

Кинжалов  
Михаил Андреевич

СОЧЕТАНИЕ ИЗОЦИАНИДНЫХ ЛИГАНДОВ  
В КОМПЛЕКСАХ ПАЛЛАДИЯ(II) С АМБИДЕНТНЫМИ  
*N,N*- И *N,O*-НУКЛЕОФИЛАМИ

Специальность 02.00.01 – *неорганическая химия*

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Санкт-Петербург  
2014

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

**Научный руководитель:** **Боярский Вадим Павлович,**  
доктор химических наук, доцент

**Официальные оппоненты:** **Смирнов Игорь Валентинович,**  
доктор химических наук, доцент, помощник генерального директора по обеспечению научной деятельности – ученый секретарь ФГУП НПО "Радиевый институт им. В. Г. Хлопина"

**Химич Николай Николаевич,**  
доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (Нижний Новгород)

Защита состоится 25 сентября 2014 г. в 15<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.232.41 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д. 41/43, БХА.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. А. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета по адресу: 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9 и на сайте <http://spbu.ru>, раздел наука/диссертационные советы.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор химических наук, профессор



/Бальмаков М. Д./

## 1. Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Превращения лигандов в координационной сфере металлов являются предметом многих исследований. Реакции такого вида приводят к получению комплексов с лигандами, синтез которых недоступен или труднодоступен другими методами. В частности, нуклеофильное присоединение и диполярное циклоприсоединение к координированным изоцианидам позволяют получать комплексы с ациклическими и гетероциклическими аминокарбеновыми лигандами, которые считаются одними из наиболее эффективных катализаторов органических процессов. Актуальность создания новых типов таких катализаторов связано с необходимостью расширения сферы применения известных реакций и круга используемых субстратов, а также разработки новых каталитических систем.

Поэтому значение ранее открытой реакции нуклеофильного присоединения органических аминов к изоцианидам в координационной сфере Pd(II) резко возросло после обнаружения того факта, что образующиеся в результате этого процесса комплексы палладия, содержащие в координационной сфере ациклический диаминокарбеновый лиганд, обладают хорошими каталитическими свойствами в важнейших органических реакциях кросс-сочетания арилгалогенидов с арилборными кислотами (реакция Сузуки), олефинами (реакция Хека), терминальными ацетиленами (реакция Соногаширы) и др. В результате последовал всплеск интереса к получению таких комплексов, выразившийся в появлении значительного числа работ, описывающих взаимодействие *бис*(изоцианидных) комплексов Pd(II) с самыми разными органическими *N*-нуклеофилами и *N,N*- и *N,O*-полифункциональными нуклеофилами. При этом образуются моно- и биядерные комплексы различного строения, сильно отличающиеся по каталитической активности.

Накопленный в настоящее время в литературе материал по реакциям органических изоцианидов, находящихся в координационной сфере Pd(II), является разрозненным. Остаются невыясненными закономерности, связывающие структуру органического реагента, выступающего как нуклеофил и строение получающихся палладиевых комплексов с ациклическим диаминокарбеновым лигандом. Это, наряду с потребностями химии в получении все более активных, стабильных и селективных каталитических систем, обусловило необходимость проведения данной работы.

**Целью работы** является выявление закономерностей сочетания изоцианидных лигандов в комплексах Pd(II) с полинуклеофилами, позволяющих связать строение образующегося комплекса и исходного нуклеофила. В рамках обозначенной цели были поставлены следующие задачи:

1. Изучение взаимодействия *бис*(изоцианидных) комплексов Pd(II) с *орто*-фенилендиаминами – полинуклеофилами, способными в результате реакции образовывать *C,N*-хелатные комплексы;
2. Проведение реакции сочетания *бис*(изоцианидных) комплексов Pd(II) с  $\alpha$ -аминоазагетероциклами и определение зависимости образования моно- или биядерных карбеновых комплексов от структуры гетероциклов;
3. Получение диаминокарбеновых комплексов палладия в результате сочетания палладий-координированных изоцианидов с ароматическими азагетероциклами, где роль *NH*-нуклеофильного центра играет атом азота пиррольного типа;
4. Проведение сочетания *бис*(изоцианидных) комплексов Pd(II) с *NH*-нуклеофилами, в которых атом азота включен в гидразидный фрагмент;
5. Выявление каталитической активности полученных новых аминокарбеновых комплексов в реакциях кросс-сочетания.

