

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им.Н.С.КУРНАКОВА

На правах рукописи

Т.И.БЕРЕСНЕВА

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ СОЛЕЙ ПАЛЛАДИЯ (II) С НЕКОТОРЫМИ  
АЦЕТИЛЕНОВЫМИ СПИРТАМИ

Автореферат  
диссертации на соискание ученой  
степени кандидата химических наук

Научные руководители:  
доктор химических наук, профессор  
А.В.БАБАЕВА  
кандидат химических наук, старший  
научный сотрудник Ю.Я.ХАРИТОНОВ

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения химических наук АН СССР. О дне и времени защиты за 10 дней будет сообщено в газете "Вечерняя Москва".  
Ориентировочная дата защиты - март-апрель 1967 года.

Дата отправки реферата

1967 года.

Ученый секретарь ИОНХ АН СССР

кандидат химических наук

М.Глушкова

(М.А.Глушкова)

## I.

Исследование комплексных соединений переходных металлов с ацетиленом и его производными представляет несомненный интерес как в теоретическом отношении – с точки зрения дальнейшего изучения природы химической связи в комплексах металлов с ненасыщенными лигандами, так и в практическом отношении – в связи с возможностью проведения реакций полимеризации ацетиленов на различных катализаторах, которые, по мнению многих исследователей, протекают через образование промежуточных комплексных соединений.

В настоящее время известны различные способы связывания молекул ацетиленовых производных в комплексах переходных металлов. С одной стороны, эти молекулы могут образовывать координационные связи с металлом за счёт электронов связывающих  $\pi$ -орбит лиганда и соответствующих  $d$ -орбит атома переходного металла – по типу так называемых  $\pi$ -комплексов. Примером могут служить соединения платины –  $[PtCl_2(RC \equiv CR')]_2$ ,  $[PtCl_3(RC \equiv CR')]_2$  где R и R' – органические радикалы. С другой стороны, в процессе комплексообразования молекулы ацетиленовых лигандов могут претерпевать глубокие структурные изменения, например, в результате циклической или ациклической полимеризации, превращаясь в новые лиганды, которые затем, связываясь с атомом металла-комплексообразователя, образуют комплексы. Такие комплексы получены при реакциях солей двухвалентного палладия с ацетиленом –  $[PdCl(C_4H_5O)]_2$ , с дифенилакетиленом –  $[PdCl\{(C_6H_5C_2C_6H_5)_2OC_2H_5\}]_2$  и  $[PdCl_2(C_6H_5C_2C_6H_5)_2]$ , с этилфенилацетиленом –  $[PdCl(C_2H_5C_2C_6H_5)_4]$ ,  $[Pd_2Cl_2(C_2H_5C_2C_6H_5)_4]$ . Ациклическая полимеризация осуществляется обычно с участием групп RO растворителя, где R = H,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ .

Имеющиеся работы, посвящённые исследованию комплексообразования солей двухвалентной платины с ацетиленовыми спиртами (напри-

мер, с тетраметилбутиндиолом), показывают, что в образующихся в качестве конечных продуктов соединениях ацетиленовый лиганд связан по типу  $\pi$ -комплексов и не подвержен полимеризации. При этом гидроксильные группы ацетиленовых спиртов вовлечены в связи в комплексе.

Представляло интерес выяснить, как будет протекать комплексообразование солей двухвалентного палладия с ацетиленовыми спиртами, какие комплексы образуются в качестве конечных продуктов — будет ли при этом обнаруживаться аналогия с соединениями двухвалентной платины или же, учитывая повышенную каталитическую активность солей палладия, будут происходить какие-то превращения с молекулами ацетиленовых спиртов. Эту задачу мы и попытались решить в настоящем исследовании.

Для выяснения влияния природы ацетиленового спирта на характер процесса комплексообразования и состав получающихся комплексных соединений были взяты: симметричный — тетраметилбутиндиол —  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ , симметричный с сопряжёнными тройными связями — тетраметилгексадииндиол —  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ , несимметричные — диметилэтенилкарбинол —  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{CH}$ , метилфенилэтенилкарбинол —  $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{CH}$  и кроме того уксусный эфир диметилэтенилкарбинола —  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3\text{COO})-\text{C}\equiv\text{CH}$ . Исследовались реакции вышеуказанных ацетиленовых производных с хлористым палладием и хлоропалладитом калия в водных растворах.

Было установлено, что независимо от природы взятого ацетиленового спирта, во всех случаях образуются в качестве конечных продуктов комплексы одного и того же типа —  $\text{PdCl}_2\text{L}$ , где  $\text{L}$  — сложный органический лиганд.

Для выяснения химического поведения синтезированных комплексов было изучено действие на них различных солей, кислот и аминов. На основании химических данных, данных по электропроводности, по определению молекулярных весов комплексов и изучения ИК-спектров поглощения выяснены в основных чертах характер процессов комплексообразования и некоторые вопросы строения полученных соединений.

Синтез и свойства соединений палладия (II) с ацетиленовыми спиртами и уксусным эфиром диметилэтинилкарбинола .

