



Российский
центр научной
информации

Вестник Российского фонда фундаментальных исследований

№ 2 (122) апрель–июнь 2024 года

Основан в 1994 году

Зарегистрирован Комитетом РФ по печати, рег. № 012620 от 03.06.1994

Сетевая версия зарегистрирована Роскомнадзором, рег. № ФС77-61404 от 10.04.2015

Учредитель

Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Российский фонд фундаментальных исследований»

Главный редактор В.Я. Панченко,
заместители главного редактора В.В. Квардаков и В.Н. Фридлянов

Редакционная коллегия:

В.П. Анаников, В.Б. Бетелин, К.Е. Дегтярев, И.Л. Еременко,
П.К. Кашкаров, В.П. Матвеев, Е.И. Моисеев, А.С. Сигов,
В.А. Ткачук, Р.В. Петров, Д.Р. Хохлов

Редакция:

Е.Б. Дубкова, И.А. Мосичева

Адрес редакции:

119334, г. Москва, Ленинский проспект, 32а

Тел.: (499) 995-16-05

e-mail: pressa@rfbr.ru



Russian Centre
for Scientific
Information

Russian Foundation for Basic Research Journal

N 2 (122) April–June 2024

Founded in 1994

Registered by the Committee of the Russian Federation for Printed Media, 012620 of 03.06.1994 (print)

Registered by the Roskomnadzor FS77-61404 of 10.04.2015 (online)

The Founder

Federal State Institution

“Russian Foundation for Basic Research”

Editor-in-Chief V. Panchenko,

Deputy chief editors V. Kvardakov and V. Fridlyanov

Editorial Board:

V. Ananikov, V. Betelin, K. Degtyarev, I. Eremenko,

P. Kashkarov, V. Matveenko, E. Moiseev, A. Sigov,

V. Tkachuk, R. Petrov, D. Khokhlov

Editorial staff:

E. Dubkova, I. Mosicheva

Editorial address:

32a, Leninskiy Ave., Moscow, 119334, Russia

Tel.: (499) 995-16-05

e-mail: pressa@rfbr.ru

«Вестник РФФИ»

№ 2 (122) апрель–июнь 2024 года

КОЛОНКА ТЕМАТИЧЕСКОГО РЕДАКТОРА

О редакторе тематического блока члене-корреспонденте РАН профессоре РАН А.О. Терентьеве	7
Аннотация к тематическому блоку	9
<i>А.О. Терентьев</i>	

ТЕМАТИЧЕСКИЙ БЛОК: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ
ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ, СОЗДАНИЕ НОВЫХ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ
МЕДИЦИНЫ

Электроокислительное тиоцианирование азопиразолов	12
<i>А.С. Кудинова, Е.Д. Силинг, Н.В. Горпинченко, В.Л. Сигачева, Б.В. Лялин, В.А. Кокорекин</i>	
Новые 5,6-дифтор- и 5,6-дицианосодержащие 2,1,3-бензотиадиазолы донорно-акцепторного типа: синтез, фотофизические и электролюминесцентные свойства	18
<i>П.С. Грибанов, А.Н. Филиппова, Д.В. Воробьева, С.Д. Токарев, Д.А. Лыпенко, А.В. Дмитриев, Д.А. Логинов, С.Н. Осипов</i>	
Электрохимическое стереоселективное циклопропанирование и раскрытие трехчленного цикла: путь к новым производным цистеина	30
<i>О.А. Левицкий, Т.В. Магдесиева</i>	
Смешаннолигандные координационные соединения меди с производными пирокатехина и 2-гетарилбензимидазолами	40
<i>Е.С. Барская, А.А. Моисеева, Е.К. Белоглазкина</i>	
Комплексы Sn(IV), Sb(V) с редокс-активными лигандами в роли медиаторов электрохимических превращений алкантиолов	48
<i>Е.В. Шинкарь, А.В. Галустян, А.А. Тишков, В.А. Фокин, Н.Т. Берберова, И.В. Смолянинов</i>	
Строение двойной комплексной соли $[\text{Na}_4(\text{hfac})_2\text{Q}_6][\text{Co}(\text{hfac})_3]_2$ с тетраядерным катионом ...	58
<i>Г.В. Романенко, О.В. Кузнецова, А.С. Богомяков</i>	
Разработка новых методов электрохимического генерирования и активации высокоэффективных катализаторов олигомеризации этилена на основе 3d-металлов VIII группы и α -дифенилфосфиноглицинов	65
<i>О.С. Софьичева, Д.Г. Яхваров</i>	
Исследование реакций лабильных силиленов методом матричной ИК-спектроскопии	80
<i>С.Е. Боганов, В.М. Промыслов, И.В. Крылова, П.Г. Шангин, М.А. Сыроежкин, М.П. Егоров</i>	

“RFBR Journal”

N 2 (122) April–June 2024

THEMED ISSUE EDITOR’S COLUMN

About the Editor of the Themed Section RAS Corresponding Member, RAS Professor Alexander Olegovich Terent’ev	7
Abstract of the Themed Section	9
<i>A.O. Terent’ev</i>	

THEMED SECTION: FUNDAMENTAL PRINCIPLES OF ORGANIC ELECTROCHEMISTRY, CREATION OF NEW FUNCTIONAL MATERIALS AND MATERIALS FOR MEDICINE

Electro-Oxidative Thiocyanidation of Azopyrazoles	12
<i>A.S. Kudinova, E.D. Siling, N.V. Gorpichenko, V.L. Sigacheva, B.V. Lyalin, V.A. Kokorekin</i>	
New 5,6-Difluoro- and 5,6-Dicyano Containing 2,1,3-Benzothiadiazoles of the Donor-Acceptor Type: Synthesis, Photophysical and Electroluminescent Properties	18
<i>P.S. Gribanov, A.N. Philippova, D.V. Vorobyeva, S.D. Tokarev, D.A. Lypenko, A.V. Dmitriev, D.A. Loginov, S.N. Osipov</i>	
Electrochemical Stereoselective Cyclopropanation and Ring Opening: a Route to Novel Cysteine Derivatives	30
<i>O.A. Levitskiy, T.V. Magdesieva</i>	
Mixed-Ligand Coordination Compounds of Copper with Pyrocatechol Derivatives and 2-Hetarylbenzimidazoles.	40
<i>E.S. Barskaya, A.A. Moiseeva, E.K. Beloglazkina</i>	
Complexes of Sn(IV), Sb(V) with Redox-Active Ligands as Mediators of Electrochemical Transformations of Alkanthiols	48
<i>E.V. Shinkar', A.V. Galustyan, A.A. Tishkov, V.A. Fokin, N.T. Berberova, I.V. Smolyaninov</i>	
Structure of the Double Complex Salt $[\text{Na}_4(\text{hfac})_2\text{Q}_6][\text{Co}(\text{hfac})_3]_2$ with a Tetranuclear Cation	58
<i>G.V. Romanenko, O.V. Kuznetsova, A.S. Bogomyakov</i>	
The Development of New Methods of Electrochemical Generation and Activation of Highly Efficient Catalysts Based on Complexes of Group VIII 3d-Metals and α -Diphenylphosphinoglycines for the Oligomerization of Ethylene	65
<i>O.S. Soficheva, D.G. Yakhvarov</i>	
The Study of Labile Silylene Reactions Using Matrix IR Spectroscopy	80
<i>S.E. Boganov, V.M. Promyslov, I.V. Krylova, P.G. Shangin, M.E. Syroeshkin, M.P. Egorov</i>	

О редакторе тематического блока члене-корреспонденте РАН профессоре РАН Александре Олеговиче Терентьеве



- Директор Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
- Директор Высшего химического колледжа РАН
- Член Научного совета РАН по проблемам защиты и развития конкуренции
- Член Экспертного совета по управлению в области высшего образования и науки Государственной Думы Российской Федерации
- Член Секции органической химии при научном совете РАН по органической химии
- Член Экспертного совета по химии Российского научного фонда
- Член Экспертной комиссии по присуждению медали РАН для молодых ученых
- Заместитель главного редактора журнала «Известия Академии наук. Серия химическая»
- Director of the N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences
- Director of the RAS Higher Chemical College
- Member of the RAS Scientific Council on Problems of Protection and Development of Competition
- Member of the Expert Council for Management in the Field of Higher Education and Science of the State Duma of the Russian Federation
- Member of the Section of Organic Chemistry at the RAS Scientific Council on Organic Chemistry
- Member of the Expert Council on Chemistry of the Russian Science Foundation
- Member of the Expert Commission for Awarding the RAS Medal for Young Scientists
- Deputy Editor-in-Chief of the RAS journal "Russian Chemical Bulletin"

Органические светодиоды (OLED) привлекают большое внимание во всём мире как передовой способ технологии отображения информации. OLED — это устройства преобразования энергии (электричество – в свет), основанные на электролюминесценции. Способность к самоизлучению, прозрачность, истинный темный тон и возможность изготовления гибкими – вот некоторые из особенностей OLED-дисплеев, которые обеспечивают превосходную производительность по сравнению с жидкокристаллическими аналогами. В настоящее время активно ведутся исследования, направленные на увеличение эффективности и улучшение светового потока устройств OLED. На сегодняшний день особо бурно развиваются сенсibilизированные красителем солнечные ячейки. Как правило, она состоит из йодсодержащего электролита и двух электродов, один из которых представляет собой высокопористый диоксид титана, обработанный органическим красителем и нанесенный на прозрачную электропроводящую подложку. Именно структура органического красителя является одним из главных факторов, определяющих фотовольтаическую эффективность солнечной ячейки.

