

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2003, том 45, № 10, с. 1605–1615

УДК 541.64:546.262.3-31

СИНТЕЗ,
ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

ЧЕРЕДУЮЩАЯСЯ СООЛИГОМЕРИЗАЦИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С НОРБОРНАДИЕНОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ *трис*-ПИРАЗОЛИЛБОРАТА ПАЛЛАДИЯ – $[Pd(Tr^{Ph})(p\text{-tolyl})(PPh_3)]^1$

© 2003 г. Е. В. Новикова*, Г. П. Белов*, W. Klauß**, А. А. Солотнов*

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл.

**Institute für Anorganische Chemie und Structurchemie der Universität
Universitätsstrasse 1, D-40225 Dusseldorf, Germany

Поступила в редакцию 24.12.2002 г.

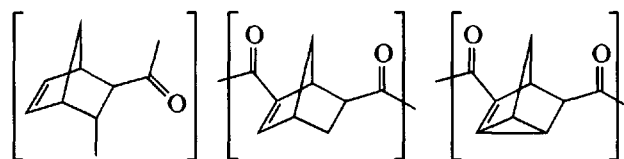
Принята в печать 28.05.2003 г.

Разработан синтез и изучено строение чередующихся сополимеров монооксида углерода с норборнадиеном, образующихся под действием моно- и бикомпонентного катализатора *трис*-пиразолилбората палладия в апротонной среде и в присутствии метанола, бензохинона и(или) CF_3COOH . На основании данных ИК спектроскопии, ЯМР 1H и ЯМР ^{13}C , ГПХ обсуждаются возможные механизмы образования структур различного типа в цепи сополимеров в зависимости от условий синтеза.

ВВЕДЕНИЕ

Чередующаяся сополимеризация монооксида углерода с виниловыми и диеновыми мономерами в последнее время привлекает все большее внимание [1–7]. Первые сообщения о возможности синтеза сополимера CO и норборнадиена появились более 30 лет назад [8, 9]. Катализатором служил $PdCl_2$ и синтезируемый сополимер ($M_n = 2.9 \times 10^3$) плавился ниже $300^\circ C$, был растворим в бензоле, хлороформе и ТГФ, но при выдержке на воздухе его растворимость уменьшалась. Sen [10] получил чередующийся сополимер CO и норборнадиена с $M_n = 33.8 \times 10^2$ на катализаторе $[Pd(CH_3CN)(PPh_3)_3](BF_4)_2$. Позднее чередующиеся сополимеры CO и норборнадиена были синтезированы на комплексах палладия с бидентатными $P^{\wedge}P$ и $P^{\wedge}N$ лигандами [11–13]. Сополимеризация производных норборнадиена и CO в присутствии каталитической системы $Rh_6(CO)_{16}$ –триэтил-

амин–вода при $55^\circ C$ и давлении CO 10 МПа приводит к образованию высокомолекулярного ($M_w = 24.5 \times 10^3$) чередующегося сополимера, растворимого в ацетоне, хлороформе, бензоле и ТГФ [14]. При сополимеризации норборнадиена и CO на нехиральных Pd-содержащих катализаторах образуется смесь структур



В настоящей работе представлены результаты исследования сополимеризации норборнадиена и CO на комплексе арил–Pd(II), содержащем *трис*-пиразолилборатный лиганд Tr^{Ph} ($Tr^{Ph} = [NB(3,5Me(2)pz)(3)]^-$), в среде апротонного и протонного растворителей. Сополимеризация на этом же катализаторе изучалась ранее лишь в апротонной среде [15]. Аналогичного типа Ni-комплекс рассматривался в случае сополимеризации этилена с CO в работах [16, 17].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-33248).

E-mail: gbelov@cat.icp.ac.ru (Белов Геннадий Петрович).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали СО 99,9%-ной чистоты; норборнадиен был получен от фирмы "Aldrich". Метанол содержал до 0,5 мас. % воды. Хлористый метилен подвергали очистке и осушке согласно рекомендациям по очистке растворителей. CF_3COOH и *n*-толуолсульфокислота (х.ч.) применяли без дополнительной очистки.

ММР соолигомеров измеряли методом ГПХ (прибор фирмы "Waters") (калибровка по ПС-стандартам; растворитель ТГФ; скорость элюирования 1,2 мл/мин; 16-ти кратная чувствительность; концентрация раствора 0,2–0,3 мас. %; 25°C; колонки 200, 500, 1000 Å).

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C снимали на приборе "Bruker AC-200", ИК-спектры – на приборе "Specord M-82".

Соолигомеризацию СО и норборнадиена осуществляли в термостатируемом металлическом реакторе объемом 250 мл с постоянным интенсивным перемешиванием. После термостатирования и предварительного вакуумирования в реактор с помощью металлического шприца вводили 40 мл растворителя и расчетное количество норборнадиена, далее вводили СО до выбранного давления. Затем навеску катализатора растворяли в хлористом метиле в атмосфере аргона (так, чтобы общий объем реакционной массы в реакторе был 60 мл), при необходимости в полученный раствор добавляли незначительное количество метанола и с помощью металлического шприца весь раствор вводили в реактор при включенной мешалке. Расход СО оценивали по изменению давления в мерном баллоне. После соолигомеризации раствор был абсолютно прозрачным. Соолигомер выделяли путем откачки растворителя с дальнейшим пересаживанием из CH_2Cl_2 гептаном.