Соединение  $[\text{PdCl}\{\text{(C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2)_2 \text{OH}\}]$  получено при действии на водный раствор тетраметилбутиндиола водным подкисленным раствором хлористого палладия или водным раствором хлоропалладита калия при комнатной температуре. Соединение тёмно-зелёного цвета, плохо растворимое в воде. Его промывали водой, подкисленной соляной кислотой, водой, растворяли в этиловом спирте и из спиртового раствора снова выделяли водой.

Соединение  $[\text{PdCl}\{\text{(C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2)\text{OH}\}]$  синтезировано действием на этаноловый или эфирный раствор тетраметилгексадииндиола водным подкисленным раствором хлористого палладия или водным раствором хлоропалладита калия при комнатной температуре. Тёмно-коричневое вещество промывали водой, подкисленной соляной кислотой, водой и сушили в эксикаторе над хлористым кальцием. Сухое соединение растирали с эфиром в фарфоровой чашке и отфильтровывали.

Соединение  $[\text{PdCl}\{(\text{C}_5\text{H}_8\text{O})_4 \text{OH}\}]$  получено в виде зелено-вато-коричневой густой вязкой массы действием на жидкий диметилэтинилкарбинол водным подкисленным раствором хлористого палладия или водным раствором хлоропалладита калия при комнатной

температуре. На воздухе маслообразный продукт, высыхая, превращался в твердое вещество. Его промывали водой, подкисленной соляной кислотой, водой, дважды перекристаллизовывали из этилового спирта, растворяли в хлороформе и выделяли добавлением петролейного эфира.

Соединение  $[\text{PdCl}\{(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O})_4\text{OH}\}]$  синтезировано путем действия на жидкую метилфенилэтинилкарбинол или этаноловый раствор метилфенилэтинилкарбина водным подкисленным раствором хлористого палладия или водным раствором хлоропалладита калия при комнатной температуре или при охлаждении до  $0^\circ\text{C}$ . Коричневый густой масłoобразный продукт на воздухе превращался в твёрдое вещество. Последнее промывали водой, подкисленной соляной кислотой, затем водой и сушили в эксикаторе над хлористым кальцием. Трижды пересаждали из бензольного раствора этиловым спиртом.

Соединение  $[\text{PdCl}\{(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2)\text{OH}\}]$  выделено в виде тёмно-коричневой вязкой массы при действии на жидкую уксусный эфир диметилэтинилкарбина водным подкисленным раствором хлористого палладия; при этом наблюдалось образование металлического палладия. Соединение перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты и промывали этиловым спиртом.

Синтез каждого соединения повторяли 10-12 раз. Однородность полученных соединений была доказана хроматографическим анализом на окиси алюминия в системе бензол+10% этилового спирта при растворителе — этиловом спирте.

В ходе реакций наблюдается повышение кислотности среды. pH растворов понижается до величины, соответствующей выделению одного протона на атом палладия и протеканию реакции на 80-90%, т.е. соответствует тем выходам комплексов, которые наблюдаются на опыте.

На основании химического анализа полученным соединениям

приписана общая формула  $PdClL$ , где L – органический лиганд, образовавшийся из n молекул ацетиленовых производных и гидроксильной группы молекулы воды (в случае тетраметилбутиндиола – n = 2, тетраметилгексадииндиола – n = 1, диметилэтинилкарбинола, метилфенилэтинилкарбинола – n = 4, уксусного эфира диметилэтинилкарбинола – n = 1). Хлор-лиганд в соединениях  $PdClL$  при реакциях с солями щелочных металлов в этаноловых или ацетоновых растворах замещается на бром- и йод-лиганда и роданогруппу. Соединения  $PdXL$ , где X = Cl, Br, I, SCN, – окрашенные вещества, устойчивы на воздухе, растворимы в различной степени в обычных органических растворителях и нерастворимы в воде. При кипячении в воде в течение полутора часов восстановления соединений и образования металлического палладия не наблюдается и pH воды не изменяется.

При действии аминов (пиридин, анилин) на комплексы  $PdClL$  в растворах хлороформа при комнатной температуре получены соединения  $PdClLAm$  ( $Am = Py, An$ ). Внедрить больше одной молекулы амина во внутреннюю сферу соединения  $PdClL$  не удается.

Соляная кислота реагирует с соединениями  $PdClL$  – производными тетраметилбутиндиола и тетраметилгексадииндиола в этиловом спирте, как при комнатной температуре (10–15 дней), так и при нагревании на кипящей водяной бане в течение ~ 4-х часов, переводя их в  $H_2PdCl_4$  с выделением металлического палладия. Соединения  $PdClL$  и  $PdClLPy$ ,  $PdClLAn$  – неэлектролиты в метиловом спирте. Все соединения  $PdXL$ , а также  $PdClLPy$  и  $PdClLAnL$  – мономеры в бензоле и нитробензоле (определенено криоскопическим методом).

Комплексы  $PdClL$  и  $PdBrL$  – производные тетраметилбутиндиола – диамагнитны; магнитные свойства остальных соединений не исследовались.

Некоторые свойства полученных соединений приведены в табл. I, 2.

Изучение ИК-спектров поглощения, характера процессов комплексообразования и некоторые вопросы строения полученных соединений.

