

НОВІ КАРБЕНОКОМПЛЕКСИ ПАЛАДІЮ ЯК КАТАЛІЗАТОРИ РЕАКЦІЇ ГІДРОДЕГАЛОГЕНУВАННЯ ГАЛОАРЕНІВ.

Короткіх М.І.¹, Раєнко Г.Ф.¹, Сабєров В.Ш.², Авксентьєв О.С.², Єня В.І.², Глиняна Н.В.¹, Швайка О.П.¹

¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України

²Інститут органічної хімії НАН України; E-mail: nkorotkikh@ua.fm

Огляд присвячено новим даним у рішенні проблеми знешкодження стійких органічних забруднювачів каталітичними методами. Керуючись теоретичними передбаченнями ефективності каталізу реакції гідродегалогенування галоаренів, здійснено синтез нових гетероароматичних карбенів азольного і азинового рядів, їх карбенових комплексів з паладій йодидом. Виявлено високий каталітичний ефект ряду стерично екранованих похідних карбенових комплексів в реакції гідродегалогенування галоаренів *m*-дихлорбензену метоксидом натрію в ізопропанолі при 80 °С.

Ключові слова: карбени, комплекси, метали, каталіз, ефективність.

NEW CARBENE COMPLEXES OF PALLADIUM AS CATALYSTS OF HYDRODEHALOGENATION REACTION OF HALOARENES

Korotkikh M.I.¹, Rayenko G.F.¹, Saberov V.Sh.², Avksentiev O.S.², Yena V.I.², Glinyana N.V.¹, Shvaika O.P.¹

¹Institute of Physical Organic and Coal Chemistry of the Ukrainian Academy of Sciences

²Institute of Organic Chemistry; E-mail: nkorotkikh@ua.fm

The review is devoted to new data in solving the problem of neutralization of persistent organic pollutants by catalytic methods. Guided by theoretical predictions of the efficiency of catalysis of the haloarene hydrodehalogenation reaction, the synthesis of new heteroaromatic carbenes of the azole and azine series and their carbene complexes with palladium iodide was carried out. A high catalytic effect of a number of sterically shielded carbene complexes in the reaction of hydrodehalogenation of *p*-dichlorobenzene haloarenes with sodium methoxide in isopropanol at 80 °C was revealed.

Keywords: carbenes, complexes, metals, catalysis, efficiency

З часу відкриття стабільних карбенів Бертраном і Ардуенго зі співроб. зроблено значний поступ у напрямку розвитку методів каталізу органічних реакцій як самими карбенами, так і їх комплексами перехідних металів [1-4]. Незважаючи на це, передбачення ефективності каталізу органічних реакцій карбенами та карбеновими комплексами перехідних металів залишається складною і поки мало розробленою проблемою, незважаючи на успіхи в розвитку каталізу реакцій метатезису олефінів, C-C і C-N копуляції та інших перетворень. Вважається, що найсильніший вплив на ефективність каталізу можуть мати електронні та стеричні ефекти карбенового остова та замісників [5]. Недоліком всіх відомих підходів є недоведеність зв'язку між цими електронними або стеричними параметрами та каталітичним ефектом. Крім того, каталітичний ефект залежить також від типу реакції, яка вивчається, її механізму.

В даній роботі поставлена задача вивчення впливу електронних та стеричних факторів на каталітичний ефект карбенових комплексів паладію в реакції гідродегалогенування галоаренів. Ця реакція має значення для розробки методів знешкодження стійких органічних забруднювачів, які часто є галоареновими сполуками, включаючи діоксини, ДДТ, поліхлорбіфеніли, гексахлорбензен тощо. Проблема знешкодження цих сполук стоїть дуже гостро у всьому світі.

Раніше нами було показано [6], що комплекси паладію мають значні переваги перед комплексами інших перехідних металів (нікелю, міді(I), заліза(II), мангану(II)) в даній реакції. Вдалося знайти високоефективні каталізатори реакції використовуючи 1-алкіл-3,4-діарил-1,2,4-триазол-5-ілідени [7], імідазол-2-ілідени з 2,6-діізопропілфенільними (dipp) та стерично більш ускладненими 2,6-добензгідрил-4-алкілфенільними замісниками (dvar) [8]. Показано також, що й самі карбени виявляють високий каталітичний ефект у реакції трансестерифікації [9].

