

СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ УЧЕБНО-НАУЧНЫЙ ЦЕНТР МГУ ИМ.
ЛОМОНОСОВА ШКОЛА-ИНТЕРНАТ ИМ. КОЛМОГорова

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПАЛЛАДИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ С СЕЛЕНОСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ЯМР

Руководитель: Александр Сергеевич Сигеев
старший научный сотрудник ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова

Выполнила: Алеся Алексеевна Бакулина



- Целью настоящей работы является изучение поведения комплексов палладия в растворе методами динамического мультитядерного ЯМР для определения конфигурации молекулы и исследования процессов, сопровождающих изменение конфигурации.
- Мы планируем составить представления о «жизни» комплекса в растворе при различных температурах и в различных растворителях.

Комплекс (1,3-бис(4-хлорфенилселенометил)-5-н-бутоксибензол)палладий(II) хлорида

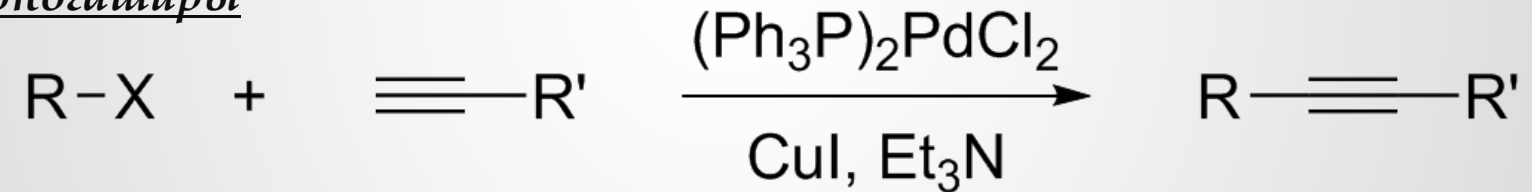


Палладий-это серебристо-белый металл, относящийся к благородным.

Классический механизм катализа комплексами палладия предполагает переход Pd (0) - Pd(II) , где все комплексы имеют плоскоквадратное строение. Современные представления предполагают участие Pd(IV) . В этой степени окисления комплексы имеют октаэдрическую конфигурацию.

- Один из важнейших типов палладий-катализируемых реакций – это реакция кросс-сочетания.

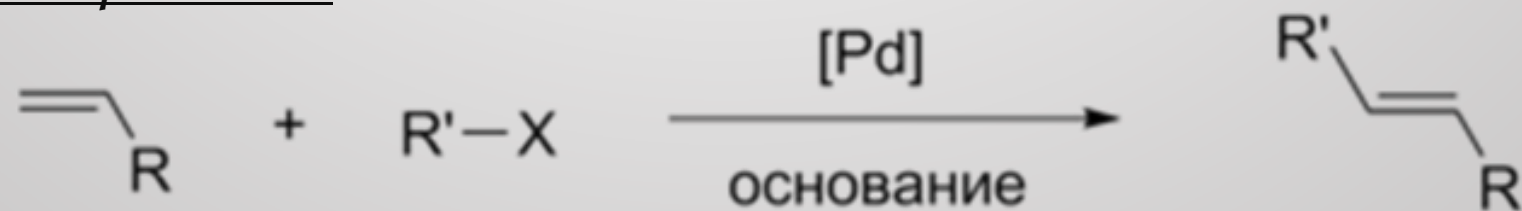
- Реакция Соногаширы



- Реакция Сузуки



- Реакция Мизороки-Хека



В нашей работе мы планировали установить – насколько легко происходит открытие «руки» в комплексах пинцера типа. Для этого мы взяли в качестве модельных объектов координационные пинцерные комплексы Pd(II) со слабокоординированными селеновыми лигандами.