Основные вопросы, возникшие при выяснении характера процессов комплексообразования и возможного строения соединений  $PdXL$ , состояли в следующем.

1. Как преобразовываются молекулы ацетиленовых спиртов при комплексообразовании и в какой форме присутствуют они в комплексах  $PdXL$ ? Если считать, что палладий в рассматриваемых соединениях формально двухвалентен (а принять в данном случае иную валентность палладия нет никаких оснований), то тогда из формул  $PdXL$  следует, что одна валентная связь палладия должна насыщаться молекулами ацетиленовых спиртов, входящих в состав комплексов. К тому же молекулы ацетиленовых спиртов могут оказаться в комплексе полимеризованными с разрывом тройных связей  $C \equiv C$ , в результате чего может образоваться какой-то лиганд  $L$ , содержащий, например, двойные связи  $C=C$ . Если, далее, принять координационное число атома палладия ( $\Pi$ ) равным, как обычно, четырём, то можно заключить, что группа  $L$  занимает три координационных места.

2. Имеются ли различия в строении рассматриваемых комплексов в твёрдом состоянии и в растворах? Ведь из того факта, что соединения  $PdXL$  в растворах бензола и нитробензола – неэлектролиты и мономеры, вообще говоря, нельзя заключить, что и в твёрдом состоянии они также должны быть мономерами с координационной ёмкостью группы  $L$ , равной трём.

3. Какова роль спиртовых групп  $OH$  в комплексах  $PdXL$ ?

Участвуют ли группы OH непосредственно в образовании координационных связей с атомами Pd(II) и образуют ли они водородные связи, а если образуют, то какие - межмолекулярные или внутримолекулярные?

Для ответа на эти вопросы были изучены ИК-спектры поглощения (400-4000 см<sup>-1</sup>) ацетиленовых спиртов и комплексов PdXL,

PdClL<sub>n</sub>, PdClLn как в твёрдом состоянии, так и в растворах органических растворителей. ИК-спектры поглощения записывались на спектрофотометре UR-10. Для получения спектров твёрдых веществ использовалась методика растирания с вазелиновым и фторированным маслами. Для получения спектров растворов в органических растворителях вначале готовили насыщенные при комнатной температуре или ненасыщенные, но достаточно концентрированные растворы и записывали их спектры. Затем растворы последовательно разбавляли чистыми растворителями, записывая спектр раствора при каждом новом разбавлении.

Сравнение ИК-спектров поглощения ацетиленовых спиртов и комплексов PdXL показывает, что при комплексообразовании произошла глубокая перестройка молекул ацетиленовых спиртов, так как их спектры отличаются от спектров соединений PdXL практически во всей области, за исключением, быть может, полос валентных колебаний связей CH. Однако если спектры PdXL резко отличаются от спектров исходных спиртов, то между собой все они сходны для каждого типа L, независимо от природы X. Аналогия в спектрах PdXL свидетельствует о том, что строение всех комплексов для каждого L одинаково, независимо от природы X.

Соединения PdXL имеют одинаковое строение, как в твёрдом состоянии, так и в растворах органических растворителей, в том числе и в тех, в которых измеряли молекулярный вес комплекс-

сов, так как спектры  $PdXL$  в твёрдом состоянии и в растворах практически совпадают.

В спектрах  $PdXL$  обнаружены сложные интенсивные полосы около  $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$ , отсутствующие в спектрах ацетиленовых спиртов (таблица 1,2). Полосы валентных колебаний невозмущенных тройных связей  $C\equiv C$  в спектрах  $PdXL$  не обнаружено. Появление полос в области около  $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$  в спектрах  $PdXL$  можно ожидать в трёх случаях.

1. В соединениях имеются невозмущённые при комплексообразовании двойные связи  $C=C$ , частоты валентных колебаний которых обычно лежат около  $\sim 1620-1680 \text{ см}^{-1}$ ; частоты валентных колебаний двойных связей  $C=C$ , непосредственно участвующих в комплексообразовании, лежат значительно ниже.

2. В соединениях имеются непосредственно участвующие в комплексообразовании тройные связи  $C\equiv C$ , частоты валентных колебаний которых весьма сильно ( $\sim 400 \text{ см}^{-1}$ ) понижены за счёт участия связывающего  $\pi$ -электронного облака тройных связей в образовании связи с атомом палладия.

3. В соединениях имеются двойные связи  $C=O$ , возникшие при комплексообразовании, причём они могут быть либо связаны (через атом кислорода), либо не связаны с атомом палладия, поскольку различия в частотах  $\nu(C=O)$  таких связей обычно невелики.

Предположение об отнесении этих полос к валентным колебаниям двойных связей  $C=C$ , не участвующих непосредственно в комплексообразовании, крайне маловероятно, если учсть их интенсивность. Хорошо известно, что полосы валентных колебаний двойных связей  $C=C$  лежат в области  $\sim 1620-1680 \text{ см}^{-1}$  и обладают малой интенсивностью. Основные же полосы около  $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$  в спектрах

PdXL обладают высокой интенсивностью. Следовательно, их нельзя отнести только к поглощению двойных связей C=C. К тому же само положение высокочастотных компонент полос нехарактерно для частотного интервала валентных колебаний двойных связей C=C. Вместе с тем следует отметить, что малоинтенсивные полосы около  $\sim 1625-1630 \text{ см}^{-1}$ , присутствующие в спектрах PdXLc низкочастотной стороны основных полос, вполне могут быть отнесены — как по расположению, так и по интенсивности — к валентным колебаниям двойных связей C=C, так что присутствие этих связей в PdXL весьма вероятно.

