



Конкурс для школьников «Гениальные мысли» Автореферат проекта призера II степени

Название работы – Исследование динамического поведения палладиевых комплексов с селеносодержащими лигандами в растворе методом ЯМР.

Автор – Бакулина Алеся Алексеевна (11 класс, СУНЦ МГУ, г. Москва)

Основная идея работы, цели, задачи

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, и при возможности определить термодинамические параметры данных равновесий.

Новизна работы

Палладиевые комплексы являются одними из важнейших катализаторов в органической химии, так как они являются селективным, тем самым обеспечивая хороший выход заданного продукта. В настоящее время существует широкий спектр даже не столько собственно палладиевых катализаторов, а типов катализаторов для реакций кросс-сочетания. Однако, несмотря на огромное количество работ в этой области, поведение и каталитическая активность комплексов исследуются достаточно поверхностно и взаимодействия в системе металл-лиганд зачастую остаются за кадром. В работе мы планируем исследовать поведение в растворе нескольких модельных комплексов палладия.

Выбранные нами комплексы в растворе претерпевают инверсию относительно атомов селена, причем инверсия происходит при комнатной температуре, что позволяет надеяться, что температурные параметры инверсии подходят для исследования процесса методом динамического ЯМР при различных температурах. Мы планируем определить возможный механизм данного процесса, проходит ли он с открытием или без открытия координационного цикла, а также по возможности определить термодинамические параметры равновесия.

Основные результаты

В нашей работе мы планировали установить – насколько легко происходит открытие «руки» в комплексах пинцерного типа. Для этого мы взяли в качестве модельных объектов координационные пинцерные комплексы Pd(II) со слабокоординированными селеновыми лигандами. Хорошо известно,¹³ что в комплексах такого типа происходит инверсия координационного цикла.

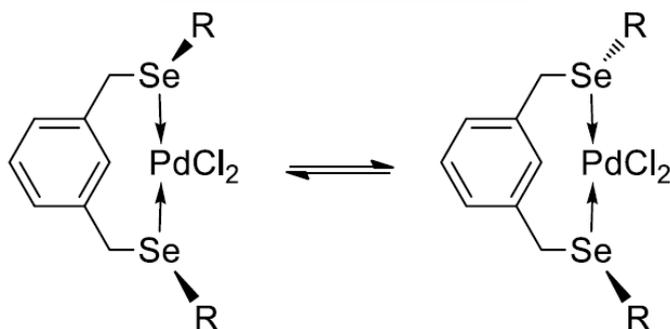


Рис.1. Инверсия цикла в пинцрных комплексах

Этот процесс может реализовываться как инверсия конфигурации атома селена либо через раскрытие координационного цикла. Исследуя поведение комплекса в растворе методами мультитемпературного ЯМР, мы можем сделать выбор между этими вариантами. Это позволит оценить возможность реализации Pd(II)-Pd(IV) механизма кросс-сочетания для пинцрных комплексов палладия как координационных, так и циклопалладатных.

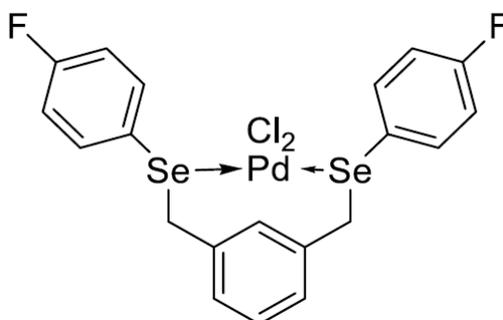


Рис.2. Незамещенный координационный комплекс палладия

Повышения растворимости мы планировали достичь за счет увеличения липофильности комплекса. Для этого мы планировали ввести в лиганд алкильную цепочку.

Синтез лигандов

Схема синтеза представлена на Рис.3.