Инверсия цикла в пинцерных комплексах

Примеры палладиевых комплексов пинцера типа

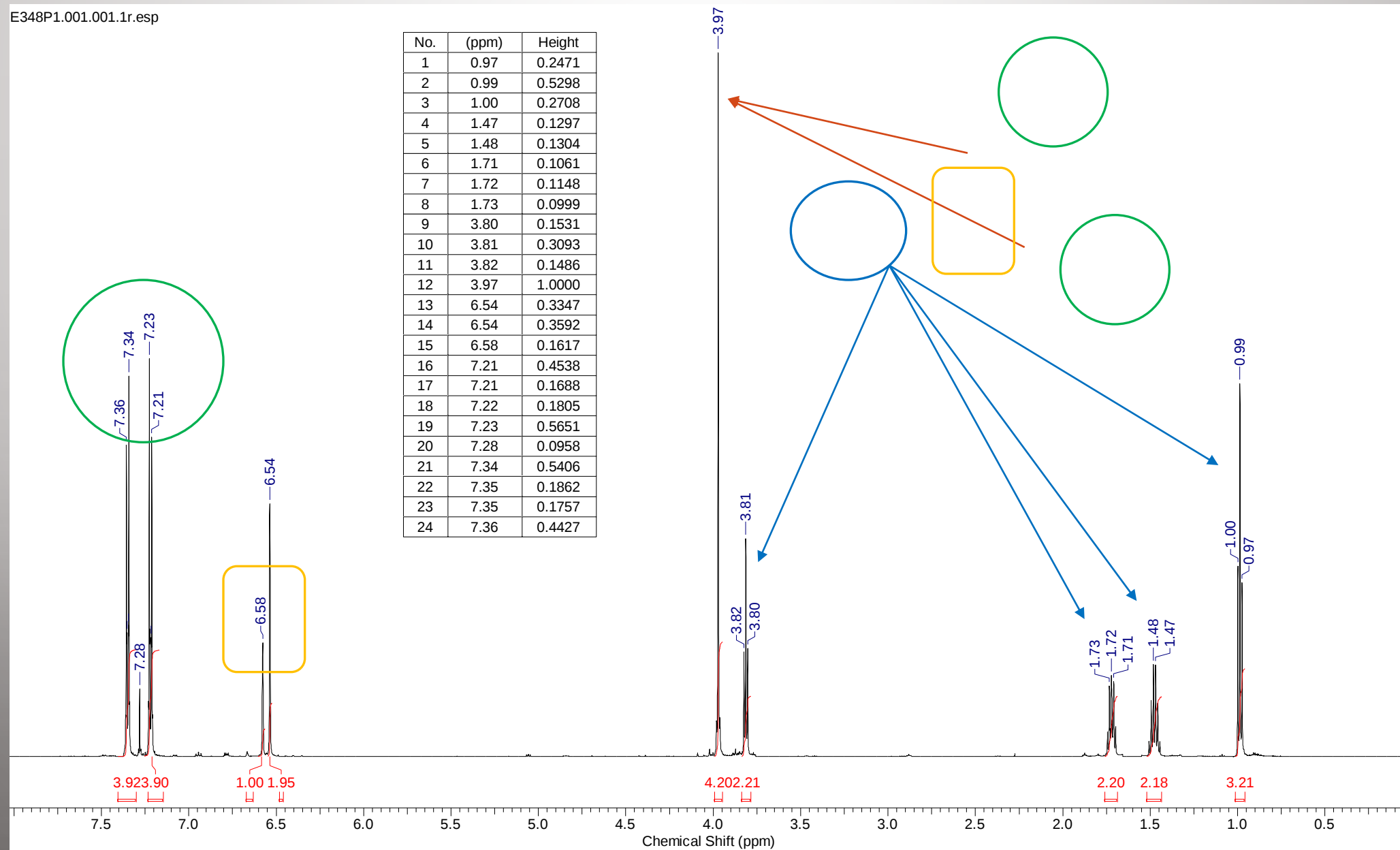
Общая схема синтеза лигандов



^1H ЯМР спектр лиганда (600.22 МГц)