**Методика эксперимента и используемое оборудование.** Строение полученных в работе соединений установлено на основании анализа данных перечисленных ниже физико-химических методов. Температуры плавления измерены в капиллярах на приборах Büchi Melting Point 530 и Stuart SMP30. Масс-спектры высокого разрешения с электрораспылительной ионизацией получены на приборе Bruker micrOTOF (РЦ СПбГУ «Методы анализа состава вещества»). Инфракрасные спектры записаны на спектрометрах Shimadzu FTIR 8400S ( $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ ) и Bruker Tensor 27 FTIR ( $400\text{--}200\text{ см}^{-1}$ , РЦ СПбГУ «Образовательный ресурсный центр по направлению химия»). Элементный анализ соединений проводили с использованием анализаторов Hewlett-Packard 185 В CHN и Euro EA 3028 HT CHNSO.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , DEPT90/DEPT135, и  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC/ $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC спектры ЯМР, зарегистрированы на спектрометрах Bruker DPX 300 и Bruker 400 МГц Avance при комнатной температуре (РЦ СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования»). Значения молярной электропроводности комплексов измерялись на кондуктометре Mettler Toledo FE30 с использованием сенсора Inlab®710. Рентгеноструктурный анализ выполнен проф. М. Хаукка (Университет города Ювяскюля, Финляндия), к.х.н. Ф. М. Долгушиным (ИНЭОС РАН, Москва), к.геол.-мин.н. Г. Л. Старовой (РЦ СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования»).

**Связь работы с научными программами, планами, темами.** Работа выполнена на Кафедре физической органической химии Химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета (2010–2013 гг.) при поддержке РФФИ (грант 11-03-00048-а), СПбГУ (грантов на проведение НИР в 2011–2013 и 2014–2015 гг.), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (мероприятие 1.2.1, госконтракт

П-676 от 20.05.2010) и Фонда науки и технологии Португалии (Fundação para a Ciência e a Tecnologia – FCT, Portugal, научно-исследовательские проекты PTDC/QUI-QUI/098760/2008 и PTDC/QUI-QUI/109846/2009).

**Научная новизна.** Продемонстрирована возможность направленного синтеза аминокарбеновых комплексов различной структуры посредством сочетания *орто*-фенилендиаминов и палладийкоординированных изоцианидов. Показаны факторы, влияющие на протекание реакции, и установлена взаимосвязь между строением исходного нуклеофила, условиями реакции и структурой образующихся комплексов.

Обнаружена взаимосвязь между структурой  $\alpha$ -аминогетероцикла и образующегося аминокарбенового лиганда при сочетании  $\alpha$ -аминогетероциклов с палладий-координированными изоцианидами. Выявлены условия, приводящие к селективному получению моно- и биядерных аминокарбеновых комплексов палладия.

Обнаружено ранее неизвестное сочетание палладийкоординированных изоцианидов с азагетероциклами, у которых *NH*-центр включен в ароматическую систему. Данная реакция приводит к получению аза-аналогов ариламинокарбеновых комплексов Pd(II).

Синтезирован новый класс ациклических аминокарбеновых комплексов взаимодействием гидразидов карбоновых и сульфоновых кислот с изоцианидными комплексами Pd(II). Полученные соединения умеренно растворимы в воде и обладают гидролитической стабильностью и устойчивостью к действию кислорода воздуха, что позволяет их использовать в качестве катализатора при проведении реакции Сузуки в водной среде.

**Практическая значимость.** Разработана новая эффективная каталитическая система для проведения реакций кросс-сочетания Сузуки в водном растворе. Предложенные катализаторы значительно превосходят по эффективности все аналоги, описанные в литературе.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Схема механизма взаимодействия *бис*(изоцианидных) дихлоридов Pd(II) с *N,N*-полинуклеофилами, включающая в качестве интермедиата комплекс палладия с нуклеофилом, образованный в результате замещения хлоридного лиганда одним из нуклеофильных центров реагента. Этот комплекс трансформируется в аминокарбеновый посредством внутримолекулярной нуклеофильной атаки второго нуклеофильного центра на координированный изоцианид.
2. Новая реакция сочетания палладийкоординированных изоцианидов с азагетероциклами, у которых NH-центр включен в ароматическую систему.
3. Новая высокоэффективная система для проведения реакции Сузуки в вод-

ной среде, основанная на применении гидролитически стабильных гидразидаминокарбеновых комплексов палладия.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на 9 российских и международных конференциях. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в журналах, содержащихся в перечне ВАК РФ, и 10 тезисов докладов.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа объемом 144 страницы машинописного текста состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитированной литературы, включающего 88 наименований. В обзоре литературы рассмотрено строение изоцианидных комплексов и сочетание изоцианидных комплексов палладия с *N*-нуклеофилами и *N,N*-полинуклеофилами. В экспериментальной части представлены методики синтезов, физические характеристики и спектральные данные полученных соединений.