Отнесение рассматриваемых полос к преимущественно валентным колебаниям тройных связей C≡C, образующих с атомами Pd(II) координационные связи по типу комплексов с ненасыщенными лигандами, крайне маловероятно по той же причине: слишком высока интенсивность обсуждаемых полос. В спектре тетраметилбутиндиола, как и следовало ожидать, интенсивность полосы  $\nu(C\equiv C)$  вообще равна нулю из-за симметрии молекулы. В спектрах остальных исследованных спиртов полосы  $\nu(C\equiv C)$ , малоинтенсивны. Если предположить, что тройные связи C≡C при комплексообразовании сохраняются, причём образуются координационные связи типа  

$$\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{Pd} - \text{---} \text{C} \end{array}$$
, то интенсивность полос  $\nu(C\equiv C)$  также должна быть незначительной, даже при существенном искажении молекулы лиганда, поскольку различия в зарядах на атомах углерода, образующих тройную связь, не могут быть очень большими. Прямые указания на невозможность отнесения основных полос около  $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$  к валентным колебаниям возмущённых тройных связей C≡C получены при изучении спектров продуктов разложения комплексов PdXL, где X = Cl, Br, I, — производных тетраметилбутиндиола и PdClL — производного тетраметилгексадииндиола. Оказалось, что в

спектрах органических остатков, полученных при разложении комплексов продолжительным кипячением в этаноле и содержащих палладий лишь в виде небольших примесей, обсуждаемые полосы также присутствуют. Таким образом вторая возможность — отнести полосы около  $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$  к валентным колебаниям возмущенных тройных связей  $\text{C}\equiv\text{C}$  — также отпадает.

Остается третья возможность — отнести полосы около  $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$  к валентным колебаниям двойных связей  $\text{C}=\text{O}$ , возникающих при комплексообразовании. Полученные спектры полностью согласуются с этим предположением, так как полосы  $\downarrow (\text{C}=\text{O})$  всегда обладают высокой интенсивностью и лежат в области  $\sim 1660-1725 \text{ см}^{-1}$ . К тому же при возникновении карбонильных групп молекулы исходного ацетиленового спирта должны претерпевать глубокие изменения, что и подтверждается спектрами.

Для получения дополнительных доказательств присутствия карбонильной группы в  $\text{PdXL}$  была проведена реакция  $\text{PdCl}_4$  — производного тетраметилбутиндиола с солянокислым гидроксилами-ном и исследованы спектры выделенного соединения.

Процесс взаимодействия солей палладия (II) с ацетиленовыми спиртами можно представить следующими упрощенными схемами, в которых не показаны координационное число атома палладия и геометрия образующегося комплекса:

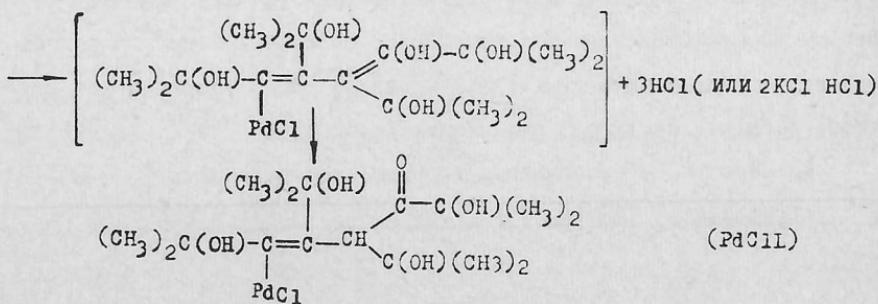
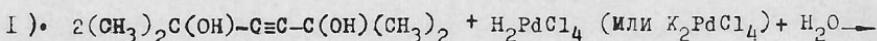


Таблица I.