В подальшому увагу зосереджено на синтезі та дослідженні нових лігандів для карбенокомплексних каталізаторів реакції гідродегалогенування галоаренів азольного і азинового рядів.

Розробка методів оцінки електронних та стеричних ефектів в карбенах.

В задачу входило вирішення двох проблем:: а) оцінка фільності, електронодонорної (ED) та електроноакцепторної (EA) здатності карбенів; б) оцінка їх стабільності.

Для рішення першої частини задачі було запропоновано нові електронні індекси карбенів I^e , де використовуються не одноелектронні процеси (як у визначенні хімічних жорсткостей), а двоелектронні (приєднання до карбенів катіонів – протона, карбокатионів – та аніонів – гідрид-йона або карбаніонів) [10]. Електронні індекси I^e включають як електронодонорну (ED), так і електроноакцепторну (EA) здатності карбенів :

$$I^e = Q_{cat.} - Q_{an.} \text{ (або ED - EA)}$$

Величина I^e відображає конкуренцію нуклеофільних і електрофільних властивостей в карбенах, їх фільність.

$Q_{cat.}$ – тепловий ефект (від’ємна ентальпія) катіоноутворення, в еВ, виражає електронодонорність ED.

$Q_{an.}$ – тепловий ефект (від’ємна ентальпія) аніоноутворення в еВ, виражає електроноакцепторність EA.

Зокрема, в найпростішому випадку I^{eH} – електронний індекс для реакцій з протоном та гідрид-йоном ($I^{eH} = ED^H - EA^H$, схема 1) (вибіркові дані для сполук **1.1–1.15** показані в табл. 1). Аналогічно отримано індекси I^{eMe} і I^{e^tBu} в реакціях з катіонами та аніонами метилу і *трет*-бутилу.

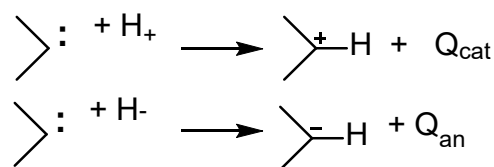


Схема 1. Взаємодія карбенів з протоном і гідрид-йоном.

Інший новий показник індексу фільності P_h , пов'язаний з потенціалом м'якості-жорсткості карбену: $P_h = 2I^e / (ED + EA) = 2(ED - EA) / (ED + EA)$

Для високоелектронодонорних нейтральних карбенів величини I^{eH} знаходяться на рівні 8–10 еВ, індекс P_h^H 1,1–1,5 (схема 2, табл. 1), для аніонокарбенових суперосновних карбенів **1.12-1.14** – I^{eH} 15,5–22,3 еВ, P_h^H 2,2–3,0, для електрофільних карбенів I^{eH} -3,4–4,2 еВ, P_h^H -0,3–0,7.

Чинник електронодонорності ED може сильно впливати на значення I^{eH} [11]. Найвищі показники ED показують сполуки імідазоліліденового **1.1**, імідазолініліденового **1.2**, їх конденсовані аналоги **1.4,1.5**, тетрагідропіримідинового та ациклічного діамінокарбенового рядів **1.7,1.8** (до 12,3 еВ), особливо високі значення ED для карбенів мезойонних **1.9** і нуклеофільних аленів **1.10** (до 12,4 еВ), фосфонійлідів **1.11** (13,8 еВ). Введення в структуру електроноакцепторних замісників (**1.3**) веде до зниження величин I^{eH} , ED та P_h^H , а електронодонорних (**1.12-1.14**) – до підвищення величини ED.