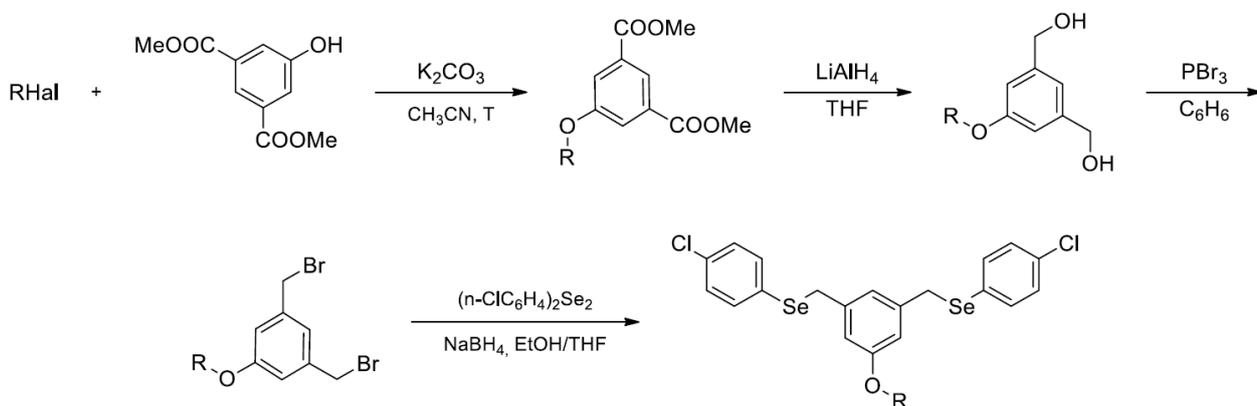


Рис.3. Общая схема синтеза лигандов

Оказалось, что в ацетонитриле алкилирование эфиров 5-гидроксиизофталевой кислоты идет с практически количественным выходом и без образования побочных продуктов, что позволяет получать чистый продукт алкилирования и использовать его далее без

дополнительной очистки. Таким образом мы синтезировали диметилвые эфиры 5-н-бутокси и 5-н-гептилоксиизофталевой кислот с выходом 92-94%.

Восстановление до диола также оказалось неожиданно сложной стадией. В литературе описано восстановление боргидридом натрия, но этот процесс оказался не слишком удобен, во всяком случае нам не удалось получить в результате этой реакции чистого диола. Существенно более воспроизводимым оказалось восстановление алюмогидридом лития в ТГФ. Оно идет достаточно быстро и дополнительным бонусом является простота обработки. В нашем случае мы получили чистый 5-бутокси-1,3-гидроксиметилбензол с выходом в 97%. В случае гептильного производного выход был несколько меньше и составил 84%.

Синтез замещенных ксилдибромидов мы проводили обработкой диола избытком PBr_3 в бензоле. В случае бутильного производного выход был практически количественный, гептильный предшественник потребовал дополнительной очистки, поэтому его выход был ниже. Синтез лиганда осуществляли взаимодействием дибромидом с арилселенолят анионом, полученным при восстановлении диселенида боргидридом натрия. При этом использовалась небольшая модификация реакции – поскольку дибромид плохо растворим в спирте, то для уменьшения объема реакционной смеси использовали раствор дибромпроизводного в ТГФ.

В настоящей работе нами синтезирован 1,3-бис(4-хлорфенилселенометил)-5-н-бутоксибензол.

Спектры лиганда

Структура синтезированного лиганда подтверждена методами мультаядерного ЯМР.

