

ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ В АЗОМЕТИНОВОМ ФРАГМЕНТЕ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) С СЕМИКАРБАЗОНАМИ НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ СУЗУКИ-МИЯУРЫ

Игонин А.С.¹, Чернова У.Д.¹, Левченко Д.С.¹, Байчурина Р.И.¹, Годовиков И.А.²,
Исаева Е.И.¹

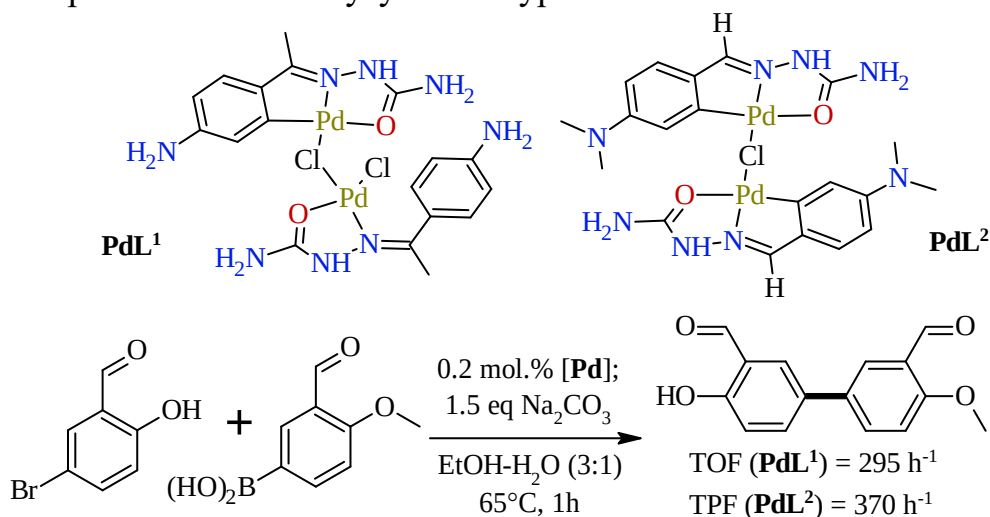
¹РГПУ им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург

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

as@igonin-02.ru

Комплексы палладия(II) с основаниями Шиффа, к которым также относятся семикарбазоны, находят широкое применение в катализе различных реакций, демонстрируя возможность способствовать образованию новых С-С [1], С-О [2] связей, а также участвуя в реакциях водородного трансфера [3]. Активное применение данных соединений в металлокомплексном катализе обуславливает актуальность исследований каталитической активности координационных соединений палладия(II), в частности, комплексов с семикарбазонами.

Для изучения влияния заместителей на эффективность катализа координационные соединения палладия(II) с (2*E*)-2-[1-(4-аминофенил)этилиден]гидразин-1-карбоксамидом (**PdL¹**) и с (2*E*)-2-{[4-(диметиламино)фенил]метилен}гидразин-1-карбоксамидом (**PdL²**) ввели в реакцию С-С кросс-сочетания Сузуки-Мияуры.



Строение комплексов подтверждено рядом физико-химических методов исследования, включающего ИК-, УФ/видимую- и ЯМР-спектроскопию (¹H, ¹³C, HMBC, HMQC, NOESY), а также масс-спектрометрию. Комплекс **PdL¹** выделен в виде смеси двух диастереомеров, что подтверждается проявлением диастереотопии в ¹H спектрах ЯМР. Соотношение диастереомеров в смеси может быть изменено при варьировании условий синтеза. Так, использование [Pd(CH₃CN)₂Cl₂] в качестве прекурсора палладия(II) и ацетата натрия в качестве

основания, приводит к практически полному обращению минорного диастереомера в мажорный.

Рассмотрено влияние метильного заместителя при азометиновом фрагменте семикарбазонового лиганда, а также количества катализатора, времени, температурного режима реакции и природы основания на эффективность катализа. Наибольшие выходы целевого бифенила получены в среде этанол-вода (3:1), температуре 65°C и с использованием карбоната натрия (для **PdL²**) или ортофосфата натрия (для **PdL¹**) в качестве основания. Стоит отметить, что оба комплекса являются прекатализаторами и участвуют в реакции Сузуки-Мияуры по пути Pd(II)-Pd(0)-Pd(II), восстанавливаясь фенилборат-ионом с образованием каталитически активных форм. При этом оптимизация условий показала, что практически во всех случаях, увеличение диэлектрической проницаемости (toluene < 1,4-Dioxane < Ethanol < H₂O) и донорного числа Гутманна (toluene < 1,4-Dioxane < H₂O < Ethanol) органического компонента смеси растворителей приводит к увеличению выходов целевого бифенила. Уменьшение количества катализатора в 10 раз (табл. 1) в случае обоих катализаторов приводит к увеличению выхода целевого продукта, что вероятно обусловлено уменьшением скорости агрегации наночастиц палладия, образующихся в ходе реакции.

Таблица 1. Влияние времени и загрузки катализатора на выход бифенила

№	Catal.	mol. %	Base	Solvent	τ , h	t, °C	Yield, %	TOF, h ⁻¹
1	PdL¹	2	Na ₂ CO ₃	EtOH-H ₂ O (3:1)	1	65	53	27
2		0.2	Na ₂ CO ₃	EtOH-H ₂ O (3:1)	6	65	70	58
3		0.2	Na ₂ CO ₃	EtOH-H ₂ O (3:1)	1	65	59	295
4	PdL²	2	Na ₂ CO ₃	EtOH-H ₂ O (3:1)	1	65	85	43
5		0.2	Na ₂ CO ₃	EtOH-H ₂ O (3:1)	6	65	97	81
6		0.2	Na ₂ CO ₃	EtOH-H ₂ O (3:1)	1	65	74	370

Несмотря на то, что оба комплекса демонстрируют относительно высокую каталитическую активность, наиболее эффективным катализатором выступает **PdL²**, не имеющий объемных заместителей вблизи каталитического центра.

Список литературы

1. Sedighipoor M., Kianfar A. H., Mohammadnezhad G., Görls H., Plass W. // *Inorg. Chim. Acta*. 2018. Vol. 476. P. 20. DOI: 10.1016/j.ica.2018.02.007
2. Sharma A. K., Joshi H., Bhaskar R., Kumar S., Singh A. K. // *Dalton Trans.* 2017. N 8. P. 2485. DOI: 10.1039/C7DT00083A
3. Dubey P., Gupta S., Singh A. K. // *Organometallics*. 2019. Vol. 38. N. 4. P. 944. DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00908.