## 2. Основное содержание диссертационной работы

### Синтез исходных изоцианидных комплексов.

Для достижения цели работы выбрана серия *бис*(изоцианидных) комплексов Pd(II). Комплексы дихлорида палладия(II) *цис*-[PdCl<sub>2</sub>(CNR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>] (R<sup>1</sup> = Cy **1**, *t*-Bu **2**, Xyl **3**, 2-Cl-6-MeC<sub>6</sub>H<sub>3</sub> **4**) синтезированы замещением ацетонитрильных лигандов в [PdCl<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] на изоцианидные. Соответствующие дибромидные комплексы палладия(II) [PdBr<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>] (R<sup>1</sup> = Cy **5**, Xyl **6**) синтезированы по обменной реакции между *бис*(изоцианидными) комплексами дихлорида Pd(II) и бромидом калия. Установлено, что в твердой фазе и в растворе в хлороформе дибромидные комплексы **5** и **6** находятся в *транс*-конфигурации. Обнаружено, что в условиях, в которых *цис*-изоцианидные комплексы **1–4** активны в реакции нуклеофильного сочетания и образуют диаминокарбеновые комплексы, *транс*-изоцианидные комплексы **5** и **6** инертны и в реакцию нуклеофильного сочетания не вступают.

**Особенности взаимодействия *бис*(изоцианидных) комплексов Pd(II) с полинуклеофилами, способными в результате реакции образовывать *C,N*-хелатные комплексы.**

Спецификой всех полинуклеофилов, сочетание которых с изоцианидами описано в литературе, является то, что взаимное расположение нуклеофильных центров в них позволяет образование *C,N*- или *N,N'*- хелатных лигандов. В некоторых работах даже высказано предположение, что взаимодействие 3-иминоизоиндолин-1-она и *N*-фенилбензамидина с изоцианидными комплексами дихлорида палладия начинается с замещения этим нуклеофилом одного из хлоридных лигандов с последующей внутримолекулярной атакой

нуклеофила на координированный изоцианид. Для выяснения роли внутримолекулярных взаимодействий в сочетании полинуклеофилов с изоцианидными комплексами Pd(II) и проверки предположения о предварительном обмене лигандов мы провели сочетание комплексов *цис*-[PdCl<sub>2</sub>(CNR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>] с *орто*-, *мета*- и *пара*-фенилендиаминами, а также *пара*-толуидином, *орто*-аминофенолом, и *орто*-аминобензиловым спиртом, и сравнили реакционную способность и структуру образующихся комплексов.

Сочетание эквимольных количеств изоцианидных комплексов **1**, **3** и **4** и *орто*-фенилендиаминов (**7-9**) приводит к образованию комплексов **10-18**, которые по данным РСА в твердой фазе имеют катионный характер и содержат *C,N*-хелатный карбеновый лиганд (Схема 1, Рисунок 1). Кондуктометрические исследования указывают на наличие в метанольном растворе равновесия между *C,N*-хелатной катионной и открытоцепной незаряженной формами. О существовании равновесия свидетельствует и тот факт, что из растворов комплексов **17** и **18** выделены *бис*(карбеновые) *C,C*-хелатные комплексы **19** и **20**, образование которых может происходить через открытоцепные формы.

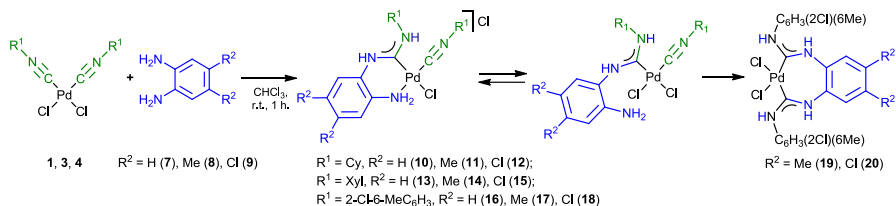


Схема 1

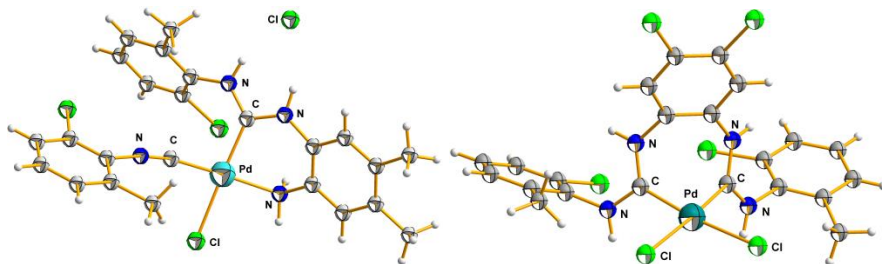


Рисунок 1. Структура продуктов **17** (слева) и **20** (справа).

Для установления механизма сочетания изоцианидных комплексов палладия и *орто*-фенилендиаминов проведено сравнение относительных скоростей реакции комплекса **3** с *орто*-фенилендиамином **8** и *пара*-толуидином (**21**). В обоих нуклеофилах аминогруппы схожи по основности, однако только в случае диамин **8** атака координированного изоцианида может быть внутримолекулярной при условии предварительного протекания реакции обмена хлорид-

ного лиганда на амин (Схема 2). Установлено, что **8** реагирует более чем в 100 раз быстрее, чем **21**. Эти данные позволяют предположить, что при сочетании изоцианидных комплексов с анилинами на первой стадии реакции происходит обратимое замещение хлоридного лиганда, после чего в случае *орто*-фенилендиаминов нуклеофильное присоединение происходит внутримолекулярно.