Предмет органической электрохимии, которую, несомненно, можно причислить к одной из важнейших задач современного научно-технологического развития, стал основой конкурсной программы РФФИ по финансированию междисциплинарных фундаментальных научных исследований. Перспективные научные результаты, полученные в рамках выполнения проектов, прошедших конкурсный отбор, представлены в виде статей, вошедших в настоящий выпуск журнала «Вестник РФФИ». Здесь представлены материалы, посвященные инновационным методам электроорганического синтеза, химии азотсодержащих гетероциклов и кремний-органических соединений, созданию высокоэффективных катализаторов олигомеризации, новым электромедиаторам окисления, координационным свойствам производных фенолов, перспективным материалам для создания органических светодиодов.

В заключение хотелось бы отметить положительный опыт реализации междисциплинарного конкурса по направлению «Органическая электрохимия». В результате выполнения всех проектов были получены крайне интересные результаты высочайшего научного уровня, заслуживающие дальнейшего развития как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

A.O. Terent'ev

electric current. Organic electrochemistry is currently one of the key and green methods for obtaining new chemical compounds and materials. A new round of development of electrochemical methods associated with organic compounds is due to the interaction and unification of fundamental achievements in related fields, such as organic chemistry, chemistry of electron transfer, photochemistry, solar energy and technological development of the electronic component base.

Organic electrochemistry is the foundation of modern research in the field of redox-active (active in reduction-oxidation processes) organic and organoelement components for energy

Organic and organoelement molecular, oligomeric and polymeric materials capable of mechanical response and control with the participation of electric current are attracting increasing attention. The fundamental principles of redox-initiated intramolecular movements triggered by dimerization and activation of functional fragments of large molecules, electron transfer in compounds with a mixed-valence state should be studied in detail in order to create molecular switches, molecular shuttles, sensors, and mechanically active molecular structures.

Organic light-emitting diodes (OLEDs) have attracted much attention worldwide as an advanced display technology. OLEDs are energy-conversion devices (electricity to light) based on electroluminescence. Self-emitting ability, transparency, true dark tone, and flexibility are some of the features of OLED displays that provide superior performance compared to liquid crystal counterparts. Research is currently underway to increase the efficiency and improve the luminous flux of OLED devices. Dye-sensitized solar cells are currently developing particularly rapidly. As a rule, it consists of an iodine-containing electrolyte and two electrodes, one of which is highly porous titanium dioxide treated with an organic dye and applied to a transparent conductive substrate. The structure of the organic dye is one of the main factors determining the photovoltaic efficiency of the solar cell.

The subject of organic electrochemistry, which can undoubtedly be considered one of the most important tasks of modern scientific and technological development, became the basis of the RFBR competitive program for funding interdisciplinary fundamental scientific research. Promising scientific results obtained within the framework of the projects that passed the competitive selection are presented in the form of articles included in this issue of the *RFBR Journal*. Here are presented materials devoted to innovative methods of electroorganic synthesis, chemistry of nitrogen-containing heterocycles and organosilicon compounds, creation of highly effective oligomerization catalysts, new electromediators of oxidation, coordination properties of phenol derivatives, promising materials for organic light-emitting diodes.

In conclusion, I would like to note the positive experience of implementing the interdisciplinary competition in the direction of Organic Electrochemistry. As a result of the implementation of all projects, extremely interesting results of the highest scientific level were obtained, deserving further development from both a fundamental and practical point of view.

Электроокислительное тиоцианирование азопиразолов*

А.С. Кудинова, Е.Д. Силинг, Н.В. Горпинченко,
В.Л. Сигачева, Б.В. Лялин, В.А. Кокорекин

Впервые показана возможность электроокислительной C—H-функционализации азопиразолов на примере их моно- и дитиоцианирования в мягких условиях с выходом 47–52%. Исследованы основные закономерности процесса и выявлена противогрибковая активность полученных продуктов, сопоставимая с противогрибковым препаратом флуконазол или превосходящая его.

Ключевые слова: азосоединения, тиоцианирование, электросинтез, вольтамперометрия, противогрибковая активность.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №19-29-08027).

Введение

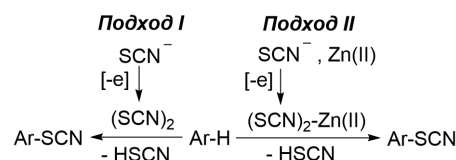
Азо(гет)арены представляют несомненный научный и практический интерес как фармакологически активные вещества [1], красители [2] и высокоэнергетические материалы [3]. Среди основных подходов к их синтезу, наряду с традиционным азосочетанием, очевидные перспективы имеет окислительное N—N-сочетание амина(гет)аренов [4]. В последние годы нами была разработана альтернативная версия данного подхода с участием электро(ре)генерированных реагентов (NiO(OH), NaOCl, NaOBr), что позволило получить широкий ряд азопиразолов [5–6]. В то же время был реализован комплекс работ по электросинтезу тиоцианатопроизводных пиразола, часть из которых показала выраженную противогрибковую активность [6]. В развитие этих направлений в настоящей работе были получены новые соединения, содержащие азо- и тиоцианатогруппу и проведены их предварительные биологические испытания.

Обсуждение результатов

В прежних исследованиях [6] были предложены подходы к тиоцианированию (гет)аренов с участием электрогенерированного псевдогалогена диородана, (SCN)₂, в отсутствие и в присутствии хлорида цинка как коммер-

чески доступного электрофильного катализатора (схема 1, подходы I и II соответственно). Кроме того, была отмечена взаимосвязь потенциалов окисления (E_p^{ox}) исходных реагентов и их реакционной способности в отношении друг друга, что является ценной и относительно доступной информацией на этапе планирования синтетического эксперимента.

Схема 1



Соответственно, на начальном этапе настоящего исследования методом циклической вольтамперометрии (Pt – рабочий электрод, скорость развертки потенциала 0.1 В/с, фон 0.1 М перхлорат натрия в ацетонитриле) были измерены E_p^{ox} (отн. нас. к. э.) исходных реагентов (схема 2): (E)-1,2-бис(1,3-ди-



КУДИНОВА
Анастасия Сергеевна
ИОХ им. Н.Д. Зелинского
РАН



СИЛИНГ
Екатерина Дмитриевна
ИОХ им. Н.Д. Зелинского
РАН



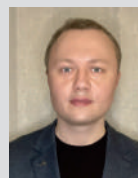
ГОРПИНЧЕНКО
Наталья Васильевна
Первый МГМУ
им. И.М. Сеченова
Минздрава России
(Сеченовский
университет)