Некоторые свойства комплексов палладия с ненасыщенными спиртами

Соединение	цвет	электропроводность, ом <sup>-1</sup> см <sup>2</sup>	Мол. вес	Максимумы полос поглощения, см <sup>-1</sup>		
				$\lambda(C\equiv C)$	$\lambda(C=O)$	$\lambda(OH)$
$C_8H_{14}O_2$				(1)		3240
PdClL	тёмно-зелёный	6,3	мономер	(2,3)	-	$\sim 1690$ $\sim 3570$
PdBrL	коричневый		мономер	(3)	-	$\sim 1705$ $\sim 3570$
PdIL	тёмно-коричневый		мономер	(3)	-	$\sim 1696$ $\sim 3300$ $\sim 3600$
PdSCNL	светло-коричневый		мономер	(3)	-	$\sim 1669$ $\sim 3200$ $\sim 3600$
PdClLPy	оранжевый	12,17	мономер	(2)	-	$\sim 1671$ $\sim 3380$
PdClLAn	серо-зелёный	4,64	мономер	(2)	-	$\sim 1670$ -
$L=(C_8H_{14}O_2)_2OH$						
$C_{10}H_{14}O_2$				2145	-	$\sim 3140$ $\sim 3215$ $\sim 3285$
PdClL	тёмно-коричневый	28,8			-	$\sim 1700$ $\sim 1625$ $\sim 3200$ $\sim 3670$
PdBrL	чёрно-коричневый				-	$\sim 1700$ $\sim 1630$ $\sim 3250$ $\sim 3700$
PdIL	чёрный				-	$\sim 1700$ $\sim 1635$ $\sim 3300$ $\sim 3630$
PdSCNL	чёрный				-	$\sim 1697$ $\sim 1635$ $\sim 3300$ $\sim 3640$
PdClLPy	коричневый	12,45	мономер	(3)	-	$\sim 1740$ $\sim 1625$ $\sim 3300$ $\sim 3600$
PdClLAn	коричневый	4,78	мономер	(3)	-	-
$L=(C_{10}H_{14}O_2)_2OH$						

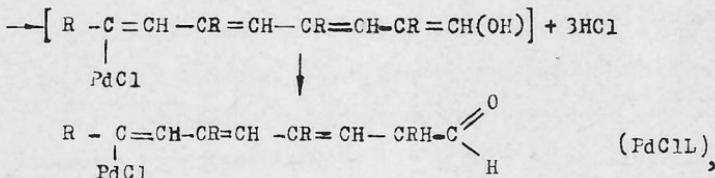
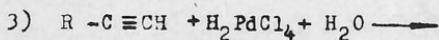
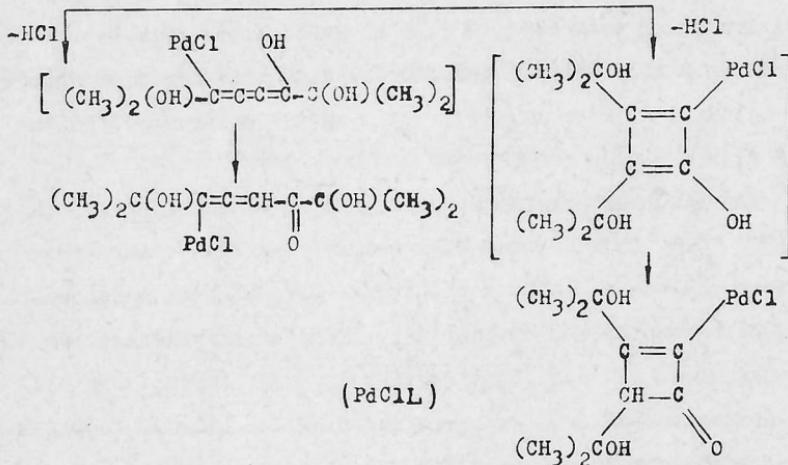
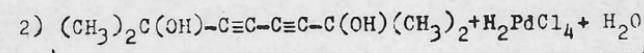
1).Неактивна в ИКС. 2).В бензоле. 3). В нитробензоле.

Таблица 2.

Некоторые свойства комплексов палладия с ненасыщенным спиртами

Соединение	Цвет	Электропроводность ом <sup>-1</sup> см <sup>2</sup>	Мол.вес	Максимумы полос поглощения, см <sup>-1</sup>			
				λ(C≡C)	λ(C=O)	λ(OH)	λ(C=C) <sup>I</sup>
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O			2120	-	~ 3300- - 3385	-	-
PdClL	зелёно-коричневый	3,42	мономер <sup>(2)</sup>	-	1676 1633	~ 3200- - 3670	1532
PdBrL	зелёно-коричневый		мономер <sup>(2)</sup>	-	1682 1634	~ 3300- - 3600	1533
PdIL	зелёно-коричневый		мономер <sup>(2)</sup>	-	1630 1634	~ 3300- - 3640	1535
PdSCNL	жёлто-коричневый		мономер <sup>(2)</sup>	-	1678 1637	~ 3200- - 3650	1535
PdClLPy	светло-коричневый	8,89		-	-	-	-
PdClLAn	коричневый	4,01	мономер <sup>(3)</sup>	-	-	-	-
L=(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O) <sub>4</sub> OH				2120	1746	-	-
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>							
PdClL	красно-коричневый		мономер <sup>(2)</sup>	-	1633 ~ 1694 ~ 1765	-	-
L (C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> )OH				2112	-	3297	
C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O						~ 3440	
PdClL	жёлто-коричневый	6,28	мономер <sup>(3)</sup>	-	(4)	~ 3300- - 3600	1530
PdBrL	тёмно-коричневый		мономер <sup>(2)</sup>	-	(4)	~ 3300- - 3570	1530
PdIL	тёмно-коричневый		мономер <sup>(2)</sup>	-	(4)	~ 3300- - 3640	1534
PdSCNL	тёмно-коричневый		мономер <sup>(2)</sup>	-	(4)	~ 3585	1531
L=(C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O) <sub>4</sub> OH							

1. Предположительно для связей C=C, участвующих в комплексообразовании. 2. В нитробензоле. 3. В бензоле. 4. Идентификация затруднена присутствием полос групп C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.