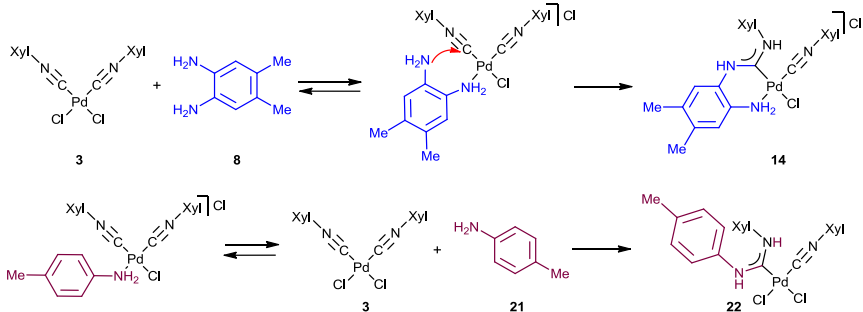


Схема 2

Использование двукратного избытка *орто*-фенилендиаминов **7** и **8** и проведение реакции в более полярном растворителе (ацетонитриле) приводит к образованию *цис*-бис(карбеновых) комплексов **23–28** (Схема 3). Эти комплексы также могут быть получены взаимодействием карбеновых комплексов **10–15** с эквивалентным количеством соответствующего фенилендиамина.

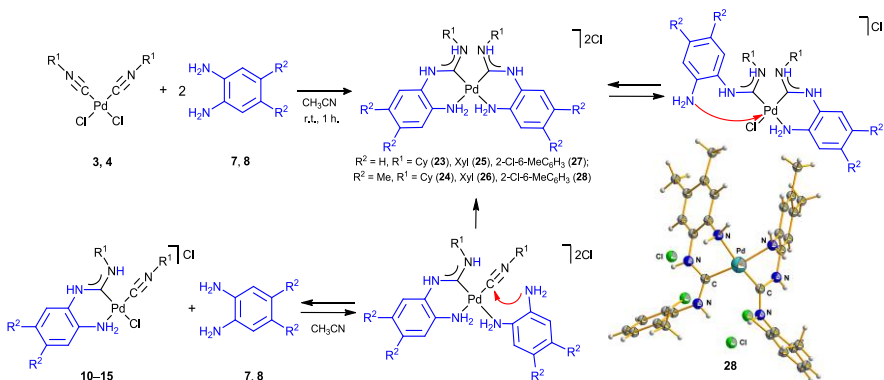


Схема 3

В твердой фазе комплексы **23–28** содержат два симметричных *C,N*-хелатных карбеновых лиганда, а ионы хлора находятся во внешней координационной сфере. Результаты кондуктометрических исследований указывают на наличие в растворе равновесия между бикатионной и монокатионной формами, причем равновесие смещено в сторону последней (метанол, 20 °С).



Присоединение избытка менее нуклеофильного *орто*-фенилендиамина **9** к комплексам **1**, **3** и **4** протекает только по одному изоцианидному лиганду с образованием комплексов **16–18**. *Мета*-фенилендиамин (**29**) и *пара*-фенилендиамин (**30**) также взаимодействуют с **3** и **4**, реагируя только по одному изоцианидному лиганду (Схема 4). При этом **29** реагирует только одной аминогруппой, образуя комплексы **31** и **32**, а в соединении **30** в реакции принимают независимое участие оба нуклеофильных центра, каждый из которых вступает в сочетание с отдельной частицей **3** или **4**.

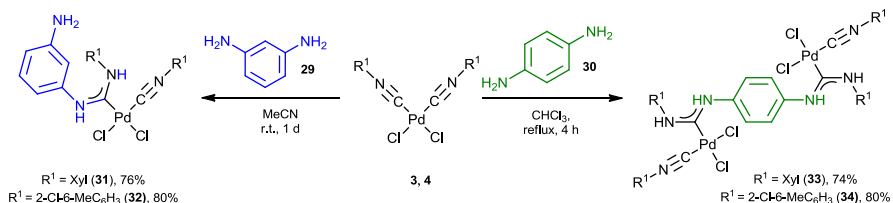


Схема 4

Литературные данные свидетельствуют, что при сочетании комплексов типа *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(CNR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>] с *NH*-нуклеофилами в реакцию обычно вступает только один изоцианидный лиганд. Это связано с тем, что образующийся карбеновый лиганд является более сильным донором, чем изоцианидный, и дезактивирует второй изоцианидный лиганд в реакциях нуклеофильного присоединения. В нашем исследовании обнаружено, что нейтральный комплекс **22** легко реагирует с **8** с образованием смешанного *bis*(карбенового) комплекса **35** (Схема 5). В то же время, взаимодействия между комплексом **22** и избытком **21** не наблюдалось. Более того, подобное взаимодействие катионного комплекса **14** с **21** также не протекает, несмотря на повышенную электрофильность катионного комплекса **14** по сравнению с нейтральной частицей **22**.

