

Возможность комплексообразования (2Z)-2-(1-фенилэтилиден)гидразин-1-карбоксамид и его производных с Pd(II)

Игонин А.С.¹, Исаева Е.И.¹, Пелипко В.В.¹, Байчурин Р.И.¹, Макаренко С.В.¹, Хромова О.В.², Ларионов В.А.²

¹РГПУ им А. И. Герцена, факультет химии, Санкт-Петербург
²ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва
 as@igonin-02.ru

В настоящее время большое внимание уделяется разработке методик синтеза и исследованию состава комплексных соединений палладия с азотсодержащими циклометаллированными лигандами, которые могут найти широкое применение в катализе, в частности в реакциях Сузуки-Мияуры. Значительное внимание оказывается комплексам палладия с семикарбазонами, имеющим широкий набор свойств [1].

Целью данной работы является синтез семикарбазонов (2Z)-2-(1-фенилэтилиден)гидразин-1-карбоксамид (SMK-3) и (2Z)-N-фенил-2-(1-фенилэтилиден)гидразин-1-карбоксамид (SMK-5), осуществление реакции их комплексообразования с Pd(II) и исследование каталитической активности полученных комплексов в реакциях Сузуки-Мияуры. Синтез комплексных соединений палладия с выходами 74.8% (PdSMK-3) и 65.5% (PdSMK-5) осуществляли по модифицированной методике [1]. Полученные соединения были очищены перекристаллизацией.

Идентификацию состава и строение полученных соединений осуществляли методами ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии с привлечением двумерных гетероядерных (НМQC, НМBC) экспериментов, а также методом MALDI-TOF- спектрометрии.

Показано, что координация семикарбазонов к Pd(II) осуществляется атомом азота азометинового фрагмента, атомом кислорода карбонильной группы и атомом углерода бензольного кольца ацетофенонового фрагмента. Образование комплекса Pd(II) с SMK-3 подтверждается значительным смещением в область слабого поля сигнала NH в спектре ЯМР ¹H и расщеплением сигналов C^o и C^m в спектре ЯМР ¹³C{¹H}. Также происходит значительное смещение в область слабого поля сигнала одного из C^o, что подтверждает образование связи C^o-Pd. В случае PdSMK-5, аналогично PdSMK-3, наблюдается расщепление сигналов C^o и C^m в спектре ¹³C{¹H} в области 118–135 м.д., а также значительное смещение сигнала Cⁱ ацетофенонового фрагмента лиганда в область слабого поля, что также подтверждает образование связи C^o-Pd.

Согласно данным масс-спектрометрии полученные соединения представляют собой биядерные комплексы с мостиковым атомом хлора. Наличие пяти изотопов палладия и двух изотопов хлора обуславливает появление в масс-спектрах PdSMK-5 серии пиков в диапазоне 759-750 Да для катиона [Pd₂L₂Cl]⁺ с доминирующим сигналом молекулярного иона при m/z равном 753Да.

[1] Vila J. M., Pereira T., Ortigueira L. M. [и др.]. // Journal of Organometallic Chemistry. 1998. № 556. p. 21 - 30.