где  $\text{R}=(\text{CH}_3)_2\text{COH}$  или  $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COH}$ .

В квадратных скобках указаны гипотетические неустойчивые промежуточные продукты, в которых происходит перегруппировка атомов и возникновение карбонильной группы  $\text{CO}$ . Конечный продукт в каждой из этих схем представлен чисто условно. В спектрах не обнаружено полос поглощения свободной алленовой группировки (схема 2), поглощающей обычно в области  $\sim 1950 \text{ cm}^{-1}$ . Следовательно, свободной, т.е. не участвующей непосредственно в образовании координационных связей, алленовой группировки в комплексах  $\text{PdXL}$  нет.

Мы специциально подчёркиваем, что вышеприведённые схемы условны в том смысле, что отражают лишь суть процессов: разрыв тройных

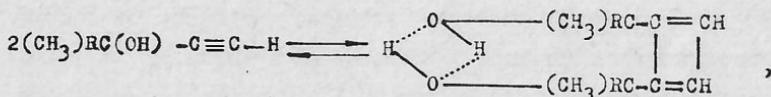
связей  $C \equiv C$ , конденсацию молекул спиртов (схемы I и 3), присоединение группы OH из воды и образование карбонилсодержащего лиганда. Отдельные детали, в частности, положение двойных связей  $C=C$ , способны конденсации и др., могут в действительности отличаться от приведенных в схемах I-3. Ясно лишь то, что в органическом лиганде присутствует группа CO, но отсутствуют тройные связи  $C \equiv C$ .

Для выяснения характера возможных водородных связей в соединениях РdXL были изучены ИК-спектры поглощения растворов ацетиленовых спиртов и РdXL в различных органических растворителях при последовательном разбавлении. Тетраметилбутиндил не может образовывать внутримолекулярные водородные связи, что очевидно из пространственного строения молекулы. В спектре твердого тетраметилбутиндила имеется широкая интенсивная полоса с максимумом около  $\sim 3240 \text{ см}^{-1}$ , смещающаяся при дейтерировании до  $\sim 2485 \text{ см}^{-1}$  и относящаяся, таким образом, к валентным колебаниям связей OH, образующих довольно прочные межмолекулярные водородные связи. Полос OH-групп, не образующих межмолекулярные водородные связи, не обнаружено. В спектрах растворов тетраметилбутиндила в хлороформе широкая полоса валентных колебаний групп OH, образующих межмолекулярные водородные связи, смещена в высокочастотную область на  $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ . В спектрах растворов тетраметилбутиндила обнаружены дополнительные две высокочастотные узкие полосы с максимумами 3605 и  $3683 \text{ см}^{-1}$ . Интенсивность их возрастает с разбавлением, тогда как интенсивность полосы связей OH, образующих водородные связи, уменьшается. В спектрах растворов комплексов РdXL широкие полосы  $\downarrow (\text{OH})$  сохраняются и не меняют интенсивность при разбавлении растворов. Следовательно, в комплексах РdXL существуют внутримолекулярные водородные связи, хотя и слабые, так как частоты  $\downarrow (\text{OH})$  довольно высоки

( $\sim 3495 \text{ см}^{-1}$  в спектре растворов хлорида;  $\sim 3430 \text{ см}^{-1}$  и  $3520 \text{ см}^{-1}$  в спектре растворов бромида;  $\sim 3375$ ,  $\sim 3510$  и  $\sim 3600 \text{ см}^{-1}$  в спектре растворов йодида;  $\sim 3536$  и  $3570 \text{ см}^{-1}$  в спектре растворов рода-нида — производных тетраметилбутиндиола).

Сравнение спектров твёрдого тетраметилгексадииндиола и его раствора в бензоле показывает, что в твердом состоянии практически все группы OH ассоциированы межмолекулярными водородными связями; в разбавленных растворах бензола все группы OH — свободные:  $\nu(\text{OH}) \approx 3590 \text{ см}^{-1}$ . В комплексах же РАХЛ — производных тетраметилгексадииндиола, напротив, присутствуют внутримолекулярные водородные связи, причём относительно слабые, поскольку частоты  $\nu(\text{OH})$  довольно высоки.

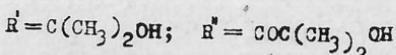
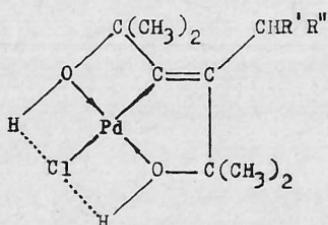
В спектрах диметилэтинилкарбинола и метидфенилэтинилкарбинола на широкую полосу  $\nu(\text{OH})$  гидроксильных групп, образующих межмолекулярные водородные связи, с низкочастотной стороны накладывается узкая интенсивная полоса с максимумом около  $3300 \text{ см}^{-1}$ . В спектрах растворов эти полосы сохраняются; с разбавлением растворов интенсивность их не уменьшается. Характер этих полос таков, что их можно отнести к валентным колебаниям гидроксильных групп, образующих довольно прочные внутримолекулярные водородные связи. Сами по себе молекулы диметилэтинилкарбинола и метидфенилэтинилкарбинола не могут давать прочных внутримолекулярных водородных связей, потому что они имеют только одну гидроксильную группу. Для объяснения факта наличия внутримолекулярных водородных связей можно предположить, что при обычных температурах  $(\text{CH}_3)_2\text{COH}-\text{C}\equiv\text{CH}$  и  $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COH}-\text{C}\equiv\text{CH}$  существуют в двух формах, находящихся в равновесии, — в форме собственно ацетиленового спирта и в форме димера — замещённого циклобутадиена:



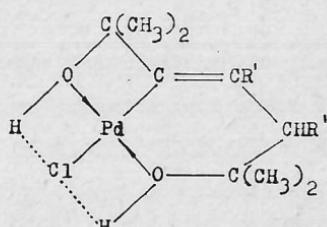
где  $\text{R} = \text{CH}_3 ; \text{C}_6\text{H}_5$ . При этом неустойчивый сам по себе бутадиеновый цикл, по-видимому, стабилизируется вследствие образования прочных внутримолекулярных связей. Это предположение, хотя и выглядит неожиданным, объясняет также и другие особенности исследованных ацетиленовых спиртов.

В отличие от спектров растворов диметилэтинилкарбинола и метилфенилэтинилкарбинола, в спектрах растворов комплексов  $\text{PdXL}$  – производных этих спиртов широкие полосы  $\nu(\text{OH})$  сохраняются и не меняют интенсивность при разбавлении растворов. Следовательно, в комплексах  $\text{PdXL}$  существуют внутримолекулярные водородные связи, хотя и не прочные, поскольку полосы  $\nu(\text{OH})$  имеют центр около  $\sim 3460 \text{ cm}^{-1}$ .

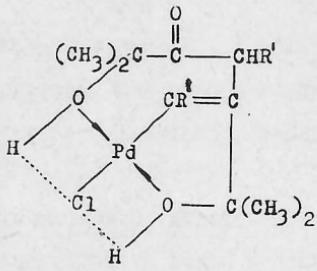
На основании полученных результатов нельзя сделать однозначный вывод о геометрической конфигурации комплексов  $\text{PdXL}$  – для этого необходимо проведение структурного исследования. Некоторые из возможных структур для комплексов  $\text{PdXL}$  – производных тетраметилбутандиола, согласующиеся со всей совокупностью спектральных и химических данных, можно схематически представить, не указывая для простоты все водородные связи:



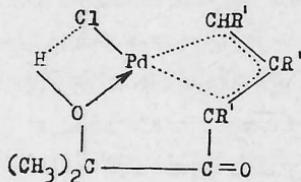
Ia



Ib



II



III

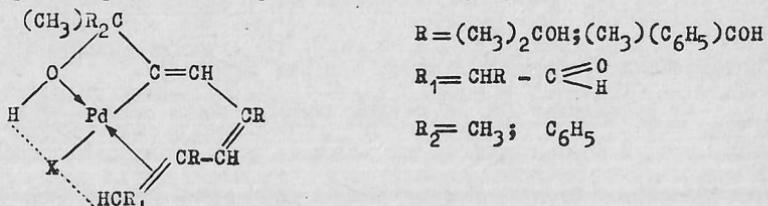
Геометрический анализ допускает все эти структуры.

В формулах I<sub>a</sub>, I<sub>b</sub> четырёхчленные циклы должны быть напряжены, хотя и осуществимы, если исходить лишь из пространственных соотношений. В формуле II семичленный цикл также должен быть напряженным. При этом, конечно, совсем не обязательно, чтобы двойная связь C=C в формулах I и II была у атома углерода, непосредственно связанного с атомом палладия —, возможно, она удалена от атома палладия. Формула III соответствует предположению об образовании  $\pi$ -аллильного комплекса, которое также в принципе не исключено. Все эти формулы — особенно формула III — соответствуют, в частности, тому экспериментальному факту, что комплексы PdXL присоединяют только одну молекулу пиридина и анилина. В формулах I<sub>a</sub> и I<sub>b</sub> наименее прочна, очевидно, связь O—Pd четырёхчленных циклов, в формуле II, — по-видимому, связь O—Pd семичленного цикла, а в формуле III — единственная связь O—Pd. Именно эти связи будут, вероятно, разрываться в первую очередь при реакциях комплексов с аминами или другими лигандами, способными к образованию прочных координационных связей с атомом палладия.

В отличие от спектров комплексов — производных тетраметилбутиндиола и тетраметилгексадииндиола — в спектрах PdXL — производных одноатомных спиртов систематически присутствуют дополнительные малоинтенсивные полосы около 1535 см<sup>-1</sup>, относящие-

предположительно  
схоже по интенсивности, так и по положению к поглощению двойных  
связей C=C, непосредственно участвующих в образовании координа-  
ционной связи с атомом металла — комплексообразователя по типу  
комплексов с неиасыщенными лигандами.