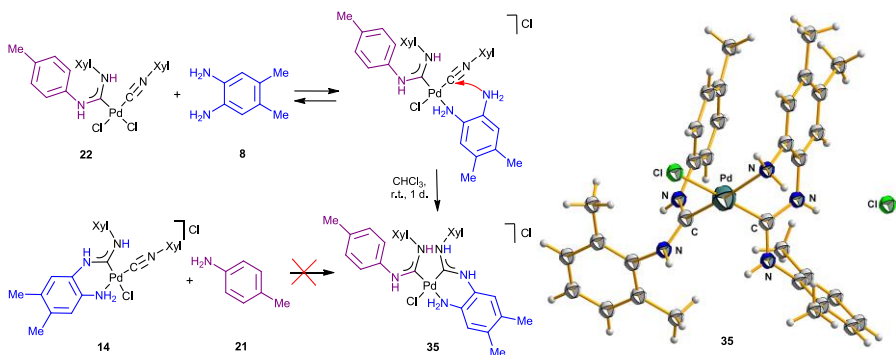


Схема 5



Мы показали, что взаимодействие изоцианидного комплекса палладия **3** с  $\alpha$ -аминоазогетероциклами со свободной аминогруппой **42–46** приводит к образованию биядерных комплексов **49–53**. Во всех случаях реакция одинаково протекает по фрагменту NCN и не зависит от типа гетероциклического кольца (Схема 7).

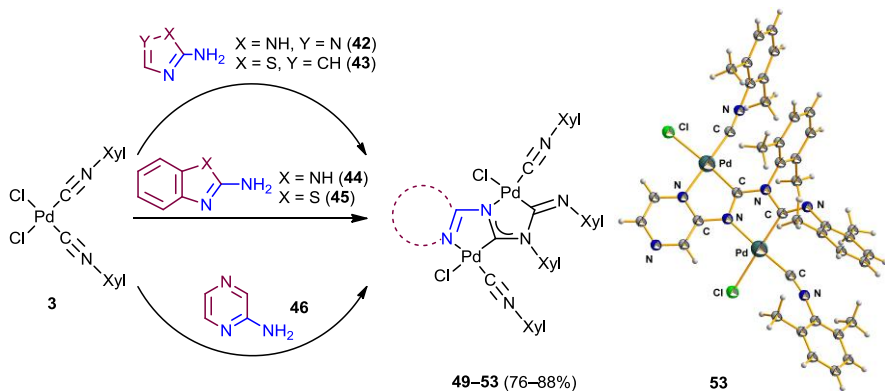


Схема 7

При использовании аминоазогетероциклов, аминогруппа которых вовлечена во внутримолекулярную водородную связь (**47** и **48**), реакция останавливается на образовании *C,N*-хелатных моноядерных комплексов (Схема 8).

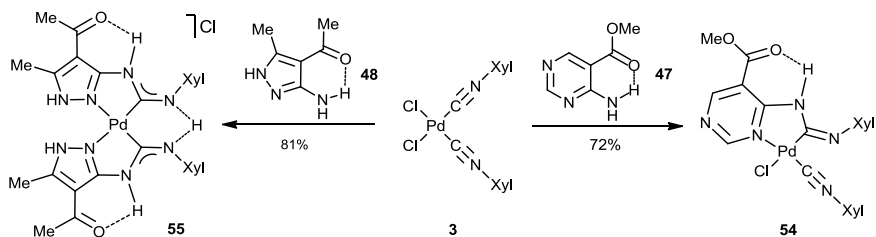


Схема 8

На примере 2-аминопиразина нами установлено, что взаимодействие изоцианидных комплексов с  $\alpha$ -аминоазогетероциклами **42–46** протекает через промежуточное образование карбенового комплекса **56**, который, сам являясь нуклеофилом, присоединяется ко второй молекуле изоцианидного комплекса (Схема 9). Введение в молекулу аминоазогетероцикла групп, способных образовывать внутримолекулярную водородную связь с атомом водорода аминогруппы препятствует депротонированию и реакция останавливается на образовании моноядерных комплексов.



(1.469(10) Å). Также наблюдается увеличение длин связей N1–C9 и N1–N2 по сравнению с аналогичными длинами связей в свободном индазоле (N1–N2  $\Delta L = 0.023$  Å; N1–C9  $\Delta L = 0.051$  Å). В то же время связь между атомами N2 и C3 в комплексе **60** укорачивается по сравнению с индазолом ( $\Delta L = 0.024$  Å). Это свидетельствует о перераспределении электронной плотности в индазольном фрагменте, частично выводящим из ароматической  $\pi$ -системы индазольного кольца неподеленную пару атома азота N1. Длина связи C10–N3 (1.291(4) Å) ближе к длине двойной связи CN (1.279(8) Å).