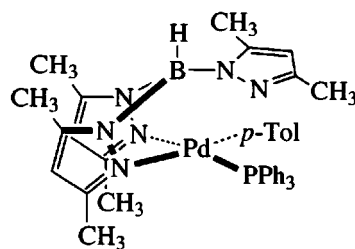
Соолигомеризация в присутствии метанола, в отличие от реакции, проводимой в хлористом метиле, проходит с выпадением палладиевой черни. Полученные соолигомеры были растворимы в хлороформе, ТГФ, плохо растворимы в метано-

ле, ацетоне. Все соолигомеры, кроме соолигомера II, после пересаживания были белого цвета. Соолигомер II после пересаживания имел бледно-розовый цвет. В табл. 1 приведены данные по элементному составу и ММР соолигомеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования чередующейся сополимеризации монооксида углерода с олефинами и диенами свидетельствуют о большом влиянии среды и состава каталитической системы на кинетику реакции и структуру синтезируемого сополимера [3–6].

Для соолигомеризации норборнадиена с СО использовали катализатор следующей структуры:



Методика синтеза катализатора опубликована в работе [15]. Реакция соолигомеризации СО и норборнадиена при 25–35°C проходит с невысокой скоростью (рис. 1, табл. 2), что является обычным в каталитических реакциях СО с диенами и высшими α -олефинами под действием Pd-комплексов [5, 12, 13]. Однако присутствие различных сокатализаторов (бензохинон, метанол, CF_3COOH) позволяет увеличить скорость соолигомеризации.

В зависимости от среды и состава каталитической системы были получены соолигомеры, имеющие различное строение цепи. Так, в случае проведения соолигомеризации в апротонном растворителе (табл. 1, соолигомер I) в структуре соолигомера по данным спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C (рис. 2; табл. 3, структура 1) имеются толильные группы (7,2–7,8 м.д.), что, как было показано ранее [15], предполагает внедрение мономеров по связи Pd–Tol:

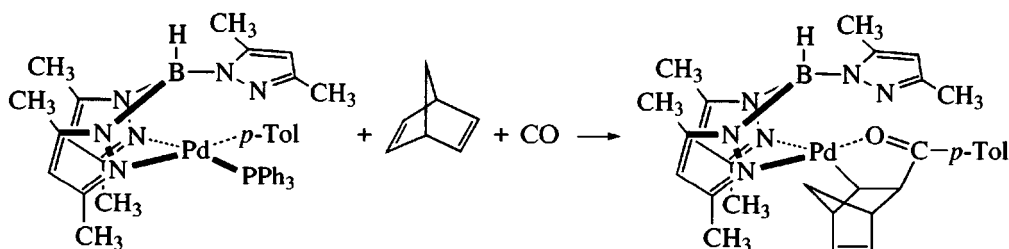


Схема 1

Скорость поглощения СО имеет квазистационарный характер длительное время без выпадения палладиевой черни (рис. 1, кривая Г). Обрыв сополимерной цепи в этом случае происходит, вероятно, за счет реакции β-элиминирования, которая при сополимеризации этилена с СО в среде

апротонного растворителя обеспечивает до 50% концевых непередельных связей [2]. Мы предполагаем, что сигнал 5.3 м.д. в спектре ЯМР ¹H сополимера I (рис. 2; табл. 3, структура 4) может быть связан именно с присутствием структуры В, образовавшейся по схеме

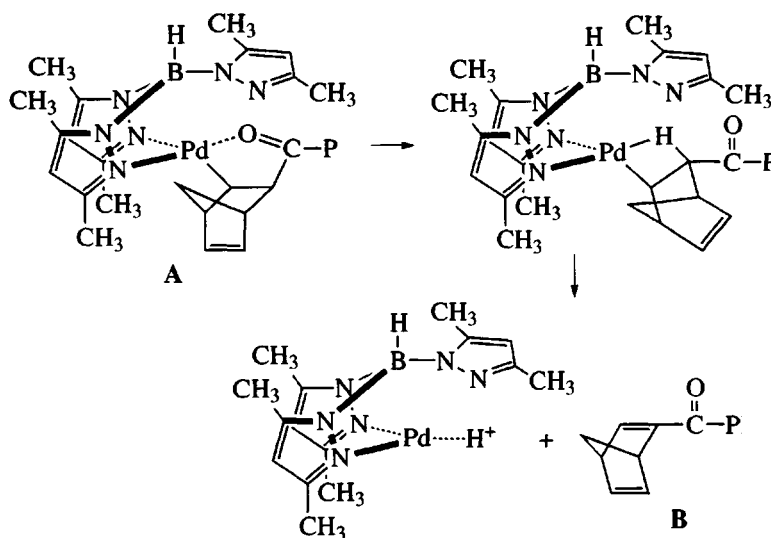


Схема 2

(P – полимерная цепь).

Следует отметить тот факт, что соолигомеризация в данной каталитической системе не только длительное время протекает в стационарном режиме, но и может продолжаться после перерыва

с такой же скоростью расхода СО. Это свидетельствует либо о “живом” механизме соолигомеризации, либо о стабильности каталитических центров.

