако, во многих случаях не удалось получить достаточно чистые образцы комплексов типа **IV**. На основании данных ЯМР установлено, что в большинстве случаев из реакционной смеси осаждалась смесь продуктов (рисунок 3, комплексы типа **(IV)**, **(V)** и **(VI)**) в результате протекания параллельных реакций лигандного замещения.



2.3 R = Ph; **2.4** R = 2-MeOC₆H₄; L = ТОМРР, morph, py

Рисунок 3 – Схема параллельных реакций лигандного замещения в системе $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PR}_3)(\text{PhCN})]\text{BF}_4 + \text{L}$

На основании данных ^1H и ^{31}P ЯМР взаимодействие **2.3** с пиридином (Py) в основном приводит к образованию $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PPh}_3)(\text{Py})]\text{BF}_4$ (82%) Два других комплекса в осадке представлены $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{Py})_2]\text{BF}_4$ (**2.6**) (9%) и $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (9%). При взаимодействии **2.3** с ТОМРР, замещение лигандов-проходит с более высокой степенью превращения. В свою очередь, при взаимодействии **2.3** с морфолином, методом ЯМР было установлено, что содержание целевого продукта состава $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PPh}_3)(\text{NHC}_4\text{H}_8\text{O})]\text{BF}_4$ составляет всего 3% (по данным ^1H ЯМР). Другими продуктами реакции являются: $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{NHC}_4\text{H}_8\text{O})_2]\text{BF}_4$ (57%) $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (34%) и $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4](\text{BF}_4)_2$ (менее 3%, по данным ^{31}P ЯМР).

Реакция **2.4** с пиридином в основном приводит к образованию $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{ТОМРР})(\text{Py})]\text{BF}_4$ (95% в смеси, на основании данных ^1H ЯМР).

Однако взаимодействие комплекса **2.4** с 1 экв. NEt_2 не привело к образованию желаемого продукта, т.к. в ^1H ЯМР спектрах осадка не наблюдались резонансы от ацетилацетонатного лиганда. На основании полученных данных было выдвинуто предположение, что взаимодействие **2.4** с диэтиламино приводит к образованию мостиковых амидных комплексов. Однако, выделить предполагаемые амиды в виде чистых соединений не удалось.

Синтез, строение и спектральные характеристики катионных бис-фосфиновых ацетилацетонатных комплексов палладия

Синтез *цис-бис*-фосфиновых катионных ацетилацетонатных комплексов палладия проводился по реакции лигандного обмена (рисунок 4). Комплексы **2.10**, **2.11**, **2.13–2.16** были получены впервые. Также для целей сравнения каталитических свойств были получены уже известные комплексы **2.7**, **2.9**, **2.12**.

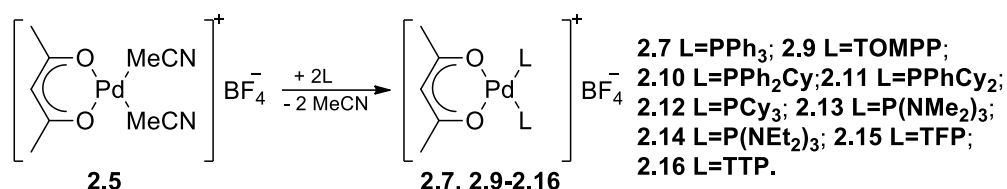


Рисунок 4 – Схема синтеза бис-фосфиновых комплексов палладия (ТОМРР — *трис*(орто-метоксифенил)фосфин, ТФР — *трис*(2-фурил)фосфин, ТТР — *трис*(2-тиенил)фосфин)

Интересные результаты были получены при исследовании растворов образцов методом ^{31}P ЯМР для комплексов **2.10-2.16**. В большинстве случаев координация фосфинов вызвала сдвиг сигнала в слабое поле $\Delta(\delta_{\text{комплекс}} - \delta_{\text{лиганд}})$ в диапазоне от 39,2 до 56,9 м.д. (таблица 1). Напротив, в комплексах **2.13** и **2.14** с лигандами $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ и $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ химические сдвиги на ядрах ^{31}P наблюдаются в более сильном поле по сравнению с некоординированными лигандами. Вероятно, этот эффект отражает увеличение электронной плотности на атомах фосфора за счет эффекта обратного донирования, что, по-видимому, связано с взаимодействием типа $p_\pi(\text{N})-\sigma^*(\text{P})$.

Таблица 1 – Химические сдвиги в ^{31}P ЯМР спектрах для некоторых катионных комплексов палладия и фосфинов

Свободный лиганд	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, м.д	Комплекс	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, м.д	$\Delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ ($\delta_{\text{комплекс}} - \delta_{\text{лиганд}}$), м.д.
PPh_2Cy	-3,9	2.10	35,8	39,7
PPhCy_2	2,7	2.11	41,9	39,2
$\text{P}(\text{NMe}_2)_3$	122,7	2.13	90,8	-31,9
$\text{P}(\text{NEt}_2)_3$	118,0	2.14	93,7	-24,3
TFP	-75,2	2.15	-18,3	56,9
TTP	-45,6	2.16	3,8	49,4

Данные, полученные из спектров ^1H и ^{13}C ЯМР для комплексов **2.10**, **2.11**, **2.13-2.16** согласуются данными для лигандов или соответствующих известных комплексов переходных металлов. Для комплексов **2.13** и **2.14** было

установлено, что в растворе наблюдаются сигналы от их изомерных форм. В частности, в $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектре **2.13** наблюдаются синглет при $\delta = 90,81$ м.д. для основного изомера и синглет $\delta = 85,04$ м.д. для минорного изомера с соотношением площадей сигналов 5:1.

Для соединений **2.10**, **2.11**, **2.14** и **2.15** были выращены монокристаллы и выполнен рентгеноструктурный анализ. Монокристаллы для **2.10** и **2.11** были получены путем медленной диффузии смеси петролейного и диэтилового эфира в 1,2-дихлорэтановые растворы комплексов.