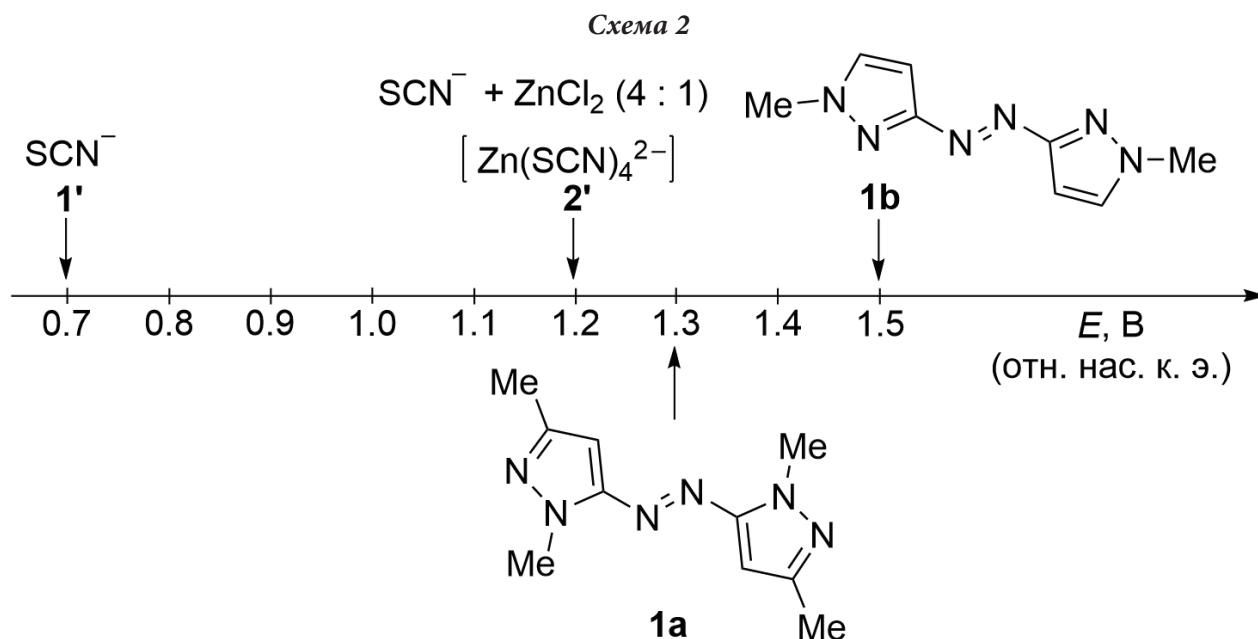
СИГАЧЕВА
Вера Леонидовна
ИОХ им. Н.Д. Зелинского
РАН



ЛЯЛИН
Борис Васильевич
ИОХ им. Н.Д. Зелинского
РАН



КОКОРЕКИН
Владимир Алексеевич
ИОХ им. Н.Д. Зелинского
РАН

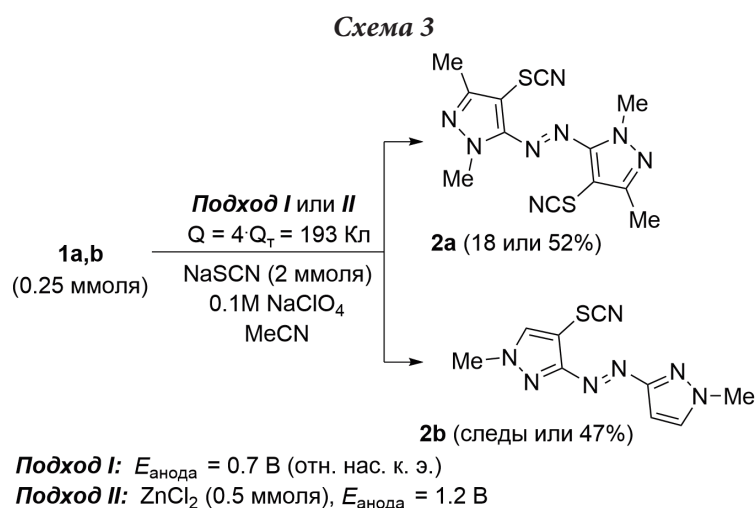


метил-1*H*-пиразол-5-ил)дiazена (**1a**), (*E*)-1,2-бис(1-метил-1*H*-пиразол-3-ил)дiazена (**2a**), тиоцианат-иона (**1'**) и тиоцианат-иона в присутствии хлорида цинка (**2'**).

Найдено, что азопиразол **1a** ($E_p^{\text{ox}}=1.3$ В) окисляется легче азопиразола **1b** ($E_p^{\text{ox}}=1.5$ В), поэтому первый должен обладать большей реакционной способностью в исследуемом процессе. Интересно, что добавление электрохимически неактивного ZnCl_2 ($E_p^{\text{ox}} > 2.7$ В) к тиоцианат-иону **1'** ($E_p^{\text{ox}}=0.7$ В), очевидно, приводит к возникновению комплексного иона $\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}$ [7] ($E_p^{\text{ox}}=1.2$ В). От последнего ожидалась большая эффективность в реакции тиоцианирования из-за того, что он окисляется существенно ближе к исходным азопиразолам ($\Delta E=0.1-0.3$ В), нежели тиоцианат-ион ($\Delta E=0.6-0.8$ В).

В соответствии с данными циклической вольтамперометрии (схема 3) был реализован ряд электролизов на фоне 0.1 М раствора перхлората натрия в среде ацетонитрила в разделенной ячейке при комнатной температуре.

Так, электролиз при потенциале 0.7 В (подход I) при пропускании 4-кратного избытка электричества ($Q=193$ Кл, $Q_m=43.25$ Кл из расчета электрогенерации 0.25 ммоль $(\text{SCN})_2$) привел к дитиоцианату **2a** с выходом

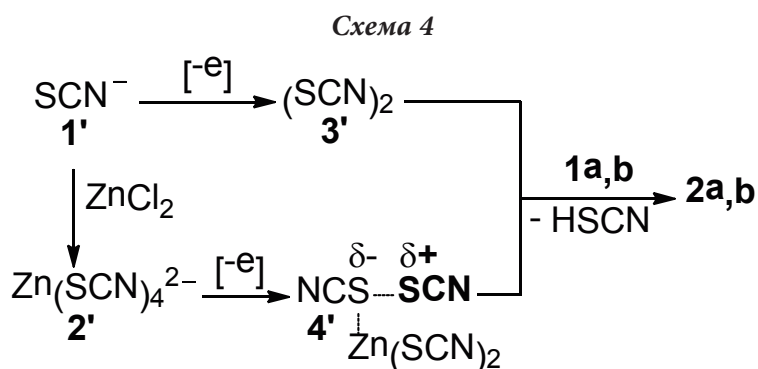


18% (при конверсии исходного азопиразола **1a** 34%). Азопиразол **1b** в реакцию практически не вступал, при этом наблюдалось интенсивное образование красно-желтого осадка полиродана – продукта полимеризации $(\text{SCN})_2$ [8]. Напротив, электролиз при потенциале 1.2 В в присутствии ZnCl_2 (подход II) привел к дитиоцианату **2a** с выходом 52% и моно thiоцианату **2b** с выходом 47% при полной конверсии исходных азопиразолов. Полученные результаты подтверждают предположение (см. выше), что реакционная способность более легкоокисляемого ($E_p^{\text{ox}}=1.3$ В) азопиразола **2a** (содержащего азогруппу в положении 5) выше, чем у более трудноокисляемого ($E_p^{\text{ox}}=1.5$ В) азопиразола **2b** (содержащего азогруппу в положении 3).

Важно отметить, что умеренный выход целевых продуктов **2a,b** и полная конверсия исходных **1a,b** могут быть результатом частичного анодного окисления последних, что подтверждается осмолением реакционной смеси в ходе электролиза. Кроме того, при использовании неразделенной ячейки выход продуктов **2a** и **2b** снизился до 10–15%, вероятно, из-за их катодного восстановления. В спектрах

ЯМР ^{13}C полученных соединений можно отметить характерные сигналы SCN-группы в интервале $\sim 110\text{--}121$ миллионных долей (м.д.).

Предполагаемый механизм [6] (схема 4) включает электроокисление тиоцианат-иона **1'** или его комплекса с цинком типа **2'** соответственно до диородана **3'** или его комплекса с цинком типа **4'**. Последующее их взаимодействие с азопиразолами **a,b** по пути электрофильного ароматического замещения в конечном итоге приводит к целевым тиоцианатам **2a,b**.



На завершающем этапе исследований исходные и полученные соединения (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**) и стандартные препараты сравнения (флуконазол, хлорамфеникол) были испытаны на активность в отношении грибковых (*C. albicans*, *A. niger*) и бактериальных тест-культур (*S. aureus*, *E. coli*) в соответствии с отечественной [9] и зарубежной [10–12] нормативной документацией. Критерием активности служила минимальная подавляющая концентрация (МПК), при которой отсутствовал видимый рост гриба или бактерии. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Оценка противогрибковой и антибактериальной активности исходных и полученных соединений в сравнении со стандартными лекарственными препаратами

Соединение	Минимальная подавляющая концентрация (МПК, мкг·мл ⁻¹)			
	Грибы		Бактерии	
	<i>C. albicans</i>	<i>A. niger</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>
1a	>500	>500	>500	>500
2a	8.0	32.0	125	125
1b	>500	>500	>500	>500
2b	8.0	8.0	64	250
Флуконазол	8.0	125.0	>500	>500
Хлорамфеникол	>500	>500	4.0	1.0

Отметим, что исходные азопиразолы **1a,b** были неактивны в отношении всех представленных тест-культур (МПК > 500 мкг·мл⁻¹), тогда как их тиоцианатопродукты **2a,b** обладали выраженной (МПК 8.0–32.0 мкг·мл⁻¹, что сопоставимо с флуконазолом или превосходит его) и достаточно селективной противогрибковой активностью, так

как антибактериальная активность была низкая (МПК 64–250 мкг·мл⁻¹, что существенно ниже хлорамфеникола).