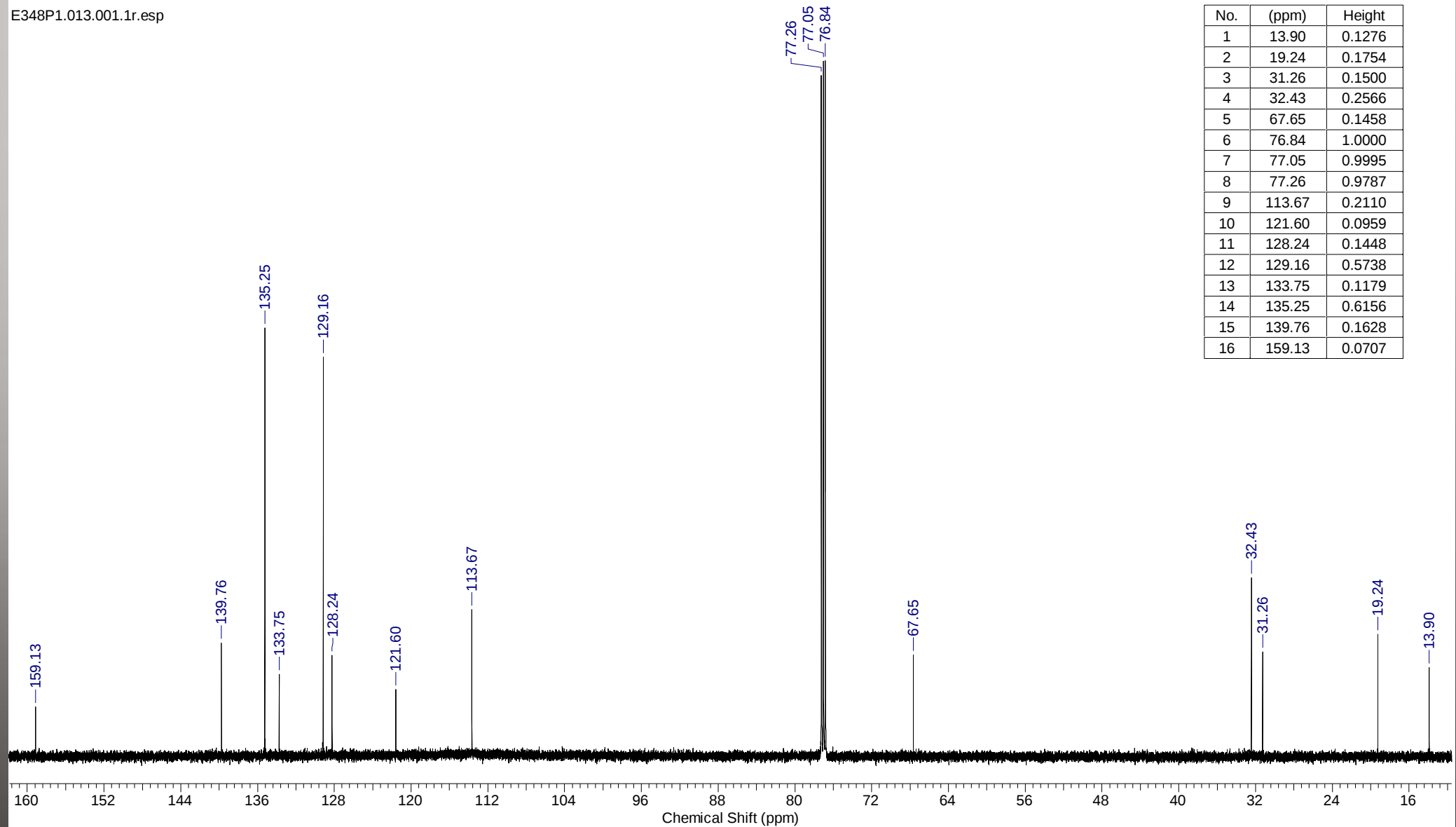
E348P1.001.001.1r.esp

No.	(ppm)	Height
1	0.97	0.2471
2	0.99	0.5298
3	1.00	0.2708
4	1.47	0.1297
5	1.48	0.1304
6	1.71	0.1061
7	1.72	0.1148
8	1.73	0.0999
9	3.80	0.1531
10	3.81	0.3093
11	3.82	0.1486
12	3.97	1.0000
13	6.54	0.3347
14	6.54	0.3592
15	6.58	0.1617
16	7.21	0.4538
17	7.21	0.1688
18	7.22	0.1805
19	7.23	0.5651
20	7.28	0.0958
21	7.34	0.5406
22	7.35	0.1862
23	7.35	0.1757
24	7.36	0.4427



^{13}C ЯМР спектр лиганда (150.93 мГц)