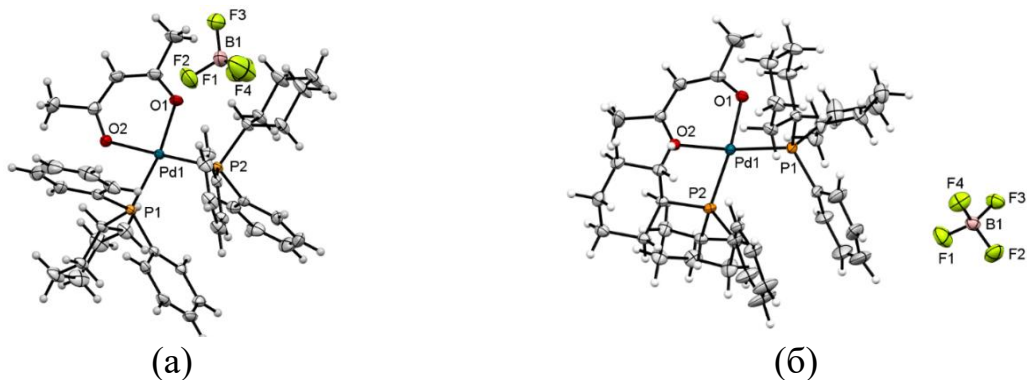


Рисунок 5 – Молекулярные структуры комплексов (а) **2.10** $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_2\text{Cy})_2]\text{BF}_4$ и (б) **2.11** $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPhCy}_2)_2]\text{BF}_4$ по данным РСА с атомами в виде эллипсоидов тепловых колебаний с 50% вероятностью

На рисунке 5(а) представлена молекулярная структура комплекса $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PPh}_2\text{Cy})_2]\text{BF}_4$ (**2.10**). Длины связей Pd-P (2.2835(8) Å и 2.2766(9) Å) для данного комплекса лежат в характерном для катионных ацетилацетонатных комплексов палладия (II) диапазоне. Комплекс **2.10** имеет геометрию искаженного плоского квадрата, валентные углы $\angle\text{O2-Pd1-O1}$ и $\angle\text{P2-Pd1-P1}$ равны $89,97(10)^\circ$ и $98,97(3)^\circ$, соответственно. Результаты рентгеноструктурного анализа для комплекса **2.11** показаны на рисунке 5(б). Его основные структурные особенности являются близкими с **2.10**. Комплекс имеет искаженную плоскоквадратную геометрию, на что указывают валентные углы $\angle\text{O2-Pd1-O1}$ и $\angle\text{P2-Pd1-P1}$, равные $89,96(14)^\circ$ и $102,94(5)^\circ$. При этом угол P2-Pd1-P1 больше, чем в комплексе **2.10** в основном за счет стерического объема дополнительных циклогексильных групп.

На рисунке 6 (а) представлена молекулярная структура комплекса $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{P}(\text{NEt}_2)_3)_2]\text{BF}_4$ (**2.14**). Структура комплекса характеризуется значительным искажением плоской геометрии координационного полиэдра центрального атома: $\angle\text{P1-Pd1-P2} = 106,779(19)^\circ$, минимальный угол между плоскостями O1-Pd1-O2 и P1-Pd1-P2 составляет $17,52^\circ$. Для сравнения, в комплексе $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PCy}_3)_2]\text{BF}_4$ с относительно объемным PCy₃ минимальный угол между плоскостями не превышает $7,56^\circ$. Длины связей Pd-O_(ср.) (2.0786(17) Å) и Pd-P_(ср.) (2.2975(5) Å) в **2.14** сходны с иными представителями комплексов семейства $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PR}_3)_2]\text{A}$, а также не противоречат расчетам в рамках ТФП для катиона **2.14** в вакууме (2.11879 и 2.33731 Å).

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о стерической затрудненности лиганда P(NEt₂)₃. В связи с отсутствием данных о коническом

угле по Толману была проведена количественная оценка стерического фактора, используя данные РСА для палладиевых комплексов, а также данные расчетов в рамках ТФП для молекул $\text{Ni}(\text{PR}_3)(\text{CO})_3$. Для согласования с расчетами, первоначально предложенными Толманом, расстояние $\text{Ni}-\text{P}$ в $\text{Ni}(\text{PR}_3)(\text{CO})_3$ было скорректировано до $l_T = 2.28 \text{ \AA}$. Были найдены значения конического угла (Θ) лигандов в $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{P}(\text{NEt}_2)_3)_2]\text{BF}_4$ ($\Theta = 168/181^\circ$), а также в $\text{Ni}[\text{P}(\text{NEt}_2)_3](\text{CO})_3$ ($\Theta = 170/175^\circ$). Таким образом, полученные данные свидетельствуют о стерической затрудненности данного лиганда.

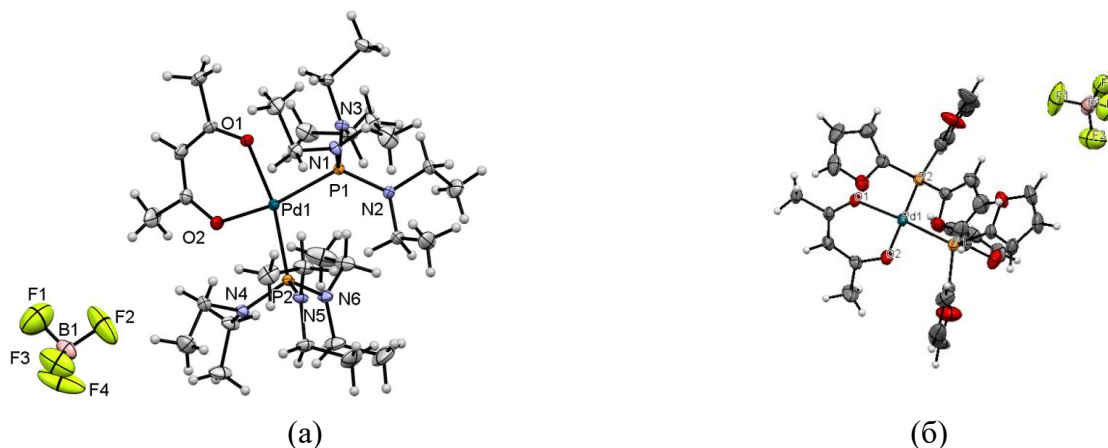


Рисунок 6 – Молекулярные структуры комплексов **2.14** $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{P}(\text{NEt}_2)_3)_2]\text{BF}_4$ (a) и **2.15** $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{P}(2\text{-furyl})_3)_2]\text{BF}_4$ (б) по данным РСА с атомами в виде эллипсоидов тепловых колебаний с 50% вероятностью

На основании данных РСА (**2.14**) было обнаружено, что лиганд $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ в координационной сфере палладия представлен двумя изомерами. В одном из изомеров два атома азота характеризуются плоско-тригональной конфигурацией, а оставшийся — пирамидальной. Во втором все три атома азота имеют плоскую конфигурацию. Для более детального представления о строении *трис*(диэтиламино)фосфина были выполнены расчеты в рамках ТФП (BP86/def2-TZVP). Было установлено, что для $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ характерно наличие «три- и бипланарных» изомеров, причем последние в среднем на 4.2 ккал/моль стабильнее (рисунок 7).