Образовавшиеся по схеме 2 центры гидрид-Pd участвуют далее в соолигомеризации:

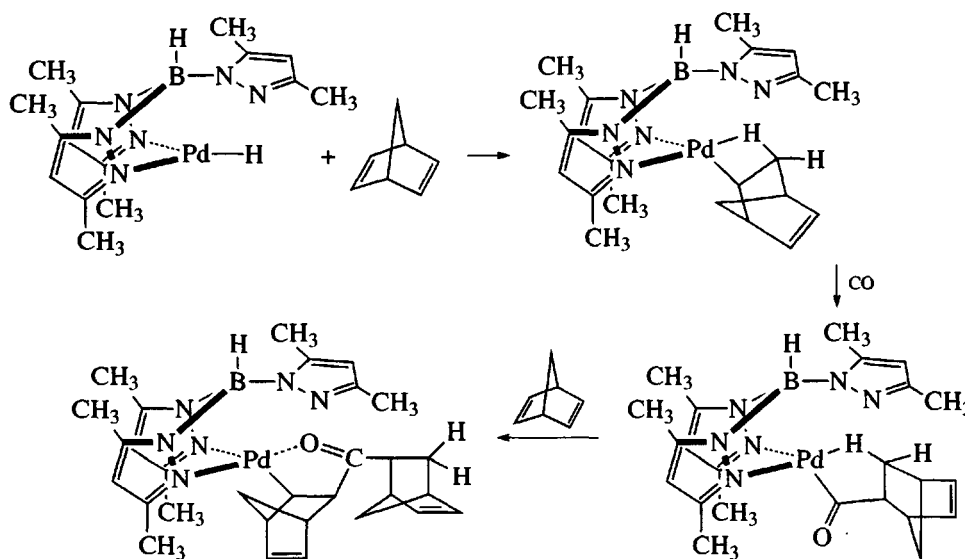


Схема 3

Таблица 1. Элементный состав, ММ и ММР соолигомеров норборнадиен-СО*

Соолигомер	С	Н	M_n	M_w	M_w/M_n
I	79.78	7.8	1830	1900	1.03
II	79.86	7.5	700	830	1.18
III	80.6	7.12	450	610	1.36
IV	80.3	7.16	2100	2250	1.07

* Расчетное содержание С 80.0; Н 6.7.

Таблица 2. Условия проведения соолигомеризации норборнадиена с СО*

Соолигомер	Катализатор, ммоль	Сокомпонент (1 ммоль)	Растворитель, мл		$p(\text{CO})$, МПа	T , °С	Норборнадиен, мл	w , г/гPd ч
			MeOH	CH ₂ Cl ₂				
I	0.28	–	–	60	0.5	25	10	1.72
II	0.07	CF ₃ COOH	–	60	4.0	35	20	4.76
III	0.07	–	2	58	4.0	35	10	2.26
IV	0.14	Бензохинон	5	55	0.5	35	10	23.8

* Продолжительность сополимеризации 300 мин.

Образующимся конечным метиленовым группам соответствуют сигналы 1.75 м.д. в спектре ЯМР ¹H и полоса 1357 см⁻¹ в ИК-спектре соолигомера (табл. 3, структура 3; рис. 2, 4а, кривая I).

Известно, что в состав каталитической системы, как правило, включают кислоты со слабо коорди-

нированными анионами; они, согласно опубликованным данным [2, 18], обеспечивают свободное координационное место при комплексобразователе, по которому идет внедрение мономеров. Хотя используемый катализатор позволяет проводить чередующуюся соолигомеризацию норборнадиена с СО без подобного компонента, тем не менее мы рассмотрели влияние кислоты (в данном случае CF₃COOH) на скорость реакции соолигомеризации норборнадиена с СО.

Скорость соолигомеризации в этом случае почти в 4 раза выше, чем без кислоты (табл. 2; рис. 1, кривая II). Характер расходования СО также длительное время носит стационарный характер. Визуально наблюдается незначительное выпадение палладиевой черни, но соолигомер после переосаждения имел белый цвет. M_w соолигомера II ниже, чем соолигомера I (табл. 2). Кроме этого, по данным спектров ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C в составе соолигомера отсутствуют концевые толильные группы, т.е. внедрение мономеров в данном случае должно полностью проходить по связи Pd-OOSCF₃, что предполагает координацию трифторуксусной кислоты к комплексобразователю или обмен толильных групп в катализаторе на группы OOSCF₃, причем в этом случае Tol-груп-

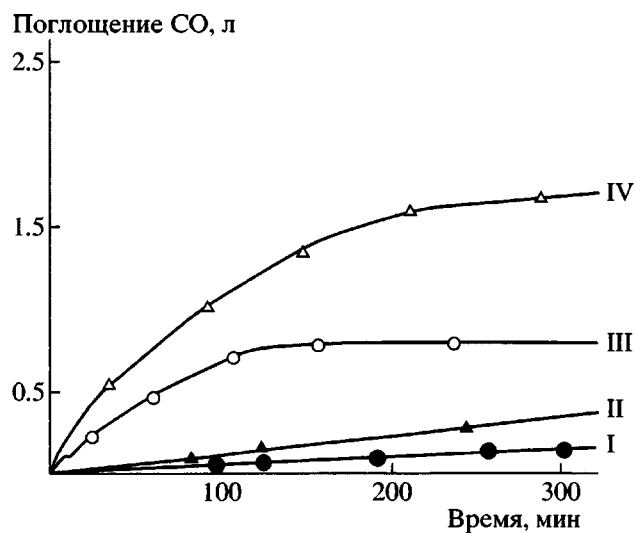


Рис. 1. Кинетические кривые соолигомеризации норборнадиена с СО. Номера кривых и условия соолигомеризации соответствуют табл. 2.