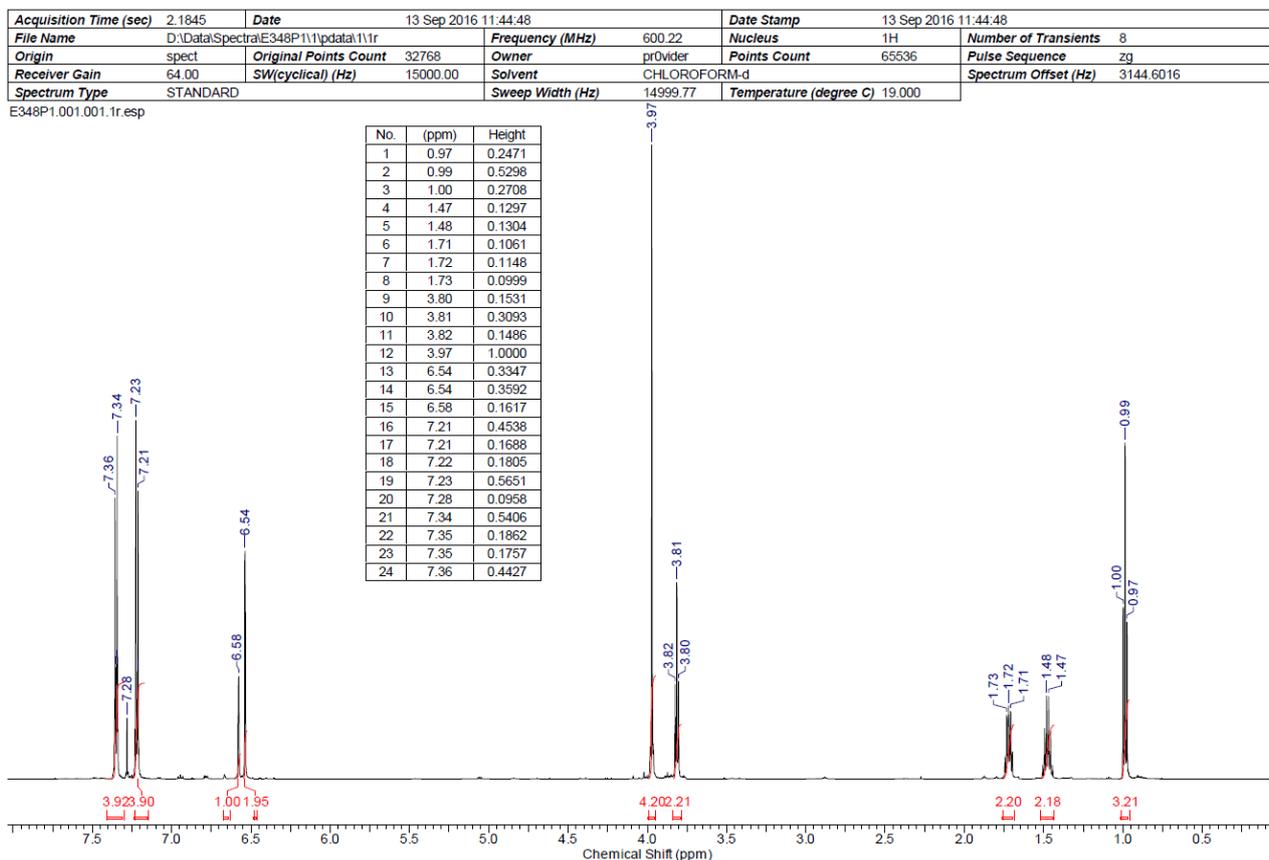


Рис.4. ¹H ЯМР спектр лиганда

Как можно видеть из ^1H спектра (Рис. 4) в ароматической области наблюдаются два типа сигналов – два дублета одинаковой интенсивности при 7.35 и 7.22 м.д., соответствующие 4-хлорзамещенным арильным кольцам, связанным с селеном и два уширенных синглета при 6.54 и 6.58 м.д с соотношением интенсивностей 2:1. Эти сигналы соответствуют ядру основного скелета лиганда. Уширение сигналов происходит за счет слаборазрешенной константы J^A величиной порядка 1.5 Гц.

Интенсивный синглет при 3.97 м.д. соответствует CH_2Se группам лиганда. Это подтверждается наличием спутников в подошве сигнала с константой 11.9 Гц, характерной для прямого взаимодействия ^1H - ^{77}Se . Четыре оставшихся мультиплетных сигнала по своим сдвигам и характеру мультиплетности характерны для $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$.