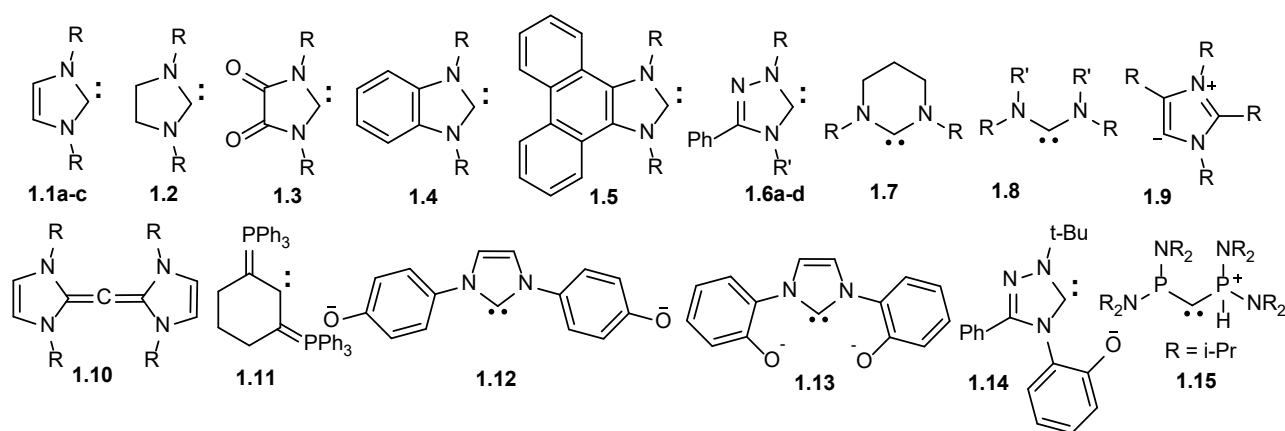


Схема 2. Карбени, для яких наведено індекси фільності I^{eH} , P_h^H

Інший важливий фактор, який впливає на ефективність каталізу карбеновими комплексами, є стабільність карбенів, яка залежить від електронних і стеричних ефектів в їх структурі [12]. В таблиці 2 показані величини електронного стеричного параметра ESP [13–15], що є від'ємною ентальпією димеризації карбенів (в ккал/моль), і величин TON у реакції

гідродегалогенування галоаренів, які каталізують карбенові комплекси типу $LPdI_2$ (L – карбеновий ліганд).

Таблиця 1. Електронні індекси I^{eH} та індекси фільності P_h^H деяких карбенів.

Сполука	R або R,R'	ED^H (eВ)	EA^H (eВ)	I^{eH} (eВ)	P_h^H
1	2	3	4	5	6
1.1a	1-Ad	11,98	1,86	10,12	1,46
1.2	1-Ad	11,92	2,18	9,73	1,38
1.3	Mes	10,76	5,37	5,38	0,67
1.4	1-Ad	11,80	2,26	9,54	1,36
1.5a	Dipp	11,92	3,01	8,91	1,19
1.6a	t-Bu, Ph	11,52	2,99	8,53	1,18
1.6b	t-Bu, Dipp	11,45	2,21	9,24	1,35
1.6c	Ph, Ph	11,25	3,36	7,89	1,08
1.6d	Ph, Dipp	11,31	3,03	8,29	1,16
1.7	1-Ad	11,99	2,19	9,80	1,38
1.8	Me, 1-Ad	12,25	2,23	10,02	1,38
1.9	Mes	12,98	3,35	9,63	1,18
1.10a	Me	12,38	1,87	10,51	1,47
1.11	-	13,78	4,13	9,65	1,08
1.12	-	17,86	-3,42	21,27	2,95
1.13	-	18,43	-3,79	22,22	3,03
1.14	-	14,82	-0,74	15,55	2,21
1.15	-	8,37	11,76	-3,38	-0,34

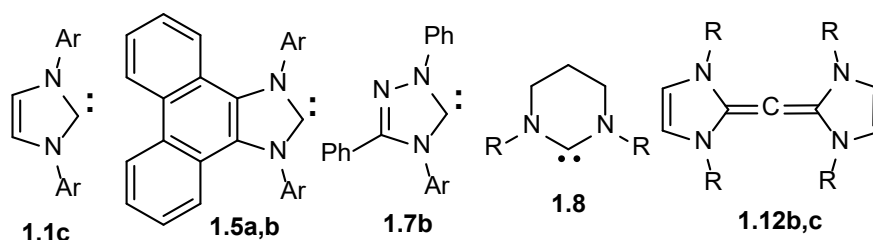
Примітка: дані I^{eH} отримані на рівні теорії B3LYP/6-31G**.

Таблиця 2. Величини ESP і TON у реакції гідродегалогенування *n*-дихлорбензену трет-бутоксидом калію в ізопропанолі при каталізі карбеновими комплексами $LPdI_2$.