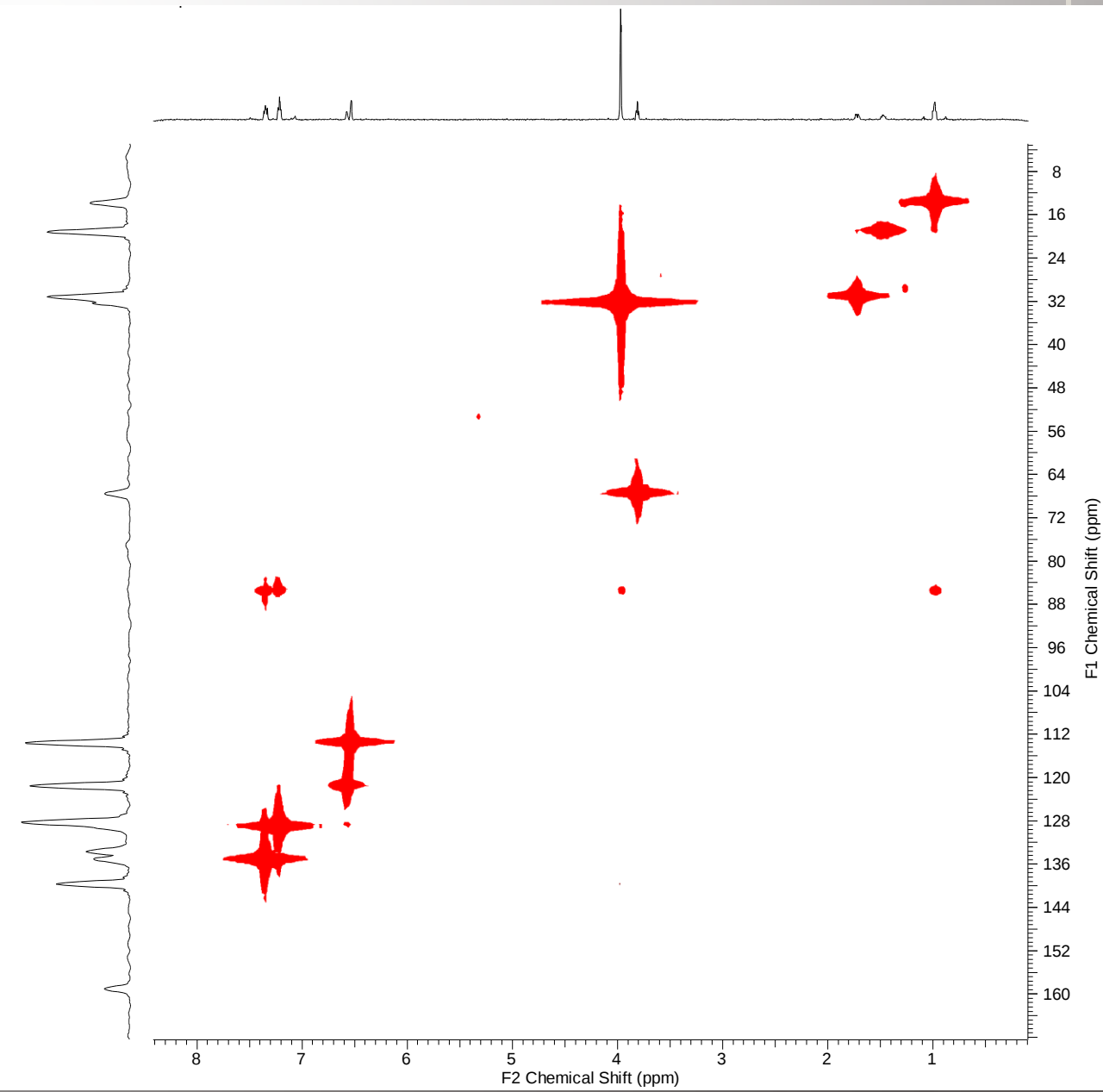
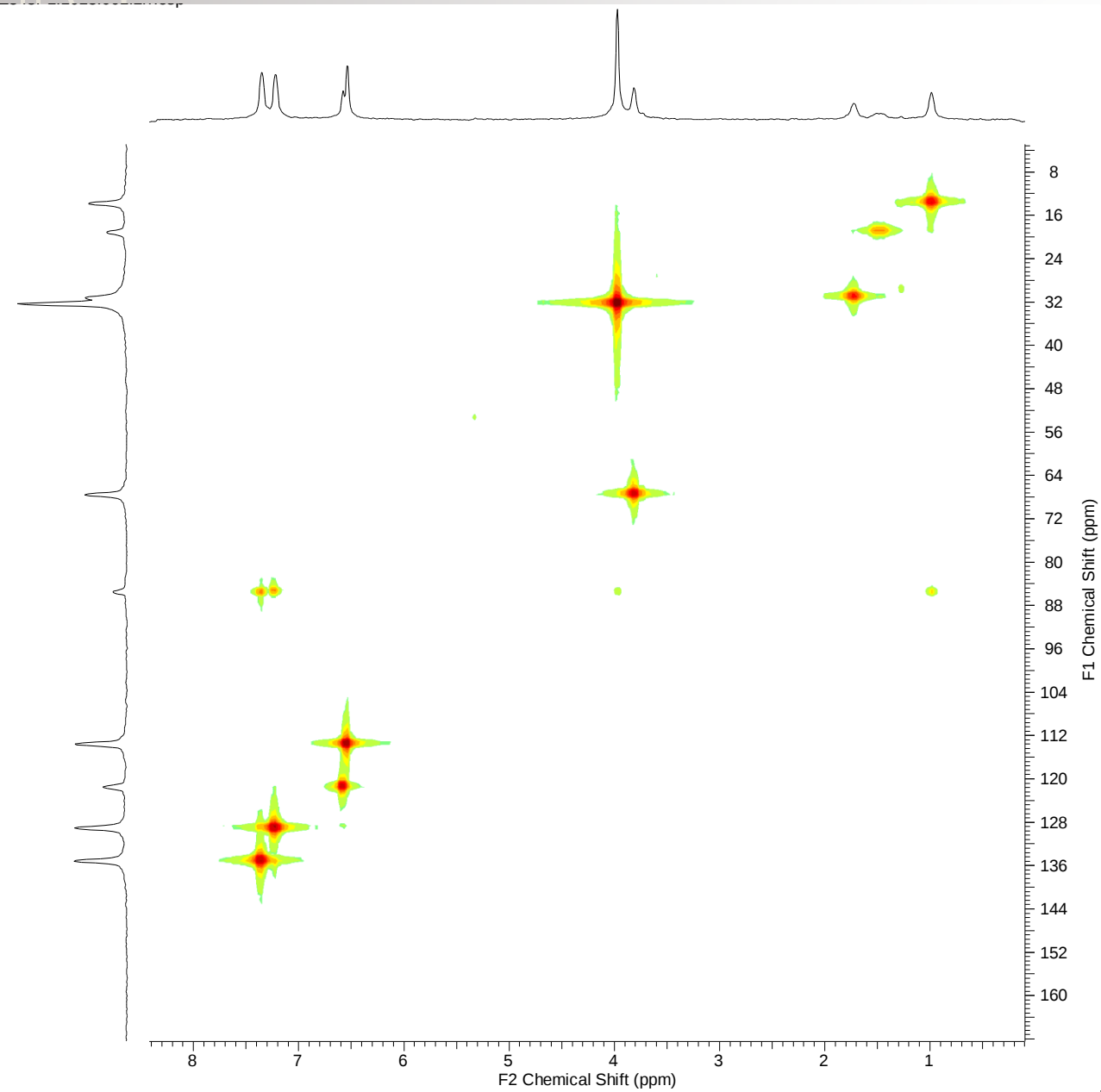
E348P1.013.001.1r.esp