Acquisition Time (sec)	0.9044	Comment	fraction 24	Date	13 Sep 2016 11:46:56	Date Stamp	13 Sep 2016 11:46:56
File Name	D:\Data\Spectra\E348P1\13\data\11r	Frequency (MHz)	150.93	Nucleus	^{13}C	Number of Transients	444
Origin	spect	Original Points Count	32768	Owner	prOvider	Points Count	65536
Receiver Gain	57.00	SW(cyclical) (Hz)	36231.88	Solvent	CHLOROFORM-d	Pulse Sequence	zgpg30
Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	36231.33	Temperature (degree C)	19.100	Spectrum Offset (Hz)	16601.8008

E348P1.013.001.1r.esp

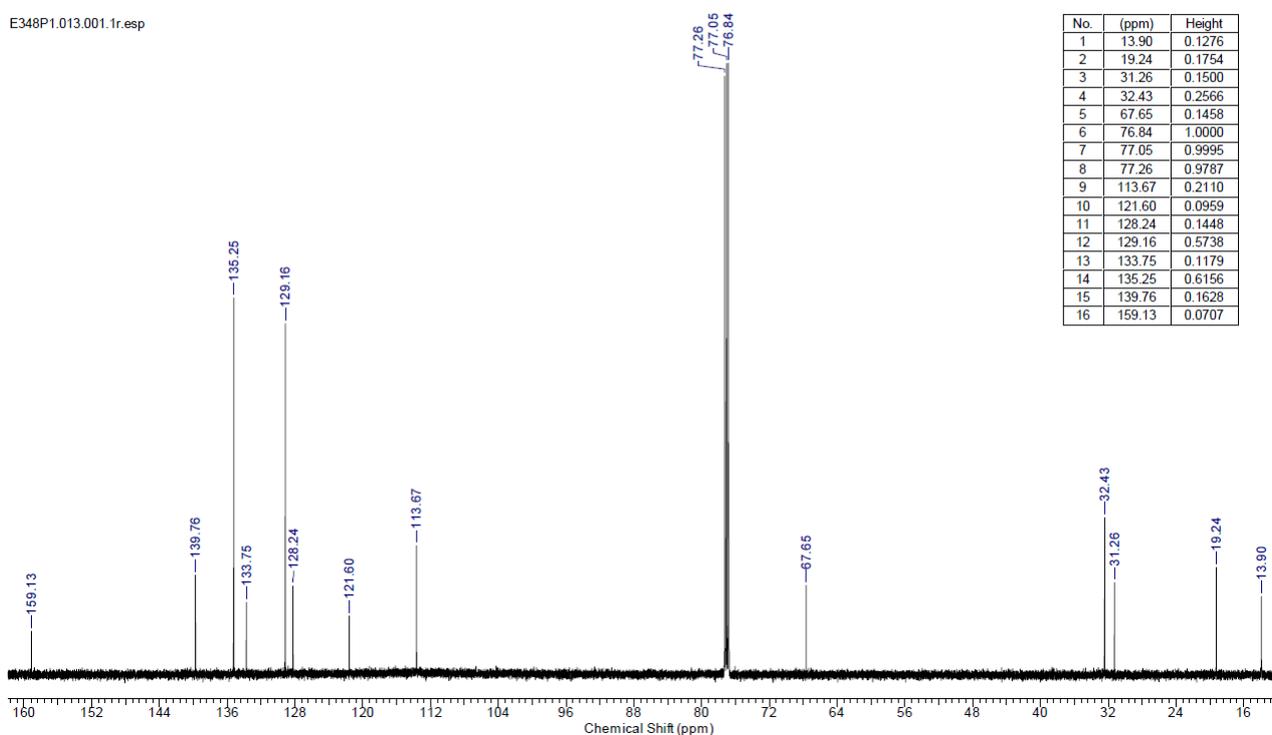


Рис.5. ^{13}C ЯМР спектр лиганда

Отнесение сигналов в ^{13}C ЯМР спектре (Рис. 5) оказалось более сложной задачей из-за наличия ряда сигналов сопоставимой интенсивности. Для полного отнесения нами были использованы спектры двумерных корреляций НМВС и НМҚС. В НМВС спектре мы видим корреляционные пики для сигналов атомов, связанных напрямую, в НМҚС – только для тех, которые находятся на расстоянии 2-3 связей. Таким образом мы можем однозначно утверждать, что сигнал 159.31 соответствует C^5 бензольного кольца основного скелета, сигнал 139.76 – C^4 -углеродам 4-хлорфенильных колец, 132.25 – $\text{C}^{3,5}$ хлорфенильных колец, 133.75 – C^1 хлорфенильного кольца, 129.16 – $\text{C}^{2,6}$ хлорфенильного кольца, 128.24 – $\text{C}^{4,6}$ основного кольца, 121.60 – C^2 основного кольца и 113.67 – $\text{C}^{1,3}$ основного кольца. Отнесение алифатического фрагмента не представляет серьезных сложностей. Сигнал при 67.65 м.д. соответствует атому углерода CH_2O бутильной группы, сигнал при 32.45 – CH_2Se группы, 31.26 – $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 19.24 – $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ и 13.90 соответствует метильному радикалу в составе бутильной группы.