Ліганд (L)	Ar Ar, R	ESP (ккал/моль)	TON
1.1b	Dipp	42,7	44000
1.1c	Dbp	98,4	180000
1.6b	Dipp, t-Bu	23,3	1160*
1.6c	Dipp, 1-Ad	27,5	20000

Примітка: * Для похідної **1.6b** величина TON вимірювалася після 8 год нагрівання реакційної суміші при 80 °C, для інших – після 24 год в тих же умовах.

Як можна бачити за значеннями TON, триазолілідени **1.6** менш ефективні в каталізі реакції, ніж імідазолілідени **1.1** (схема 3). Це відповідає меншій електронодонорності перших (**1.6c** ED 11,45 eV) по відношенню до других (**1.1c** ED 11,79 eV). До того ж, збільшення стеричних ускладнень при карбеновому центрі веде до збільшення ефективності каталізу (**1.1b** TON 44000, **1.1c** TON 180000), що може бути зумовлено підвищенням стабільності комплексу в умовах реакції (при дії алкоксидів металів).



1.1c Ar = Dbp 98.4; **1.5a** Ar = Mes 37.5; **1.7b** 43.5; **1.8** 12.5; **1.12b** 77.8
1.5b Ar = Dipp **1.12c** 231.0

Схема 3. Величини параметрів ESP (ккал/моль) для деяких карбенів.

Перспективним представлялося виявлення впливу стеричного та електронодонорного ефектів замісників в стерично екранованих карбенах на каталітичний ефект в реакції гідродегалогенування галоаренів.

За даними розрахунків параметрів ESP особливо цікавими є похідні стерично екранованих азольних та конденсованих систем і нуклеофільних аленів, для яких ці параметри бувають близькі або суттєво більші за такі для dbp-заміщеної імідазол-2-ілідену **1.1c** (98,4 ккал/моль).

В даній роботі розроблено синтез деяких таких сполук – стерично екранованих похідних азольного та азинового рядів.

Синтез конденсованих імідазол-2-іліденів та їх аналогів.

Серед карбоциклічних конденсованих систем [16] найвагомішими здаються похідні фенантро[9,10-d]імідазол-2-ілідену. Вони є єдиною ароматичною 18-π-електронною системою. Для отримання стабільних ароматичних похідних фенантро[9,10-d]імідазол-2-ілідену найкращим спробом

відповідних карбенів (ED^H 11,8 eВ, I^{eH} 9,1 eВ, P_h^H 1,26; для карбену **2.3a** знайдено ED^H 11,9 eВ, I^{eH} 9,1 eВ, P_h^H 1,24).

Дією на сполуку **2.6** фосфіновим комплексом паладій йодиду отримано сполуку **2.7**.

Структура сполук **1.1d** ($R = dber$), **2.3b**, **2.6** підтверджена даними X-променевої дифрактометрії. Найвище стеричне екранування характерне для карбенів **1.1c**, **2.3**, що узгоджується з вищенаведеними величинами ESP.

Синтез циклічних діамінокарбенів з адамантильними замісниками.

Діамінокарбени відносяться до високоелектронодонорних систем (ED^H до 12 eВ, I^{eH} до 9,8 eВ, P_h^H до 1,38). В даній роботі розроблено шлях синтезу їх прекурсорів – 1,3-ді(1-адамантил)-4,5-дигідроімідазолієвих та тетрагідропіримідинієвих солей, виходячи з 1-аміноадамтану. Реакцією 1,2-дибромметану та 1,3-дибромпропану **3.1a,b** з 1-аміноадамтаном в дихлорбензені отримано солі **3.2a,b**, які далі депротонують та циклізують з ортоформіатним етером з утворенням циклічних формамідинієвих солей (виходи 69–89 %, схема 6) [17]. Подальше депротонування солі **3.3b** веде до діамінокарбену **3.4**, і під дією паладій йодиду – до комплексу **3.5**.

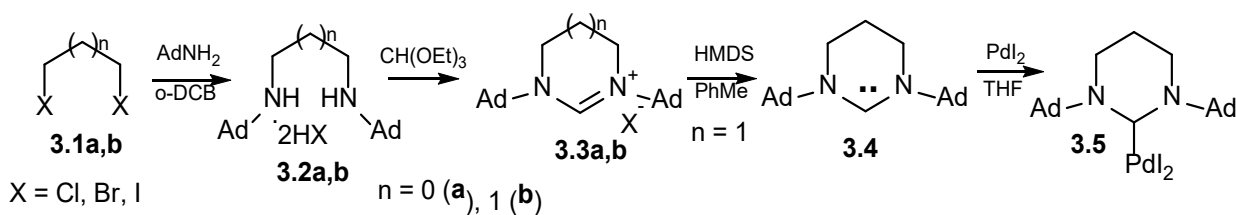


Схема 6. Синтез карбену **3.4** та його комплексу **3.5**.