В результате проведенных исследований сделан первый шаг в направлении электроокислительной функционализации C—H-связей азопиразолов и показана возможность синтеза их ранее не описанных моно- и дитиоцианато-производных с выходом 47–52%. Мягкие условия, доступные реагенты и растворители, а также выявленная выраженная противогрибковая активность полученных соединений делает данное направление привлекательным для будущего развития.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали в растворе CDCl_3 и $\text{DMSO}-d_6$ на приборах Bruker Avance 300 (300.1 МГц для ^1H и 75.5 МГц для ^{13}C). Химические сдвиги приведены в м.д. по шкале δ относительно тетраметилсилана. Масс-спектры высокого разрешения зарегистрированы на приборе Bruker micrOTOF II.

Ацетонитрил для ВЭЖХ, петролейный эфир, этилацетат, тиоцианат натрия, перхлорат натрия, хлорид цинка, безводный сульфат натрия являются коммерчески доступными реагентами и использовались без дополнительной очистки. (E)-1,2-Бис(1,3-диметил-1H-пиразол-5-ил)диазен (**1a**) и (E)-1,2-бис(1-метил-1H-пиразол-3-ил)диазен (**2a**) были получены с использованием методов, описанных в литературе [5].

Вольтамперометрические исследования проводили в термостатируемой (25 °C) ячейке ($V=10$ мл), используя потенциостат P30JM фирмы Elins (скорость развертки – 0.1 В/с). Рабочий электрод – платиновая (Pt) проволока диаметром 1 мм в оболочке из тефлона, электрод сравнения – насыщенный каломельный электрод (нас. к. э.), отделенный от исследуемого раствора

солевым мостиком с раствором фонового электролита (0.1 М раствор NaClO_4 в MeCN), противоэлектрод – Pt-пластина ($S=3 \text{ см}^2$). Концентрация всех исследуемых соединений составляла 0.001 М.

Электрохимические синтезы проводили, используя тот же потенциостат и электрод сравнения, в токе аргона в стеклянной термостатируемой ячейке (60 мл) с 5-слойной диафрагмой из кальки. Электроды – Pt-анод ($S=16 \text{ см}^2$) и Pt-катод ($S=10 \text{ см}^2$).

Тонкослойную хроматографию (ТСХ) проводили на пластинках фирмы Merck (детектор – ультрафиолетовый свет, 254 нм). Колоночную хроматографию проводили с использованием силикагеля 0.035–0.070 мм, 60 Å фирмы «Acros Organics»

Общая методика электрохимического синтеза (подходы I и II)

В анодное пространство разделенной ячейки помещали 42 мл 0.1 М раствора NaClO_4 в MeCN, содержащего NaSCN (0.162 г, 2 ммоль), ZnCl_2 (в случае подхода II – 0.068 г, 0.5 ммоль) и азопиразол **1a,b** (0.048–0.055 г, 0.25 ммоль), в катодное пространство – 8 мл 0.1 М раствора NaClO_4 в MeCN. Электролиз проводили при интенсивном перемешивании при потенциале 0.7 В (подход I) или 1.2 В (подход II), пропуская 193 Кл электричества. Мониторинг конверсии субстратов проводили с помощью ТСХ. После окончания реакции растворитель отгоняли под вакуумом, добавляли воду (15 мл) и экстрагировали EtOAc (4×15 мл). Экстракты объединяли, сушили над безводным Na_2SO_4 , фильтровали и концентрировали под вакуумом. Очистка колоночной хроматографией на SiO_2 (элюент – смесь петролейного эфира и EtOAc с увеличением объемной доли последнего от 5% до 100%) приводила к чистым тиоцианатам **2a,b** и (или) непрореагировавшим субстратам **1a,b**.

Физико-химические характеристики целевых продуктов

(E)-Диазин-1,2-диил-бис(1,3-диметил-1H-пиразол-5,4-диил)бис(тиоцианат) (**2a**)

Желтый порошок, температура плавления более 200 °С (разлагается). ^1H ЯМР (300.1 МГц, DMSO-*d*6) δ , м.д., J/Гц: 2.39 (с, 6H, Me), 4.20 (с, 6H, Me). ^{13}C ЯМР (75.5 МГц, DMSO-*d*6) δ , м.д.: 11.9 (2Me), 37.1 (2Me), 88.1 (2CS), 110.7 (2SCN), 150.2 (2C), 151.0 (2C—N=N). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_8\text{S}_2]^+$: 333.0 699. Найдено 333.0697.

1-Метил-3-[(E)-(1-метил-1H-пиразол-3-ил)дiazенил]-1H-пиразол-4-ил тиоцианат (**2b**)

Желтый порошок, температура плавления 90–94 °С. ^1H ЯМР (300.1 МГц, DMSO-*d*6) δ , м.д., J/Гц: 3.99 (с, 3H, Me), 4.03 (с, 3H, Me), 6.57 (д, 1H, $^3J_{\text{H,H}}=2.2$ Гц, CH), 7.87 (д, 1H, $^3J_{\text{H,H}}=2.2$ Гц, CH), 8.13 (с, 1H, CH). ^{13}C ЯМР (75.5 МГц, DMSO-*d*6) δ , м.д.: 39.4 (Me, сливается с сигналом ДМСО), 39.9 (Me, сливается с сигналом ДМСО), 94.9 (CH), 111.79 (CS), 120.5 (SCN), 132.4 (CH), 133.6 (CH), 157.7 (C—N=N), 170.7 (C—N=N). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_7\text{SNa}]^+$: 270.0532. Найдено 270.0 532.

Микробиологические исследования исходных веществ **1a,b** и полученных продуктов **2a,b** проводили методом двукратных серийных разведений в соответствии с МУК 4.2.1890-04 [9], рекомендациями Clinical and Laboratory Standards Institute [10, 11] и European Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing [12]. В качестве тест-штаммов использовались *Candida albicans* ATCC 24433, *Aspergillus niger* ГНЦА 37a, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213 и *Escherichia coli* ATCC 25922. В ходе испытаний точную навеску каждого соединения (2 мг) растворяли в 0.2 мл диметилсульфоксида (ДМСО) и получали раствор с концентрацией 10 000 мкг/мл. Далее готовили серию разведений в среде RPMI 1640 с 2% глюкозой (для грибных культур) или питательной среде Мюллера – Хинтона (для бактериальных культур) с диапазоном рабочих концентраций 0.0 015–500 мкг/мл. Для анализа противогрибковой активности в лунки планшетов вносили 100 мкл образца в питательной среде, титр инокулята (*C. albicans*, *A. niger*) был $2.5 \cdot 10^3$ КОЕ·мл⁻¹. Планшеты инкубировали в течение 48–72 ч при температуре 35 ± 2 °С. Для анализа антибактериальной активности (*S. aureus*, *E. coli*) объем рабочего раствора составлял 50 мкл, титр бактериальных клеток – $2.5 \cdot 10^5$ КОЕ·мл⁻¹. Инкубацию осуществляли при температуре 36 ± 2 °С в течение 18 ч. Значение минимальной подавляющей концентрации (МПК) оценивали по истечении времени инкубации по минимальной величине, при которой отсутствует видимый рост гриба или бактерии. Полученные значения МПК сравнивали со стандартными противогрибковыми (флуконазол) и антибактериальными (хлорамфеникол) препаратами, а также

контролировали микробиологическую чистоту исходных и полученных соединений (исследовали растворы образцов без инокулята), антимикробную активность ДМСО (исследовали растворы инокулята без образцов) и осуще-

ствляли контроль роста исследуемых грибов и бактерий (исследовали растворы инокулята без ДМСО и образцов).