Однако по результатам расчетов в рамках ТФП для катиона **2.14** было установлено, что наиболее стабильным ($\Delta_r G^\circ_{298, \text{ид.газ}} = -12.4$ ккал/моль по отношению к «бипланарному» изомеру) является изомер, отвечающий молекулярной структуре, совпадающей с данными РСА. Любопытная особенность также наблюдается в структуре верхних занятых молекулярных орбиталей катиона **2.14**⁺. Так ВЗМО **2.14**⁺ отвечает частично делокализованной НЭП атома азота (рисунок 8). Для ацетилацетонатных комплексов палладия обычно ВЗМО — это молекулярная орбиталь, характеризующая делокализованную π -связь ацетилацетонатного лиганда (рисунок 8 б). Можно ожидать, что такое изменение в структуре верхних занятых орбиталей **2.14**⁺ будет оказывать влияние на реакционную способность комплекса **2.14**.

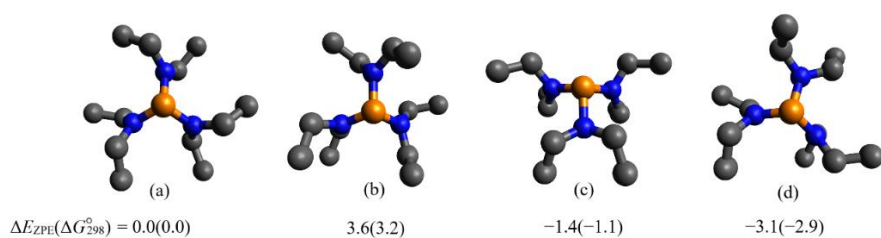


Рисунок 7 – Некоторые изомеры $P(NEt_2)_3$: (a), (b) «трипланарной» конфигурации; (c), (d) «бипланарной» конфигурации. Атомы водорода опущены для наглядности

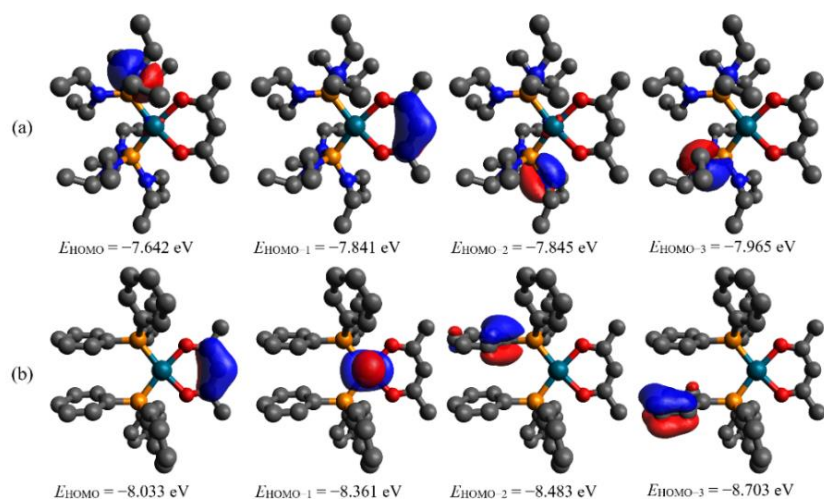


Рисунок 8 – Представления верхних занятых МО, локализованных по методу Пипека–Мезея для: (a) $[Pd(асас)\{P(NEt_2)_3\}_2]^+$, (b) $[Pd(асас)(PPh_3)_2]^+$. Атомы водорода опущены для наглядности.

Для комплекса $Pd[(асас)(TFP)_2]BF_4$ (**2.15**) по данным РСА была определена кристаллическая структура (рисунок 6 б). Было установлено, что у **2.15** наблюдается небольшая стерическая загруженность координационной сферы палладия двумя молекулами лиганда, которая характеризуется валентным углом $\angle P1-Pd1-P2 = 96.85(3)^\circ$ и незначительным искажением плоской геометрии. Минимальный угол между плоскостями $O2-Pd1-O1$ и $P2-Pd1-P1$ составляет 2.82° . Длины связей $Pd-O_{(ср.)}$ ($2.030(2) \text{ \AA}$) и $Pd-P_{(ср.)}$ ($2.2453(8) \text{ \AA}$) хорошо согласуется с литературными данными для близких ацетилацетонатных аналогов и для комплекса *цис*- $Pd(TFP)Cl_2 \cdot 0.5CH_2Cl_2$, а также с результатами теоретического квантово-химического расчета для катиона **2.15** в вакууме (2.06468 и 2.2756 \AA). Анализ межатомных расстояний показал наличие коротких контактов между атомами фтора аниона $[BF_4]^-$ и атомами водорода TFP. В свою очередь, анализ длин связей и углов иона $[BF_4]^-$ указывает на искажение его тетраэдрической геометрии.

Синтез комплексов **2.17-2.20** (рисунок 9) проводился реакцией **2.5** с 1 эквивалентом соответствующего фосфина в дихлорметане.

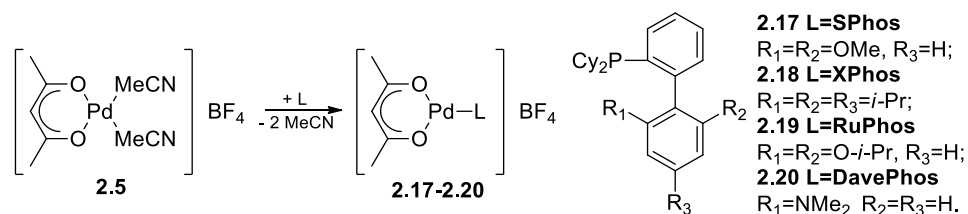


Рисунок 9 – Синтез монофосфиновых комплексов палладия

Следует отметить, что для комплексов **2.17-2.19** в спектрах ^1H ЯМР наблюдаются характерные резонансы для «несимметричных» катионных ацетилацетонатных комплексов палладия (1.7-2.1 м.д). Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что лиганды в данных комплексах имеют бидентантный характер связывания.

В спектре ЯМР ^1H для комплекса **2.17** наблюдается два сигнала на 5.23 и 5.25 м.д. от метиновых протонов ацетилацетонатной группы с соотношением площадей сигналов 3:2, что можно объяснить наличием двух изомеров типа $\kappa^1\text{-O}$ (-OMe) и $\kappa^1\text{-C}$ (-ипсо) или образованием относительно устойчивых поворотных изомеров от циклогексильного заместителя при атоме фосфора.

В спектре ^1H ЯМР в CDCl_3 для комплекса **2.20** наблюдаются уширенные сигналы на всем диапазоне измерений. Это можно объяснить наличием обмена, между двумя изомерными структурами комплекса **2.20**, различающимися двумя видами связывания: через ипсо-углерод арильного заместителя или атом азота аминной группы. Также в спектре $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР **2.20** наблюдается два основных существенно уширенных сигнала на 29 и 37 м.д. от двух основных изомеров комплекса **2.20**.