Таблица 3. Структурные элементы, входящие в состав соолигомеров норборнадиена с СО

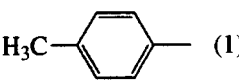
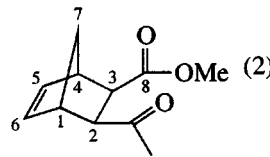
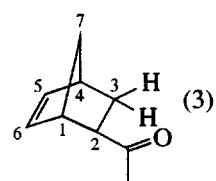
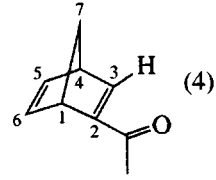
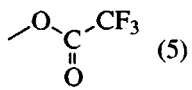
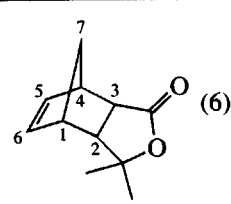
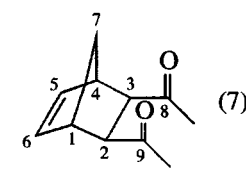
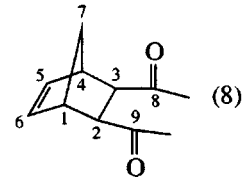
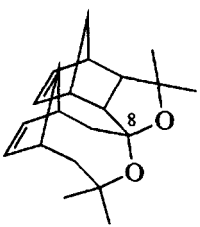
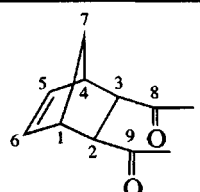
Структура	ЯМР ¹ H, м.д.		ЯМР ¹³ C м.д.		ИК-спектроскопия, см ⁻¹		Соолиго-мер
	δ _H	отнесение	δ _C	отнесение	частота	отнесение	
 (1)	2.3 7.26–7.8	-CH ₃ -C ₆ H ₅	128–134	-C ₆ H ₅	1568, 1600, 1490	δ _{C=C}	I, III
 (2)	3.64	-C(O)OCH ₃	52.4 178 138 134	-C(O)OCH ₃ -C(O)OCH ₃ -C(5) -C(6)	1732	ν _{CO}	III
 (3)	1.7	CH ₂ (3)			1357 1450 1330	δ _{ωCH₂(3)} δ _{CH₂(7,3)} δ _{ωCH₂(7)}	I, IV
 (4)	5.3	CH(3)	132–134	C(3)			I, II
 (5)					1740 845	ν _{OC(O)CF₃} δ _{sOC(O)CF₃}	II
 (6)	3.3 6.2	CH(3) CH(5,6)	48 56.8 176 138	C(3) C(2) C(O)-O C(5,6)	1780	ν _{OC(O)}	II, III
 (7)	6.2 0.89 + 1.25	CH(5,6) CH ₂ (7)	138 210	C(5,6) C _{8,9} (O)	1660 1695–1710 1040 1415 703	ν _{C=C} ν _{C(O)} δ _{CH-CO-CH} δ _{sC=C} δ _{asC=C}	I, II, III, IV
 (8)	5.9 6.2	CH(6) CH(5)	209 210	C(9) C(8)			II

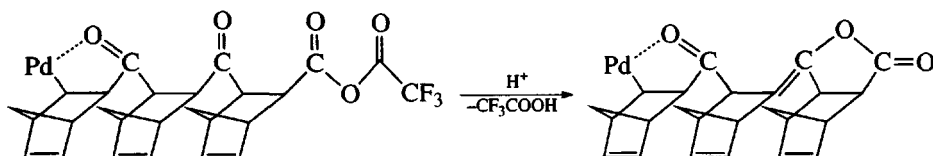
Таблица 3. Окончание

Структура	ЯМР ^1H , м.д.		ЯМР ^{13}C м.д.		ИК-спектроскопия, cm^{-1}		Соолигомер
	δ_{H}	отношение	δ_{C}	отношение	частота	отношение	
 (9)			116	C(8)	980–1060, 960	$\delta_{\text{CH-O-C-O-CH}}$	III
 (10)	6.2 1.36	$\text{CH}(5,6)$ $\text{CH}_2(7)$	209	C(O)	1695–1715	$\nu_{\text{C(O)}}$	II

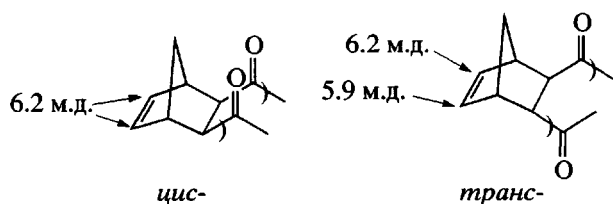
пы не будет даже при первом внедрении. К концевой группе OOCCF_3 мы относим полосы 845 и 1740 cm^{-1} в ИК-спектре соолигомера II (рис. 4б, 4в, кривая II; табл. 3, структура 5).

Как и соолигомер I, соолигомер II имеет в своем составе концевые структуры В, образующиеся

по схеме 2. Однако в отличие от соолигомера I в соолигомере II методами ЯМР и ИК-спектроскопии определяются концевые лактонные группы, (табл. 3, структура 6). Их образование возможно в результате реакции



Отличительной особенностью соолигомера II является присутствие в его составе структур с *транс*-расположением карбонильной группы (табл. 3, структура 8; рис. 2, кривая II).



Соотношение $\delta_{\text{H}, 6.2} : \delta_{\text{H}, 5.9} = 4.2$ при теоретическом значении, равном единице. Таким образом, в соолигомере II имеют место обе структуры, но преимущественно структуры с *цис*-положением карбонильной группы. В работе [19] мы отмечаем возможность получения соолигомеров нор-

борнадиена и CO с *транс*-расположением карбонильной группы в присутствии CF_3COOH на другом катализаторе.

В случае проведения соолигомеризации с добавкой протонного растворителя (неабсолютированный метанол) в тех же условиях наблюдается быстрое выпадение палладиевой черни, т.е. происходит восстановление Pd(II) до Pd(0), что приводит к очень низкому выходу соолигомера. Однако повышение температуры до 35°C и давления CO до 4.0 МПа позволило увеличить скорость соолигомеризации, но при этом ММ соолигомера (табл. 1, соолигомер III, $M_w = 610$) ниже, чем в случае соолигомера I ($M_w = 1.9 \times 10^3$).