Двумерные С-Н корреляции

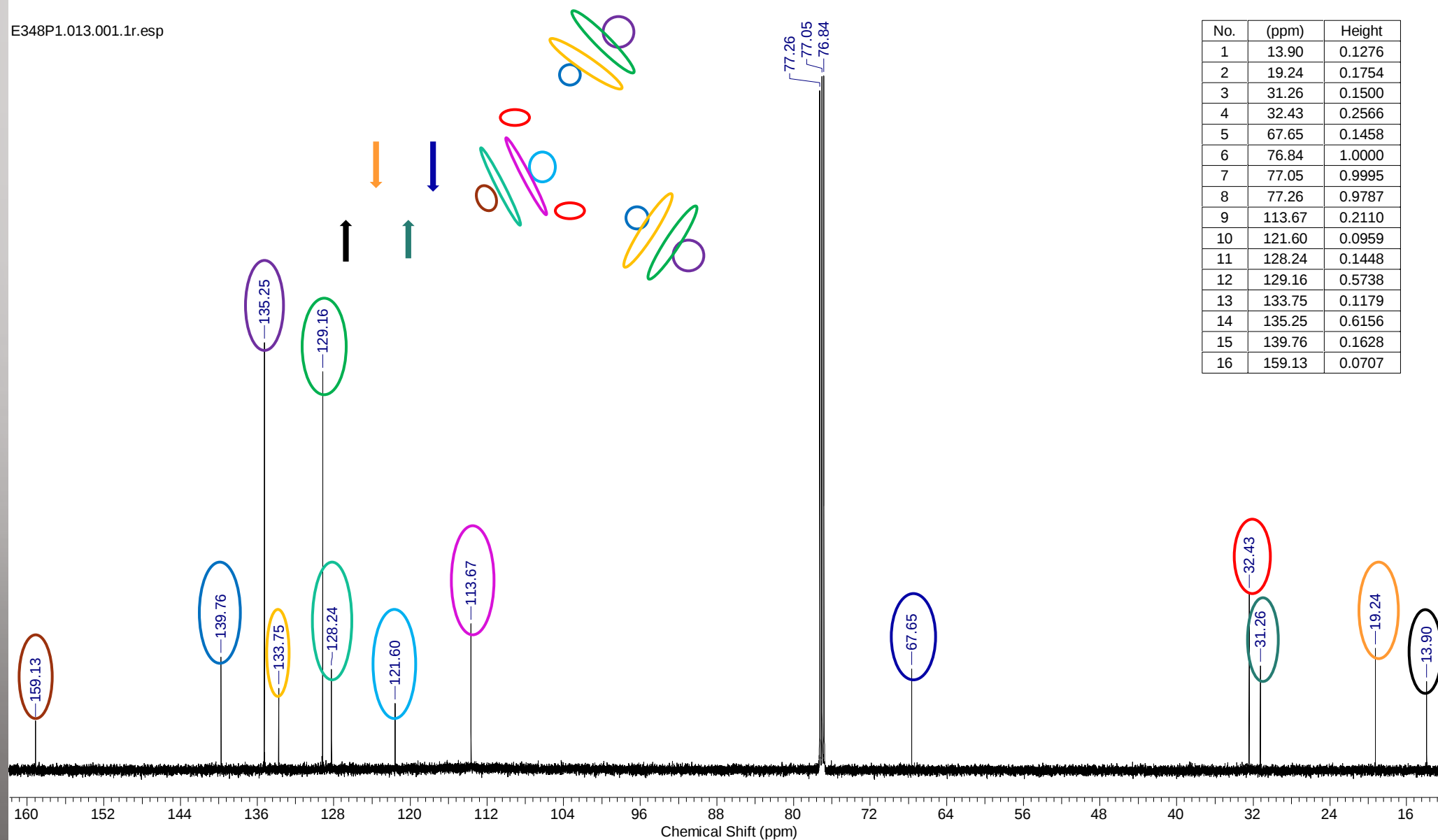
^1H - ^{13}C спектр НМҚС лиганда (600.22, 150.94 МГц)

^1H - ^{13}C спектр НМВС лиганда (600.22, 150.94 МГц)