Литература

1. V.M. Dembitsky, T.A. Glorizova, V.V. Poroikov
Nat. Prod. Biopros., 2017, 7, 151.
DOI: 10.1007/s13659-016-0117-3.
2. S. Benkhaya, S. M'rabet, A. El Harfi
Heliyon, 2020, 6, e03271. DOI: 10.1016/j.heliyon.2020.e03271.
3. Y. Qu, S.P. Babailov
J. Mater. Chem. A, 2018, 6, 1915. DOI: 10.1039/C7TA09593G.
4. M.-Y. Zhao, Y.-F. Tang, G.-Z. Han
Molecules, 2023, 28, 6741. DOI: 10.3390/molecules28186741.
5. B.V. Lyalin, V.L. Sigacheva, V.A. Kokorekin, V.A. Petrosyan
Tetrahedron Lett., 2018, 59, 2741.
DOI: 10.1016/j.tetlet.2018.05.089.
6. B.V. Lyalin, V.L. Sigacheva, A.S. Kudinova, S.V. Neverov, V.A. Kokorekin, V.A. Petrosyan
Molecules, 2021, 26, 4749. DOI: 10.3390/molecules26164749.
7. R.E. Frank, D.N. Hume
J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 1736. DOI: 10.1021/ja01103a509.
8. F. Cataldo
J. Inorg. Organomet. Polym., 1997, 7, 35.
DOI: 10.1023/a:1021613801254.
9. Н.А. Семина, С.В. Сидоренко, С.П. Резван, С.Л. Грудинина, Л.С. Страчунский, О.У. Стецюк, Р.С. Козлов, М.В. Эйдельштейн, Е.А. Ведьмина, Л.Г. Столярова, И.В. Власова, З.С. Середа
Клин. микробиология и антимикроб. химиотерапия, 2004, 6(4), 306.
10. M07. *Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria that Grow Aerobically* (11th Edn), USA, PA, Wayne, Clinical and Laboratory Standards Institute, 2018, 91 pp.
11. M27. *Reference Method for Broth Dilution Antifungal Susceptibility Testing of Yeasts* (4th Edn), USA, PA, Wayne, Clinical and Laboratory Standards Institute, 2017, 33 pp.
12. EUCAST Definitive Document E.DEF 9.3.2 *Method for the Determination of Broth Dilution Minimum Inhibitory Concentrations of Antifungal Agents for Conidia Forming Moulds*, European Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing (EUCAST), 2020, 23 pp.
(https://www.eucast.org/fileadmin/src/media/PDFs/EUCAST_files/AFST/Files/EUCAST_E_Def_9.3.2_Mould_testing_definitive_revised_2020.pdf).

English

Electro-Oxidative Thiocyanidation of Azopyrazoles *

Anastasia S. Kudinova

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS
47 Leninsky Ave., Moscow, 119991, Russia
ana_kudinova@mail.ru

Vera L. Sigacheva

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS
47 Leninsky Ave., Moscow, 119991, Russia
siga@ioc.ac.ru

Ekaterina D. Siling

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS
47 Leninsky Ave., Moscow, 119991, Russia
kate720@yandex.ru

Boris V. Lyalin

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS
47 Leninsky Ave., Moscow, 119991, Russia
lyalin@ioc.ac.ru

Natalia V. Gorpichenko

I.M. Sechenov First Moscow State Medical University,
MOH RF, (Sechenov University)
96 bld.1 Vernadsky Ave., Moscow, 119571, Russia
Gorpinchenko_n_v@staff.sechenov.ru

Vladimir A. Kokorekin

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS
47 Leninsky Ave., Moscow, 119991, Russia
vakokorekin@ioc.ac.ru

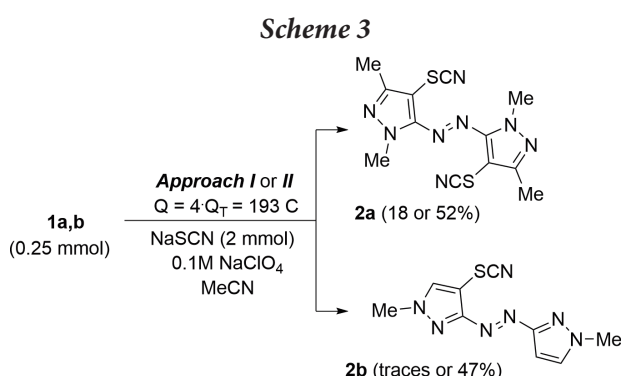
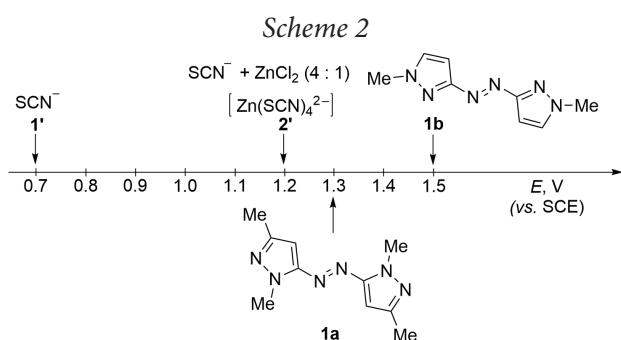
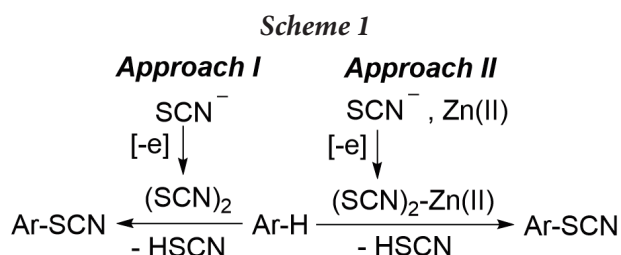
Abstract

The possibility of electrooxidative C—H functionalization of azopyrazoles was demonstrated for the first time on the example of their mono- and dithiocyanation under mild conditions with a yield of 47–52%. The main patterns of the process were studied and the antifungal activity of the resulting products was revealed, comparable to or superior to the antifungal drug fluconazole.

Keywords: azo compounds, thiocyanation, electrosynthesis, voltammetry, antifungal activity.

*The work was financially supported by RFBR (project 19-29-08027).

Images & Tables



Approach I: $E_{\text{anode}} = 0.7 \text{ V (vs. SCE)}$

Approach II: $\text{ZnCl}_2 (0.5 \text{ mmol}), E_{\text{anode}} = 1.2 \text{ V}$

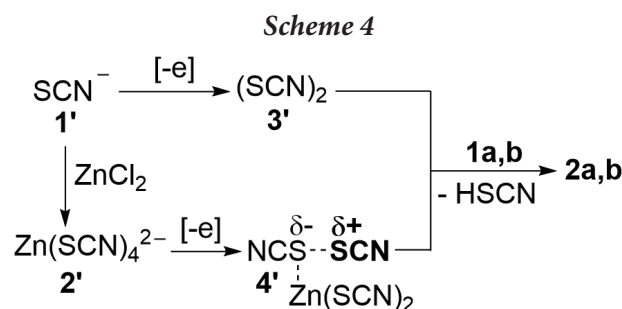


Table 1. Evaluation of antifungal and antibacterial activity of the initial and obtained compounds in comparison with standard drugs

Compound	Minimum inhibitory concentration (MIC, $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)			
	Fungi		Bacteria	
	<i>C. albicans</i>	<i>A. niger</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>
1a	>500	>500	>500	>500
2a	8.0	32.0	125	125
1b	>500	>500	>500	>500
2b	8.0	8.0	64	250
Fluconazole	8.0	125.0	>500	>500
Chloramphenicol	>500	>500	4.0	1.0

References

- V.M. Dembitsky, T.A. Glorizova, V.V. Poroikov *Nat. Prod. Biopros.*, 2017, 7, 151. DOI: 10.1007/s13659-016-0117-3.
- S. Benkhaya, S. M'rabet, A. El Harfi *Heliyon*, 2020, 6, e03271. DOI: 10.1016/j.heliyon.2020.e03271.
- Y. Qu, S.P. Babailov *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6, 1915. DOI: 10.1039/C7TA09593G.
- M.-Y. Zhao, Y.-F. Tang, G.-Z. Han *Molecules*, 2023, 28, 6741. DOI: 10.3390/molecules28186741.
- B.V. Lyalin, V.L. Sigacheva, V.A. Kokorekin, V.A. Petrosyan *Tetrahedron Lett.*, 2018, 59, 2741. DOI: 10.1016/j.tetlet.2018.05.089.
- B.V. Lyalin, V.L. Sigacheva, A.S. Kudina, S.V. Neverov, V.A. Kokorekin, V.A. Petrosyan *Molecules*, 2021, 26, 4749. DOI: 10.3390/molecules26164749.
- R.E. Frank, D.N. Hume *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75, 1736. DOI: 10.1021/ja01103a509.
- F. Cataldo *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 1997, 7, 35. DOI: 10.1023/a:1021613801254.
- N.A. Semina, S.V. Sidorenko, S.P. Rezvan, S.L. Grudinina, L.S. Strachunsky, O.U. Stetsiuk, R.S. Kozlov, M.V. Eidel'shtein, E.A. Ved'mina, L.G. Stolyarova, I.V. Vlasova, Z.S. Sereda *Clin. Mikrobiol. Antimikrob. Chimioter. [Klinicheskaa Mikrobiologia i Antimikrobnaya Himioterapiya]*, 2004, 6(4), 306 (in Russian).
- M07. *Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria that Grow Aerobically (11th Edn)*, USA, PA, Wayne, Clinical and Laboratory Standards Institute, 2018, 91 pp.
- M27. *Reference Method for Broth Dilution Antifungal Susceptibility Testing of Yeasts (4th Edn)*, USA, PA, Wayne, Clinical and Laboratory Standards Institute, 2017, 33 pp.
- EUCAST Definitive Document E.DEF 9.3.2 Method for the Determination of Broth Dilution Minimum Inhibitory Concentrations of Antifungal Agents for Conidia Forming Moulds, European Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing (EUCAST), 2020, 23 pp. (https://www.eucast.org/fileadmin/src/media/PDFs/EUCAST_files/AFST/Files/EUCAST_E_Def_9.3.2_Mould_testing_definitive_revised_2020.pdf).