Синтез імідазол-2-іліденів зі стерично екрануючими замісниками.

Нами синтезовано сполуки з об'ємними бензгідрильними замісниками в *n*- (**a**) або *n*- і *o*-положеннях фенільних замісників (**b**) (схема 7). При взаємодії аніліну з тритилхлоридом отримано 4-амінотетрафенілметан, а під дією бензгідрилхлориду в присутності хлориду цинку – трис- та бісбензгідриланіліни. Ці сполуки реагують з гліоксалем з утворенням

бісанілів **4.1a-c**, які далі циклізуються з параформом в присутності триметилсилілхлориду у солі **4.2a-c** (виходи 52–76 %). Депротонуванням солей **4.2b,c** отримано карбени **4.3b,c**, а на їх основі комплекси **4.4b,c** [18].

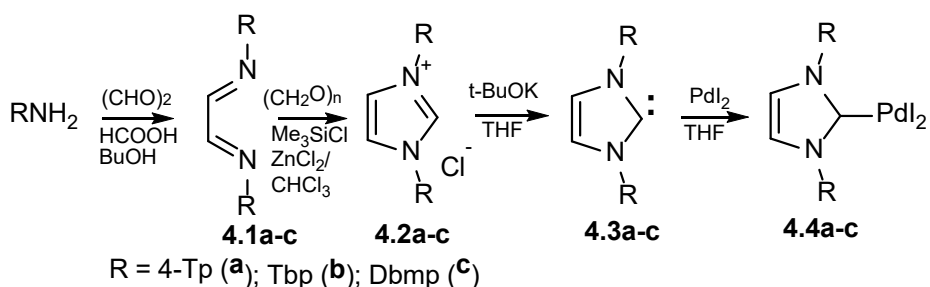


Схема 7. Синтез стерично екранованих карбенів **4.3** та їх комплексів з PdI_2 **4.4**

Синтез стерично екранованих похідних 1,2,4-триазол-5-іліденів.

Серед індивідуальних 1,2,4-триазол-5-іліденів відомі тільки 1,3,4-трифеніл- та 1-алкіл-3,4-діарилзаміщені [16]. Деякі похідні такого типу можуть бути вельми електронодонорними (**1.6b** ED^{H} 11,5 еВ, I^{eH} 9,2 еВ, P_h^{H} 1,35). Ароматичні похідні мають бути стабільними в лужному середовищі. Нами здійснено синтез невідомих 1,3,4-триарилзаміщених 1,2,4-триазол-5-іліденів зі стерично екранованими замісниками в 4-положенні [19,20]. Для цього застосовано нову версію реакції Вільсмайєра дією на гідрозид **5.2** хлорокису фосфору та заміщених анілінів (схема 8). Реакція перебігає з загальними виходами солей 76–85 %. Депротонування солей **5.3a-c** дає карбени **5.4a-c**. На основі сполуки **5.4c** отримано комплекс паладію **5.5**.

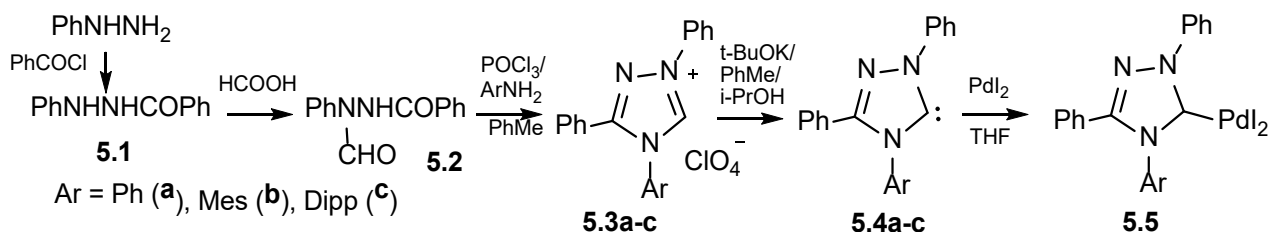


Схема 8. Синтез триарилзаміщених 1,2,4-триазол-5-іліденів **5.4a-c** та комплексу **5.5**.