Наличие концевой метоксиэфирной группы (табл. 3, структура 2) в соолигомере III обусловлено присутствием метанола в реакционной сре-

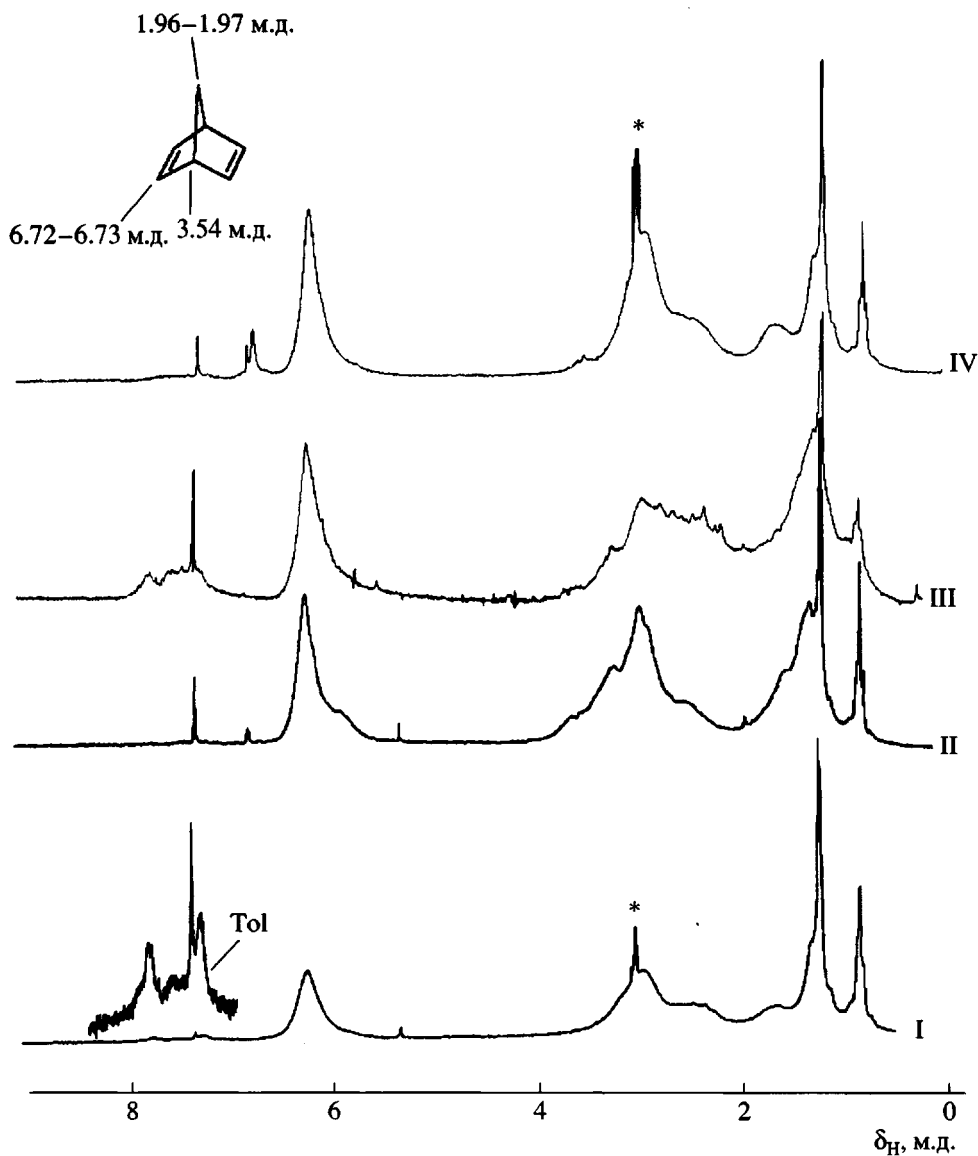


Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H соолигомеров норборнадиена с CO. CDCl_3 , 200 МГц. (* – внешний стандарт $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$). Здесь и на рис. 3 и 4 номера соолигомеров соответствуют табл. 2.

де, что предполагает координацию последнего с Pd с образованием пятикоординационного комплекса [18] и(или) замещение толильной группы катализатора на метоксильную группу

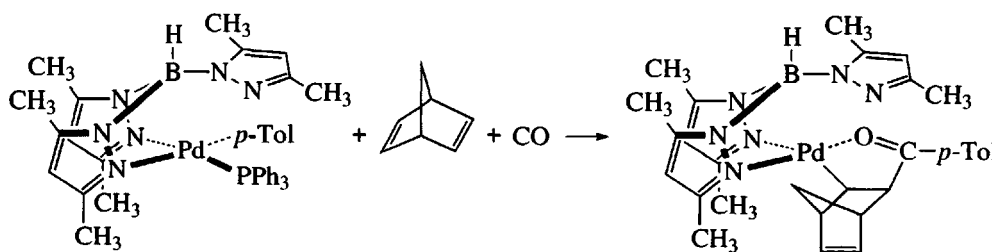


Схема 4

и дальнейшее внедрение мономеров по связи Pd–OCH₃.