Данные комплексы имеют структуру ариламинокарбеновых комплексов, при этом стабилизация карбена происходит за счет частичного нарушения ароматической системы гетероарильного фрагмента.

## 2.5 Присоединения NH-нуклеофила, в котором атом азота включен в гидразидный фрагмент к бис(изоцианидным) комплексам Pd(II).

Известно, что присоединение гидразина, метил- и фенил- замещенных гидразинов к бис- и *терта*-изоцианидным комплексам Pd(II) приводит к образованию *C,C*-хелатных бис(карбеновым) комплексов. В то же время, при использовании фенилгидразина с сильными акцепторными заместителями в бензольном кольце (4-нитрофенилгидразин) реакция останавливается на стадии образования монокарбенового комплекса. В данной части работы в качестве структурно близких к гидразинам нуклеофилов использованы гидразиды карбоновых (A, **62–75**) и сульфоновых (B, **76, 77**) кислот.

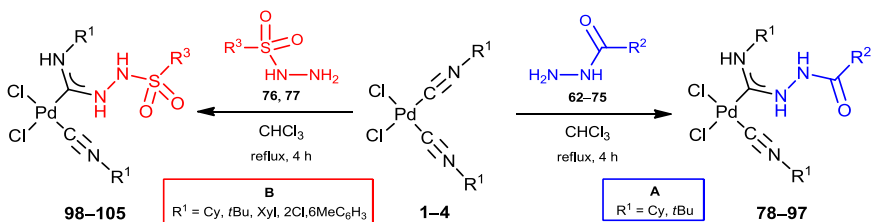


Схема 11

Взаимодействие изоцианидных комплексов и гидразидов **62–77** протекает при кипячении в течение 4 ч. в хлороформе и приводит к продуктам **78–105** с хорошими препаративными выходами 60–96% (Схема 11). Комплексы **78–105** обладают некоторой растворимостью в воде (0.015–0.02 ммоль/л), гидролитической стабильностью и устойчивостью к действию кислорода воздуха. Помимо этого, данные частицы устойчивы в протонных растворителях в присутствии оснований, что позволяет предполагать возможность использования их в качестве катализаторов реакций кросс-сочетания в удобных с практической точки зрения условиях (в спиртах или в воде без дегазации).

## 2.6 Выявление каталитической активности полученных аминокарбеновых комплексов в реакциях кросс-сочетания.

Несмотря на то, что каталитические системы на основе соединений палладия для реакции Сузуки в водной среде известны более 20 лет, эффективность используемых систем остается низкой. Реакции обычно проводят при высокой загрузке катализатора (до 2 мол%) и/или требуется применение водорастворимых лигандов, синтез которых сложен (например, соответствующих N-гетерциклических карбенов). Примеры использования ациклических диаминокарбеновых комплексов палладия в качестве катализаторов для проведения кросс-сочетания в воде в литературе отсутствуют. В то же время, возможность использования воды в качестве растворителя для органических реакций вызывает особый интерес, так как она считается экологически нейтральным растворителем. Кроме того, избирательная функционализация больших биомолекул (например, пептидов или белков) через реакции кросс-сочетания – один из новейших подходов в биоинженерии – возможна только в водной среде, поскольку ее использование позволяет избежать денатурации, происходящей в органических растворителях. Поэтому была исследована применимость комплексов **78–105** для катализа кросс-сочетания Сузуки в водном растворе.

Установлено, что все гидразидаминокарбеновые комплексы **78–105** являются эффективными катализаторами модельной реакции Сузуки в водной среде (Схема 12). Реакция протекает при загрузке катализатора 0.01 мол%, при этом выход биарила достигает 93%.

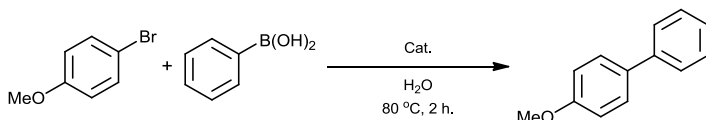


Схема 12

Три наиболее активных катализатора (**83**, **94** и **100**, Рисунок 2) были отобраны для исследования применимости данной системы для синтеза различных биарилов. Обнаружено, что реакция успешно протекает с субстратами, содержащими как донорные, так и акцепторные заместители. Кроме того, показано, что даже пространственно затрудненные соединения успешно трансформируются в соответствующие биарилы в водной среде.

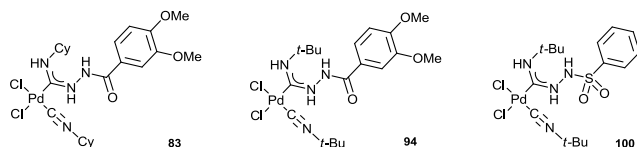


Рисунок 2. Наиболее активные катализаторы реакции Сузуки.

