

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ(II) С СЕМИКАРБАЗОНАМИ

Игонин А.С.¹ Чернова У.Д.¹ Байчурин Р.И.¹ Годовиков И.А.² Исаева Е.И.¹

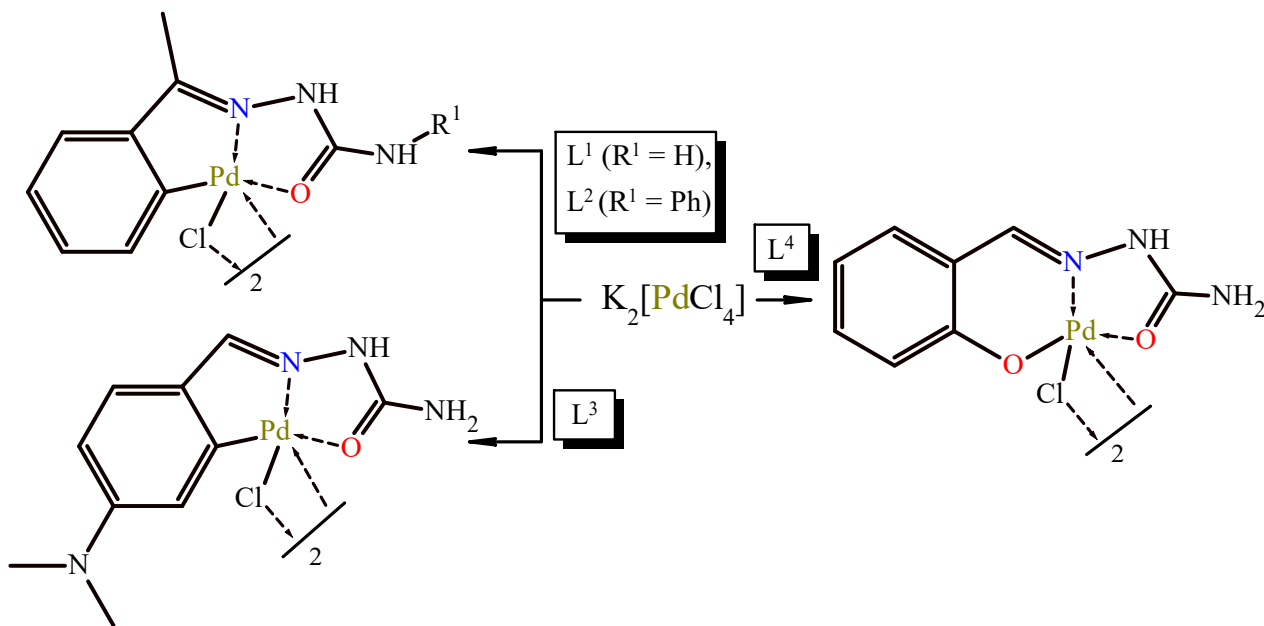
¹РГПУ им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург

²ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва

as@igonin-02.ru

В настоящее время продолжают исследования возможности применения координационных соединений палладия с различными лигандами в катализе органических реакций [1, 2]. Однако информация о применении комплексов палладия(II) с семикарбазонами в катализе мало освещена в литературе. Препараты для получения лигандов данного типа в большинстве случаев являются коммерчески доступными, а сами семикарбазоны «удобны» для комплексообразования в силу своей плоской структуры и наличия нескольких донорных атомов.

В рамках данной работы был получен ряд координационных соединений палладия(II) с различными семикарбазонами:

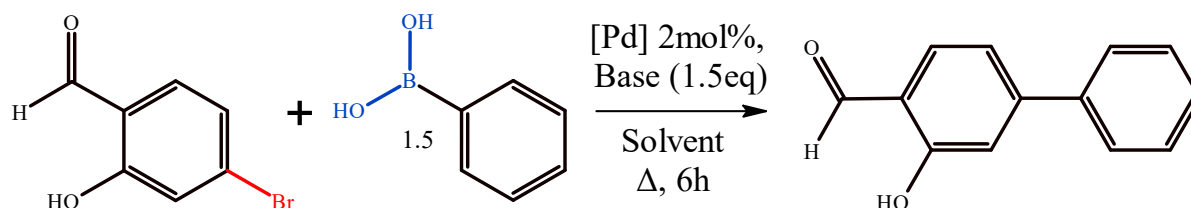


Данные координационные соединения были получены обменным синтезом в результате взаимодействия тетрахлоропалладата(II) калия с соответствующими лигандами в присутствии ацетата натрия в качестве основания (кроме $[(\text{PdL}^4)_2\text{Cl}]\text{Cl}$). В случае комплексов $[(\text{PdL}^{1-3})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ происходит замыкание палладоцикла за счет агостического взаимодействия с ароматическим протоном во втором положении бензольного кольца. В процессе синтеза $[(\text{PdL}^2)_2\text{Cl}]\text{Cl}$ замыкания палладоцикла не происходит в силу

более предпочтительного пути образования связи O-Pd с фенольным гидроксилем во втором положении бензольного кольца семикарбазона.

Состав и структура новых координационных подтверждены методами ИК, ЯМР спектроскопии (эксперименты ^1H , ^{13}C , HMBC, HMQC, NOESY).

Каталитическая активность полученных комплексов исследована на модельной реакции C-C кросс-сочетания Сузуки-Мияуры с 5-бромсалициловым альдегидом в качестве субстрата:



Целевой продукт – 3-гидрокси[1,1'-бифенил]-4-карбальдегид выделен при помощи препаративной колоночной хроматографии на силикагеле при градиентном элюировании смесью гексан : этилацетат (20:1 → 5:1). В случае $[(\text{PdL}^3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$ выход составил 73%, а $[(\text{PdL}^4)_2\text{Cl}]\text{Cl}$ – 81%. При этом в качестве основания использовался ортофосфат калия, а кросс-сочетание проводили при 65°C в смеси растворителей толуол : вода (4:1). При использовании катализаторов в отсутствие дополнительных электронодонорных заместителей в бензольном кольце выходы целевого продукта составили: $[(\text{PdL}^1)_2\text{Cl}]\text{Cl}$ – 76%, $[(\text{PdL}^2)_2\text{Cl}]\text{Cl}$ – 49%. На основании приведенных значений можно предположить, что диметиламино-группа в *пара*-положении бензольного кольца в структуре L^3 создает стерические затруднения, приводящие к уменьшению выхода целевого продукта. По этой же причине введение объемных заместителей у 4N-азота семикарбазона приводит к значительному снижению выхода данной реакции.

Список литературы

1. Chernyshev V.M., Ananikov V.P. // ACS Catal. 2022. Vol. 12. N 2. P. 1180. DOI: 10.1021/acscatal.1c04705.
2. Ananikov V.P., Beletskaya I.P. // Organometallics. 2012. Vol. 31. N 5. P. 1595. DOI: 10.1021/om201120n.

Исследование выполнено за счет внутреннего гранта РГПУ им. А. И. Герцена (проект № 68-ВГ)