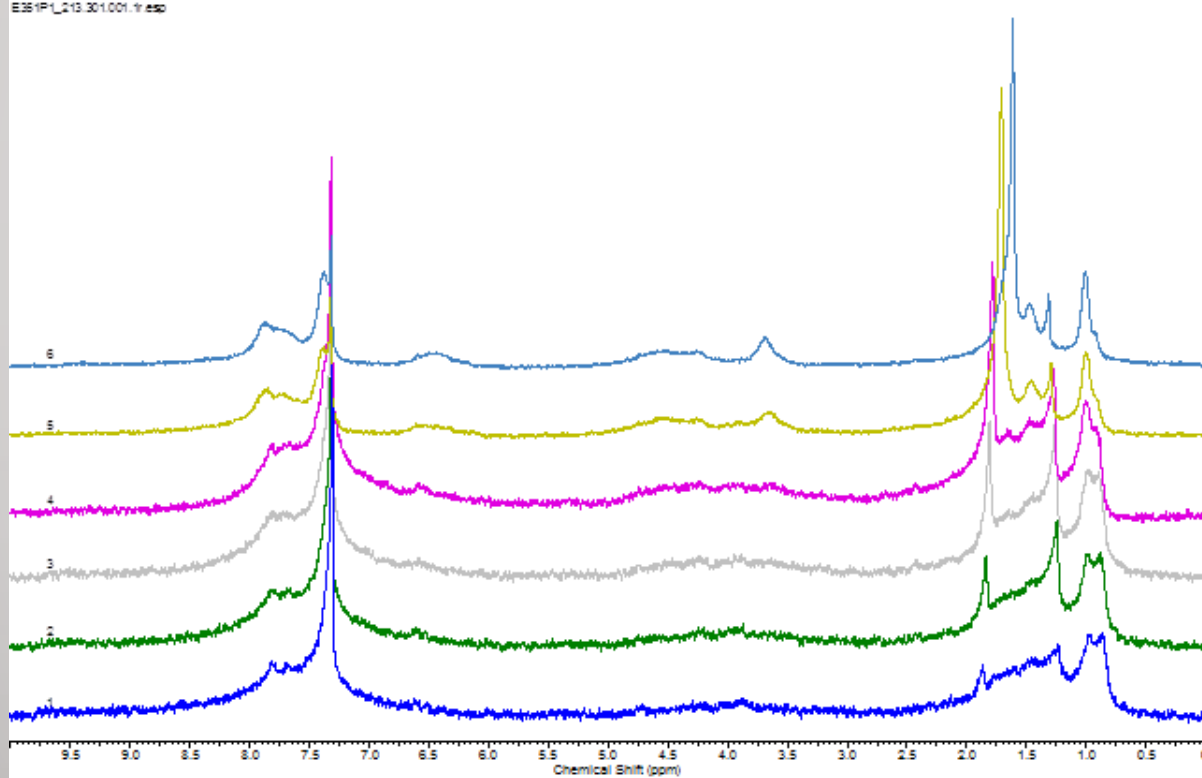


^{13}C ЯМР спектр лиганда (150.93 мГц)

E348P1.013.001.1r.esp



Синтез комплекса (1,3-бис(4-хлорфенилселенометил)-5-н-бутоксибензол)палладий(II) хлорида



Спектры ^1H ЯМР комплекса при пониженной температуре (300 МГц)