Теломеризация 1,3-диенов с NH и OH нуклеофилами

Теломеризация 1,3-бутадиена с метанолом.

Теломеризация бутадиена с метанолом приводит к образованию четырех продуктов: двух теломеров и двух димеров бутадиена (рисунок 10).

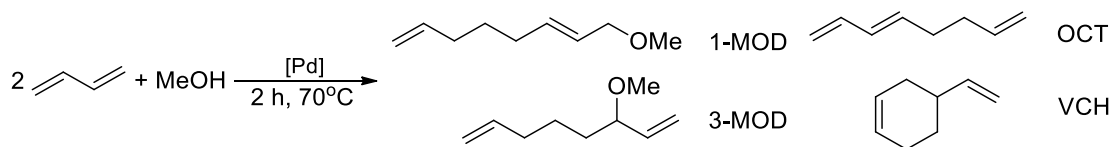


Рисунок 10 – Схема реакции теломеризации бутадиена с метанолом

В таблице 2 представлены некоторые результаты опытов по каталитической теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом. Наиболее производительные катализаторы ($\text{TON}=5200\text{-}5800$) были получены для систем на основе комплексов **2.7**, **2.9-2.11** (строки 1-4, таблицы 2. Схожий тренд наблюдался в экспериментах по теломеризации других 1,3-диенов, представленных в диссертации. При этом комплекс **2.11** дает лучшие соотношения *транс*- и *цис*- 1-метокси-2,7-октадиена (98,2% *транс*-1-MOD), для него также были достигнуты лучшие значения по количеству оборотов катализатора до 59950 при загрузке палладия 0,0017 мол. % (строка 5, таблицы 2). Применение комплекса **2.9** позволяет увеличить селективность по линейному теломеру (до 94,4%). При использовании систем на основе

комплекса **2.14** наблюдается увеличение процентного содержания продуктов димеризации (строка 6, таблицы 2). Остальные комплексы продемонстрировали относительно низкую каталитическую активность. Установлено, что для достижения высокого уровня конверсии в реакции теломеризации бутадиена с метанолом в присутствии исследованных ацетилацетонатных комплексов необходимо использовать соотношение $[P]_0:[Pd]_0 \geq 2$, а также комплексы с арильными заместителями при атомах фосфора фосфиновых лигандов.

Таблица 2 – Некоторые примеры, отражающие влияние природы лигандов в ряду комплексов состава $[Pd(асас)(L)_n]BF_4$ ($n=1,2$) на конверсию бутадиена и селективность продуктов теломеризации бутадиена с метанолом

№ ^a	Pd	L =	Конверсия ^b , %	TON ^c	Состав продуктов реакции, %			Хемоселективность, мол. % ^e	n/iso ^d
					ОСТ	3-MOD	1-MOD		
1	2.7	2PPh ₃	96,2	5800	16,3	6,1	77,6	83,7	13
2	2.9	2ТОМРР	86,2	5200	1,8	3,8	94,4	98,2	25
3	2.10	2PPh ₂ Cy	96,7	5800	18,5	5,6	75,9	81,5	13
4	2.11	2PPhCy ₂	95,1	5700	15,8	5,8	78,3	84,1	13
5 ^e	2.11	2PPhCy ₂	99,9	60000	23,8	5,2	71,0	76,2	14
6	2.14	2P(NEt ₂) ₃	0,1	10	71,8	1,6	26,7	28,2	17
7	2.15	2TFP	17,0	1000	6,1	4,3	89,5	93,9	21
8	2.18	XPhos	0,1	5	48,1	9,1	42,7	51,9	5

^a Условия реакции: $n(Pd) = 6.5 \cdot 10^{-6}$ моль;

$[БД]_0:[MeOH]_0:[Pd]_0 = 6000:6000:1$, $V_{дхм} = 0,5$ мл, $70^\circ C$, 2ч;

^b Конверсия бутадиена = $[2 \cdot (1-MOD + 3-MOD + OСТ + VCH)] / [БД]_0$;

^c TON = $[2 \cdot (1-MOD + 3-MOD + OСТ + VCH)] / [Pd]_0$;

^e Хемоселективность = $(1-MOD + 3-MOD) / (1-MOD + 3-MOD + OСТ + VCH)$;

^d Региоселективность = $(1-MOD) / (3-MOD)$; ^e $[БД]_0:[MeOH]_0:[Pd]_0 = 60000:48000:1$, 16 ч.

Теломеризация изопрена с метанолом

Теломеризация изопрена с метанолом приводит к образованию четырех продуктов реакции, как нормального (Т2-Т4) так и *изо*- строения (Т1) (рисунок 11).

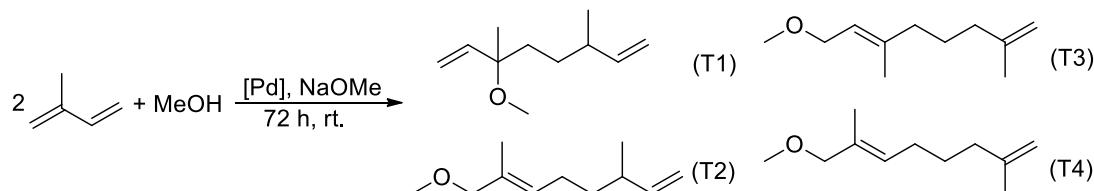


Рисунок 11 – Схема реакции теломеризации изопрена с метанолом

Для проведения реакции теломеризации изопрена с метанолом необходимо наличие основания в составе каталитической системы в соотношении $[NaOMe]_0:[Pd]_0 \geq 1$. Было установлено, что аналогично результатам по теломеризации бутадиена с метанолом, системы на основе комплексов **2.7**, **2.9-2.11** (строки 3-6, таблицы 3) дают высокоактивные катализаторы теломеризации изопрена с метанолом. Однако, стоит отметить,

что наличие функциональной группы в арильном фрагменте лиганда приводит изменению селективности среди теломеров в сторону продукта Т3 до 60% (строка 4, таблица 3). Снижение количества фосфина в координационной сфере палладия в условиях данной реакции до 1 приводит к небольшому падению значения конверсии изопрена в продукты реакции (строки 1 и 2, таблицы 3). При использовании комплексов с аминофосфиновыми лигандами, в качестве предшественников катализаторов теломеризации наблюдалось увеличение процентного содержания продуктов димеризации в реакционной смеси (строка 7, таблица 3). Интересные результаты были получены при использовании лигандов из класса диалкилбиарилфосфинов В ряду **2.17-2.20** только комплекс **2.18** с лигандом XPhos не проявил активность в данной реакции (строка 10, таблицы 3). Вероятно, для получения активных катализаторов теломеризации изопрена с метанолом для этой группы комплексов необходимо наличие функциональных групп в дифенильном фрагменте лиганда.