Каталітична ефективність карбенокомплексів паладію в реакції гідродегалогенування галоаренів.

Випробування синтезованих сполук в каталізі реакції гідродегалогенування *n*-дихлорбензену метоксидом натрію в ізопропанолі при 80 °С показали високий каталітичний ефект стерично екранованих сполук **2.4b**, **3.5**, **4.6a** (TON 98000–110000). Високий каталітичний ефект стерично екранованих сполук може бути зумовлений підвищеною стабільністю комплексів в умовах лужного середовища, зумовленого алкоксидами металів.

Висновки.

1. Розроблено нові методи оцінки електронних властивостей, стабільності карбенів, які можуть бути застосовані для передбачення рівня каталітичного ефекту в реакції гідродегалогенування галоаренів.

2. Здійснено синтез нових гетероароматичних карбенів рядів стерично екранованих 1,3-діарилфенантро[9,10-*d*]імідазол-2-ілідену, 1,3-діарил-2-метилфенантро[9,10-*d*]імідазоліну, тетрагідропіримідин-2-ілідену, 1,3-діарилімідазол-2-іліденів, 1,3,4-триарил-1,2,4-триазол-5-іліденів, їх карбенових комплексів з паладій йодидом.

3. Виявлено високий каталітичний ефект ряду стерично екранованих похідних карбенових комплексів (**2.4b**, **3.5**, **4.6a**) в реакції гідродегалогенування галоаренів, які є перспективними для рішення проблеми знешкодження стійких органічних забруднювачів.

Список літератури

1. Normand A. T., Cavell K. J., McGuinness D. S. In: RSC Catalysis, Ser. 6, N-Heterocyclic carbenes: from laboratory curiosities to efficient synthetic tools, Chapter 9, S. Diez-Gonzalez (Ed.), RSC, 2011.– P. 336–374.
2. Enders D., Niemeier O., Henseler A. Organocatalysis by N-Heterocyclic Carbenes // Chem. Rev.– 2007.– Vol. 107. – P. 5606–5655.

3. Короткіх М.І., Швайка О.П. Карбеновий та карбенокомплексний катализ органічних реакцій. Донецьк, ДонНУ, 2013.– 372 с.
4. Korotkikh N., Shvaika O., Organic reactions catalysis by carbenes and metal carbene complexes. LAP Lambert Academic Publishing, 2015. – 385 p.
5. Nelson D. J., Nolan S. P. Quantifying and understanding the electronic properties of N-heterocyclic carbenes // Chem. Soc. Rev.– 2013. – Vol. 42.– P. 6723–6753.
6. Сабєров, В.Ш. Катализ відновного дехлорування *n*-дихлорбензену карбеновими комплексами паладію / Сабєров В.Ш., Короткіх М.І., Глиняна Н.В., Кисельов А.В., Пехтерева Т.М., Раєнко Г.Ф., Попов А.Ф., Швайка О.П. // Доп. НАН України. – 2013.– №2.– P. 112–117.
7. Glinyanaaya, N. V. Syntheses of sterically shielded stable carbenes of the 1,2,4-triazole series and their corresponding palladium complexes: efficient catalysts for chloroarene hydrodechlorination // Glinyanaaya N. V., Saberov V. Sh., Korotkikh N. I., Cowley A. H., Butorac R. R., Evans D. A., Pekhtereva T. M., Popov A. F., Shvaika O. P. // Dalton Trans.– 2014. – Vol. 43.– P. 16227 – 16237.
8. Saberov, V. Sh. Exceptionally Efficient Catalytic Hydrodechlorination of Persistent Organic Pollutants: Application of New Sterically Shielded Palladium Carbene Complexes / Saberov V. Sh., Evans D. A., Korotkikh N. I., Cowley A. H., Pekhtereva T. M., Popov A. F., Shvaika O. P. // Dalton Trans. 2014.– Vol. 43. – P. 18117 – 18122.
9. Marichev, K.A. Highly Efficient Carbene and Polycarbene Catalysis of the Transesterification Reaction / Marichev K.A., Korotkikh N.I., Cowley A.H., Knishevitsky A.V., Saberov V.Sh., Glinyanaaya N.V., Rayenko G.F., Shvaika. O.P. // Arkivoc.– 2017.– № 4.– P. 365 – 376.
10. Короткіх, М.І. Електронні властивості карбенів / Короткіх М.І., Раєнко Г.Ф., Сабєров В.Ш., Єня В.І., Швайка О.П. // Журн. орг. та фарм. хім. 2019. –Т. 17.– № 4. – С. 28–36.