6 – 298 K

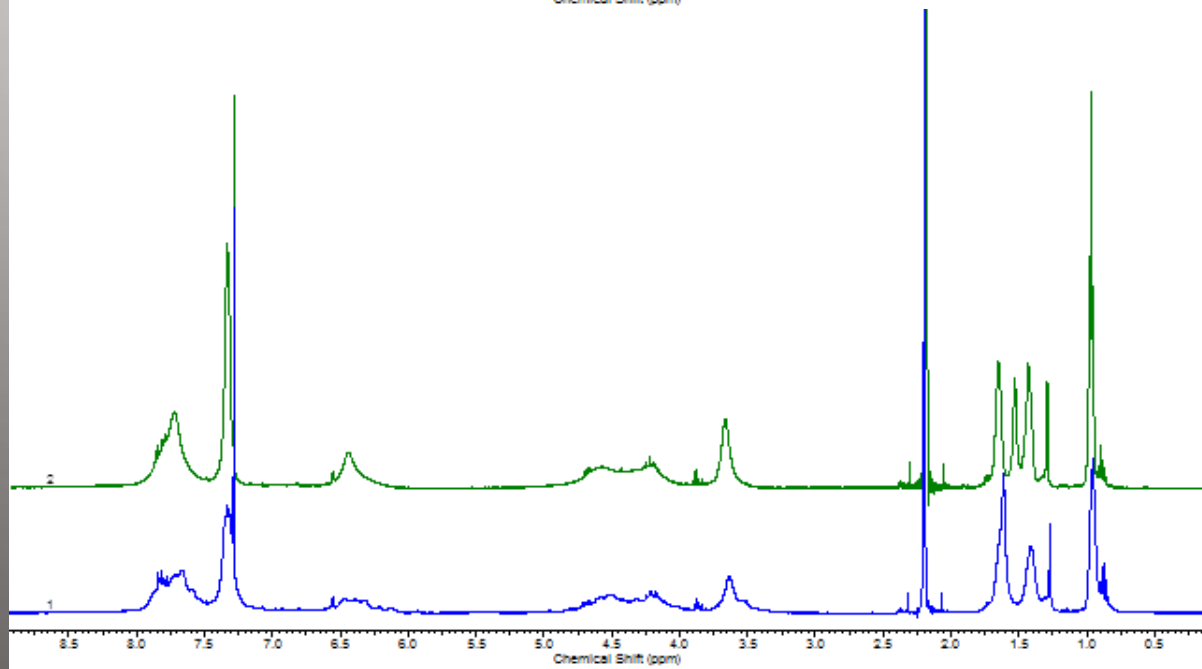
5 – 273 K

4 – 243 K

3 – 233 K

2 – 223 K

1 – 213 K



Спектры ^1H ЯМР комплекса при повышенной температуре (500 МГц)

2 – 293 K

1 – 323 K

Проведение реакции Хека, катализируемой синтезированным комплексом

(2 часа)

(10 часов)

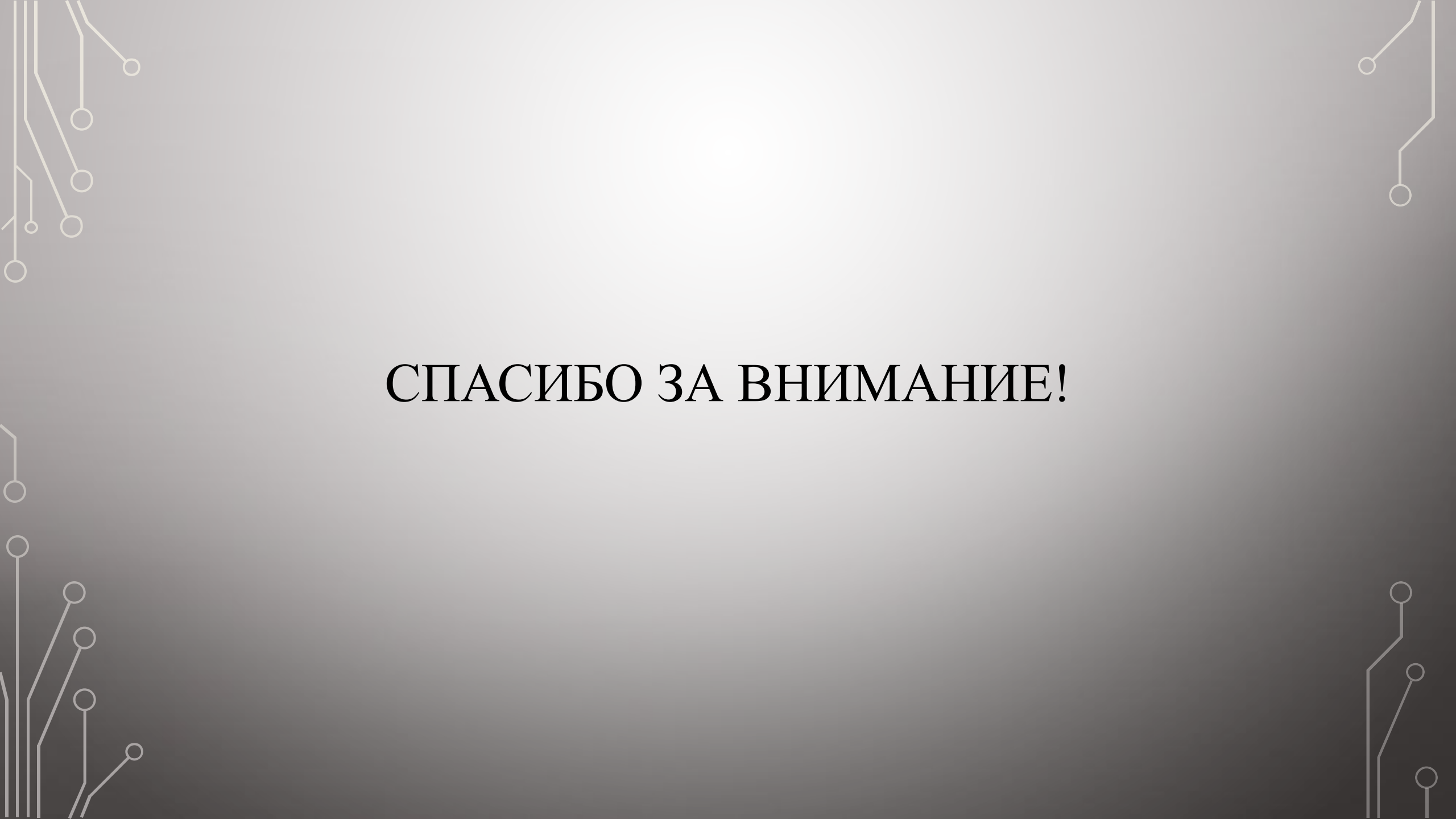
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Мы получили с высоким выходом прекурсор для синтеза различных халькогензамещенных лигандов и синтезировали селенсодержащий пинцерный лиганд.