Таблица 3 – Влияние природы лигандов в ряду комплексов состава $[Pd(acac)(L)_n(L')_m]BF_4$ ($n=1,2; m=0,1$) на конверсию изопрена и селективность продуктов теломеризации изопрена с метанолом

№ ^a	Pd	L,L' =	Конверсия ^b , %	TON ^e	Состав продуктов реакции, %			Соотношение изомеров ^{жс} , %			
					Д ^c	Т ^d	О ^e	T1	T2	T3	T4
1	2.3	PPh ₃ , PhCN	79,4	1111	9,8	86,0	4,2	6,6	69,3	12,1	12,0
2	2.4	ТОМРР, PhCN	79,7	1116	6,4	89,5	4,1	0,2	32,7	64,4	2,7
3	2.7	2PPh ₃	91,6	1282	9,6	84,2	6,2	6,1	69,7	12,0	12,2
4	2.9	2ТОМРР	93,6	1310	6,9	88,0	5,1	0,4	36,9	59,6	3,1
5	2.10	2PPh ₂ Cy	87,8	1230	9,6	83,2	7,2	4,2	72,6	15,3	7,8
6	2.11	2PPhCy ₂	83	1163	12,3	82,7	5,0	1,3	70,6	22,2	5,8
7	2.14	2P(NEt ₂) ₃	33,6	470	38,6	60,7	0,7	0,7	64,7	33,0	1,5
8	2.16	2ТТР	67,9	950	14,7	80,7	4,6	5,4	62,1	7,7	24,8
9	2.17	SPhos	67,1	940	17,2	76,2	6,6	0,9	57,9	37,5	3,7
10	2.18	XPhos	0	0	0	0	0	0	0	0	0

^a Условия реакции: $n(Pd) = 6,25 \cdot 10^{-6}$ моль;

$[Pd]_0:[Изопрен]_0:[NaOMe]_0:[MeOH]_0 = 1:1400:5:3000$; $V_{\Sigma} = 1,64$ мл; 25°C, 72 ч.

^b Конверсия изопрена = $[2 \cdot Д + 2 \cdot Т + 3 \cdot О] / [Изопрен]_0 \cdot 100\%$, ^eTON = $[2 \cdot Д + 2 \cdot Т + 3 \cdot О] / [Pd]_0$

^c Д – продукты димеризации, ^d Т – продукты теломеризации, ^e О – продукты олигомеризации,

^{жс} T1, T2, T3, T4 – теломеры 1, 2, 3 и 4 соответственно.

Теломеризация изопрена с диэтиламином

Теломеризация изопрена с диэтиламином приводит к образованию четырех продуктов реакции (рисунок 12).

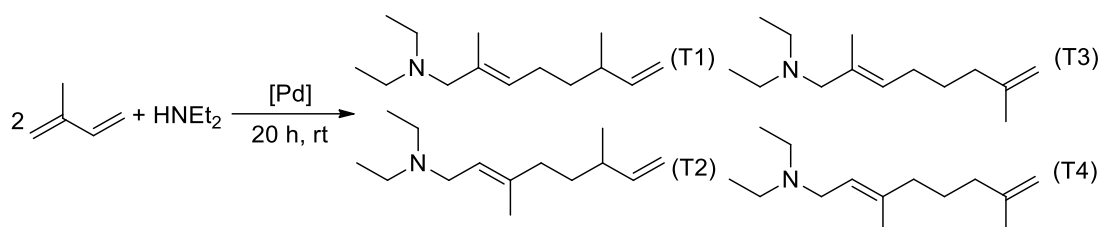


Рисунок 12 – Схема реакции теломеризации изопрена с диэтиламином

В результате каталитических испытаний систем на основе **2.3**, **2.4**, **2.7–2.20** было установлено, что комплексы **2.7**, **2.9-2.11** проявили наибольшую производительность (строки 2 и 4-6, таблицы 4). При этом, в отличие от случая теломеризации с метанолом, снижение количества PPh_3 в координационной сфере Pd приводит к увеличению конверсии изопрена (строки 1 и 3, таблицы 4). Каталитические системы, не содержащие арильные заместители при атоме фосфора в фосфине, были малоактивными в теломеризации изопрена с диэтиламином. При использовании **2.17**, **2.18**, **2.20** с лигандами из класса диалкилбиарилфосфинов конверсия изопрена в продукты реакции не превышала 15%. Однако, для комплекса **2.19** с объемным лигандом RuPhos конверсия изопрена в продукты реакции достигает 72,9% (строка 9, таблица 4) при высокой хемоселективности по теломерам (до 96,9%).

Таблица 4 – Влияние природы лигандов в ряду комплексов состава $[Pd(асас)(L)_n(L')_m]BF_4$ ($n=1,2$; $m=0,1$) на конверсию изопрена и селективность продуктов теломеризации изопрена с диэтиламином

№ ^а	Pd	L,L' =	Конверсия ^б , %	TON ^в	Состав продуктов реакции, %		Соотношение изомеров ^е , %			
					A ^з	T ^д	T1	T2	T3	T4
1	2.3	$PPh_3, PhCN$	82,1	162	9,0	91,0	51,5	21,5	16,4	10,6
2	2.7	$2PPh_3$	66,9	134	16,9	83,1	50,8	23,6	15,7	9,9
3	2.8	$ТОМРР, PPh_3$	73,1	146	21,8	78,2	56,4	20,1	16,5	7,1
4	2.9	$2ТОМРР$	70,5	141	3,7	96,3	62,9	24,4	9	3,7
5	2.10	$2PPh_2Cy$	66,5	133	19,7	80,3	51,6	26,1	14,3	7,9
6	2.11	$2PPhCy_2$	70,1	140	7,8	92,2	61,1	17,6	17,8	3,5
7	2.13	$2P(NMe_2)_3$	0,0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
8	2.16	$2TTP$	0,7	1,4	31,2	68,8	99,9	0,0	0,0	0,0
9	2.19	RuPhos	72,9	146	3,1	96,9	67,1	19,0	11,4	2,5
10	2.20	DavePhos	10,2	20	27	73	71,3	17,1	11,6	0,0

^а Условия реакции: $n(Pd) = 2.5 \cdot 10^{-5}$ моль; $[Изопрен]_0 : [Pd]_0 = 200:1$;

0.5 мл Изопрена, 0.5 мл $HNEt_2$, 0.5 мл $MeOH$, $V_{\Sigma} = 1.5$ мл, $25^{\circ}C$, 20 ч.

^б Конверсия изопрена = $(A + 2 \cdot T) / [Изопрен]_0 \cdot 100\%$, ^в $TON = [A + 2 \cdot T] / [Pd]_0$,

^з A – продукты аминирования, ^д T – продукты теломеризации,

^е T1, T2, T3, T4 – теломеры 1, 2, 3 и 4, соответственно.