Помимо этой реакции не исключается реакция

обмена толильной группы в палладиевом комплексе на метоксильную группу при реакции Pd-комплекса с метанолом

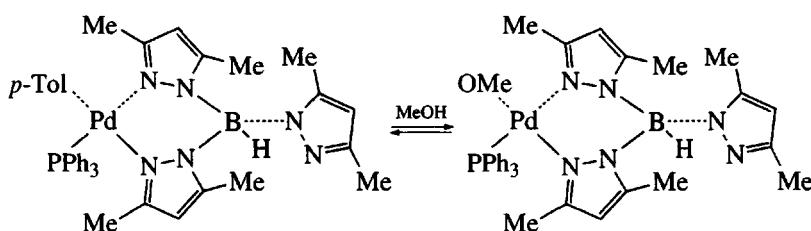
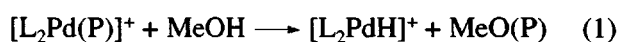


Схема 5

Обрыв цепи в случае присутствия MeOH возможен по реакциям



Известно, что $[L_2PdH]^+$ центры, как и в отсутствие кислот $[L_2PdOMe]^+$, неустойчивы [2, 20] и образуют соединения Pd(0).

Поскольку в составе соолигомера III, по данным ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C, имеются концевые толильные группы, повышение скорости поглощения CO и скорости соолигомеризации связано с

увеличением скорости внедрения мономеров по связи Pd–OCH₃, а также с возможностью их внедрения по связи Pd–Tol. Образование метоксильного комплекса приводит к выпадению палладиевой черни.

Отличительной особенностью получаемого в присутствии метанола соолигомера III является содержание в нем спирокетальных (рис. 3, кривая III, сигнал 116 м.д.) и лактонных структур, наряду с кетонными. Образование спирокеталей связано с прохождением соолигомеризации по “тандемному” механизму [2]. В случае соолигомеризации норборнадина с CO их образование возможно по схеме

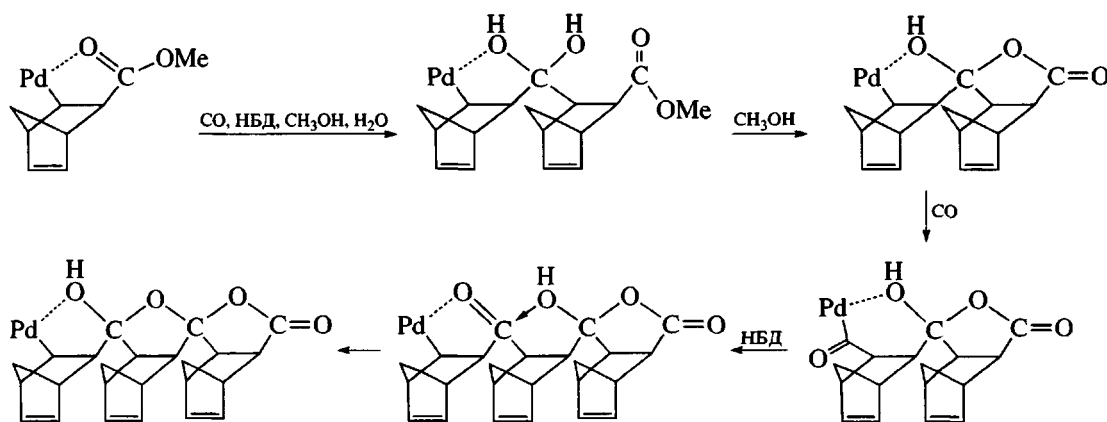
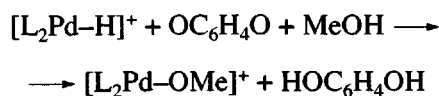


Схема 6

С целью увеличения скорости соолигомеризации и снижения скорости образования Pd(0) в состав катализатора был добавлен бензохинон, который, как известно [2], препятствует восстановлению Pd(II) до

Pd(0) и способствует прохождению реакции



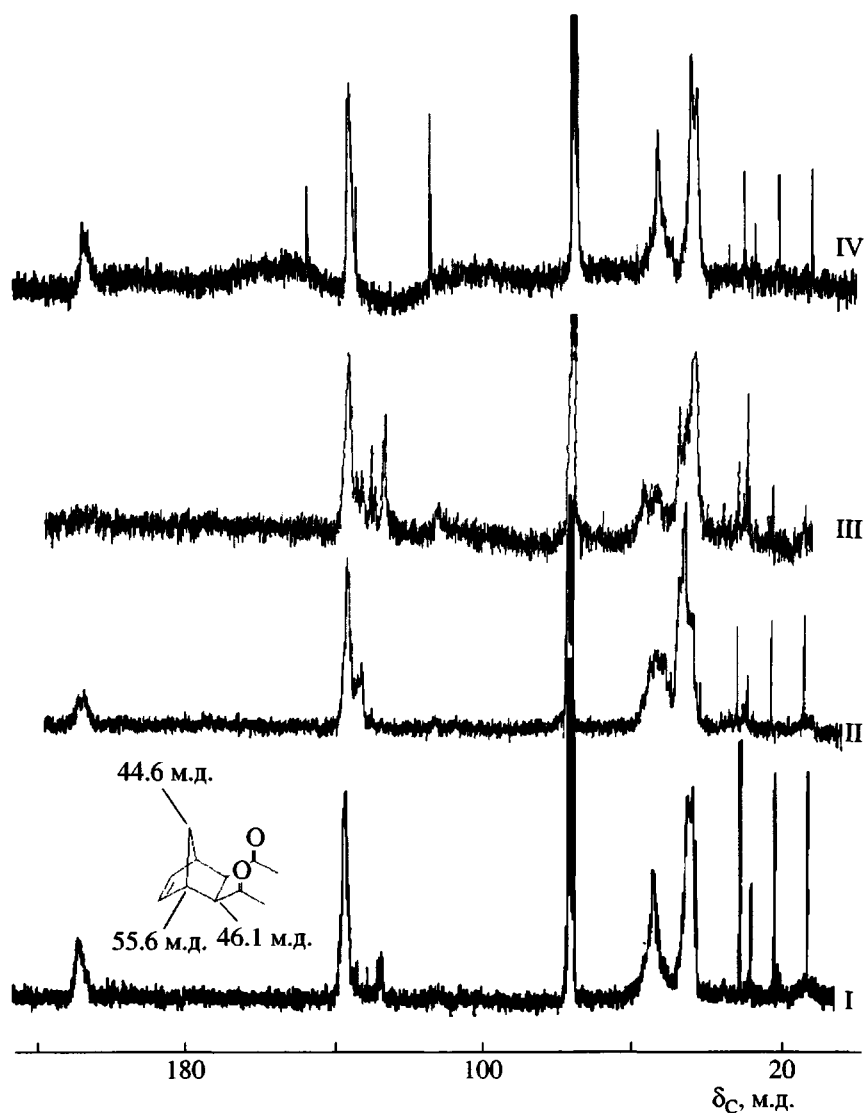
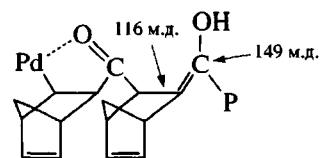