2. Провели синтез координационного комплекса на основе данного лиганда и исследовали его поведение в растворе методами ЯМР в широком диапазоне температур.

3. Нами было показано, что инверсия координационного кольца комплекса может происходить без его разрыва.

4. Синтезированный комплекс проявил высокую каталитическую активность в реакции Хека как с арилиодидами, так и с арилбромидами.

The image features a light gray gradient background. In the corners, there are decorative white line art elements resembling electronic circuit traces or a stylized tree structure, with small circles at the end of the lines.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

Обобщенный каталитический цикл реакции кросс-сочетания

Список литературы

1. Ревина А. А., Кезиков АН Л. О. Г., Дубенчук В. Т. Синтез и физико-химические свойства стабильных наночастиц палладия //Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50. – №. 4. – С. 55-61.
2. Станцо В. В., Черненко М. Б. Популярная библиотека химических элементов. – Наука, 1983. – Т. 1.
3. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. – " Высшая школа", 1985.
4. Atkins P. Shriver and Atkins' inorganic chemistry (I). – Oxford University Press, USA, 2010. – P. 479-481.
5. Петрянов-Соколов И. В. и др. Популярная библиотека химических элементов. Книга вторая: серебро–нильсборий и далее. – 1983.
6. Atkins P. Shriver and Atkins' inorganic chemistry (II). – Oxford University Press, USA, 2010. – P. 221-222.
7. Белецкая И. П. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ Часть 4. Образование связи углерод–углерод и углерод–гетероатом в реакции кросс-сочетания, катализируемой комплексами переходных металлов //Соросовский Образовательный Журнал. – 2000. – Т. 6. – №. 2.
8. Miyaura N., Suzuki A. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds //Chemical reviews. – 1995. – Т. 95. – №. 7. – С. 2457-2483.
9. Kirchhoff J. H. et al. Boronic acids: new coupling partners in room-temperature Suzuki reactions of alkyl bromides. Crystallographic characterization of an oxidative-addition adduct generated under remarkably mild conditions //Journal of the American Chemical Society. – 2002. – Т. 124. – №. 46. – С. 13662-13663.
10. Li J. J. Name reactions: a collection of detailed mechanisms and synthetic applications. – Springer Science & Business Media, 2010.
11. Molnar A. Sustainable Heck Chemistry with New Palladium Catalysts //Current Organic Synthesis. – 2011. – Т. 8. – №. 2. – С. 172-186.
12. Смит В. А., Дильман А. Д. Глава 5.3. Реакция Хека // Основы современного органического синтеза. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. — С. 111—117. — ISBN 978-5-94774-941-0.

1. Sigeev A. S. et al. The Palladium Slow-Release Pre-Catalysts and Nanoparticles in the “Phosphine-Free” Mizoroki–Heck and Suzuki–Miyaura Reactions //Advanced Synthesis & Catalysis. – 2015. – T. 357. – №. 2-3. – C. 417-429.
2. J. Tsuji, Palladium reagents and catalysts : innovations in organic synthesis, Wiley & Sons, Chichester ; New York, 1995.
3. Bergbreiter D. E., Osburn P. L., Liu Y. S. Tridentate SCS palladium (II) complexes: New, highly stable, recyclable catalysts for the Heck reaction //Journal of the American Chemical Society. – 1999. – T. 121. – №. 41. – C. 9531-9538.
4. Yang, Yong; Xue, Min; Xiang, Jun-Feng; Chen, Chuan-Feng Journal of the American Chemical Society, 2009 , vol. 131, # 35 p. 12657 – 12663; Du, Ping; Wang, Gui-Tao; Zhao, Xin; Li, Guang-Yu; Jiang, Xi-Kui; Li, Zhan-Ting Tetrahedron Letters, 2010 , vol. 51, p. 188 – 191; Cauble, David F.; Lynch, Vincent; Krische, Michael J. Journal of Organic Chemistry, 2003 , vol. 68, p. 15 - 21
5. Anita H. van Oijen, Nina P. M. Huck, John A. W. Kruijtzter, Cees Erkelens, Jacques H. van Boom, Rob M. J. Liskamp Journal of Organic Chemistry, 1994 , vol. 59, # 9 p. 2399 - 2408
6. Wang, Pingshan; Moorefield, Charles N.; Newkome, George R. Organic Letters, 2004 , vol. 6, # 8 p. 1197 – 1200; Ladow, Jade E.; Warnock, David C.; Hamill, Kristina M.; Simmons, Kaitlin L.; Davis, Robert W.; Schwantes, Christian R.; Flaherty, Devon C.; Willcox, Jon A.L.; Wilson-Henjum, Kelsey; Caran, Kevin L.; Minbiole, Kevin P.C.; Seifert, Kyle European Journal of Medicinal Chemistry, 2011 , vol. 46, # 9 p. 4219 - 4226