Новые 5,6-дифтор- и 5,6-дицианосодержащие 2,1,3-бензотиадиазолы донорно-акцепторного типа: синтез, фотофизические и электролюминесцентные свойства*

П.С. Грибанов, А.Н. Филиппова, Д.В. Воробьева, С.Д. Токарев,
Д.А. Лыпенко, А.В. Дмитриев, Д.А. Логинов, С.Н. Осипов

Разработан эффективный подход к синтезу новых 5,6-дифтор- и 5,6-дицианосодержащих 2,1,3-бензотиадиазолов (BTDs) донорно-акцепторного (D-A) типа, метод сборки которых основан на палладий-катализируемых реакциях кросс-сочетания. Проведено первичное исследование фотофизических свойств полученных соединений, а также изготовлена серия органических светодиодов (OLED) с различным содержанием синтезированных D-A-D триад в светоизлучающем слое и изучены их электролюминесцентные (ЭЛ) характеристики.

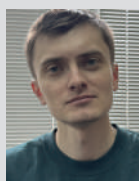
Ключевые слова: бензотиадиазолы, донорно-акцепторные соединения, катализ, кросс-сочетание, органические светодиоды, фотофизические свойства.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №19-29-08038).

Введение

Исследования полигетероароматических систем донорно-акцепторного (D-A) типа вызывают значительный интерес в различных практически важных областях органической электроники [1–4]. Использование определенным образом расположенных друг по отношению к другу легко окисляемых донорных и легко восстанавливаемых акцепторных блоков в одной молекуле способствует возможности переноса заряда от донора к акцептору, расширяя их поглощение в видимой и ближней ИК областях, что, в свою очередь, может быть использовано для разработки эффективных оптоэлектронных устройств.

В последние годы использование 2,1,3-бензотиадиазола (BTD) и его производных в качестве акцепторного блока мультифункциональных D-A систем привлекает значительное внимание ученых благодаря его уникальным свойствам, например, таким, как благоприятный потенциал восстановления, заметный батохромный сдвиг полосы поглощения переноса заряда и сильное сродство к электрону. В настоящее время производные BTD широко



ГРИБАНОВ
Павел Сергеевич
Институт
элементоорганических
соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН



ФИЛИППОВА
Анна Николаевна
Институт
элементоорганических
соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН



ВОРОБЬЕВА
Дарья Владимировна
Институт
элементоорганических
соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН



ТОКАРЕВ
Сергей Дмитриевич
Институт
элементоорганических
соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН



ЛЫПЕНКО
Дмитрий Александрович
Институт физической
химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН



ДМИТРИЕВ
Артем Владимирович
Институт физической
химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН



ЛОГИНОВ
Дмитрий Александрович
Институт
элементоорганических
соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН



ОСИПОВ
Сергей Николаевич
Институт
элементоорганических
соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН

используются в качестве π -сопряженных органических материалов для двухфотонного поглощения, фотоиндуцированной внутримолекулярной передачи заряда (ICT), органических светодиодов (OLED) и солнечных элементов [5, 6]. Природа донора и акцептора, а также геометрия мостика-линкера между ними являются важными факторами, влияющими на свойства таких соединений. Введение жестких хромофоров со скрученной молекулярной геометрией или алкильных заместителей в ароматический линкер может предотвратить образование неблагоприятных π -агрегатов в твердом состоянии, которые часто вызывают гашение флуоресценции. С другой стороны, было показано, что умеренное π -взаимодействие, присущее неплоским D-A системам, необходимо для улучшения скачкообразного переноса заряда в устройствах [7, 8].

В течение последних пяти лет особое внимание было сосредоточено на 5,6-дифторзамещенных производных бензотиадиазола из-за уникальных свойств атомов фтора. Введение фтора в этот акцепторный блок не только улучшает взаимодействия между богатыми электронами ароматическими участками (не содержащими атомов фтора) и электронодефицитными фторированными ароматическими группами, но также может понизить энергетические уровни ВЗМО и НСМО сопряженной D-A молекулы в целом. В связи с этим многие соединения на основе 5,6-дифтор-2,1,3-бензотиадиазола были синтезированы и применены для создания высокоэффективных оптоэлектронных материалов. Несмотря на значительные достижения, демонстрирующие большой потенциал данных соединений, особый интерес представляет разработка новых производных, которые могли бы обеспечить улучшение их электронных или фотофизических

свойств. Введение дополнительных функциональных групп в Vz-ядро позволяет эффективно осуществлять тонкую настройку фотофизических свойств целевых молекул. Среди различных электроноакцепторных заместителей цианогруппа обладает наиболее сильным акцепторным эффектом и, как следствие, часто используется для снижения уровня НСМО потенциальных фотоактивных молекул [9]. В связи с этим, цианосодержащие 2,1,3-бензотиадиазолы (CN-BTD) и их новые производные являются важными объектами исследования в данной области. В качестве примера можно привести недавно опубликованные данные об эффективном использовании дициансодержащего BTD-блока в конструировании OLED устройств, демонстрирующих эффект термически активированной замедленной флуоресценции (TADF) [9].

Обсуждение результатов

Принимая во внимание упомянутые выше факты, а также продолжая наши собственные исследования в данной области [10–14], в настоящей работе мы хотим сообщить о разработке эффективного метода синтеза новых производных 2,1,3-бензотиадиазола (BTD), как симметричного, так и несимметричного строения с различной конфигурацией арильного мостика и регулируемой электронодефицитностью акцепторного блока (рис. 1). С этой целью нами было произведено варьирование донорной компоненты как в симметричном (BTD1 и BTD2), так и в ассиметричном варианте (BTD3), а также были дополнительно введены метильные группы (BTD4) в фенильный мостик между донорным и акцепторным блоками, что может принципиально менять геометрию конечной D-A структуры, позволяя контролировать орбитальные взаимодействия.

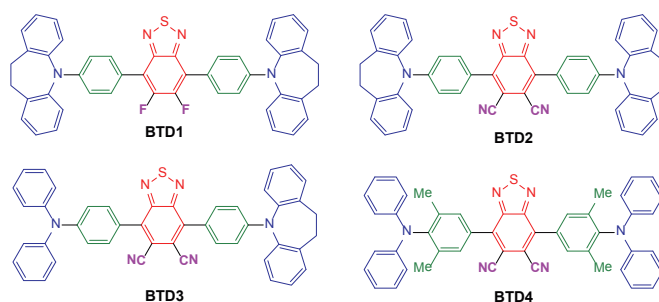


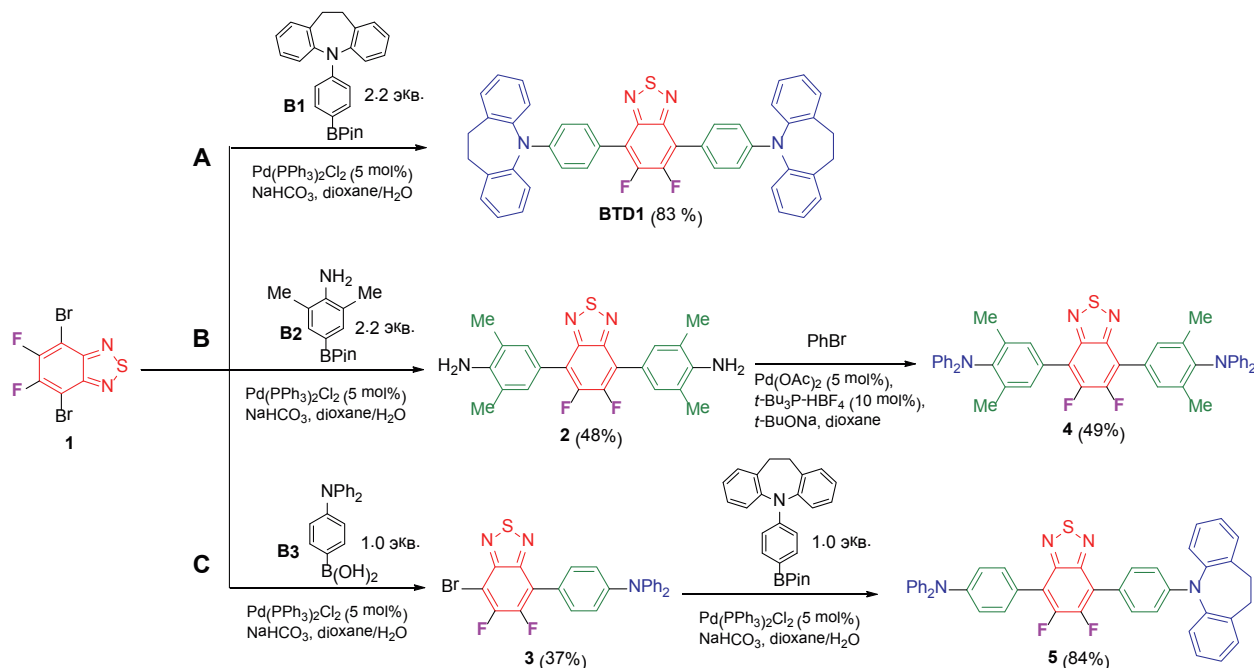
Рис. 1. Структуры синтезированных BTD-соединений.