Теломеризация мирцена с диэтиламином

На первом этапе в качестве исходного комплекса был испытан катионный комплекс палладия состава $[Pd(асас-κ^2O,O')(MeCN)_2]BF_4$ в сочетании с трифенилфосфином. Было установлено, что конверсия мирцена в продукты теломеризации существенно возрастает при использовании добавок

эфиратат трифторида бора в качестве сокатализатора. При проведении реакции, в случае использования ДМФА в качестве растворителя, на поверхности реакционной смеси при охлаждении постепенно образуется фаза, состоящая из продуктов реакции. Таким образом, использование этого растворителя позволяет довольно легко отделить продукты реакции от исходных веществ. При варьировании природы палладиевого прекурсора эксперименты с диэтиламином характеризуются довольно широким разбросом результатов при воспроизведении опытов, что затрудняет их надежную интерпретацию. Лучшая воспроизводимость наблюдалась при замене диэтиламина на более основный пирролидин.

Теломеризация мирцена с пирролидином

Теломеризация мирцена с пирролидином приводит к образованию четырех продуктов реакции (рисунок 13).

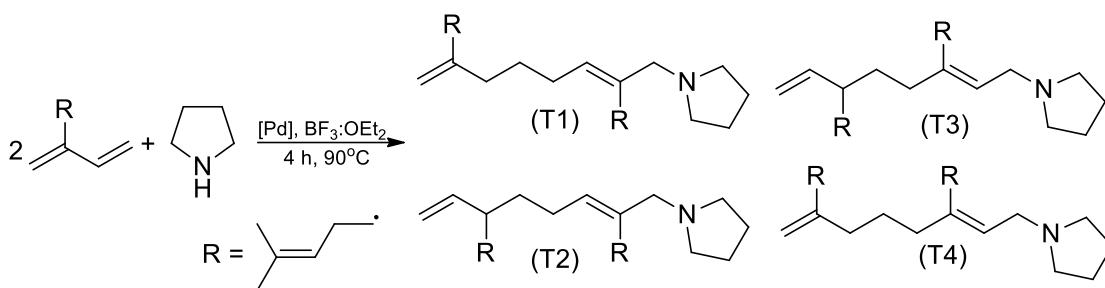


Рисунок 13 – Схема реакции теломеризация мирцена с пирролидином

При анализе реакционной смеси методом ГХ-МС было установлено образование N-формилпирролидина в результате взаимодействия ДМФА и пирролидина. В качестве побочного продукта образуется NHMe_2 , который также вступает в реакцию теломеризации с мирценом.

Наивысшие значения конверсии мирцена в продукты реакции проявила система на основе комплекса **2.9** (строка 3, таблица 5). Стоит отметить, что при использовании каталитических систем, содержащих PPh_3 лиганд, позволяют получить с высокой селективностью продукт T3 (строки 1 и 2, таблицы 5). В ряду каталитических систем образованных из комплексов **2.17-2.19** значения конверсии мирцена в продукты реакции не превышает 40%. Напротив, комплекс с лигандом DavePhos демонстрирует хорошие результаты каталитических испытаний (строка 8, таблица 5). Остальные системы проявили умеренную каталитическую активность в реакции теломеризации мирцена с пирролидином и диметиламином (конверсия мирцена = 30-60%). Кроме системы на основе комплекса **2.15**, для которой конверсия мирцена не превышала 3%.

Таблица 5 – Влияние природы лигандов в ряду комплексов состава $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L})_n(\text{L}')_m]\text{BF}_4/43\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ ($n=1,2$; $m=0,1$) на конверсию мирцена и селективность продуктов теломеризации мирцена с пирролидином и диметиламином

№ ^a	Pd	L,L' =	Конверсия ^b мирцена, %	Состав продуктов реакции, %			Соотношение ^{жс} изомеров, %				
				A ^e	D ^e	T	T1	T2	T3	T4	
1	2.3	PPh ₃ , PhCN	64,6	0,0	10,3	Та _Σ	37,1	1,5	64,1	15,6	18,8
						Тп _Σ	52,5	13,3	1,5	78,5	6,7
2	2.7	2PPh ₃	61,0	1,0	7,0	Та _Σ	33,3	1,0	67,0	15,0	17,0
						Тп _Σ	63,0	8,0	3,0	82,0	7,0
3	2.9	2ТОМРР	92,8	1,0	19,9	Та _Σ	26,9	21,6	30,8	9,1	38,5
						Тп _Σ	52,2	39,1	13,2	44,7	3,0
4	2.12	2PCy ₃	55,9	1,4	13,0	Та _Σ	30,3	38,0	26,3	6,5	29,2
						Тп _Σ	55,3	24,3	25,0	31,4	19,3
5	2.13	2P(NMe ₂) ₃	39,1	2,0	10,7	Та _Σ	28,0	53,0	15,0	4,0	28,0
						Тп _Σ	59,3	22,3	36,1	20,5	21,1
7	2.17	SPhos	32,6	2,4	12,4	Та _Σ	30,1	54,5	13,9	4,6	27,0
						Тп _Σ	55,1	23,2	36,5	20,4	19,9
8	2.20	DavePhos	65,2	0,5	11,3	Та _Σ	42,6	7,7	50,0	12,1	30,3
						Тп _Σ	45,6	15,4	5,9	62,9	15,8

^aУсловия реакции: $n(\text{Pd}) = 7,5 \cdot 10^{-6}$ моль; $[\text{Мирцен}]_0: [\text{Пирролидин}]_0: [\text{Pd}]_0 = 2000:1000:1$; $[\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2]_0/[\text{Pd}]_0 = 43$, $V(\text{ДМФА}) = 1$ мл, 4 ч, 90 °С.

^bКонверсия мирцена = $([\text{A}] + 2 \cdot [\text{D}] + 2 \cdot [\text{T}_{\Sigma}]) / [\text{Мирцен}]_0$, ^eA – продукты аминирования,

^eD – продукты димеризации, ^oТа_Σ – продукты теломеризации с диметиламином,

^eТп_Σ – продукты теломеризации с пирролидином, ^{жс}T1, T2, T3, T4 – теломеры 1, 2, 3 и 4, соответственно.

Далее были проведены эксперименты по теломеризации мирцена с пирролидином без использования растворителя (таблица 6). Анализируя полученные данные, можно отметить, что при проведении реакции без растворителя формально конверсия мирцена в продукты реакции снижается по сравнению с активностью тех же систем в реакциях с растворителем, кроме комплексов **2.7** и **2.20** (строки 2 и 7, таблица 6). В тоже время, в данном процессе отсутствует побочный процесс теломеризации с диметиламином. Таким образом, предложенные катализаторы могут быть использованы для получения теломеров мирцена с пирролидином.

