

**БЫКОВ Михаил Валерьевич**

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ В  
ПРЕВРАЩЕНИИ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Иркутск – 2013

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

- Научный руководитель:** кандидат химических наук,  
Суслов Дмитрий Сергеевич
- Официальные оппоненты:** доктор химических наук,  
старший научный сотрудник  
Ниндакова Лидия Очировна,  
Иркутский государственный технический  
университет, кафедра квантовой физики и  
нанотехнологий, профессор
- кандидат химических наук,  
Вильмс Алексей Иванович  
Иркутский государственный университет,  
кафедра общей и неорганической химии, доцент
- Ведущая организация:** ФГБУН Институт нефтехимии и катализа РАН,  
г. Уфа.

Защита состоится «27» февраля 2013 г. в 10<sup>00</sup> ч. на заседании диссертационного совета Д 212.074.03 при Иркутском государственном университете по адресу: г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, ИГУ, химический факультет, ауд. 430.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета, с авторефератом – на сайте ИГУ <http://www.isu.ru>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью организации, просим направлять на имя секретаря диссертационного совета по адресу: 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1, ИГУ, химический факультет.

Автореферат разослан «\_\_» января 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
д-р хим. наук, профессор

Л.Б. Белых

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** Экономическая целесообразность увеличения глубины переработки углеводородного сырья, повышение экономической эффективности и экологической чистоты химической промышленности требуют создания катализаторов, обеспечивающих проведение процессов при максимально низких температурах и давлениях, с высокой скоростью и селективностью. Таким требованиям отвечают, прежде всего, металлокомплексные катализаторы на основе переходных металлов. В настоящее время объём знаний в области теории и практики металлокомплексного катализа достиг уровня, необходимого для планирования и реализации программ целенаправленного конструирования активных структур заданного состава и строения.

В качестве катализаторов превращения ненасыщенных углеводородов в процессах низкомолекулярной олигомеризации олефинов (этилен, пропилен, винилароматические углеводороды), полимеризации бициклических углеводородов, теломеризации диенов с нуклеофильными реагентами, а также ряде других реакций были и остаются катализаторы на основе никеля и палладия. Среди палладиевых катализаторов можно выделить класс каталитических систем на основе  $\beta$ -дикетонатных комплексов палладия в сочетании с доступными сокатализаторами – соединениями трифторида бора (катализаторы первого поколения) [1], в том числе модифицированных соединениями трехвалентного фосфора (катализаторы второго поколения), представленных на примере систем состава  $\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{PR}_3/\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ .

При разработке катализаторов первого и второго поколения было использовано уникальное свойство ацетилацетонатных лигандов (прежде всего на примере  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ) перегруппировываться из *O,O*-хелатной в  $\text{C}^3$ -связанную форму, при участии эфирата трифторида бора. При этом образуются связь металл-углерод и вакантное место при Pd для координации молекул субстратов в *цис*-положение к активной связи плоскостной структуры комплекса. Эти перегруппировки являются ключевыми при формировании активных комплексов на основе палладия в превращении ненасыщенных углеводородов.

На примере системы состава  $\text{Pd}(\text{acac})_2\text{PPh}_3/\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  были установлены основные этапы формирования активных комплексов, в т.ч. идентифицирован и выделен ключевой интермедиат в виде аддукта с трифенилфосфином состава  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  [2]. На основании этих данных был предложен и реализован новый эффективный одностадийный метод синтеза катионных комплексов палладия, на примере комплексов состава  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PAr}_3)_2]\text{BF}_4$  [3]. Это послужило основой для появления уже третьего, наиболее перспективного поколения катализаторов на основе  $\beta$ -дикетонатных катионных комплексов палладия и эфирата трифторида бора. Исследование границ применимости разработанных методов синтеза, строения и свойств подобных комплексов, решение задач повышения их выхода и селективности являются актуальными и стратегически важными.

**Целью работы являются** разработка методов синтеза новых катионных ацетилацетонатных комплексов палладия, изучение их структуры и каталитических свойств. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

<sup>1</sup> Авт. св. СССР №961193 (04.08.1980). Способ получения для димеризации и содимеризации олефинов / В.С. Ткач, Ф.К. Шмидт, Н.А. Гулая // Изобретения, Полезные модели. – 2001. – №16, II ч. – С. 378.

<sup>2</sup> Спектральное исследование взаимодействия комплекса  $\text{Pd}(\text{acac})(\text{C}^3\text{-acac})\text{PPh}_3$  с  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  в присутствии  $\text{PPh}_3$  / А.В. Бобкова, С.Н. Зелинский, Г.В. Ратовский, В.С. Ткач, Ф.К. Шмидт // Кинетика и катализ. – 2001. – Т.42, № 2. – С. 212–215.

<sup>3</sup> An effective route for the synthesis of cationic palladium complexes of general formula  $[(\text{Acac})\text{PdL}_1\text{L}_2]^+\text{A}^-$  / V.S. Tkach, D.S. Suslov, G. Myagmarsuren, G.V. Ratovskii, A.V. Rohin, T. Felix, F.K. Shmidt // Journal of Organometallic Chemistry. – V. 693. – 2008. – P. 2069–2073

1. Развитие методов синтеза катионных ацетилацетонатных комплексов палладия состава  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L}^1)(\text{L}^2)]\text{BF}_4$ ,  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L}^{\wedge}\text{L})]\text{BF}_4$ , где  $\text{L}^1$  и  $\text{L}^2 =$  моно-;  $\text{L}^{\wedge}\text{L} =$  бидентатные фосфор- и азотсодержащие лиганды.
2. Изучение структуры и строения полученных катионных комплексов палладия совокупностью физико-химических и расчетных методов.
3. Испытание каталитических систем на основе синтезированных катионных комплексов палладия и  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  в процессах теломеризации бутадиена и изопрена с диэтиламином, селективной димеризации винилароматических углеводородов, аддитивной полимеризации норборнена и его производных.

**Научная новизна.** На основе системы  $\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{BF}_3\text{OEt}_2$  разработан новый эффективный метод синтеза катионных комплексов состава  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{cod})]\text{BF}_4$  и  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$ . Предложен новый вариант для синтеза катионных комплексов палладия типа  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4$  (где  $\text{L}$  – вторичные амины, третичные фосфины) и  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L}^{\wedge}\text{L})]\text{BF}_4$  (где  $\text{L}^{\wedge}\text{L}$  – бидентатные азот- и фосфорсодержащие лиганды). Реализация этих вариантов иллюстрируется синтезом ряда новых комплексов:  $\text{L} = \text{HNBu}_2$ ,  $\text{HNOct}_2$ ,  $\text{morph}$ ,  $\text{bipy}$ ,  $\text{phen}$ ,  $\text{P}(\text{i-Pr})_3$ ;  $\text{L}^{\wedge}\text{L} = \text{dppm}$ ,  $\text{dppp}$ ,  $\text{dppb}$ ,  $\text{dppf}$ . Получены и охарактеризованы методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии палладиевые комплексы состава  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{i-Pr})_3)]\text{BF}_4$ ,  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{PBu}_3)]\text{BF}_4$ ,  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{NHEt}_2)]\text{BF}_4$ ,  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{NHBu}_2)]\text{BF}_4$ . Комплексы состава  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ ,  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2]\text{BF}_4$ ,  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{dppp})]\text{BF}_4$ ,  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{morph})_2]\text{BF}_4$  были дополнительно охарактеризованы методом РСА. Структурные параметры для синтезированных комплексов получены так же DFT/BP86-расчетом. Уточнено отнесение колебаний в ИК спектрах для комплексов  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4$  и  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L}^{\wedge}\text{L})]\text{BF}_4$  ( $\text{L} = \text{MeCN}$ ,  $\text{NHEt}_2$ ;  $\text{L}^{\wedge}\text{L} = \text{dppm}$ ,  $\text{dppp}$ ,  $\text{dppb}$ ,  $\text{dppf}$ ) и хим. сдвигов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  для комплексов  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{NHEt}_2)_2]\text{BF}_4$  и  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{morph})_2]\text{BF}_4$  с помощью DFT-расчетов. При тестировании установлена активность каталитических систем  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4 / n\text{BF}_3\text{OEt}_2$  и  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L}^{\wedge}\text{L})]\text{BF}_4 / n\text{BF}_3\text{OEt}_2$  ( $n = 0-50$ ) в реакциях аддитивной полимеризации норборнена и его производных, димеризации стирола, теломеризации бутадиена и изопрена с диэтиламином.

**Практическая значимость.** Синтезировано 14 новых катионных комплексов палладия типа  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4$ ,  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L}^{\wedge}\text{L})]\text{BF}_4$  ( $\text{L} = \text{HNBu}_2$ ,  $\text{HNOct}_2$ ,  $\text{morph}$ ,  $\text{bipy}$ ,  $\text{phen}$ ,  $\text{P}(\text{i-Pr})_3$ ;  $\text{L}^{\wedge}\text{L} = \text{dppm}$ ,  $\text{dppp}$ ,  $\text{dppb}$ ,  $\text{dppf}$ ) и  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{L})]\text{BF}_4$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{i-Pr})_3$ ,  $\text{PBu}_3$ ,  $\text{NHEt}_2$ ,  $\text{NHBu}_2$ ). Синтезы характеризуются выходом целевых продуктов до 95%. Разработаны новые высокоэффективные катализаторы для теломеризации бутадиена и изопрена с диэтиламином состава  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4$  и  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L}^{\wedge}\text{L})]\text{BF}_4$  (где  $\text{L} = \text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{p-Tol})_3$ ,  $\text{PBu}_3$ ,  $\text{P}(\text{i-Pr})_3$ ,  $\text{P}(\text{OEt})_3$ ;  $\text{L}^{\wedge}\text{L} = \text{dppm}$ ,  $\text{dppp}$ ,  $\text{dppb}$ ,  $\text{dppf}$ ). Предложен способ аддитивной полимеризации норборнена, а также полимеризации 5-фенилнорборнена и метилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбоксилата в присутствии каталитических систем состава  $[(\text{acac})\text{PdL}^1\text{L}^2]\text{BF}_4/n\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (где  $\text{L}^1 = \text{PPh}_3$ ;  $\text{L}^2 = \text{P}(\text{i-Pr})_3$ ;  $\text{L}^1 = \text{L}^2 = \text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{i-Pr})_3$ ,  $\text{P}(\text{p-Tol})_3$ ). По активности (до  $750 \text{ кг}_{\text{ФНБ}}/\text{моль}_{\text{Pd}} \cdot \text{час}$ ) испытанные каталитические системы в полимеризации 5-фенилнорборнена превосходят описанные в научной литературе палладиевые аналоги. Разработан способ димеризации стирола, 4-метилстирола и 4-трет-бутилстирола с селективностью до 90% в присутствии однокомпонентного катализатора состава  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$ . Найдены условия, позволяющие димеризовать стирол с селективностью по димерам до 99,9% в транс-1,3-дифенил-1-бутен с селективностью до 98,9% от общей смеси продуктов реакции в присутствии каталитической системы  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{morph})_2]\text{BF}_4/n\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , при конверсии стирола в олигомеры до  $1,9 \cdot 10^4$  молей стирола на г-ат Pd за 5 часов.

**Апробация работы и публикации.** Материалы работы представлялись на XLVI международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2008), всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2008 г), на всероссийской XIX Менделеевской конференции молодых ученых, (Санкт-Петербург, 2009), VIII International conference “Mechanism of Catalytic Reactions” dedicated to the 70<sup>th</sup> anniversary of birth of Prof. Kirill I. Zamaraev (Novosibirsk, 2009), IV Семинаре памяти профессора Ю.И. Ермакова (пос. Листвянка, Иркутской обл., 2010 г.) VII всероссийской интерактивной (с международным участием) конференции молодых ученых (Саратов, 2010 и 2011), школе–конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы», посвященной памяти профессора Ю.А. Дядина (Новосибирск, 2010), XXV межд. Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, 2011).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 19 работ: 5 статей в журналах, рекомендуемых ВАК, 3 патента РФ и 11 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, трёх глав, выводов, приложения и списка использованных литературных источников. В первой главе излагаются литературные данные по синтезу и изучению структуры ацетилацетонатных комплексов палладия. Во второй главе обсуждаются результаты собственных исследований. Третья глава посвящена описанию подготовки растворителей, газов, методик выполнения каталитических экспериментов, анализа продуктов реакций, синтеза комплексов, а также ряд их характеристик.