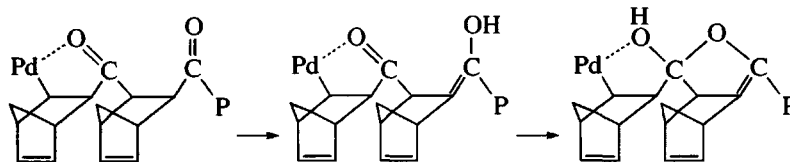
Рис. 3. Спектры ЯМР ^{13}C соолигомеров норборнадиена с CO, CDCl_3 , 50.4 МГц.

Скорость соолигомеризации норборнадиена с CO в этом случае значительно возросла (рис. 1, кривая IV), хотя выпадение палладиевой черни также имело место. При этом в соолигомере III, по данным ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C отсутствовали спироацетальные, лактонные и толильные группы. В то же время в соолигомере, по данным ЯМР ^{13}C

(рис. 3, кривая IV), содержались енольные структуры



образующиеся, вероятно, по реакции



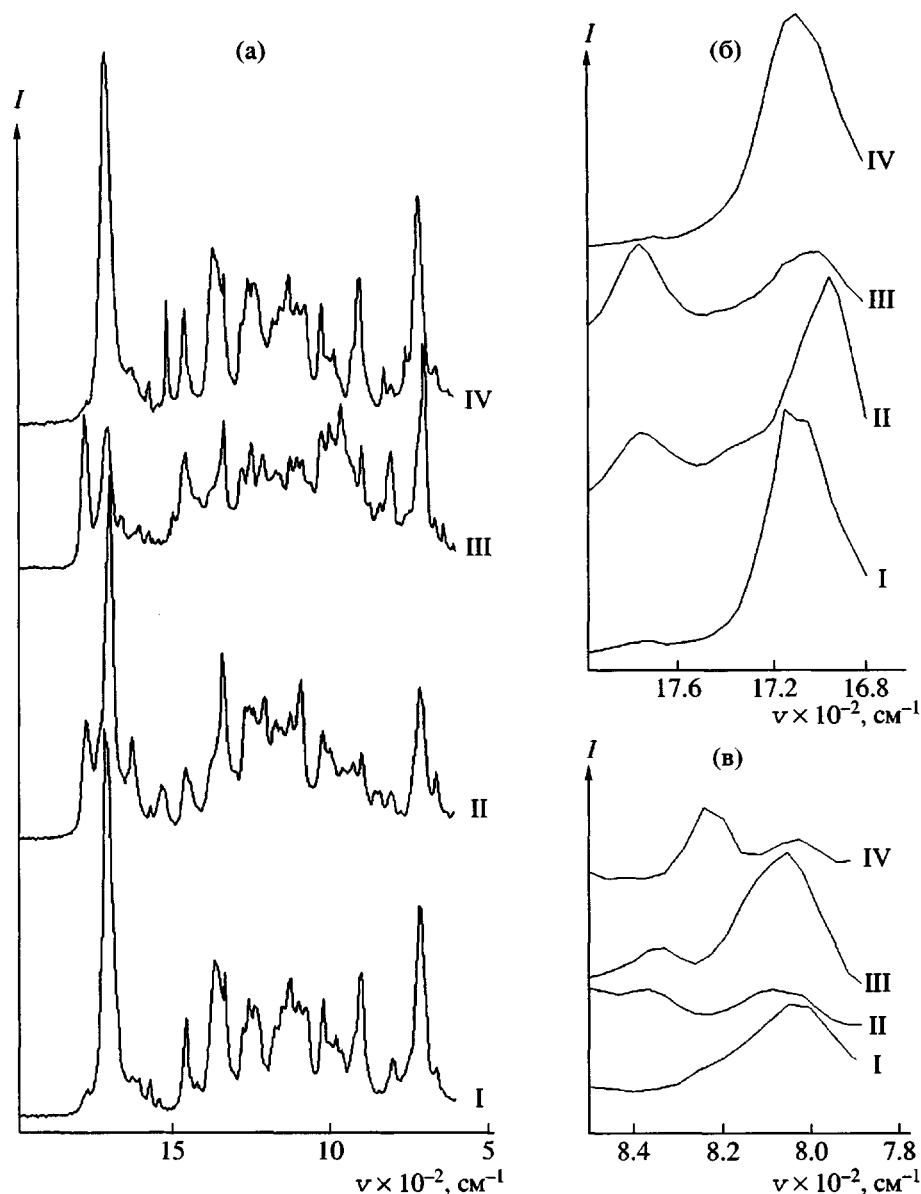
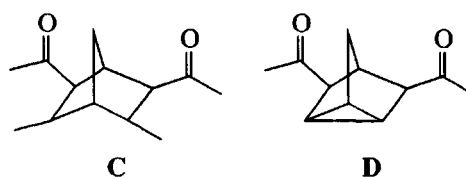


Рис. 4. ИК-спектры соолигомеров норборнадиена с CO, таблетка KBr.