- 11.Короткіх, М.І. Протонна спорідненість ряду гетероциклічних карбенів та їх йонних форм / Короткіх М.І., Раєнко Г.Ф., Сабєров В.Ш., Попов А.Ф., Швайка О.П. // Укр. хім. журн.– 2018. – Vol. 84.– № 9.– Р. 34–41.
- 12.Короткіх, М.І. Нові підходи до оцінки стабільності карбенів / Короткіх М.І., Раєнко Г.Ф., Сабєров В.Ш., Єня В.І., Швайка О.П. // Журн. орг. та фарм. хім.– 2019.– Т. 17.– № 4.– С. 18–27.
- 13.Короткіх, М. Енергії димеризації як вагомий фактор стабільності карбенів. I. Імідазол-2-ілідени / Короткіх М., Раєнко Г., Сабєров В., Швайка О. // Праці НТШ. Хім. науки. 2019. – Т. 56. – С. 7–22.
- 14.Короткіх, М. Енергії димеризації як вагомий фактор стабільності карбенів. II. N,N'-дизаміщені азолілідени та системи з підвищеною електронодонорністю / Короткіх М., Раєнко Г., Сабєров В., Єня В., Глиняна Н., Нечитайлов М., Швайка О. // Праці НТШ. Хім. науки. – 2019. Т. 56.– С. 23–34.
- 15.Короткіх, М. Енергії димеризації як вагомий фактор стабільності карбенів. III. Конденсовані та новітні високоелектронодонорні системи / Короткіх М., Раєнко Г., Сабєров В., Єня В., Кнішевицький А., Швайка О. // Праці НТШ. Хім. науки.– 2019.– Т. 56. – С. 35–44.
- 16.Korotkikh, N.I. Synthesis and properties of heteroaromatic carbenes of the imidazole and triazole series and their fused analogues / Korotkikh N.I., Cowley A.H., Clyburne J.A.C., Robertson K.N., Saberov V.Sh., Glinyanaya N.V., Rayenko G.F., Shvaika O.P. // Arkivoc. – 2017. – № 1. – Р. 257–355.
- 17.Патент № 141798 (Україна). 1-Адамантилзаміщені циклічні формаமிдинієві солі / М.І. Короткіх, Г.Ф.Раєнко, В.Ш. Сабєров, М.О. Деревенець. №U201910605. Заявл. 25.10.19. Опубл. 27.04.2020. Бюл. № 8.
- 18.Патент № 114062 (Україна). Застосування карбенового комплексу паладію в якості каталізатора гідродегалогенування галоаренів. /

М.І.Короткіх, В.Ш.Сабєров, А.Ф.Попов, О.П.Швайка. № а2015 08968. Заявл. 17.06.2016. Опубл. 10.04.2017. Бюл. № 7.

19. Glinyanaya, N. V. Sterically Shielded Stable Carbenes and Biscarbenes of the 1,2,4-Triazole Series. A New Method for the Preparation of 1,3,4-Triaryl-1,2,4-triazol-5-ylidenes / Glinyanaya N. V., Korotkikh N. I., Cowley A. H., Williams O., Jones R. A., Lynch V. M., Kiselyov A. V., Rayenko G. F., Derevenets M. A., Ryabitsky A. B., Esarte Palomero O., Shvaika O.P. // ChemistrySelect. –2018.– Vol. 3.– P. 5244–5248.

20. Пат. № 115633 (Україна). Спосіб отримання 5-незаміщених 1,3,4-триарил-1,2,4-триазолієвих солей / М.І.Короткіх, Н.В.Глиняна, Г.Ф.Раєнко, О.П.Швайка. № а 2016 008935. Заявл. 19.08.2016. Опубл. 27.11.2017. Бюл. № 22.