Диссертация содержит 151 страницу машинописного текста, включая 25 таблиц, 27 рисунков, 4 схемы, 1 приложение и 263 литературных источника.

## Основное содержание работы

В данной работе для синтеза катионных комплексов палладия были использованы два оригинальных метода. Первый метод заключается во взаимодействии исходного комплекса палладия ( $\text{Pd}(\text{acac})_2$  или  $\text{Pd}(\text{acac})_2\text{PPh}_3$ ) с  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  или  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  в присутствии стехиометрического количества лиганда (L). Второй — основывается на лигандном обмене ацетонитрила в комплексе  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$  на фосфор- или азотсодержащие лиганды.

Тестирование каталитических систем на основе синтезированных комплексов палладия в реакциях превращения ненасыщенных углеводородов было проведено на примере реакций полимеризации норборнена и его производных, димеризации винилароматических соединений и теломеризации диенов с аминами.

### 1. Комплексы с фосфорсодержащими лигандами

#### 1.1. Характеристика состава и строения комплексов

##### 1.1.1. Комплексы с монодентатными лигандами

Комплексы  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  (**I**),  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)_2]\text{BF}_4$  (**II**),  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{p-Tol})_3)_2]\text{BF}_4$  (**III**) были синтезированы по методу **1** и **2**. Комплексы  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{P}(i\text{-Pr})_3)]\text{BF}_4$  (**IV**),  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{P}^t\text{Bu}_3)]\text{BF}_4$  (**V**) – по методу **1**.

Ранее в работе [4] методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что монокристалл, выращенный из продукта взаимодействия компонентов  $(\text{acac})\text{Pd}(\text{C}^3\text{-acac}) \cdot \text{PPh}_3$ ,  $\text{PPh}_3$  и  $2 \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  представляет собой гидрат формулы

<sup>4</sup>Synthesis and crystal and molecular structure of acetylacetonato bis(triphenylphosphine)palladium tetrafluoroborate hydrate / A.A. Kashaev, V.S. Fundamenskii, A.V. Katkevich, G.V. Ratovskii, V.S. Tkach, F.K. Shmidt // Doklady Chemistry. – 2006. – V. 406. – P. 21-25.

[(асас)Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (**I\***), вместо ожидаемого – [(асас)Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>. Авторы предполагают, что моногидрат этого комплекса образовался в результате поглощения влаги из воздуха при перекристаллизации.

В данной работе взаимодействием тех же компонентов был синтезирован ожидаемый комплекс [(асас)Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (**I**) и в отсутствие контакта с влагой окружающей среды выращен его монокристалл. По данным рентгеноструктурного анализа установлено, что в комплексе (**I**) атом палладия координирован четырьмя атомами: двумя атомами фосфора трифенилфосфинов ( $d(\text{Pd}-\text{P})_{\text{средн.}} = 2,269[11] \text{ \AA}$ ) и двумя атомами кислорода ацетилацетонатных лигандов ( $d(\text{Pd}-\text{O})_{\text{средн.}} = 2,044[8] \text{ \AA}$ ), которые расположены в вершинах искаженного квадрата. В гидратном комплексе (**I\***) длины связей имеют близкие значения и равны  $d(\text{Pd}-\text{P})_{\text{средн.}} = 2,273[3] \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Pd}-\text{O})_{\text{средн.}} = 2,038[7] \text{ \AA}$  [4].

В структуре соединения (**I**) присутствует два независимых комплексных катиона. Искажение координационного окружения атомов палладия обеспечивается стерическими затруднениями в расположении рядом двух объемных трифенилфосфиновых лигандов, в результате – увеличивается угол между координированными атомами фосфора (98,10(3)° и 97,99(3)° для (**I**), по сравнению с гидратным аналогом – 97,9(1)°. Углы перегиба металлоциклов по линии O...O составляют 5,4° и 8,4°. Строение независимой части кристаллической структуры с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний приведено на рисунке 1. Упаковка в кристалле задается крупными комплексными катионами, образующими изогнутую однослойную гексагональную плотнейшую упаковку вдоль оси *a*. Анионы BF<sub>4</sub><sup>-</sup> занимают все октаэдрические полости плотнейшей упаковки.

Результаты DFT-расчетов для катиона комплекса (**I**) (Таблица 1) показывают близкие значения длин связей  $d(\text{Pd}-\text{P})_{\text{средн.}} = 2,33 \text{ \AA}$  ( $\Delta = d_{\text{Pd-P(DFT)}} - d_{\text{Pd-P(PCA)}} \approx 0,05$ ),  $d(\text{Pd}-\text{O})_{\text{средн.}} = 2,08 \text{ \AA}$  ( $\Delta \approx 0,04$ ), а также угла P-Pd-P = 104,9° ( $\Delta \approx 7^\circ$ ), а угол O-Pd-O = 90,9° практически совпадает с данными PCA, где угол O-Pd-O = 90,6°.

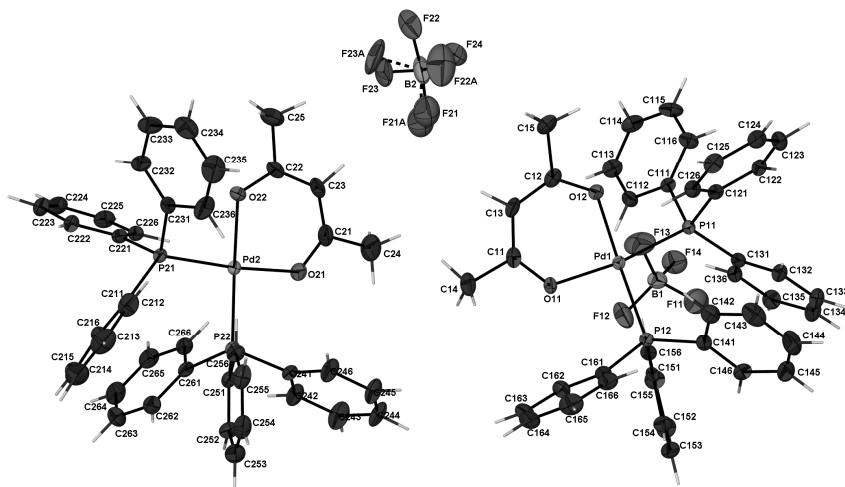


Рисунок 1. Структура комплекса [(асас)Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> по данным рентгеноструктурного анализа.

Таблица 1. Результаты DFT/BP86-расчетов параметров структуры для катионов комплексов (**I**) – (**V**).

№	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	Pd-L <sub>1</sub> , Å	Pd-L <sub>2</sub> , Å	L <sub>1</sub> -Pd-L <sub>2</sub> , °	Pd-O <sub>1</sub> , Å	Pd-O <sub>2</sub> , Å	O-Pd-O, °
<b>(I)</b>	PPh <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub>	2,33	2,33	104,9	2,08	2,08	90,9
<b>(II)</b>	P(i-Pr) <sub>3</sub>	P(i-Pr) <sub>3</sub>	2,36	2,37	107,4	2,09	2,10	90,0
<b>(III)</b>	P(p-Tol) <sub>3</sub>	P(p-Tol) <sub>3</sub>	2,33	2,32	104,6	2,08	2,08	90,6
<b>(IV)</b>	PPh <sub>3</sub>	P(i-Pr) <sub>3</sub>	2,34	2,37	104,5	2,07	2,09	90,2
<b>(V)</b>	PPh <sub>3</sub>	PBu <sub>3</sub>	2,33	2,32	103,4	2,08	2,08	90,8

Строение независимой части кристаллической структуры с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний комплекса [(асас)Pd(P(i-Pr)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (**II**) приведе-

но на рисунке 2. Структура комплексного соединения (**II**) палладия ионная островная. Строение координационного узла – искаженное плоско-квадратное. Атом палладия координирован четырьмя атомами: двумя атомами фосфора триизопропилфосфинов ( $d(\text{Pd—P})_{\text{средн.}} = 2,306[1] \text{ \AA}$ ) и двумя атомами кислорода ацетилацетонатного лиганда ( $d(\text{Pd—O})_{\text{средн.}} = 2,058[6] \text{ \AA}$ ). Стерическое затруднение при расположении объемных триизопропилфосфиновых лигандов искажает координационный квадрат, так что угол  $\text{P—Pd—P}$  увеличивается до  $105,90(1)^\circ$ . Угол  $\text{O—Pd—O}$  равен  $88,51(4)^\circ$ , перегиб металлоцикла по линии  $\text{O...O}$  незначителен и составляет  $1,6^\circ$ . В анионах расстояния  $\text{B—F}$  лежат в узком интервале  $1,376(2)–1,394(2) \text{ \AA}$ , валентные углы  $\text{F—B—F}$  отклоняются от тетраэдрических ( $109,5^\circ$ ) не более чем на  $1,7^\circ$ . Анионы  $\text{BF}_4^-$  располагаются между слоями, образованными комплексными катионами.

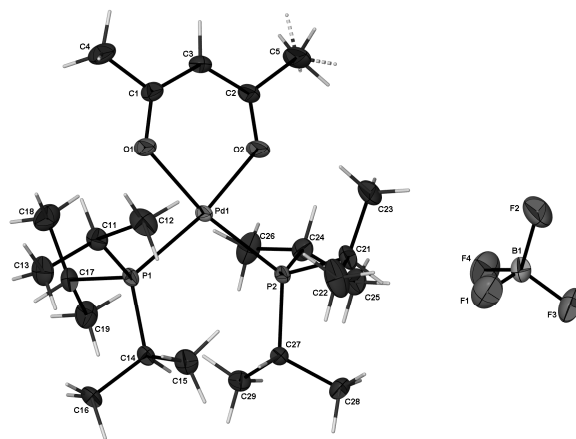


Рисунок 2. Строение фрагментов структуры комплекса  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2]\text{BF}_4$  с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний.

Результаты DFT-расчетов для катиона комплекса (**II**) также показывают близкие значения длин связей  $d(\text{Pd—P})_{\text{средн.}} = 2,36 \text{ \AA}$  ( $\Delta \approx 0,06 \text{ \AA}$ ),  $d(\text{Pd—O})_{\text{средн.}} = 2,10 \text{ \AA}$  ( $\Delta \approx 0,04 \text{ \AA}$ ) и углов  $\text{P—Pd—P} = 107,4^\circ$  ( $\Delta \approx 2^\circ$ ),  $\text{O—Pd—O} = 89,7^\circ$  ( $\Delta \approx 1,2^\circ$ ).

При проведении сравнительного анализа DFT-расчетов для катионов комплексов можно отметить, что в катионе (**II**) наблюдается удлинение связей  $\text{Pd—P}$  и  $\text{Pd—O}$ , а также увеличение угла  $\text{P—Pd—P}$ , по сравнению с катионом комплекса (**I**). Это может быть связано с большими стерическими размерами триизопропилфосфина по сравнению с трифенилфосфином.

В  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрах комплексов (**II**) и (**IV**) наблюдаются пики от фосфиновых лигандов смещенные в более слабое поле по сравнению со свободными фосфиновыми лигандами. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  комплексов (**II**) и (**IV**) регистрируются сигналы от бидентатно  $\text{O,O}$ -хелатно-связанного ацетилацетонатного лиганда, а также от лигандов триизопропилфосфинового (для комплекса (**II**) и (**IV**)) и трифенилфосфинового (для комплекса (**IV**)). Кроме того, в комплексе (**IV**) из-за различной природы лигандов, координированных к палладию, в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР наблюдается расхождение химических сдвигов от  $\text{CH}_3$  протонов ацетилацетоната, которые составляют 2,1 и 1,4 м.д.