По данным ИК-спектроскопии в составе соолигомера IV содержатся концевые метиленовые группы, образование которых протекает по схеме 3 и обусловлено наличием гидрид-Pd-центров.

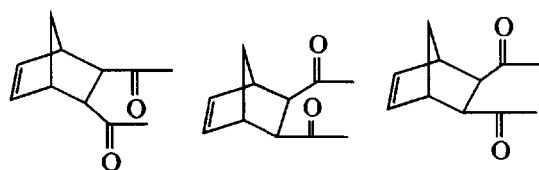
Содержание алифатических протонов по отношению к олефиновым, по данным спектров ЯМР ^1H , составляет 5.0; 4.2; 4.7; 4.0 соответственно для соолигомеров I, II, III и IV при теоретическом значении равном трем. Таким образом, во всех соолигомерах присутствуют звенья, образовавшиеся вследствие вступления в реакцию соолигомеризации второй двойной связи. Следствием этого могут быть структуры, которым отвеча-

ют сигналы 14–35 м.д. в спектре ЯМР ^{13}C во всех соолигомерах:



Полоса 810 см^{-1} в ИК-спектрах (рис. 4в), по данным работы [8], относится именно к трициклическим структурам D.

Учитывая строение норборнадиена, карбонильные группы в соолигомере могут быть в трех разных положениях:



эндо, цис-

экзо, цис-

транс-

Согласно опубликованным ранее данным [8, 10, 21], мы предполагаем, что во всех случаях в изученных условиях соолигомеры содержат экзо, цис-структуры, однако в случае соолигомера II в составе продукта также присутствуют транс-изомеры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sen A. // Acc. Chem. Res. 1993. V. 26. № 6. P. 303.
2. Drent E., Budzelaar P.H.M. // Chem. Rev. 1996. V. 96. № 2. P. 663.
3. Белов Г.П. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 3. С. 503.
4. Белов Г.П. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1651.
5. Новикова Е.В. // Дис. ... канд. хим. наук. Черногловка: ИПХФ РАН, 2002.
6. Белов Г.П. // Изв. РАН. Сер. хим. 2002. № 9. С. 1475.
7. Bianchini C., Meli A. // Coord. Chem. Rev. 2002. V. 225. № 1–2. P. 35.
8. Tsuji J., Hosaka S. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1965. V. 3. № 9. P. 703.
9. Grazini M., Carturan G., Belluco U. // Chim. Ind. (Milan). 1971. V. 53. P. 939.
10. Sen A., Lai T.W. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 12. P. 3520.
11. Drent E. Eur. pat. 0229408. 1986.
12. Liaw D.J., Tsai J.S. // J. Polym. Sci. A. 1997. № 7.V. 35. P. 1157.
13. Kawaguchi T., Kanno M., Yanagihara T., Inoue Y. // J. Molec. Catal. A. 1999. V.143. № 1–3. P. 253.
14. Zhang S.-W., Takahashi S. // Chem. Commun. 2000. № 4. P. 315.
15. Klaui W., Turkovski B., Chenskaya T.B. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2001. V. 627. № 12. P. 2609.
16. Domhove B., Klaui W., Kremer-Aach A., Bell R., Mootz D. // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. № 21. P. 3050.
17. Klaui W., Bongards J., Reiss G.J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. № 21. P. 3894.
18. Luo H.K., Kou Y., Wang X.W., Li P.G. // J. Molec. Catal. A. 2000. V. 151. № 1–2. P. 91.
19. Karasik A.A., Naumov R.N., Sinyashin O.G., Belov G.P., Novikova E.V., Lönnecke P., Hey-Hawkins E. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2003. P. 2209.
20. Пивоваров А.П., Новикова Е.В., Белов Г.П. // Координац. химия. 2000. Т. 26. № 1. С. 41.
21. Dalcanale E., An Z., Battaglia L.P., Catellani M., Chiusoli G.P. // J. Organomet. Chem. 1992. V. 437. № 3. P. 375.

Alternating Cooligomerization of Carbon Monoxide with Norbornadiene in the Presence of Palladium *tris*-Pyrasolylborate, [Pd(Tp^{Ph})(*p*-tolyl)(PPh₃)]

E. V. Novikova*, G. P. Belov*, W. Klaui**, and A. A. Solotnov*

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

**Institute für Anorganische Chemie und Structurchemie der Universität, Universitätsstrasse 1, D-40225 Dusseldorf, Germany

Abstract—The synthesis and structure of alternating cooligomers of carbon monoxide and norbornadiene produced in the presence of a one- or two-component catalytic system palladium *tris*-pyrasolylborate in the aprotic medium and in the presence of methanol, benzoquinone, and/or CF₃COOH were studied. Based on the data of IR and ¹H and ¹³C NMR spectroscopy and gel permeation chromatography, possible mechanisms for the formation of different structures in cooligomer chains, depending on the synthesis conditions, are discussed.