На схеме 1 представлен синтетический подход к новым полигетероароматическим производным бензотиадиазола на основе легко доступного 5,6-дифторпроизводного 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола. Наличие двух атомов брома в акцепторном бензотиадиазольном ядре дает возможность введения разнообразных фрагментов донорного типа с помощью палладий-катализируемых

реакций кросс-сочетания с образованием новых связей «углерод-углерод» и «углерод-азот». В качестве донорных компонентов были использованы наиболее широко применяемые в оптоэлектронике производные дибензоазепина и трифениламина. Соединение **BTD1** было синтезировано палладий-катализируемой реакцией кросс-сочетания Сузуки между **1** и 2.2 экв. соответствующей арилбороновой кислотой (схема 1A). Для соединения **4** подход включает последовательность двух палладий-ка-

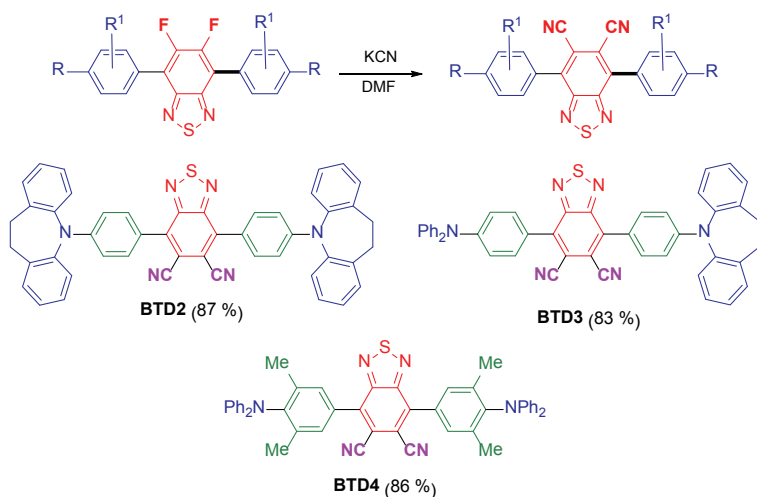
тализируемых реакций кросс-сочетания по реакции Сузуки и Бухвальду – Хартвигу (схема 1B). Для **5** – последовательность двух палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания по реакции Сузуки с последовательным замещением атомов брома различными арилборными реагентами (схема 1C).

Схема 1



Последующее нуклеофильное замещение атомов фтора в соединениях **BTD1**, **4** и **5** на цианогруппу (на схеме 2 представлен синтетический подход к 5,6-дицианопроизводным 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола) позволило получить соответствующие 5,6-дицианоизводные 2,1,3-бензотиадиазола (**BTD2**, **BTD3** и **BTD4**).

Схема 2



Все целевые соединения были полностью охарактеризованы стандартными физико-химическими методами. Кроме того, для них были проведены DFT расчеты (таблица 1), исследованы первичные оптические характеристики (рис. 2), получены значения уровней энергий ВЗМО и НСМО на основе ЦВА-измерений (рис. 3), а также вычислен квантовый выход (таблица 2). На основании этих данных производное **BTD2** было выбрано в качестве соединения-лидера, поскольку оно демонстрировало достаточно высокую люминесценцию в растворе (квантовый выход равен 26.7%), а также имело минимальную рассчитанную разницу между энергиями первых синглетного и триплетного возбужденных состояний ($\Delta E_{ST}=0.06$ эВ), что является одним из необходимых условий проявления TADF-эффекта.

Таблица 1. Энергии граничных молекулярных орбиталей и значения ΔE_{ST} , рассчитанные методами DFT и TDA-DFT на уровне B3LYP/6-31G(d) в растворе хлористого метилена

Энергия, эВ	BTД1	BTД2	BTД3	BTД4
B3MO	-5.24	-5.35	-5.18	-5.21
HCMO	-2.49	-3.10	-3.02	-3.17
$\Delta E_{HCMO-B3MO}$	2.75	2.25	2.16	2.04
ΔE_{ST}	0.537	0.064	0.247	0.088

Таблица 2. Полученные первичные оптические характеристики синтезированных соединений

Соединение	λ_{abs} , нм	λ_{em} , нм	QY_{dcm}^a air, r.t. %	E_{ox} vs. Ag/AgCl, В	E_{red} vs. Ag/AgCl, В	HOMO, эВ	LUMO, эВ	Gap, эВ
BTД1	444	615	76.5	1.08	-1.48	-5.42	-2.86	2.56
BTД2	526	692	26.7	1.20	-0.96	-5.54	-3.38	2.16
BTД3	528	746	2.6	1.17	-0.93	-5.51	-3.41	2.10
BTД4	492	806	0.2	1.24	-0.85	-5.58	-3.49	2.09

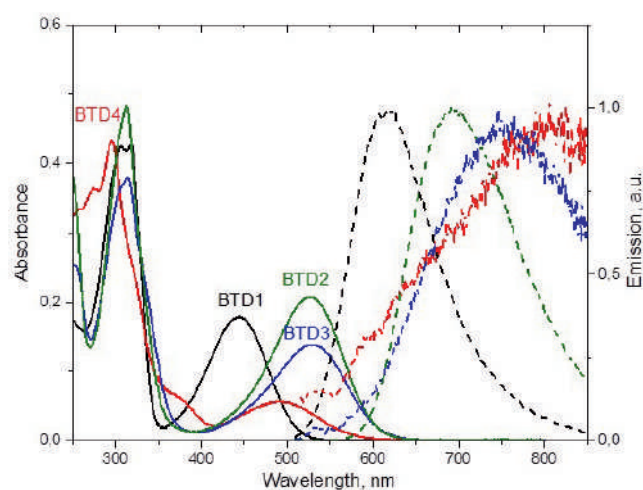


Рис. 2. Спектры поглощения и люминесценции в дихлорметане ($C=0.2 \cdot 10^{-5}$ М).

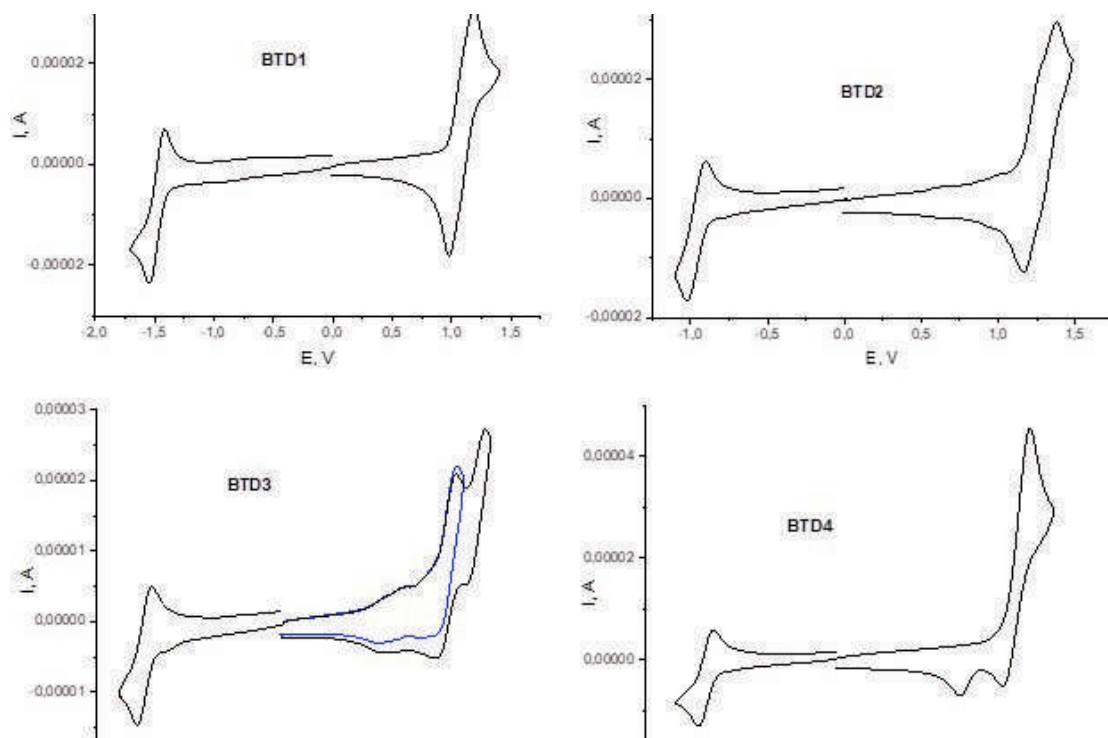


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы полученных соединений.