### 1.1.2. Комплексы палладия с бидентатными лигандами

В данной работе по методу 2 впервые был синтезирован ряд комплексов с бидентатными фосфорорганическими лигандами:  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{dppm})]\text{BF}_4$  (**VI**),  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{dppp})]\text{BF}_4$  (**VII**),  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{dppb})]\text{BF}_4$  (**VIII**),  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{dppf})]\text{BF}_4$  (**IX**). Комплекс  $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{dppp})]\text{BF}_4$  (**VII**) кристаллизуется из  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  в виде конгломератов кристаллов светло-желтого цвета, в кристаллической структуре наблюдаются катионы  $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{dppp})]^+$  с  $\text{Pd}(\text{II})$  в плоскоквадратной координации (Рисунок 3) и сильно неупорядоченные анионы  $\text{BF}_4^-$ . Атом палладия координирован четырьмя атомами, в том числе двумя атомами фосфора бис(дифенилфосфино)пропана ( $d(\text{Pd—P})_{\text{средн.}} = 2,2466[12] \text{ \AA}$ ) и двумя атомами кислорода ацетилацетонатного лиганда ( $d(\text{Pd—O})_{\text{средн.}} = 2,052[3] \text{ \AA}$ ) с углами  $\text{P—Pd—P} = 90,90(4)^\circ$  и  $\text{O—Pd—O} = 90,54(13)^\circ$ .

Результаты DFT-расчетов (Таблица 2) для катиона комплекса (VII) показывают близкие значения длин связей  $d(\text{Pd}-\text{P})_{\text{средн.}} = 2,30 \text{ \AA}$  ( $\Delta \approx 0,05$ ),  $d(\text{Pd}-\text{O})_{\text{средн.}} = 2,07 \text{ \AA}$  ( $\Delta \approx 0,02$ ), а также углов  $\text{P}-\text{Pd}-\text{P} = 94,4^\circ$  ( $\Delta \approx 3,5^\circ$ ) и  $\text{O}-\text{Pd}-\text{O} = 91,3^\circ$ .

Сравнивая результаты DFT-расчетов для катионов комплексов (VI) – (IX), можно отметить, что при увеличении размера мостика между фрагментами  $\text{PPh}_2$  возрастает угол  $\text{P}-\text{Pd}-\text{P}$ , а также увеличиваются длины связей  $\text{Pd}-\text{P}$  и  $\text{Pd}-\text{O}$ , угол  $\text{O}-\text{Pd}-\text{O}$  уменьшается в этом ряду. При сопоставлении экспериментальных данных, полученных методом ИК-спектроскопии, и рассчитанных методом DFT колебательных спектров для катионов комплексов (VI) – (IX), можно сделать вывод о хорошей предсказательной способности данного метода расчета для комплексов с дифосфиновыми лигандами. В качестве иллюстрации в таблице 3 приведены значения экспериментальных и рассчитанных данных для комплекса (VI).

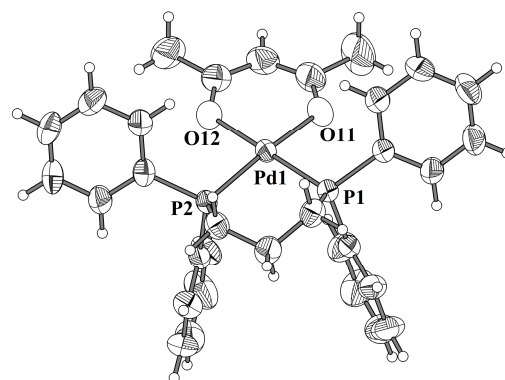


Рисунок 3. Структура катиона комплекса (VII)  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{dppp})]\text{BF}_4$  по данным рентгеноструктурного анализа. Анион опущен для наглядности.

Таблица 2. Свободная энергии Гиббса (ккал/моль) реакции замещения ацетонитрила на лиганд (см. метод синтеза 2), длины связей ( $\text{\AA}$ ) и углы ( $^\circ$ ) для катионов с дифосфиновыми лигандами рассчитанные методом DFT/BP86.

	(VI)	(VII)	(VIII)	(IX)
$[\text{Pd}-\text{O}]_{\text{cp}}$	2,06	2,07	2,07	2,07
$[\text{Pd}-\text{P}]_{\text{cp}}$	2,29	2,30	2,31	2,33
$\text{P}-\text{Pd}-\text{P}$	74,4	94,4	94,4	98,8
$\text{O}-\text{Pd}-\text{O}$	92,5	91,3	91,2	90,8
$\Delta G$	-34,8	-44,7	-44,3	-40,7

Таблица 3. Отнесение основных полос поглощения в экспериментальных и рассчитанных методом DFT колебательных спектрах катионов комплекса (VI).

	Колебание	ИК	Расчеты методом DFT
(VI)	$\nu(\text{C}\equiv\text{O}$ и $\text{C}\equiv\text{C})$	1553, 1518	1559, 1529
	$\delta_{(\text{C}-\text{H}$ от $\text{CH}_3)$	1437, 1366	1426, 1343
	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3, \text{C}\equiv\text{O}$ и $\text{C}\equiv\text{C})$	1270	1260
	$\delta_{(\text{C}-\text{H}$ от $\text{CH})}$	1190, 777	1184, 780
	$\delta_{(\text{CH}$ от $\text{Ph}$ и $\text{CH}_2)$	762, 738, 716, 687	744, 721, 713, 686

#### Взаимодействие $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$ и $\text{dprpe}$ .

Синтез комплекса с аналогичным комплексным катионом  $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{dprpe})]\text{BPh}_4$  был описан в работах Basato с соавторами [5, 6]. Несмотря на то, что рассчитанная методом DFT свободная энергия Гиббса реакции обмена ацетонитрила на  $\text{dprpe}$  имеет близкое значение (-45,4 ккал/моль), что и для остальных дифосфинов (Таблица 2), нам не удалось синтезировать комплекс  $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{dprpe})]\text{BF}_4$ . Реакция  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$  (X) с  $\text{dprpe}$  изначально была проведена в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , при добавлении первых порций комплекса палладия в раствор  $\text{dprpe}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  наблюдалось образование осадка лимонного цвета. При добавлении следующих порций палладия

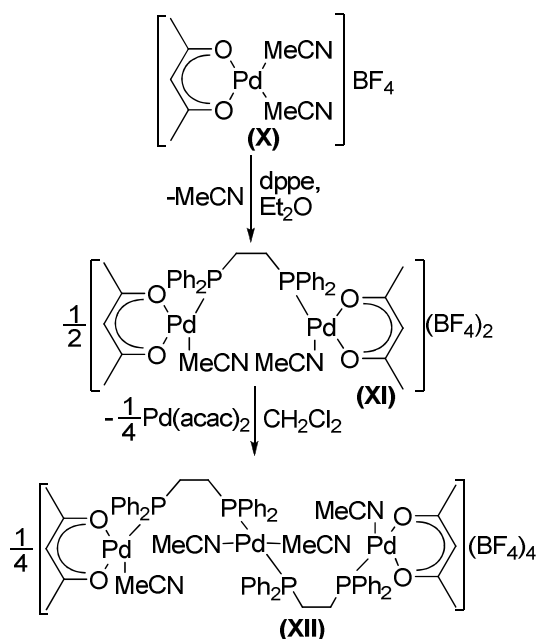
<sup>5</sup>Michael Addition Of  $\beta$ -Dicarbonyls to  $\alpha,\beta$ -Unsaturates Ketones Catalyzes By Mixed Sphere  $\beta$ -Carbonylenolate Diphosphino Metal Complexes / M. Basato, B. Corain, P. De Roni, G. Favero, R. Jaforte // Journal of molecular Catalysis.– 1987. – V. 42.– P. 115-125.

<sup>6</sup>Electroanalytical and spectrophotometric investigations on the metal(II)-1,2-bis(diphenylphosphino)ethane-acetylacetonate system (M = Ni, Pd, or Cu) in acetonitrile / S. Daniele, M. Basato, B. Corain, G. Favero, G. Bontempelli // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1988. – P. 1425-1428.



реакционная смесь начала темнеть с образованием бело-серого осадка и черного раствора. В  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрах реакционной смеси наблюдаются сигналы 25,8; 58,0; и

Схема 1



63,5 м.д., которые можно отнести к комплексным катионам со следующими структурными фрагментами: dppe- мостиково-связанный  $[\text{Pd}(\mu\text{-dppe})\text{Pd}]^{2+}$ , дикатионный  $[\text{Pd}(\text{dppe})]^{2+}$  и монокатионный  $[\text{Pd}(\text{dppe})]^+$  соответственно. Для сравнения  $^{31}\text{P}$  ЯМР хим. сдвиг для  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-dppe})\{\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}_2]$  составляет 20,9 м.д., для  $[\text{Pd}(\text{dppe})_2](\text{OAc})_2$  — 58,7 м.д., и для  $(\text{OAc})_2\text{Pd}(\text{dppe})$  составляет 63,4 м.д. Предположительно это происходит из-за превращения  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{dppe})]\text{BF}_4$  в  $\frac{1}{2}\text{Pd}(\text{acac})_2$  и  $\frac{1}{2}[\text{Pd}(\text{dppe})_2](\text{BF}_4)_2$  с образованием dppe-мостиково-связанных побочных продуктов по аналогии с данными, сообщенными в литературе для  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  и  $\text{Pd}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ . При изменении растворителя на  $\text{Et}_2\text{O}$  был выделен комплекс (XI), при добавлении которого в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  наблюдается его превращение в  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  и не-

растворимый серый осадок комплекса (XII). Обмен только одного MeCN лиганда подтверждается методами ГЖХ, ИК-спектроскопии и элементного анализа (Схема 1).

## 1.2. Каталитические свойства

### 1.2.1. Полимеризация норборнена и его производных

На основании результатов по полимеризации НБ в присутствии системы  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PAr}_3)_2]\text{BF}_4 + n \text{BF}_3\text{OEt}_2$ , полученных ранее в работе [7] были проведены эксперименты при оптимальном соотношении В/Pd в присутствии каталитических систем  $[(\text{acac})\text{PdL}_1\text{L}_2]\text{BF}_4 + 25 \text{BF}_3\text{OEt}_2$ . Результаты экспериментов представлены в таблице 4.

Таблица 4. Полимеризация норборнена в присутствии каталитических систем  $[(\text{acac})\text{PdL}_1\text{L}_2]\text{BF}_4 + 25\text{BF}_3\text{OEt}_2$  ( $T=20^\circ\text{C}$ ; 31 ммоль НБ; растворитель – толуол)

№ комплекса	НБ/Pd	$C_{\text{Pd}}$ , моль/л	время, мин	конверсия, %	Активность, $\Gamma_{\text{ПНБ}}/(\text{моль}_{\text{Pd}} \cdot \text{час})$
(I)	38000	$1,43 \cdot 10^{-4}$	30	12,0	$8,4 \cdot 10^5$
(II)	10000	$3,30 \cdot 10^{-3}$	30	9,0	$3,3 \cdot 10^5$
(III)	38000	$1,43 \cdot 10^{-4}$	30	11,4	$8,1 \cdot 10^5$
(V)	5000	$1,35 \cdot 10^{-3}$	3	82,0	$7,8 \cdot 10^6$

Каталитические системы на основе комплексов палладия с триарилфосфиновыми лигандами ((I) и (III)) при комнатной температуре примерно в 2 раза активней систем с триалкилфосфиновым комплексом (II). Однако комплексы с разными по природе фосфинами (V) показывают активность в 10 раз выше триарилфосфиновых. Это можно объяснить разной основностью лигандов. Более основные алкилфосфиновые лиганды увеличивают электронную плотность на металлическом центре, снижая предпочтительность координации норборнена и, следовательно, уменьшая его конверсию. В комплексах, в которых одновременно содержатся арил- и алкил- фосфино-

<sup>7</sup>Суслов Д.С. Превращение ненасыщенных углеводородов под действием металлокомплексных катализаторов, сформированных в системах на основе соединений палладия и эфира трифторида бора: дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.04 / Д.С. Суслов. – Иркутск, 2007. – 128 с.