Синтез и исследование комплекса Pd

Синтез пинцерных комплексов палладия обычно не составляет проблем. Данные комплексы легко образуются при смешивании растворов лиганда и ацетонитрильного комплекса хлорида палладия. Мы проводили данную реакцию в ацетонитриле. Анализ спектров ЯМР показал, что этот комплекс достаточно хорошо растворим в некоординирующем хлороформе, что предоставляет возможность исследовать ожидаемо его инверсию при разных температурах.

Мы исследовали температурный диапазон от 213 до 323 К (от - 60° до + 50°C) (Рис. 6). Спектры ^1H ЯМР комплекса при пониженной температуре (300 МГц) (1- 213 К, 2 – 223 К, 3 – 233 К, 4 – 243 К, 5- 273 К, 6 – 298 К) (Рис. 6, 7). Оказалось, что понижение температуры приводит скорее к усложнению спектра, тогда как повышение приводит к ускорению инверсии и в конечном итоге в перспективе к коллапсу сигналов. Фактически мы захватили весь диапазон температур, в котором существует жидкий хлороформ. Дальнейшие исследования предполагают использование растворителей иными температурными диапазонами, таких как полихлорэтаны или полихлорэтилены. Но даже по полученным данным с уверенностью можно сказать, что в отсутствие координирующих растворителей даже для слабокоординированных лигандов инверсия цикла может происходить без раскрытия координационного цикла, поскольку мы уже показали, что в случае открытия «руки» в спектрах ЯМР это выглядит как сигнал свободного лиганда, не участвующего в динамике. В приведенных спектрах таких сигналов обнаружено не было.