$R^3-X + R^4-B(OH)_2 \xrightarrow{\text{Cat.}} R^3-R^4$		Выход, при выбранном катализаторе, %		
$R^4$	$R^3X$	83	94	100
		Ph	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	96 (89)
4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	91 (88)		91	93
4-NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	>99 (96)		>99	>99
4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	>99 (95)		>99	>99
3-(HO <sub>2</sub> C)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	>99 (96)		>99	>99
2-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	91 (89)		91	93
4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	84 (81)		86	87
4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	<5		<5	<5
2- <i>t</i> BuOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	78 (62)	68	62
	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sup>b</sup>	92 (78)	89	85
	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	<5	<5	<5
2,6-(MeO) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	92 (82)	90	86
	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I <sup>c</sup>	99 (92)	91	97
3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	83 (78)	84	82
	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sup>b</sup>	82 (78)	81	78

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.5×10<sup>-4</sup> моль, 1.5 экв.), субстрат (1.0×10<sup>-4</sup> моль, 1 экв.),  
 фенолборная кислота (1.2×10<sup>-4</sup> моль, 1.2 экв.),  
 катализатор (1×10<sup>-8</sup> моль); H<sub>2</sub>O (1 мл), 2 часа.

Анализ полученных результатов показывает, что система, основанная на использовании гидразидоаминокарбеновых комплексов **78–105**, является наиболее эффективной из описанных в литературе.

Среди Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания важное место занимает также реакция Соногаширы, в классическом варианте катализируемая одновременно соединениями палладия и меди. Однако использование такой системы негативно сказывается на селективности реакции из-за образования побочного продукта гомосочетания – бутадиина. Поэтому разработка эффективных каталитических систем, позволяющих проводить Pd-катализируемое кросс-сочетание галогенаренов и терминальных ацетиленов без использования медного сокатализатора, является актуальной задачей в металлокомплексном катализе.

На примере взаимодействия 4-иоданизола с фенилацетиленом мы показали, что все гидразидоаминокарбеновые комплексы **78–105** могут быть

использованы в качестве катализаторов «безмедной» реакции Соногаширы. Реакция протекает при загрузке катализатора 0.01 мол% с выходом арилацетилена до 96% (Схема 13).

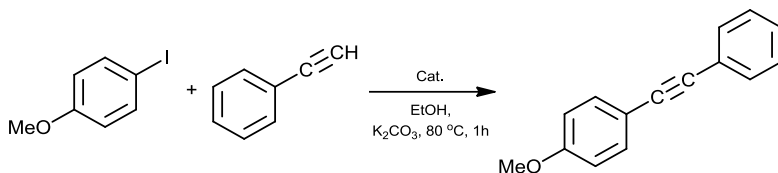


Схема 13.

Таким образом, используя разработанный нами подход к синтезу ациклических диаминокарбеновых комплексов Pd, основанный на металлопромотируемой реакции изоцианидов и гидразидов карбоновых и сульфоновых кислот, нам удалось разработать новую каталитическую систему для проведения реакций Сузуки и Соногаширы. Особенностью синтезированных катализаторов является их гидрофильность, что позволяет проводить реакцию используя в качестве растворителя не только спирты, но и воду. Анализ полученных результатов и литературных данных показывает, что предлагаемая в работе система, основанная на использовании комплексов **78–105**, является наиболее эффективной для проведения реакции Сузуки в водной среде. Кроме того, благодаря высокой каталитической активности и стабильности на воздухе, комплексы **78–105** могут применяться для катализа реакции Соногаширы в безмедном варианте.

### 3. Основные результаты и выводы

1. Геометрические изомеры исходных *бис*(изоцианидных) дигалогенидов палладия(II) определяется природой галогена. Дихлорокомплексы в растворе существуют преимущественно в *цис*-форме, а дибромопроизводные имеют исключительно *транс*-конфигурацию;
2. Сочетание *орто*-фенилендиаминов с *цис-бис*(изоцианидными) комплексами палладия(II) приводит к образованию хелатных карбеновых комплексов, в которых хелатирование происходит за счет замещения хлоридного лиганда оставшейся свободной аминогруппой фенилендиамина, вошедшего в состав карбенового фрагмента;
3. Сочетание  $\alpha$ -аминоазетероциклов с *цис-бис*(изоцианидными) комплексами палладия(II) приводит к образованию биядерных комплексов, содержащих два палладацикла. Реакция протекает через промежуточное образование хелатного монокарбенового комплекса, который выступает



как нуклеофил, присоединяясь ко второй молекуле координированного изоцианида;

4. Продемонстрирована возможность сочетания изоцианидного лиганда с индазолом – нуклеофилом, у которого *NH*-центр включен в ароматическую систему;
5. Сочетание палладий-координированных изоцианидов с гидразидами приводит к образованию карбеновых комплексов, обладающих высокой каталитической активностью в реакции Сузуки в водной среде и в реакции Соногаширы в безмедном варианте.