вые лиганды, по всей видимости оптимальное сочетание разноосновных лигандов, что приводит к высокой активности их в полимеризации.

В таблице 5 приведены результаты экспериментов по полимеризации метил-бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбоксилата (НБ-СООМе) на каталитической системе  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4 / 20 \text{BF}_3\text{OEt}_2$  (где L -  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{i-Pr})_3$ ,  $\text{P}(\text{p-Tol})_3$ ) при различных температурах.

Таблица 5 – Полимеризация НБ-СООМе на каталитической системе  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4 / 20\text{BF}_3\text{OEt}_2$ . Условия реакции: НБ-СООМе:Pd = 500,  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$ :Pd = 20,  $1,62 \cdot 10^{-5}$  моль Pd, 5 ч.

Комплекс	Температура, °C	Конверсия, %	Активность, г(НБ-СООМе)/моль(Pd)·ч
$[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (I)	60	14,9	$2,26 \cdot 10^3$
$[(\text{acac})\text{Pd}(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2]\text{BF}_4$ (II)	60	1,66	$2,52 \cdot 10^2$
$[(\text{acac})\text{Pd}(\text{P}(\text{p-Tol})_3)_2]\text{BF}_4$ (III)	60	14,3	$2,17 \cdot 10^3$
$[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (I)	80	62,2	$9,45 \cdot 10^3$
$[(\text{acac})\text{Pd}(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2]\text{BF}_4$ (II)	80	9,58	$1,46 \cdot 10^3$
$[(\text{acac})\text{Pd}(\text{P}(\text{p-Tol})_3)_2]\text{BF}_4$ (III)	80	66,2	$1,01 \cdot 10^4$
$[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (I)	100	70,4	$1,07 \cdot 10^4$
$[(\text{acac})\text{Pd}(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2]\text{BF}_4$ (II)	100	30,9	$4,7 \cdot 10^3$
$[(\text{acac})\text{Pd}(\text{P}(\text{p-Tol})_3)_2]\text{BF}_4$ (III)	100	57,7	$8,77 \cdot 10^3$

Комплексы с арилфосфиновыми лигандами проявили более высокую активность в полимеризации. При повышении температуры реакции до 80°C активность каталитических систем на основе катионных комплексов палладия вырастает в 4 – 8 раз. При этом наибольшую активность показал комплекс с три(паратолил)фосфином. Полимеризация этого мономера затрудняется тем, что эндо-изомер мономера, составляющий более 50% исходного субстрата, полимеризуется значительно медленней экзо-изомера. Это обусловлено координацией субстрата через атом кислорода к переходному металлу. В работе [8] методом квантово-химических расчетов было показано, что внедрение двух стерически затрудненных фосфинов в цис-положение к палладию может приводить к затруднению координации функциональной группы эндо-мономера к палладию. Это наблюдение дает возможность разработать катализатор одинаково эффективно превращающий экзо- и эндо- формы мономера. Ожидалось, что каталитическая система на основе комплекса с объемным  $\text{P}(\text{i-Pr})_3$  будет наиболее активной, однако из-за более высокой основности этого фосфина такого эффекта не наблюдается.

Из данных в таблице 5 следует, что с повышением температуры активность комплексов возрастает, однако при высоких температурах происходит разложение комплексов и спад активности. Активность комплекса (II) с повышением температуры только растет, что обусловлено его термостойкостью. Показано, что оптимальной является температура в области 80 °C. Для наиболее активного комплекса  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  (I), была проведена серия экспериментов по варьированию отношения эфират трифторида бора / катионный комплекс палладия.

По результатам этих экспериментов можно отметить, что оптимальны отношения эфирата трифторида бора к катионному комплексу палладия будет лежать в диапазоне от 20 до 40 частей. Полученные значения активности каталитических систем состава  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PR}_3)_2]\text{BF}_4 / n \text{BF}_3\text{OEt}_2$  сопоставимы с уровнем наиболее эффектив-

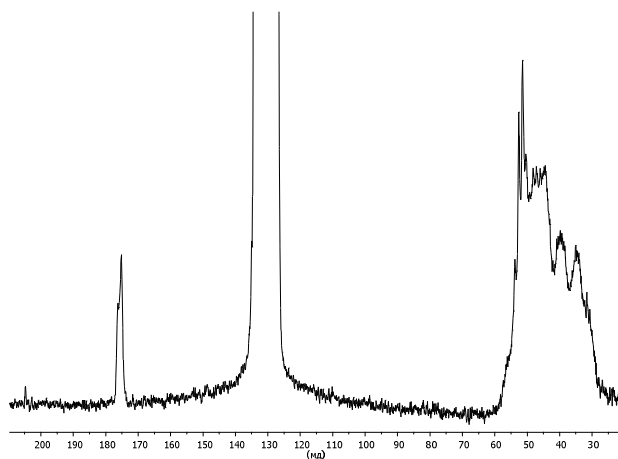


Рисунок 4 –  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр полиметилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбоксилата в 1,2,4-трихлорбензоле.

ных катализаторов полимеризации метилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбоксилата описанных в литературе [9].

На Рисунке 4 представлен  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр полиметилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбоксилата в 1,2,4-трихлорбензоле. В приведенном спектре в области от 30 м.д. до 60 м.д. наблюдаются сигналы от алифатической группы полимерного звена. Сигналы в области 175 – 178 м.д. соответствуют атому углерода карбонильных групп полимера (в эндо- и экзоконформациях). Сигнал в области 205 м.д. характеризует карбонильные фрагменты концевой ацетилацетонатной группы в С-

форме. Соотношение интегралов концевой ацетилацетонатной и карбонильной группы полимера равно 1:31. Так как в ацетилацетонатном фрагменте две С=О группы, то число звеньев в цепи будет равно 62, а молекулярная масса – 9400. Эти данные хорошо согласуются со значением конверсии мономера в полимер в опыте (74 моль НБ-СООМе/моль Pd)

Результаты полимеризации фенилнорборнена под действием каталитических систем состава  $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{PR}_3)_2]\text{BF}_4/25\text{BF}_3\text{OEt}_2$  при температурах  $25^\circ\text{C}$  и  $80^\circ\text{C}$  обобщены в таблице 6. В  $^1\text{H}$  ЯМР спектре полимера наблюдаются широкий сигнал от норборненового кольца в области 1 – 3 м.д. и широкий сигнал от фенильной группы в области 7 – 8,5 м.д. Повышение температуры реакции до  $80^\circ\text{C}$  увеличивает активность каталитической системы  $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4/25\text{BF}_3\text{OEt}_2$  от 28 до 750 кг<sub>ФНБ</sub>/моль<sub>Pd</sub>·час. В присутствии более основных и стерически затрудненных лигандов типа  $\text{P}(\text{i-Pr})_3$  в комплексе наблюдается небольшое понижение активности – до 650 кг<sub>ФНБ</sub>/моль<sub>Pd</sub>·час.

Таблица 6 – Полимеризация фенилнорборнена на каталитических системах  $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{PR}_3)_2]\text{BF}_4 + 25\text{BF}_3\text{OEt}_2$ , фенилнорборнен/Pd = 500,  $C_{\text{Pd}}=7,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, Растворители: 0,35 мл толуола + 0,2 мл дихлорметана

Комплекс Pd	t, °C	τ, мин	Конверсия, %	Активность, кг <sub>ФНБ</sub> /моль <sub>Pd</sub> ·час
$[(\text{асас})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (I)	25	120	65%	$2,8 \cdot 10^4$
$[(\text{асас})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (I)	80	5	73%	$7,5 \cdot 10^5$
$[(\text{асас})\text{Pd}(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2]\text{BF}_4$ (II)	80	5	64%	$6,5 \cdot 10^5$

В литературе описана полимеризация фенилнорборнена в присутствии комплексов состава  $[(\text{L} \sim \text{L})\text{Pd}(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$  [10] при этом наблюдается полимеризация только *экзо*-формы мономера. Как следствие конверсия фенилнорборнена в полимеры не превышает 22% (отношение *экзо*-/*эндо*- равно 1/4). В данной работе в тестовых экспериментах (Таблица 6) активность каталитических систем  $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4/25\text{BF}_3\text{OEt}_2$  превышает активность описанных палладиевых аналогов в сравнимых условиях в 3,5 раза, а в оптимальных условиях - в 80 раз.

<sup>9</sup>US Patent 7442752. (28.10.2008). Norbornene – ester based addition polymer and method for preparing the same / S.-H Chun, W.-K Kim, S.-C Yoon, T.-S Lim

<sup>10</sup>.Homo- and Copolymerization of Strained Cyclic Olefins with New Palladium(II) Complexes Bearing Ethylene-Bridged Heterodonor Ligands / A.S. Abu-Sarrah [et al] // Macromol. Chem. Phys.- 2001.- V. 202.- P. 599-603.

### 1.2.2. Селективная димеризация стирола

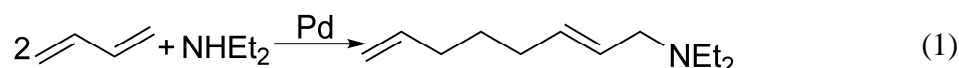
На этапе, предшествовавшем данной работе, была описана высокоэффективная в селективной димеризации стирола в 1,3-дифенилбутен-1 каталитическая система состава  $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4 + 5 \text{BF}_3\text{OEt}_2$  [7]. При сравнительном тестировании данной системы и новой системы состава  $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2]\text{BF}_4 + 5 \text{BF}_3\text{OEt}_2$ , содержащей в качестве лиганда более основной три(изопропил)фосфин, наблюдалось существенное увеличение выхода целевого продукта (1,3-дифенилбутен-1) почти в 2 раза (Таблица 7).

Таблица 7 – Влияние природы фосфорорганических лигандов на конверсию стирола в олигомеры (каталитическая система —  $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4 + 5\text{BF}_3\text{OEt}_2$ ;  $T=60^\circ\text{C}$ ; время опыта - 3 часа; стирол/ $\text{Pd}=20000$ ; количество палладия в опыте —  $1,45 \cdot 10^{-6}$  моль)

Комплекс	Выход, мольстирола/ $\Gamma$ -атPd	Состав продуктов, масс. %	
		Димеры	Олигомеры
$[(\text{асас})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (I)	10590	93	7
$[(\text{асас})\text{Pd}(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2]\text{BF}_4$ (II)	18470	93	7

### 1.2.3. Теломеризация диенов с диэтиламином

Теломеризация 1,3-бутадиена с диэтиламином. Эта реакция была выбрана в качестве объекта исследования (уравнение 1) – во-первых, в силу высокой активности диэтиламина как нуклеофила, во-вторых, из-за высокой селективности этой реакции по N,N-диэтилокта-2,7-диен-1-амину на палладиевых катализаторах. Существенную роль играет также относительная дешевизна и доступность этого амина.



Комплекс  $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  был использован непосредственно в качестве катализатора теломеризации бутадиена с диэтиламином (Таблица 8). Согласно приведенным результатам добавки эфирата трифторида бора не значительно влияют на активность катализатора. Напротив, при полимеризации норборнена и его производных, добавки эфирата трифторида бора необходимы для получения активного катализатора. Можно предположить, что более сильные электронодоноры – бутадиен и диэтиламин в состоянии вызвать разворот ацетилацетонатной группы из бидентатной O,O- в C<sup>3</sup>-связанную форму при палладии без дополнительных добавок эфирата трифторида бора.

Таблица 8 – Теломеризация бутадиена с диэтиламином на палладиевых каталитических системах. Условия реакции: 38,7 ммоль бутадиена, 19,4 ммоль Et<sub>2</sub>NH,  $1,94 \cdot 10^{-5}$  моль Pd, 70°C, 3ч.