E351P1_213.301.001.1r.esp

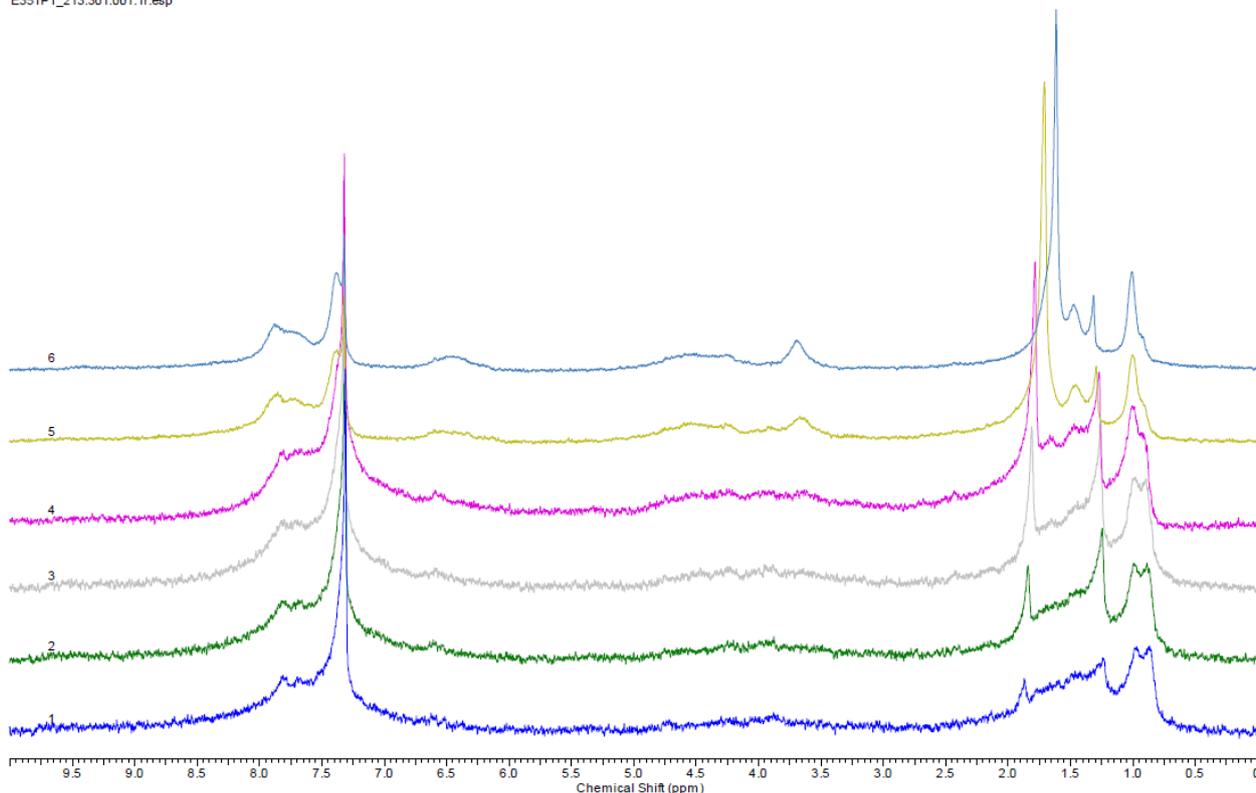


Рис.6. Спектры ^1H ЯМР комплекса при пониженной температуре (300 МГц)
(1- 213 К, 2 – 223 К, 3 – 233 К, 4 – 243 К, 5- 273 К, 6 – 298 К)