Таблица 6 – Влияние состава каталитических систем $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L})_n(\text{L}')_m]\text{BF}_4/43\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ($n=1,2$; $m=0,1$) на состав продуктов в реакции теломеризации мирцена с пирролидином

№ ^а	Pd	L, L' =	Конверсия ^б мирцена, %	Состав продуктов реакции, %			Соотношение ^е изомеров, %			
				A ^е	Д ^е	T _Σ ^о	T1	T2	T3	T4
1	2.3	PPh ₃ , PhCN	29,7	7,1	3,1	89,8	5,6	2,8	88,3	3,3
2	2.7	2PPh ₃	66,0	5,4	1,9	92,7	6,6	3,4	84,9	5,1
3	2.9	2ТОМРР	64,6	11,2	2,4	86,4	26,2	7,0	43,7	23,1
4	2.12	2РСу ₃	32,7	7,0	7,4	85,6	15,0	7,0	71,0	7,0
5	2.13	2P(NMe ₂) ₃	36,2	8,4	6,7	84,9	21,5	31,7	20,9	25,9
7	2.20	DavePhos	67,8	11,7	7,2	81,0	21,9	5,2	65,7	7,2

^аУсловия реакции: $n(\text{Pd}) = 7,5 \cdot 10^{-6}$ моль;

$[\text{Мирцен}]_0 : [\text{Пирролидин}]_0 : [\text{Pd}]_0 = 2000 : 1000 : 1$, $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]_0 / [\text{Pd}]_0 = 65$, 4 ч, 90 °С.

^бКонверсия мирцена = $([A] + 2 \cdot [D] + 2 \cdot [T_{\Sigma}]) / [\text{Мирцен}]_0$, ^еA – продукты аминирования,

^еД – продукты димеризации, ^оT_Σ – продукты теломеризации мирцена с пирролидином, $[T_{\Sigma}] = [T1] + [T2] + [T3] + [T4]$. ^еT1, T2, T3, T4 – теломеры 1, 2, 3 и 4, соответственно.

В третьей главе диссертации представлены методики получения комплексов палладия, ряда реагентов и данные их анализа (ИК-, ЯМР-спектроскопия и элементный анализ). Описаны методики проведения каталитических реакций, выделения продуктов теломеризации и данные их анализа. Приведен перечень использованных реактивов и оборудования. Для выполнения работы было использовано следующее основное оборудование: хромато-масс-спектрометр Shimadzu QP2010 Ultra, газо-жидкостной хроматограф Кристалл-5000, ЯМР-спектрометр Bruker DPX-400, ЯМР-спектрометр Oxford X-Pulse, ИК-спектрометр Инфралюм ФТ-801, дифрактометр BRUKER D8 VENTURE с детектором PHOTON 100 CMOS с использованием монохроматического MoK α -излучения. Квантово-химические расчеты проводились в программных пакетах ORCA, Multiwfn.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны и оптимизированы методы синтеза 16 ацетилацетонатных комплексов палладия. Получено и охарактеризовано методами ЯМР- и ИК-спектроскопии семейство палладиевых комплексов состава $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^1\text{C})(\text{acac}-\kappa^2\text{O}, \text{O}')(\text{ТОМРР}-\kappa^1\text{P})]$, $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O}, \text{O}')(\text{L}^1)(\text{L}^2)]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O}, \text{O}')(\text{L}^3)_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O}, \text{O}')(\text{L})]\text{BF}_4$ (где ТОМРР = *трис*(2-метокси)фенилфосфин; L¹ = PhCN, L² = PPh₃, ТОМРР; L³ = РСуPh₂, РСу₂Ph, *трис*(2-фурил)фосфин, *трис*(2-тиенил)фосфин, *трис*(диметиламино)фосфин, *трис*(диэтиламино)фосфин, Ру, PhCN; L = 2-дициклогексилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенил, 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диметоксибифенил, 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диизопропоксибифенил, 2-дициклогексилфосфино-2'-(N,N-диметиламино)бифенил).

2. Исследовано взаимодействие разнолигандных комплексов состава $[\text{Pd}(\text{асас-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{PhCN})(\text{L}^2)]\text{BF}_4$ с пиридином, трифенилфосфином, морфолином и диэтиламином, установлено образование продуктов реакции лигандного замещения как бензонитрила так и третичного фосфина типа L^2 . На основании экспериментальных данных высказано предположение, что при взаимодействии $[\text{Pd}(\text{асас-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{PhCN})(\text{ТОМРР})]\text{BF}_4$ с диэтиламином образуется комплекс палладия с амидным фрагментом состава $[\text{Pd}(\mu\text{-NEt}_2)(\kappa^2\text{P},\text{O-ТОМРР})]_2[\text{BF}_4]_2$.

3. Методом РСА охарактеризованы комплексы состава $[\text{Pd}(\text{асас-}\kappa^1\text{C})(\text{асас-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{ТОМРР-}\kappa^1\text{P})]$, $[\text{Pd}(\text{асас-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{PCyPh}_2)_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{асас-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{PCy}_2\text{Ph})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{асас-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{TFP})_2]\text{BF}_4$ и $[\text{Pd}(\text{асас-}\kappa^2\text{O},\text{O}')\{\text{P}(\text{NEt}_2)_3\}_2]\text{BF}_4$; структурные параметры для комплексов получены также квантово-химическим расчетом в приближении теории функционала плотности (ТФП). Установлено, что кристаллической структуре $[\text{Pd}(\kappa^2\text{O},\text{O}'\text{-асас})(\text{TFP})_2]\text{BF}_4$ наблюдаются короткие контакты типа $\text{H}\cdots\text{F}$. Оценка энергии этих взаимодействий в модели $[\text{Pd}(\text{асас-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{TFP})_2]\text{BF}_4$ в рамках ТФП варьируются в диапазоне 4.0–6.1 ккал/моль в вакууме и 1.6–3.1 ккал/моль с учетом полярного окружения кристалла. На основе данных РСА и квантово-химических расчетов в рамках ТФП оценена стерическая затрудненность лиганда $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ (конический угол по Толману составляет 170–175°).

4. Показано, что катионные ацетилацетонатные комплексы палладия состава $[\text{Pd}(\text{асас-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L}^3)_2]\text{BF}_4$ проявляют активность в теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом. Предложен способ теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом не требующий использования добавок основания в качестве сокатализатора в присутствии комплексов состава $[\text{Pd}(\text{асас-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L})_2]\text{BF}_4$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{ТОМРР}, \text{PCyPh}_2, \text{PCy}_2\text{Ph}$). Найдены условия, позволяющие превращать 1,3-бутадиен с конверсией 99.9% и TON до 59950 при селективности по 1-метокси-2,7-октадиену до 71 % (мольн.) под действием $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{PCy}_2\text{Ph})_2]\text{BF}_4$.