Катализатор	Конверсия бутадиена, мольC <sub>4</sub> H <sub>6</sub> /мольPd
$[(\text{асас})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$	2000*
$[(\text{асас})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4/15\text{BF}_3\text{OEt}_2$	1920**

\*Селективность по N,N-диэтилокта-2,7-диен-1-амину 99,9%

\*\*В опыте наблюдалось образование побочных олигомерных продуктов.

На основании результатов этих опытов, в дальнейшем эфират трифторида бора как компонент каталитической системы не использовался. Индивидуальные комплексы (I) – (III) и (VI) – (IX) были протестированы в реакции теломеризации бутадиена с диэтиламином (Таблица 9).

Даже при низкой концентрации катализатора (II) конверсия составила 91%, а селективность по продукту 99,9%. При использовании в качестве катализатора индивидуального комплекса (VI) наблюдается резкое понижение активности. Это может быть связано с его плохой растворимостью, а, следовательно, низкой концентрацией

активных центров в реакционном объёме. На основании сравнения полученных результатов и литературных данных можно отметить, что протестированные катализаторы относятся к разряду высокоэффективных.

Таблица 9 – Теломеризация бутадиена с диэтиламино. Условия реакции: бутадиен:Pd = 6000, Et<sub>2</sub>NH:Pd = 3270; 1,3·10<sup>-5</sup> моль Pd (0,016 мольных %), 70°C, 3 ч.

Комплекс	Выход продукта, %	Селективность по продукту, %	TOF, МОЛЬ <sub>бутадиен</sub> /(МОЛЬ <sub>Pd</sub> ·Ч)
[(acac)Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> (I)	71,1	99,9	1420
[(acac)Pd(P(i-Pr) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> (II)	91,0	99,9	1820
[(acac)Pd(P(p-Tol) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> (III)	73,8	99,9	1480
[(acac)Pd(dppm)]BF <sub>4</sub> (VI)	10,6	99,9	210
[(acac)Pd(dppp)]BF <sub>4</sub> (VII)	79,4	99,9	1590
[(acac)Pd(dppb)]BF <sub>4</sub> (VIII)	76,6	99,9	1530
[(acac)Pd(dppf)]BF <sub>4</sub> (IX)	49,0	99,9	980

Продукт – N,N-диэтилокта-2,7-диен-1-амин

*Теломеризация изопрена с диэтиламино.* При проведении реакции теломеризации изопрена с диэтиламино в присутствии катионных комплексов палладия образуются четыре основных изомерных продукта (Уравнение 2).

При использовании комплексов (I) – (III) и (VI) – (IX) в качестве катализаторов этой реакции образуется больше изомера **х-г** (N,N-диэтил-2,6-диметилокта-2,7-диен-1-амин) (Таблица 10, номера 1-6).

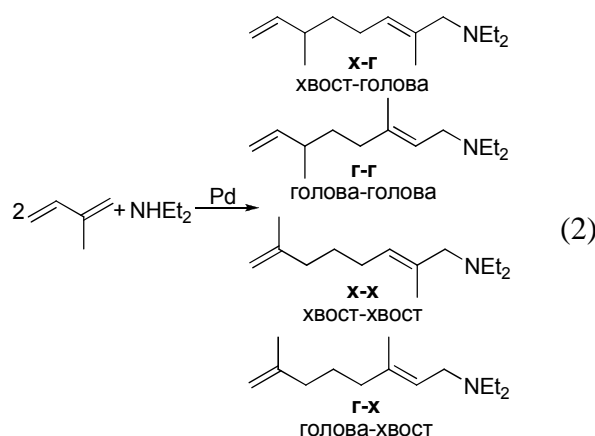


Таблица 10 – Теломеризация изопрена с диэтиламино. Условия реакции: изопрен/Pd=200; 2,5·10<sup>-5</sup> моль Pd (0,5 мольных %), 0,5 мл изопрена, 0,5 мл NHEt<sub>2</sub>, 0,5 мл растворителя, 25°C, 20 ч.

№	Растворитель	Каталитическая система	Конверсия, %	Селективность, %		Количество теломеров			
				Теломеры	Продукты аминирования	х-г	г-г	х-х	г-х
1	MeOH	(I)	75,00	95	5	48,3	23,7	14,3	13,6
2	MeOH	(III)	100,00	96	4	47,8	26,0	14,4	11,8
3	MeOH	(VI)	8,00	100	0	59,4	28,6	7,0	5,0
4	MeOH	(VII)	44,00	100	0	51,0	23,0	15,9	10,0
5	MeOH	(VIII)	83,00	99	1	51,2	24,0	15,0	9,8
6	MeOH	(IX)	96,00	99	1	51,3	21,2	16,5	10,9
7	MeOH	(I)	78,00	94	6	49,4	26,4	12,8	11,3
8	MeCN	(I)	79,00	86	14	44,9	32,5	10,4	12,2
9	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	(I)	84,00	83	17	41,3	36,5	9,8	12,3
10	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	(I)	71,00	49	51	38,0	48,4	6,5	7,1
11	MeOH	(I)/ 20BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub>	67,00	69	31	58,0	31,5	6,6	3,9
12	MeCN	(I)/ 20BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub>	93,00	44	56	38,2	53,4	4,1	4,3
13	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	(I)/ 20BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub>	полимер	–	–	–	–	–	–
14	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	(I)/ 20BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub>	полимер	–	–	–	–	–	–

Наиболее активными оказались комплексы (III) и (IX), а наиболее селективные – комплексы с дифосфиновыми лигандами. Наибольшая селективность по отношению к изомерному продукту хвост-голова наблюдается для комплекса с лигандом  $\text{dppm}$  (почти 60%), однако скорость реакции очень низкая. На селективность процесса теломеризации изопрена с диэтиламином в присутствии каталитических систем  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4/n\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  ( $n=0, 20$ ) существенно влияет природа растворителя. В ряду использованных в процессе органических растворителей:  $\text{MeCN}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{MeOH}$ , – наилучшим является метанол (Таблица 10, номера 7-10). При добавлении кислоты Льюиса, 20 частей  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ , в качестве сокатализатора, характер реакции меняется существенным образом. Например, в метаноле или ацетонитриле увеличивается число продуктов аминирования (Таблица 10, номера 11-12), а в дихлорметане и нитрометане образуются полимерные продукты (Таблица 10, номера 13-14).

## 2. Комплексы с азотсодержащими лигандами

### 2.1. Характеристика комплексов

Комплексы  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{HNEt}_2)]\text{BF}_4$  (XIII),  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{HNBu}_2)]\text{BF}_4$  (XIV) были синтезированы по методу 1. Комплексы  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{morph})_2]\text{BF}_4$  (XV),  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{HNEt}_2)_2]\text{BF}_4$  (XVI),  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{HNBu}_2)_2]\text{BF}_4$  (XVII),  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{HN}(\text{n-oct})_2)_2]\text{BF}_4$  (XVIII),  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{bipy})]\text{BF}_4$  (XIX),  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{phen})]\text{BF}_4$  (XX) были синтезированы по методу 2.

Таблица 11. Результаты DFT-расчетов параметров структуры для катионов комплексов (XIII) – (XVI), (XIX) и (XX).

№	$L_1$	$L_2$	$\text{Pd}-L_1$ , Å	$\text{Pd}-L_2$ , Å	$L_1-\text{Pd}-L_2$ , °	$\text{Pd}-\text{O}_1$ , Å	$\text{Pd}-\text{O}_2$ , Å	$\text{O}-\text{Pd}-\text{O}$ , °
(XIII*)	$\text{PPh}_3$	$\text{HNEt}_2$	2,31	2,11	95,0	2,03	2,07	92,9
(XIV*)	$\text{PPh}_3$	$\text{HNBu}_2$	2,31	2,12	93,9	2,03	2,07	92,2
(XV*)	$\text{morph}$	$\text{morph}$	2,11	2,11	94,1	2,02	2,02	94,2
(XVI*)	$\text{HNEt}_2$	$\text{HNEt}_2$	2,11	2,11	94,0	2,01	2,02	94,3
(XIX)	$\text{bipy}$		2,03	2,03	80,5	2,00	2,01	94,3
(XX)	$\text{phen}$		2,04	2,04	81,4	2,00	2,0	94,9

\* – связь N-H направлена внутрь угла N-Pd-N.

По данным DFT-расчетов параметров геометрии для катионов комплексов (XIII) и (XIV) наблюдается уменьшение длин связей палладий – лиганд по сравнению с фосфиновыми комплексами, например (I), однако это отличие относительно не велико и составляет  $\Delta = 0,02$  Å (Таблица 11). При этом наблюдается уменьшение угла  $L_1-\text{Pd}-L_2$ , и одновременное увеличение угла  $\text{O}-\text{Pd}-\text{O}$ . Это может быть связано со стерическими характеристиками лигандов, обусловленное заменой более объемного фосфинового лиганда на аминовый. Вследствие большей объемности фосфиновых лигандов наблюдается увеличение угла  $L_1-\text{Pd}-L_2$  и «сжатие» хелатного ацетилацетонатного лиганда. Угол  $\text{O}-\text{Pd}-\text{O}$  при переходе от катионов разнолигандных комплексов с аминовым и фосфиновым лигандами к комплексным катионам с аминами увеличивается. Напротив угол  $L_1-\text{Pd}-L_2$  изменяется не существенно, хотя ожидалось его уменьшение. Уменьшение длин связей  $\text{Pd}-\text{N}$  и  $\text{Pd}-\text{O}$  в комплексах (XIX) и (XX), а также сильное уменьшение угла  $L_1-\text{Pd}-L_2$  ( $\Delta = 12 - 15^\circ$ ) при незначительном увеличении угла  $\text{O}-\text{Pd}-\text{O}$ , обусловлено жесткой структурой этих бидентатных лигандов.

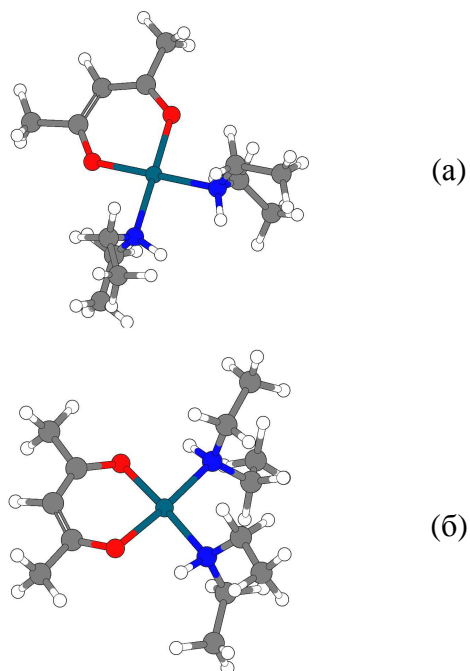


Рисунок 5. Возможные варианты направления связи N-H в пространстве на примере комплекса (XVI): а) внутрь угла N-Pd-N, б) вне угла N-Pd-N.

При проведении расчетов параметров геометрии для катионов комплексов с аминными лигандами возможны два варианта расположения протонов: направление связи N-H внутрь угла N-Pd-N или же в противоположную сторону (Рисунок 5). По результатам расчетов для катионов (XV\*) и (XVI\*) (Таблица 12 и Таблица 13), в аминных лигандах которых связь N-H направлена внутрь угла N-Pd-N, и катионов (XV\*\*) и (XVI\*\*), связь N-H направлена вне угла N-Pd-N, можно сказать, что в последнем случае происходит незначительное укорочение длин связей Pd-N и Pd-O при одновременном увеличении углов N-Pd-N и O-Pd-O. Это объясняется тем, что направленные вне угла N-Pd-N атомы водорода, находятся довольно близко к атомам кислорода ацетилацетонатного лиганда,  $d(\text{O}-\text{H})_{\text{cp}} = 2,15 \text{ \AA}$  для (XV\*\*) и  $d(\text{O}-\text{H})_{\text{cp}} = 2,16 \text{ \AA}$  для (XVI\*\*) и могут взаимодействовать с ними, что приводит к увеличению углов. Расчетные энергии образования катионов показывают, что энергетически более выгодно образование (XV\*\*) и (XVI\*\*) по сравнению с (XV\*) и (XVI\*) ( $\Delta E = 1,5 - 2 \text{ ккал/моль}$ ).