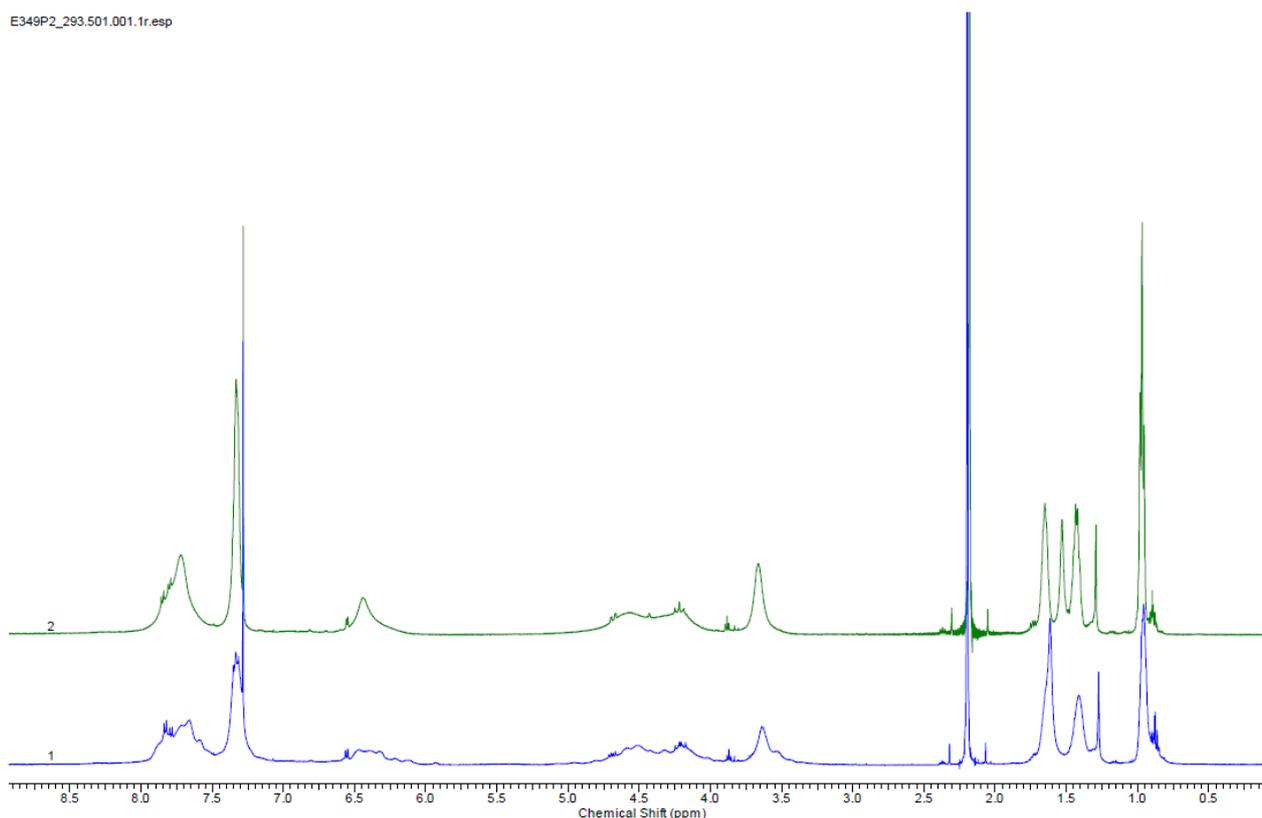


Рис.7. Спектры ^1H ЯМР комплекса при повышенной температуре (500 МГц) (1- 293 К, 2 – 323 К).

Каталитическая активность комплекса

Для исследования активности мы использовали реакцию Хека. В качестве тестовых субстратов были выбраны иодбензол и 3,4,5-трихлорбромбензол.

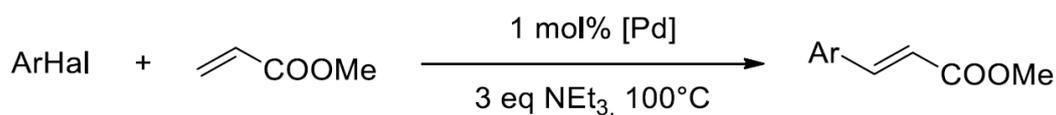


Рис.8. Реакция Хека с тестовым катализатором

Оказалось, что в присутствии 1 мольн. % палладиевого комплекса реакция с иодбензолом завершается за 2 часа с 98% выходом метилового эфира коричной кислоты, тогда как с 3,4,5-трихлорбромбензолом для полной конверсии требуется более 10 часов нагревания и выход соответствующего продукта составляет 83%.

Выводы, заключение, перспективы

1. Получен с высоким выходом прекурсор для синтеза различных халькогензамещенных лигандов, синтезирован селенсодержащий пинцерный лиганд.
2. Синтезирован координационный комплекс на основе данного лиганда, проведено исследование его поведения в растворе методами ЯМР в широком диапазоне температур.
3. 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.

Список цитированных источников

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. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. – " Высшая школа", 1985.
3. Atkins P. Shriver and Atkins' inorganic chemistry (II). – Oxford University Press, USA, 2010. – P. 221-222.
4. 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.
5. Miyaura N., Suzuki A. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds //Chemical reviews. – 1995. – Т. 95. – №. 7. – С. 2457-2483.
6. Kirchoff 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.
7. Li J. J. Name reactions: a collection of detailed mechanisms and synthetic applications. – Springer Science & Business Media, 2010.
8. Molnar A. Sustainable Heck Chemistry with New Palladium Catalysts //Current Organic Synthesis. – 2011. – Т. 8. – №. 2. – С. 172-186.
9. 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. – Т. 357. – №. 2-3. – С. 417-429.
10. J. Tsuji, Palladium reagents and catalysts : innovations in organic synthesis, Wiley & Sons, Chichester ; New York, 1995.
11. 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. – Т. 121. – №. 41. – С. 9531-9538.
12. 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.
13. 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.
14. 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.

<http://internat.msu.ru/structure/chairs/kafedra-himii/tvorcheskie-issledovatelskie-raboty-po-himii/tvorcheskie-issledovatelskie-proektnye-raboty-po-himii-2016/bakulina-alesya/>