В ходе выполнения диссертационной работы синтезировано и охарактеризовано 69 новых соединений, структура 25 из них подтверждена методом рентгеноструктурного анализа.

**Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:**

### **Статьи**

1. *M. A. Kinzhalov, K. V. Luzyanin, V. P. Boyarskiy, M. Haukka, V. Yu. Kukushkin*, ADC-Based palladium catalysts for aqueous Suzuki–Miyaura cross-coupling exhibit greater activity than the most advantageous catalytic systems // *Organometallics*, **32** (2013) 5212–5223.
2. *M. A. Kinzhalov, V. P. Boyarskiy, K. V. Luzyanin, F. M. Dolgushin, V. Yu. Kukushkin*, Metal-mediated coupling of a coordinated isocyanide and indazoles // *Dalton Trans.*, **42** (2013) 10394–10397.
3. *М. А. Кинжалов, К. В. Лузянин, В. П. Боярский, М. Хаукка, В. Ю. Кукушкин*, Сочетание аминокзагетероциклов с изоцианидным лигандом в комплексе палладия(II) // *Известия Академии наук. Серия химическая*, **3** (2013) 757–765.
4. *M. A. Kinzhalov, K. V. Luzyanin, I. A. Boyarskaya, G. L. Starova, V. P. Boyarskiy*, Synthetic and structural investigation of [PdBr<sub>2</sub>(CNR)<sub>2</sub>] (R = Cy, Xyl) // *Journal of Molecular Structure*, in press, doi: 10.1016/j.molstruc.2014.04.025

### **Тезисы докладов**

5. *М. А. Кинжалов, К. В. Лузянин, В. П. Боярский, В. Ю. Кукушкин* Новая эффективная каталитическая система для проведения реакции сузуки в водной среде // *Кластер конференций по органической химии «ОргХим-2013» – 2013 – Санкт-Петербург – стр. 129.*
6. *М. А. Кинжалов, К. В. Лузянин, В. П. Боярский* Сочетание изоцианидного комплекса палладия(II) с аминокзагетероциклами, приводящее к новым палладациклам // *VII Всероссийская конференция по химии для молодых ученых, студентов и аспирантов с международным участием «Менделеев-2013» – 2013 – Санкт-Петербург – том «Органическая химия», стр. 174–175.*

7. M. A. Kinzhalov, V. P. Boyarskiy, K. V. Luzyanin, M. Haukka, V. Yu. Kukushkin, New type palladium(II)-hydrazideaminocarbene complexes // *International Symposium «Frontiers of Organometallic Chemistry»* – 2012 – Санкт-Петербург – стр. 79.
8. M. A. Kinzhalov, K. V. Luzyanin, V. P. Boyarskiy, V. Yu. Kukushkin Novel hydrazidocarbene complexes as catalysts for Suzuki-Miyaura coupling under mild conditions // *International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2012)* – 2012 – Лиссабон, Португалия – РА. 118.
9. M. A. Kinzhalov, K. V. Luzyanin, V. P. Boyarskiy, M. Haukka, V. Yu. Kukushkin Synthesis, structure and properties of new aminocarbene-palladium(II) complexes containing carbohydrazide moiety // *International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2012)* – 2012 – Лиссабон, Португалия – F6.5.
10. M. A. Kinzhalov, K. V. Luzyanin, V. P. Boyarskiy, V. Yu. Kukushkin Novel type hydrazidocarbene-palladium complexes – potent catalysts for Suzuki-Miyaura coupling under mild conditions // *6th Spanish Portuguese Japanese Organic Chemistry Symposium* – 2012 – Лиссабон, Португалия – стр. 130.
11. M. A. Kinzhalov, V. P. Boyarskiy New type palladium(II)-hydrazidoaminocarbene complexes // *International Student conference «Science and Progress»* – 2012 – Санкт-Петербург – стр. 79.
12. М. А. Кинжалов, К. В. Лузянин, В. П. Боярский Синтез, свойства и структура карбеновых комплексов палладия(II), содержащих ацилгидразиновый фрагмент // *VI Всероссийская конференция по химии для молодых ученых, студентов и аспирантов с международным участием «Менделеев-2012»* – 2012 – Санкт-Петербург – том «Органическая химия», стр. 69.
13. М. А. Кинжалов, В. П. Боярский, В. Ю. Кукушкин Палладий промотируемое нуклеофильное присоединение индазола к тройной связи CN циклогексизонитрила // *V Всероссийская конференция студентов и аспирантов «Химия в современном мире»* – 2011 – Санкт-Петербург – стр. 374.
14. М. А. Кинжалов, В. П. Боярский, Ф. М. Долгушин, В. Ю. Кукушкин Нуклеофильное присоединение индазола к тройной связи CN циклогексизонитрила в координационной сфере Pd(II) // *XXV Международная Чугаевская конференция*, – 2011 – Суздаль – стр. 374.