Таблица 12. Относительная энергия системы в точке (ккал/моль), длины связей ( $\text{\AA}$ ) и углы ( $^\circ$ ) для катионов  $[(\text{асас})\text{Pd}^+(\text{morph})_2]^*$  рассчитанные методом DFT/BP86.

	$[(\text{асас})\text{Pd}^+(\text{morph})_2]^*$	$[(\text{асас})\text{Pd}^+(\text{morph})_2]**$	$[(\text{асас})\text{Pd}(\text{morph})_2]\text{BF}_4$
обозначение	(XV*)	(XV**)	(XV)
Pd-N <sub>cp</sub>	2,11	2,11	2,09
N-Pd-N	94,1	102,8	93,3
Pd-O <sub>cp</sub>	2,02	2,01	2,04
O-Pd-O	94,2	95,4	93,3
$\Delta E$	0	1,8	115,7 <sup>†</sup>

<sup>†</sup>  $\Delta E = E(\text{комплекса}) - E(\text{катиона}) - E(\text{аниона})$ ;

\* связь N-H направлена внутрь угла N-Pd-N;

\*\* связь N-H направлена вне угла N-Pd-N.

Таблица 13. Относительная энергия системы в точке (ккал/моль), длины связей ( $\text{\AA}$ ) и углы ( $^\circ$ ) для катионов  $[(\text{асас})\text{Pd}^+(\text{HNEt}_2)_2]^*$  рассчитанные методом DFT/BP86.

	$[(\text{асас})\text{Pd}^+(\text{HNEt}_2)_2]^*$	$[(\text{асас})\text{Pd}^+(\text{HNEt}_2)_2]**$	$[(\text{асас})\text{Pd}(\text{HNEt}_2)_2]\text{BF}_4$
обозначение	(XVI*)	(XVI**)	(XVI)
Pd-N <sub>cp</sub>	2,12	2,11	2,10
N-Pd-N	94,1	102,3	91,7
Pd-O <sub>cp</sub>	2,01	2,01	2,04
O-Pd-O	94,3	95,3	93,5
$\Delta E$	0	1,5	112,3 <sup>†</sup>

<sup>†</sup>  $\Delta E = E(\text{комплекса}) - E(\text{катиона}) - E(\text{аниона})$ ;

\* – связь N-H направлена внутрь угла N-Pd-N;

\*\* – связь N-H направлена вне угла N-Pd-N.

Для монокристалла комплекса  $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{morph})_2]\text{BF}_4$  был выполнен рентгеноструктурный анализ. Пространственная группа симметрии P-1, со значениями пара-

метров подрешетки  $a = 8,6812(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,8778(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,0872(4) \text{ \AA}$ , и  $\beta = 80,563(2) \text{ \AA}$ . В кристаллической структуре наблюдаются катионы  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{morph})_2]^+$  с Pd(II) в плоскоквадратной координации (Рисунок 6). Атом палладия координирован четырьмя атомами: двумя атомами азота морфолиновых лигандов ( $d(\text{Pd}-\text{N})_{\text{средн.}} = 2,049[5] \text{ \AA}$ ) и двумя атомами кислорода ацетилацетонатного лиганда ( $d(\text{Pd}-\text{O})_{\text{средн.}} = 1,995[4] \text{ \AA}$ ) с углами  $\text{N}-\text{Pd}-\text{N} = 90,29^\circ$  и  $\text{O}-\text{Pd}-\text{O} = 94,03^\circ$ . Следует отметить, что слабокоординирующийся анион  $\text{BF}_4^-$  находится во второй координационной сфере палладия и располагается между двумя морфолиновыми лигандами. При этом расстояние между атомами Pd и B составляет  $5,329 \text{ \AA}$ . Для сравнения, расстояние между атомами Pd и B в комплексе  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{dppp})]\text{BF}_4$  составляет  $9,319 \text{ \AA}$  и анион находится вне координационной плоскости металла, около фенильного заместителя при фосфоре.

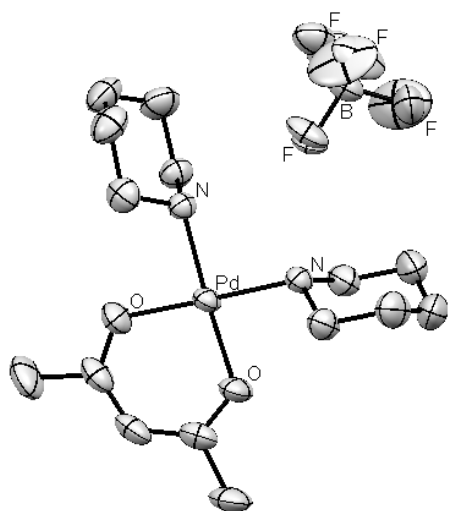


Рисунок 6. Структура комплекса  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{morph})_2]\text{BF}_4$  по данным PCA

С учетом данных, полученных методом PCA, были проведены расчеты параметров геометрии для комплексов (XV) и (XVI), из которых видно, что атомы водорода NH групп аминов расположены внутри угла  $\text{N}-\text{Pd}-\text{N}$  и взаимодействуют с анионом  $\text{BF}_4^-$ , который располагается между аминными лигандами. В комплексе (XV) атомы водорода расположены в плоскости угла и взаимодействуют с ближайшим атомом фтора  $d(\text{H}^1-\text{F}^1) = 1,72 \text{ \AA}$  и  $d(\text{H}^2-\text{F}^1) = 1,82 \text{ \AA}$ . Для комплекса (XVI) наблюдается взаимодействие аминных протонов с двумя атомами фтора от  $\text{BF}_4^-$ ,  $d(\text{H}^1-\text{F}^1) = 1,73 \text{ \AA}$  и  $d(\text{H}^2-\text{F}^2) = 1,73 \text{ \AA}$ , при этом атомы водорода немного выходят из плоскости угла  $\text{N}-\text{Pd}-\text{N}$ , один вверх, другой вниз. Расчет энергии образования катиона путем вычитания из энергии образования комплекса энергии образования аниона, показал,

что расположение протонов, связанных с азотом, внутри угла  $\text{N}-\text{Pd}-\text{N}$  и взаимодействие с анионом  $\text{BF}_4^-$  приносят выигрыш в энергии свыше  $110 \text{ ккал/моль}$ , что обусловлено главным образом электростатическим взаимодействием аниона с катионом. Так учет растворителя (хлороформ) при расчетах с использованием модели COSMO показывает понижение обсуждаемой энергии образования до  $46 \text{ ккал/моль}$ .

Для катионов комплексов (XIII) и (XIV) также был произведен расчет по оптимизации геометрии с расположением NH протона внутри угла  $\text{N}-\text{Pd}-\text{P}$  и вне него. По результатам расчетов можно сделать вывод, что образование структур типа (XIII\*) и (XIV\*) выгодней на  $2 \text{ ккал/моль}$ .

Для катиона комплекса (XVI) был произведен расчет колебательных спектров методом DFT (Таблица 14). Как видно из представленных данных результаты расчета в целом хорошо согласуются с экспериментальными данными. Стоит отметить, что расхождение происходит при описании полос относящихся к аминному фрагменту, расчет дает завышенные значения.

Для комплексов (XV) и (XVI) был проведен расчет ЯМР спектров. В таблице 15 приведены экспериментальные и расчетные данные  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектров для катиона и самого комплекса (XVI) методом DFT, используя два разных функционала BP86 и B3LYP. Результаты расчетов  $^{13}\text{C}$  ЯМР показывают несколько завышенные значения химических сдвигов по сравнению со спектроскопическими данными ( $\Delta\delta = 5 - 16 \text{ м.д.}$ ). Расчеты с использованием разных функционалов показывают близкие



значения химических сдвигов. Следует отметить, что значение  $\delta(\text{C}=\text{O})$ , рассчитанного с использованием функционала BP86, ближе к экспериментальным данным, чем значения, полученные при использовании V3LYP.

Таблица 14. Экспериментальные и рассчитанные методом DFT колебательные спектры катионов комплекса (XVI)

	Колебание	ИК	Расчеты методом DFT
(XVI**)	$\nu(\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C})$	1574, 1521	1557, 1531
	$\delta_{(\text{C}-\text{H}$ от $\text{CH}_3)$	1457, 1427, 1382	1460, 1421, 1371
	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3, \text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C})$	1277	1272
	$\delta_{(\text{C}-\text{H}$ от $\text{CH})$	1197, 817	1188, 812
	$\delta_{(\text{C}-\text{H}$ от $\text{CH}_2)$	1145	1133, 1128
	$\nu_{(\text{C}-\text{H}$ от $\text{CH}_2$ и $\text{CH}_3)$	2978, 2942, 2883	3085, 3081, 3053,
	$\nu_{(\text{N}-\text{H})}$	3256	3343

\*\* – связь N-H направлена вне угла N-Pd-N.

Таблица 15. Экспериментальные и расчетные данные ЯМР спектров для (XVI).

		$[(\text{acac})\text{Pd}^+(\text{NHEt}_2)_2]^{**}$ BP86/TZVPP	$[(\text{acac})\text{Pd}^+(\text{NHEt}_2)_2]^{**}$ V3LYP/TZVPP	$[(\text{acac})\text{Pd}(\text{NHEt}_2)_2]\text{BF}_4$ V3LYP/TZVPP	$[(\text{acac})\text{Pd}(\text{NHEt}_2)_2]\text{BF}_4$ Спектр ЯМР
	$^{13}\text{C}$	$\delta$ , м.д.	$\delta$ , м.д.	$\delta$ , м.д.	$\delta$ , м.д.
acac	$\text{CH}_3$	29,9	30,1	29,3	25,21
	$\text{C}=\text{O}$	193,8	204,9	204,1	188,0
	$\text{CH}$	108,7	108,3	109,6	101,0
NHEt <sub>2</sub>	$\text{CH}_2$	59,2	57,6	56,7	47,67
	$\text{CH}_3$	19,1	19,0	19,3	13,96
	$^1\text{H}$	$\delta$ , м.д.	$\delta$ , м.д.	$\delta$ , м.д.	$\delta$ , м.д.
acac	$\text{CH}_3$	2,0; 2,5	1,9; 2,5	2,0	2,03
	$\text{CH}$	5,8	5,7	5,5	5,55
NHEt <sub>2</sub>	$\text{NH}$	2,9	2,4	6,4	3,62
	$\text{CH}_2$	3,0; 3,6	3,1; 3,5	3,0; 3,5	2,61; 2,99
	$\text{CH}_3$	1,1; 1,3; 1,4	1,2; 1,3; 1,4	1,0; 1,3; 1,8	1,55

\*\* – связь N-H направлена вне угла N-Pd-N.