5. Изучена теломеризация изопрена с метанолом и диэтиламином при участии каталитических систем на основе катионных ацетилацетонатных комплексов палладия координированных фосфоорганическими лигандами различных классов состава $[\text{Pd}(\text{асас-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L}^1)(\text{L}^2)]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{асас-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L}^3)_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{асас-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L})]\text{BF}_4$. Впервые пирролидин был использован в качестве нуклеофила в реакции теломеризации с мирценом; предложен способ получения теломеров мирцена с пирролидином в присутствии каталитических систем состава $[\text{Pd}(\text{асас-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L})_n]\text{BF}_4/m\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ ($n = 1$: $\text{L} = 2$ -дициклогексилфосфино-2'-(N,N -диметиламино)бифенил (DavePhos); $n = 2$: $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{ТОМРР}$) при $m = 65$ с конверсией 68% и TON до 1300 при селективности по теломерам до 93%.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{PR}_3)(\text{PhCN})][\text{BF}_4]$ and $[\text{Pd}(\text{асас})(\text{S})_2][\text{BF}_4]$ ($\text{R} = \text{phenyl}, 2\text{-methoxyphenyl}$; $\text{S} = \text{benzonitrile}, \text{pyridine}$): Synthesis, characterization,

- reactivity and catalytic behavior. Crystal structure of Pd (κ^2 -O,O'-acac)(κ^1 -C-acac)(P(2-MeOC₆H₄)₃) / D. S. Suslov, M. V. Bykov, M. V. Pakhomova, **Z. D. Abramov**, G. V. Ratovskii, I. A. Ushakov, T. N. Borodina, V. I. Smirnov, V. S. Tkach // Journal of Molecular Structure. - 2020. – A.N. 128425.
2. Cationic palladium (II)–acetylacetonate complexes containing phosphine and aminophosphine ligands and their catalytic activities in telomerization of 1, 3-butadiene with methanol/ D.S. Suslov, M.V. Bykov, **Z.D. Abramov**, I.A. Ushakov, T.N. Borodina, V.I. Smirnov, G.V. Ratovskii, V.S. Tkach // Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – Vol. 923. – A.N. 121413.
 3. Structure and catalytic properties of (acetylacetonato- κ^2 O,O')bis(tri(2-furyl)phosphine)palladium (II) tetrafluoroborate/M.V. Bykov, **Z.D. Abramov**, T.S. Orlov, M. V. Pakhomova, T.N. Borodina, V.I. Smirnov, D.S. Suslov// Journal of Structural Chemistry. – 2021. – Vol. 62. – P. 1218-1228.
 4. Structure and catalytic properties of palladium (II)(acetylacetonato- κ^2 O,O')bis(tris(diethylamino)phosphine) tetrafluoroborate/ M.V. Bykov, **Z.D. Abramov**, M. V. Pakhomova, T.N. Borodina, V.I. Smirnov, D.S. Suslov// Journal of Structural Chemistry. – 2022. – Vol. 63, №. 1. – P. 125-139.
 5. Исследование свойств катализаторов на основе катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с фосфиновыми и аминифосфиновыми лигандами в теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом/ **З.Д. Абрамов**, М.В. Быков, Д.С. Суслов// Вестник Иркутского Университета. — Иркутск ; Иркут, гос. ун-т, 2021. — № 24. — С 269-270.
 6. Смещение колебательных полос нитрильной группы при координации к палладию/ М.В. Быков, Д.С. Суслов, М.В. Пахомова, **З.Д. Абрамов**, Г.В. Ратовский // XVII Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» ; Краснодар, 10-13 сентября 2020 г. — Краснодар : Изд-во : Кубанский государственный университет, 2020 — С. 270-271
 7. Быков М.В. Анализ структурных особенностей комплексов [Pd(acac)(PCyPh₂)₂]BF₄ и [Pd(acac)(PCy₂Ph)₂]BF₄ / М.В. Быков, Д.С. Суслов, **З.Д. Абрамов** // Фундаментальные и прикладные научные исследования: инноватика в современном мире : сборник научных статей по материалам V Международной научно-практической конференции; Уфа, 16 февраля 2021 г. — Уфа : изд-во Общество с ограниченной ответственностью «Научно-издательский центр «Вестник науки», 2021 — С. 10-17
 8. Каталитическая теломеризация мирцена в присутствии катионных ацетилацетонатных комплексов палладия/ **З.Д. Абрамов**, М.В. Быков, М.В. Пахомова, Д.С. Суслов// Международная научно-практическая конференция им. Д.И. Менделеева, посвященная 90-летию профессора Р.З. Магарила : материалы международной научно-практической конференции им. Д.И. Менделеева, посвященной 90-летию профессора Р.З. Магарила ; Тюмень, 25-27 ноября 2021 г. – Тюмень : Изд-во : Тюменский индустриальный университет, 2022 – С. 15-17.

9. Синтез, структура и каталитические свойства катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами в теломеризации 1,3-диенов / **З.Д. Абрамов**, Д.С. Суслов, М.В. Быков, А.В. Сучкова // VI Школа конференция молодых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 : материалы научной конференции; Новосибирск, 27-30 сентября 2022 г. – С. 31
10. Каталитическая теломеризация изопрена в присутствии катионных ацетилацетонатных комплексов палладия / **З.Д. Абрамов**, К.Н. Ершукова, А.В. Сучкова, М.В. Пахомова // Международная научно-практическая конференция им. Д.И. Менделеева: сборник статей Международной научно-практической конференции им. Д.И. Менделеева; Тюмень 24-26 ноября 2022 г. – Тюмень : Изд-во Тюменский индустриальный университет, 2023 – Т.1. – С. 27-30.
11. Теломеризация изопрена с диэтиламином в присутствии палладиевых катализаторов / К.Н. Ершукова, **З.Д. Абрамов**, А.В. Сучкова, М.В. Быков, Д.С. Суслов // Международная научно-практическая конференция им. Д.И. Менделеева: сборник статей Международной научно-практической конференции им. Д.И. Менделеева; Тюмень 24-26 ноября 2022 г. – Тюмень : Изд-во Тюменский индустриальный университет, 2023 – Т.1. – С. 140-142.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д-ру хим. наук, доц. Сулову Дмитрию Сергеевичу, сотрудникам лаборатории катализа, а в частности канд. хим. наук Быкову Михаилу Валерьевичу, коллективу кафедры физической и коллоидной химии, а также сотрудникам лаборатории кинетики каталитических процессов НИИНУС ФГБОУ ВО «ИГУ».