О геометрии комплексов PdXL-производных одноатомных спиртов судить пока еще трудно. В качестве одной из возможных структурных формул можно предположить следующую:



Реакцию хлористого палладия с уксусным эфиром диметилэти-  
нилкарбинола можно отнести к тому же типу, что и реакцию хлористо-  
го палладия с ацетиленовыми спиртами, т.к. сравнение спектров  
эфира и комплекса PdClL-производного эфира показывает, что в  
области  $\sim 1600$ – $1800 \text{ см}^{-1}$  в спектре PdClL появились новые интен-  
сивные полосы поглощения около  $1633 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sim 1694 \text{ см}^{-1}$  и  $\sim 1765 \text{ см}^{-1}$ ,  
отсутствующие в спектре эфира (в котором обнаружена только одна  
полоса  $\downarrow(\text{C}=\text{O})$  около  $1746 \text{ см}^{-1}$ ).

#### Краткие выводы

I. Изучены реакции хлористого палладия и  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  с аце-  
тиленовыми спиртами — тетраметилбутиндиолом, тетраметилгексади-  
индиолом, диметилэтинилкарбинолом, метилфенилэтинилкарбинолом, а  
также с уксусным эфиром диметилэтинилкарбинола. Показано, что при  
реакциях с вышеуказанными спиртами образуются комплексные соеди-  
нения, имеющие различный состав, в зависимости от природы ацети-

ленового спирта, но неизменно содержащие органический лиганд с карбонильной группой, возникшей в процессе реакции комплексообразования. Установлено, что взаимодействие солей палладия с тетраметилбутиндиолом приводит к образованию комплекса состава  $[Pac_1\{(C_8H_{14}O_2)_2OH\}]$ , с тетраметилгексадииндиолом –  $[Pac_1\{(C_{10}H_{14}O_2)OH\}]$ , с диметилэтенилкарбинолом –  $[Pac_1\{(C_5H_8O)_4OH\}]$ , с метилфенилэтенилкарбинолом –  $[Pac_1\{(C_{10}H_{10}O)_4OH\}]$ , с уксусным эфиром диметилэтенилкарбинола –  $[Pac_1\{(C_7H_{10}O_2)OH\}]$ . Группы OH (ацетиленовый спирт)  $_n$  или OH (эфир)  $_n$  представляют собой единый лиганд L, так что все перечисленные комплексы можно представить общей формулой  $PdClL$ .

2. Реакциями обмена комплексов  $PdClL$  с соответствующими солями щелочных металлов получены соединения  $PdXL$ , где X=Br, I, SCN. Охарактеризованы свойства всех комплексов.

3. При действии аминов (пиридин – Py, анилин – An) на комплексы  $PdClL$  во внутреннюю сферу внедряется только одна молекула амина. Выделены соединения  $PdClL_{Py}$ ,  $PdClL_{An}$ .

4. Комpleксы  $PdXL$ (X=Cl, Br, I, SCN) и  $PdClL_{Py}$ ,  $PdClL_{An}$  – незелектролиты в растворах метанола и мономеры в растворах бензола и нитробензола.

5. Изучены ИК-спектры поглощения (400–4000  $\text{cm}^{-1}$ ) комплексов  $PdXL$ ,  $PdClL_{Py}$ ,  $PdClL_{An}$  и всех ацетиленовых спиртов, как в твёрдом состоянии, так и в растворах органических растворителей. Показано, что при одном и том же L все комплексы  $PdXL$  имеют одинаковое строение, как в твёрдом состоянии, так и в растворах органических растворителей, независимо от природы X.

6. Лиgанд L представляет собой продукт взаимодействия n молекул ацетиленового спирта с молекулой воды, не содержащий тройных связей C≡C, но содержащий карбонильную группу C=O. Он

имеет, по-видимому, в комплексах  $PdXL$  координационную ёмкость, равную трем, и связан с атомом палладия одной ковалентной связью и двумя координационными связями, одна из которых менее прочна и разрывается при реакциях комплексов с аминами. Органическая часть комплексов  $PdXL$ , содержащая карбонильные группы, может быть выделена нагреванием соединений в этаноле.

7. Изучен характер водородных связей в комплексах  $PdXL$  и в четырёх ацетиленовых спиртах. В комплексах  $PdXL$  существуют относительно слабые внутримолекулярные водородные связи. Молекулы тетраметилбутидиола и тетраметилгексадииндиола ассоциированы только межмолекулярными водородными связями. В спектрах диметилэтинилкарбинола и метилфенилэтинилкарбинола обнаружены полосы поглощения гидроксильных групп, связанных как межмолекулярными, так и внутримолекулярными водородными связями. Высказаны предположения для объяснения этих экспериментальных фактов.

8. Обсуждено возможное строение синтезированных соединений.

9. На основании совокупности полученных данных сделан вывод, что реакции ацетиленовых спиртов с солями палладия по-существу относятся к тому же типу, что и описанная ранее в литературе реакция хлористого палладия с ацетиленом. Характерным признаком того, что реакция прошла с образованием карбонилсодержащего лиганда, можно считать появление в ИК-спектрах поглощения продуктов реакции интенсивных полос в области  $\sim 1600\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ , относящихся преимущественно к валентным колебаниям карбонильных групп.

T-04207 подписано в погано 6.3.67г. тип.200 Зак.321  
типоврафия ВЦА им. В.В. Куйбышеве