Химические сдвиги на ядрах  $^1\text{H}$ , рассчитанные с использованием разных функционалов, имеют между собой близкие значения и относительно хорошо коррелируют с экспериментальными данными. Исключение составляют сдвиги N-H протонов диэтиламина. Результаты расчетов с BP86 и V3LYP для катиона по своему значению ( $\delta(\text{N}-\text{H}) = 2,9$  и  $2,4$  м.д.) наиболее близки к спектральным данным ( $\delta(\text{N}-\text{H}) = 3,6$  м.д.). Однако они не учитывают присутствие аниона  $\text{BF}_4^-$  и его взаимодействие с протонами диэтиламинных лигандов. Значение  $\delta(\text{N}-\text{H}) = 6,4$  м.д., полученное при расчете (V3LYP) комплекса (XVI), по сравнению с данными ЯМР-спектроскопии завышено в 1,5 – 2 раза, тем не менее, в нем учитывается взаимодействие аминного протона с анионом. Такое сильное расхождение расчетных и экспериментальных данных связано с тем, что при расчетах не учитывается взаимодействие катионного комплекса и растворителя с образованием сольватных оболочек, а, следовательно, ослабление взаимодействия аниона с протонами аминов. Для комплекса (XV) произведен расчет химических сдвигов на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  с использованием функционалов BP86 и V3LYP. Результаты расчетов с использованием функционалов BP86 и V3LYP показывают близкие между собой значения химических сдвигов. Значение  $\delta(\text{C}=\text{O})$  на ядрах  $^{13}\text{C}$ , полученные при использовании BP86, так же как и в предыдущем случае, нахо-

дится ближе к значению  $\delta(\text{C}=\text{O})$  эксперимента. Значения хим. сдвигов N-H протонов по данным спектроскопии также меньше по сравнению с расчетными данными. В  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах разнолигандных комплексов (XIII) и (XIV) наблюдаются сигналы с  $\delta(\text{N-H}) = 1,98$  м.д.. Это позволяет сделать вывод об отсутствии взаимодействия аниона с аминовым протоном, а так же о том, что объемный трифенилфосфиновый лиганд не позволяет подойти аниону  $\text{BF}_4^-$  к N-H протону, направленному внутрь угла N-Pd-P. Кроме того, из-за различной природы лигандов, координированных к палладию, в спектрах наблюдается расхождение химических сдвигов от  $\text{CH}_3$  протонов ацетилацетоната, которые составляют 1,48 и 1,30 м.д. для (XIII), а также 1,48 и 1,36 м.д. для (XIV).

## 2.2. Каталитические свойства

### 2.2.1. Полимеризация норборнена

Синтезированные комплексы в сочетании с эфиром трифторида бора были протестированы в качестве каталитической системы в реакции полимеризации норборнена (Таблица 16).

Таблица 16. Полимеризация норборнена в присутствии каталитической системы  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L}_1)(\text{L}_2)]\text{BF}_4 + 25\text{BF}_3\text{OEt}_2$  ( $t=25^\circ\text{C}$ ; растворитель –  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

№	Комплекс	НБ/Pd	$n_{\text{Pd}}$ , ммоль	время, ч	конверсия, %	TOF, час $^{-1}$	Активность, $\Gamma_{\text{ПНБ}}/(\text{МОЛЬ}_{\text{Pd}} \text{ час})$
1	(XIII)	5000	0,0062	0,25	11,8	2363	$2,23 \cdot 10^5$
2	(XIV)	5000	0,0062	0,25	10,5	2098	$1,98 \cdot 10^5$
3	(XV)	10000	0,00433	4	50,8	1270	$1,2 \cdot 10^5$
4	(XVI)	10000	0,00433	4	55,5	1388	$1,3 \cdot 10^5$
5	(XVII)	10000	0,00433	4	30,5	763	$7,2 \cdot 10^4$
6	(XVIII)	10000	0,00433	4	–	–	–

Наибольшую активность проявили каталитические системы на основе разнолигандных комплексов (XIII) и (XIV). Наличие фосфинового лиганда увеличивает активность системы примерно в 2 раза (см. Таблица 16; строки 1, 2 и 4, 5). Следует отметить, что с увеличением длины углеводородного заместителя в амине падает активность каталитической системы. Характеристическая вязкость полученных полимеров возрастает в ряду (XV), (XVI), (XVII) и составляет 1,963 дл/г, 2,831 дл/г и 3,597 дл/г соответственно. Комплексы (XIX) и (XX) ввиду их нерастворимости показали нулевую активность.

### 2.2.2. Селективная димеризация стирола

Для каталитических систем на основе комплексов (XV) - (XVII) были проведены испытания в реакции димеризации стирола. В ряду испытанных систем представленных в таблице 17 наиболее селективной является система на основе (XV). В присутствии данной системы селективность составляет 99,9%, как следствие эта система может быть рекомендована для целевого препаративного получения 1,3-дифенилбутена-1. Комплексы (XIX) и (XX) ввиду своей нерастворимости не были протестированы.

Таблица 17. Влияние природы лигандов на конверсию стирола в олигомеры (каталитическая система —  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4 + 5\text{BF}_3\text{OEt}_2$ ;  $T=50^\circ\text{C}$ ; время опыта - 5 часов; стирол/Pd = 30000; количество палладия в опыте —  $8,7 \cdot 10^{-6}$  моль)

Комплекс	Выход, мольстирола/г-аТ <sub>Рd</sub>	Состав продуктов, масс. %	
		Димеры	Олигомеры
$[(\text{acac})\text{Pd}(\text{morph})_2]\text{BF}_4$ (XV)	19300	99,9	0,1
$[(\text{acac})\text{Pd}(\text{HNEt}_2)_2]\text{BF}_4$ (XVI)	24800	80,0	20
$[(\text{acac})\text{Pd}(\text{HNBu}_2)_2]\text{BF}_4$ (XVII)	15000	35,6	64,4

### 2.2.3. Теломеризация изопрена с диэтиламином

Комплексы (XV) – (XX) оказались неактивными в реакции теломеризации. Комплексы же (XIII) и (XIV) благодаря наличию фосфинового лиганда проявили активность в теломеризации изопрена с диэтиламином. Уровень коверсии достигает 92% при условиях реакции: изопрен/Pd=200, n(Pd)=25 мкмоль, 0,5 мл изопрен, 0,5 мл диэтиламина, растворитель MeOH – 0,5 мл,  $V_0=1,5$  мл,  $t=25^\circ\text{C}$ , время реакции - 20 ч.

## 3. Комплексы с лабильными лигандами

### 3.1. Характеристика состава и строения комплексов

Комплексы состава [(acac)Pd(MeCN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> (X) и [(acac)Pd(cod)]BF<sub>4</sub> (XXII) были получены путем взаимодействия Pd(acac)<sub>2</sub>, 2BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> и ацетонитрила или циклооктадиена.

По результатам DFT-расчетов параметров геометрии для катиона комплекса (X) средние значения длин связей Pd-N и Pd-O составляют 2,01 Å и 1,99 Å соответственно, что существенно ниже значений – для комплексов с азотсодержащими лигандами. Угол N-Pd-N (=92,3°) меньше чем в комплексах с аминными лигандами, но больше чем для комплексных катионов с бипиридином и фенантролином. Значение угла O-Pd-O равно 94,4° практически совпадает со значениями для комплексов с азотсодержащими лигандами.

Состав и строение комплекса (X) были подтверждены данными <sup>13</sup>C и <sup>1</sup>H ЯМР-, ИК-спектрокопии и элементного анализа. Рассчитанные значения полос поглощения в колебательном спектре согласуются с экспериментальными данными (Таблица 18).

Таблица 18 Рассчитанные и экспериментальные значения полос поглощения в колебательном спектре

	Колебание	ИК	Расчеты методом DFT
[(acac)Pd(MeCN) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	$\nu_{(\text{C}=\text{O} \text{ и } \text{C}=\text{C})}$	1581, 1524	1560, 1528
	$\delta_{(\text{C}-\text{H} \text{ от } \text{CH}_3)}$	1447, 1419, 1405, 1356, 1339	1445, 1419, 1404, 1351, 1338
	$\nu_{(\text{C}-\text{CH}_3, \text{C}=\text{O} \text{ и } \text{C}=\text{C})}$	1281	1274
	$\delta_{(\text{C}-\text{H} \text{ от } \text{CH})}$	1196, 812	1178, 794
	$\nu_{(\text{C}-\text{H} \text{ от } \text{CH}_3)}$	3103, 3000, 2938	3123, 3093, 2999
	$\nu_{(\text{C}=\text{N})}$	2330, 2301	2342, 2337

Дополнительные данные о составе и строении комплексного катиона были получены из данных <sup>13</sup>C ЯМР. В спектре хорошо идентифицируются все структурные фрагменты: бидентатно O,O-связанный ацетилацетонатный лиганд: 23,30 к. (CH<sub>3</sub>), 101,70 д. (CH), 187,37 с. (C=O); ацетонитрильный лиганд: 2,37 к. (CH<sub>3</sub>), 122,95 с. (CN). Сигналы координированного ацетонитрильного лиганда сдвинуты в слабое поле по сравнению со свободным ацетонитрилом (1,79 (CH<sub>3</sub>), 116,86 (CN)).

Изменение хим.сдвига углеродов двойной связи циклооктадиенового лиганда (117,73 м.д.) в спектре ЯМР <sup>13</sup>C комплекса [(acac)Pd(cod)]BF<sub>4</sub> (XXII) по сравнению со свободным 1,5-циклооктадиеном (128,70) обусловлено донорно-дативным взаимодействием двойной связи лиганда с переходным металлом.

### 3.2. Каталитические свойства

#### 3.2.1. Полимеризация норборнена

Было установлено, что катионный комплекс палладия состава [(acac)Pd(MeCN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> активен в аддитивной полимеризации норборнена как компонент каталитической системы [(acac)Pd(MeCN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> / 20 BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub> (Таблица 19), так в индивидуальном (Таблица 20) виде в качестве катализатора.

Таблица 19. Полимеризация норборнена на каталитической системе [(асас)Pd(МеСN)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>/20 BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub>

Растворитель	НБ/Pd	В/Pd	Pd, ммоль	t, мин	Выход, %	Активность, ГНБ/МОЛЬ <sub>Pd</sub> ·Ч
дихлорметан	10000	20	0,000892	5	88,7	1,0·10 <sup>7</sup>
толуол	10000	20	0,0008	10	96,2	5,3·10 <sup>6</sup>

Таблица 20. Полимеризация норборнена на [(асас)Pd(МеСN)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>. Зависимость конверсии от времени. Растворитель – дихлорметан, температура 20°C.

t, ч	n(Pd), ммоль	n(НБ), ммоль	Выход, %	TON
0	0	0	0	0
0,17	0,00405	40,5	8,83%	883
0,5	0,00405	40,5	14,55%	1455
1	0,00405	40,5	31,75%	3175
1,5	0,00405	40,5	46,25%	4625
2	0,00405	40,5	54,90%	5490
2,5	0,00405	40,5	64,65%	6465
3	0,00405	40,5	74,60%	7460
4	0,00405	40,5	84,35%	8435

На следующем этапе исследований, проведены эксперименты по варьированию концентрации норборнена при постоянной концентрации палладия в дихлорметане. С ростом концентрации субстрата до отношения НБ/Pd=8000 увеличивается активность катализатора ( $7,20 \cdot 10^5$  ГНБ/МОЛЬ<sub>Pd</sub>·Ч). При дальнейшем увеличении концентрации норборнена происходит спад активности до  $2,66 \cdot 10^5$  ГНБ/МОЛЬ<sub>Pd</sub>·Ч.

### 3.2.2. Димеризация винилароматических углеводов

Было установлено, что катионный комплекс палладия состава [(асас)Pd(МеСN)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> активен в селективной димеризации стирола и его производных в 1,3-диарилбутен-1 (Таблица 21). Дополнительными экспериментами установлено, что при добавлении эфира трифторида бора наблюдается интенсивный разогрев реакционной смеси ввиду катионной полимеризации *n*-метилстирола и *n*-трет-бутилстирола.

Таблица 21. Димеризация винилароматических углеводов на каталитической системе [(асас)Pd(МеСN)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> + nBF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub>. Реакция проводилась в среде субстрата.

Sub	t, ч	Температура, °С	St/Pd	В/Pd	TON, моль <sub>Sub</sub> /Г-ат <sub>Pd</sub>	Селективность по димерам, %
стирол	5	45	30000	5	28170	66,6
стирол	5	45	30000	–	19110	75,4
стирол	12	25	1000	–	880	90
<i>n</i> -метилстирол	0,1	25	20000	5	полимер	
<i>n</i> -метилстирол	12	25	1000	–	940	91
<i>n</i> -трет-бутилстирол	0,1	25	20000	5	полимер	
<i>n</i> -трет-бутилстирол	12	25	1000	–	400	89

## Выводы

1. На основе системы Pd(Асас)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub> разработан новый метод синтеза катионных комплексов палладия состава [(асас)Pd(сод)]BF<sub>4</sub> и [(асас)Pd(МеСN)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>. Предложен новый эффективный маршрут для синтеза катионных комплексов палладия типа [(асас)Pd(L)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (где L – вторичные амины, третичные фосфины) и

$[(\text{асас})\text{Pd}(\text{L}^{\wedge}\text{L})]\text{BF}_4$  (где  $\text{L}^{\wedge}\text{L}$  – бидентатные азот- и фосфорсодержащие лиганды. Практическая реализация этих вариантов представлена синтезом ряда новых комплексов, где  $\text{L} = \text{HNBu}_2, \text{HNOct}_2, \text{morph}, \text{P}(\text{i-Pr})_3$ ;  $\text{L}^{\wedge}\text{L} = \text{dppm}, \text{dppr}, \text{dppb}, \text{dppf}, \text{bipy}, \text{phen}$ . На основании DFT-расчетов уточнено отнесение колебаний в ИК спектрах для комплексов  $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4$  и  $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{L}^{\wedge}\text{L})]\text{BF}_4$  ( $\text{L} = \text{HNEt}_2, \text{MeCN}$ ;  $\text{L}^{\wedge}\text{L} = \text{dppm}, \text{dppr}, \text{dppb}, \text{dppf}$ ) и хим. сдвигов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  для комплексов  $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{NHEt}_2)_2]\text{BF}_4$  и  $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{morph})_2]\text{BF}_4$ .

- Получены и охарактеризованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии палладиевые комплексы состава  $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{i-Pr})_3)]\text{BF}_4$ ,  $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{Bu}_3))]\text{BF}_4$ ,  $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{NHEt}_2)]\text{BF}_4$ ,  $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{NHBu}_2)]\text{BF}_4$ .
- Строение комплексов состава  $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ ,  $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2]\text{BF}_4$ ,  $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{dppr})]\text{BF}_4$ ,  $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{morph})_2]\text{BF}_4$  подтверждено методом РСА и расчетом DFT/BP86. Структурные параметры для других синтезированных в работе комплексов получены DFT/BP86-расчетом.
- Для процессов теломеризации бутадиена и изопрена с диэтиламиноном предложены новые высокоэффективные катализаторы состава  $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4$  (где  $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{p-Tol})_3, \text{PBu}_3, \text{P}(\text{i-Pr})_3$ ;  $(\text{L})_2 = \text{dppm}, \text{dppr}, \text{dppb}, \text{dppf}$ ).
- Осуществлена полимеризация 5-фенилнорборнена и метилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбоксилата в присутствии каталитических систем состава  $[(\text{асас})\text{PdL}^1\text{L}^2]\text{BF}_4/n\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (где  $\text{L}^1 = \text{PPh}_3$ ;  $\text{L}^2 = \text{P}(\text{i-Pr})_3$ ;  $\text{L}^1 = \text{L}^2 = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{i-Pr})_3, \text{P}(\text{p-Tol})_3$ ). Испытанные каталитические системы в полимеризации 5-фенилнорборнена по активности (до 750 кг<sub>ФНБ</sub>/моль<sub>Рд</sub>·час) превосходят описанные в научной литературе известные палладиевые аналоги.
- Установлено, что в присутствии индивидуального комплекса  $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$  протекают как димеризация стирола, 4-метилстирола и 4-трет-бутилстирола с селективностью до 90%, так и аддитивная полимеризация норборнена.
- Разработан метод получения транс-1,3-дифенилбутена-1 с селективностью 98,9% в присутствии каталитической системы  $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{morph})_2]\text{BF}_4 / \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  при конверсии стирола до  $1,9 \cdot 10^4$  моль на г-ат Pd за 5 часов.

## Публикации по теме диссертации

- Синтез новых разнолигандных катионных комплексов палладия состава  $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{L})]\text{BF}_4$  / Д.С. Суслов, В.С. Ткач, **М.В. Быков**, М.В. Белова, О.И. Мисько // Журнал общей химии. – 2011. - Т. 81, Вып. 4. – С.779-780.
- Синтез и структура (ацетилацетонато-к<sup>2</sup>-О,О')(бис-трифенилфосфин)палладия тетрафторбората как прекурсора активных в превращении ненасыщенных углеводородов катализаторов / В.С. Ткач, Д.С. Суслов, Н.В. Куратьева, **М.В. Быков**, М.В. Белова // Координационная химия. – 2011. – Т. 37, № 10. – С. 754-758.
- Селективная димеризация стирола в 1,3-дифенилбутен-1 в присутствии высокоорганизованных каталитических систем состава  $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{PAr}_3)_2]\text{BF}_4/\text{BF}_3\text{OEt}_2$  / Д.С. Суслов, В.С. Ткач, **М.В. Быков**, М.В. Белова // Нефтехимия.– 2011. – Т.51, С. 169–175.
- Синтез на основе  $\text{Pd}(\text{асас})_2$  и  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$  прекурсоров активных в превращении ненасыщенных углеводородов комплексов состава  $[(\text{асас})\text{PdL}_2]\text{BF}_4$  / Д.С. Суслов, В.С. Ткач, **М.В. Быков**, С.Н. Зелинский, Г.В. Ратовский, О.В. Тюкалова // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 25, №. 6. – С. 29–37.
- Кристаллическая структура  $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2]\text{BF}_4$  / Н.В. Куратьева, Д.С. Суслов, В.С. Ткач, **М.В. Быков**, С.А. Громилов // Журнал структурной химии. – 2011. – Т. 52, №4. – С. 833-835

6. Пат. 2456295 Российская Федерация, МПК C07F 15/00 C07F 5/02 Способ получения (ацетилацетонато-к<sup>2</sup>-О,О')(бис-ацетонитрил)палладия тетрафторбората / Д.С. Суслов, В.С. Ткач, **М.В. Быков**, М.В. Белова ; заявитель и патентообладатель Иркут. гос. ун-т. – № 2011112364; заявл. 31.03.2011 ; опубл. 20.07.2012, Бюл. №20. – [4 с.].
7. Пат. 2423373 Российская Федерация, МПК С 07 F 15/00. Способ получения разнолигандных катионных комплексов палладия / Д.С. Суслов, В.С. Ткач, **М.В. Быков**, М.В. Белова, О.И. Мисько, заявитель и патентообладатель Иркут. гос. ун-т. – № 2009149725/04 ; заявл. 30.12.2009 ; опубл. 10.07.2011, Бюл. №19. – [5 с.].
8. Пат. 2466134 Российская Федерация, МПК C07F5/00 B01J23/44. Способ получения катионных комплексов палладия / Д.С. Суслов, В.С. Ткач, **М.В. Быков**, М.В. Белова, О.И. Мисько ; заявитель и патентообладатель Иркут. гос. ун-т. – № 2011126231; заявл. 24.06.2011; опубл. 10.11.2012, Бюл. №31. – [5 с.].
9. Быков М.В. Селективная димеризация стирола в 1,3-дифенилбутен-1 в присутствии высокоорганизованных каталитических систем состава [(acac)Pd(PAr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>/BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub> / **М.В. Быков** // Материалы Всероссийской XIX Менделеевской конференции молодых ученых, СПб, 29 июня - 03 июля 2009 г. – СПб: РАН, РФФИ, Министерство образования и науки, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 2009 – С. 100.
10. Палладиевый катализатор полимеризации норборнена и стирола / Д.С. Суслов, О.В. Губайдулина, **М.В. Быков**. // Материалы XLVI Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс»: Химия /Новосибирский гос. университет, материалы конференции. – Новосибирск, 2008 – С. 22.
11. Катализаторы на основе катионных комплексов палладия в превращении ненасыщенных углеводородов / О.В. Губайдулина, **М.В. Быков**, Д.С. Суслов. // Материалы Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» Омск, 19-23 мая 2008 г. – Омск: ИППУ СО РАН, ИК СО РАН, 2008 – С. 219-221.
12. Development of the conception on the nature of the catalytic action effective in the transformation of unsaturated hydrocarbons systems based on Pd(acac)<sub>2</sub> and BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub> / V.S. Tkach, D.S. Suslov, **M.V. Bykov**, M.V. Belova, A.V. Yakovleva.// Abstracts of VIII International conference “Mechanism of Catalytic Reactions” dedicated to the 70<sup>th</sup> anniversary of birth of Prof. Kirill I. Zamaraev, Russia, Novosibirsk, Siberian Branch of Russian Academy of Science, Boreskov Institute of Catalysis, June 29-July 2, 2009. – Novosibirsk, 2009. – P. 125.
13. Полимеризация норборнена в присутствии катализаторов на основе комплексов никеля и палладия в сочетании с эфиром трифторида бора / Д.С. Суслов, О.В. Губайдулина, **М.В. Быков**, М.В. Белова, В.С. Ткач // IV Семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова, 13 – 16 апреля, 2010 г. пос. Листвянка, Иркутской обл. Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2010. – С. 103-104.
14. Микроструктура полинорборнена, получаемого в присутствии каталитической системы [(acac)Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>/BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub> / **М.В. Быков**, М.В. Белова, О.И. Мисько, Д.С. Суслов // VII Всероссийская интерактивная (с международным участием) конференция молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии", июнь 2010 г, Саратов: СГУ, 2010 г. – С. 240 -241

15. Димеризация винилароматических углеводородов в присутствии каталитической системы  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{L})]\text{BF}_4/\text{BF}_3\text{OEt}_2$  / М.В. Белова, **М.В. Быков**, О.И. Мисько, Д.С. Суслов // VII Всероссийская интерактивная (с международным участием) конференция молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии", июнь 2010 г, Саратов: СГУ, 2010 г. – С. 363 -364
16. Синтез новых разнолигандных катионных комплексов палладия состава  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{L})]\text{BF}_4$  / **М.В. Быков**, М.В. Белова, О.И. Мисько // Школа–конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы», посвященной памяти профессора Ю.А. Дядина, тезисы докладов, 16-18 июля, Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2010. – С. 53.
17. Теломеризация бутадиена-1,3 с диэтиламино на комплексах палладия типа  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PR}_3)_2]\text{BF}_4$  / **М.В. Быков**, М.В. Белова, О.И. Мисько, А.О. Котова, Д.С. Суслов // VIII Всероссийская интерактивная (с международным участием) конференция молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» материалы конф., июнь 2011 г., Саратов. – 2011. – С. 67-68
18. Полимеризации метилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбоксилата в присутствии каталитических систем состава  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4/\text{BF}_3\text{OEt}_2$  / М.В. Белова, **М.В. Быков**, О.И. Мисько, А.О. Котова, Д.С. Суслов // VIII Всероссийская интерактивная (с международным участием) конференция молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» материалы конф., июнь 2011 г., Саратов. – 2011. – С. 176-178.
19. Синтез новых катионных комплексов палладия как прекурсоров эффективных катализаторов превращения ненасыщенных углеводородов / Д.С. Суслов, **М.В. Быков**, М.В. Белова, О.И. Мисько, В.С. Ткач // XXV Межд. Чугаевская конференция по координационной химии: материалы конф., 6-11 июня, 2011 г., Суздаль. – 2011. – С. 360.

*Автор выражает искреннюю благодарность сотрудникам ИНХ СО РАН д.ф.-м.н. С.А. Громилову, к.х.н. Н.В. Куратьевой (лаборатория кристаллохимии), к.х.н. П.А. Абрамову (лаборатория химии кластерных и супрамолекулярных соединений), сотрудникам ИГУ с.н.с. Г.В. Ратовскому, д.х.н. В.С. Ткачу, д.х.н. Н.М. Витковской, д.х.н. В.Б. Кобычеву, к.х.н. А.В. Кашевскому, д.х.н. Ф.К. Шмидту.*