На следующем этапе работы с целью изучения возможности применения синтезированных соединений в светоизлучающих слоях на основе **ВТD2** было изготовлено OLED-устройство и исследованы его электролюминесцентные характеристики.

Для исследования электролюминесцентных (ЭЛ) свойств соединения **ВТD2** были изготовлены органические светоизлучающие диоды (ОСИД), имеющие следующую структуру: ITO/TAPC(50nm)/TCTA(8nm)/**ВТD2** (9 и 17%): CBP(30nm)/TmPyPb(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm), где 1,1'-бис[(ди-4-толиламино)фенил]циклогексан (ТАРС) и 4,4',4'-трис(N-карбазолил)трифениламин (ТСТА) – дырочные транспортные слои (ДТС), трис-(2,4,6-триметил-3-(пиридин-3-ил)фенил)боран (ЗТРУМВ) – электронный транспортный слой (ЭТС), ITO – анод, а LiF/Al – катод. Светоизлучающий слой (СИС) состоит из широкозонной матрицы 4,4'-бис(N-карбазолил)-1,1'-бифенила (CBP) и добавки красителя **ВТD2**. Были исследованы ОСИД с СИС с содержанием красителя в матрице 9 и 17 масс.%. Оптимальные характеристики получены для ОСИД с содержанием красителя 17 масс.% (таблица 3). Все слои, входящие в структуры ОСИД, были сформированы методом термического вакуумного испарения (ТВИ).

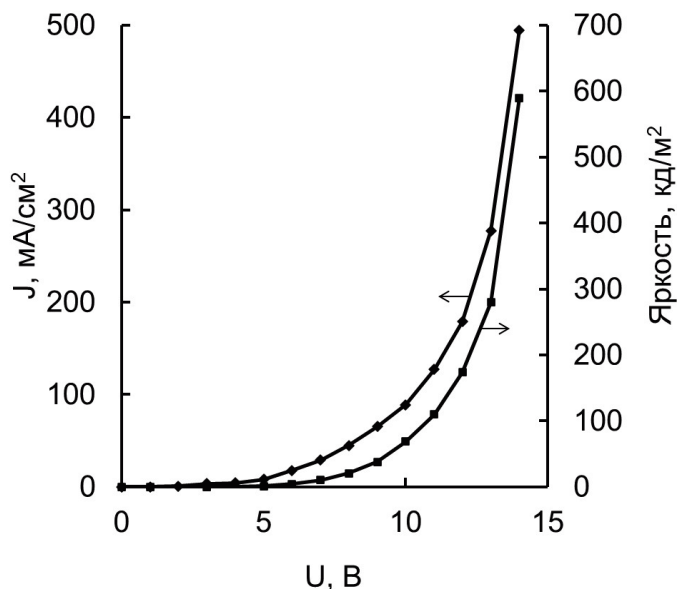


Рис. 4. Зависимость плотности тока и яркости от напряжения для устройства с содержанием 17 масс.% **ВТD2** в СИС.

Таблица 3. Электролюминесцентные характеристики исследованных ОСИД

Светоизлучающий слой	$U_{оп}$, В	Макс. яркость, кд/м²	Макс. токовая эффективность, кд/А	CIE		λ_{max} ЭЛ, нм
				x	y	
ВТD2 (9%):CBP	7.5	127 (20 В)	0.09	—	—	640
ВТD2 (17%):CBP	4.9	590 (14 В)	0.12	0.684	0.300	671

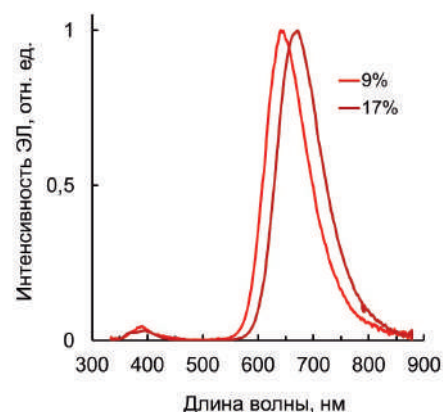


Рис. 5. Спектры ЭЛ ОСИД с содержанием 9 и 17 масс.% **ВТD2** в СИС.

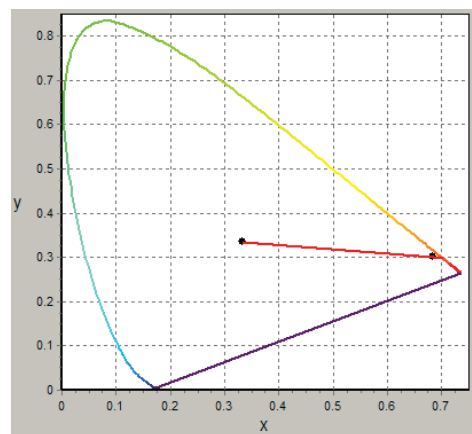


Рис. 6. Диаграмма цветности CIE ($X=0.684$; $Y=0.300$) для устройства с содержанием 17 масс.% **ВТD2** в СИС.

Экспериментальная часть

Спектры ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре «Varian Inova 400» (400 МГц ^1H , 101 МГц ^{13}C , 376 МГц ^{19}F). Химические сдвиги измеряли в миллионных долях (м.д.) относительно сигналов растворителей (^1H : $\text{CDCl}_3=7.27$ м.д., ^{13}C : $\text{CDCl}_3=77.0$ м.д.) и пересчитывали в δ -шкалу с использованием стандартных формул. Мультиплетность сигналов обозначается как с, синглет; д, дублет; т, триплет; м, мультиплет; дд, дублет дублетов; тд, триплет дублетов. Значения констант спин-спинового взаимодействия (J) приведены в герцах (Гц).

Масс-спектры высокого разрешения регистрировались на приборе «LCMS-9030». Спектры поглощения регистрировались на спектрофото-

метре Cary 300, для спектров флуоресценции использовался спектрофлуориметр Cary Eclipse. Все полученные спектры люминесценции были скорректированы с учетом зависимости чувствительности детектора от длины волны. Кумарин 343 (ϕ_f 0.63) в этаноле использовался в качестве стандарта для измерения квантового выхода люминесценции. Квантовый выход люминесценции рассчитывали по уравнению (1):

$$\phi_i = \phi_0 \frac{(1 - 10^{-A_0}) \times S_i \times n_i^2}{(1 - 10^{-A_i}) \times S_0 \times n_0^2} \quad (1)$$

где ϕ_i и ϕ_0 – квантовые выходы люминесценции исследуемого раствора и стандартного соединения, соответственно; A_i и A_0 – оптическая плотность исследуемого раствора и стандарта на длине волны возбуждения, соответственно; S_i и S_0 – площади под кривыми спектров люминесценции исследуемого раствора и стандарта, соответственно; n_i и n_0 – показатели преломления растворителей для исследуемого вещества и стандартного соединения (n_i 1.4242, DCM; n_0 1.361, EtOH).

Электрохимические измерения проводили при 22 °C с помощью потенциостата Metrohm Autolab B.V. модели PGSTAT128N. Эксперименты по циклической вольтамперометрии проводили в трехэлектродной ячейке с рабочим электродом из стеклоуглерода (GC) (диаметр диска 2 мм), электродом сравнения Ag/AgCl/KCl_{насыщ.} и платиновым противоелектродом в виде спирали с большой площадью поверхности. Соединения растворяли в дегазированном сухом DCM (рабочая концентрация исследуемого соединения 10^{-3} М), содержащем ТВАНФР в качестве поддерживающего электролита (0.1 М). Перед проведением циклической вольтамперометрии растворы продували сухим газом аргоном в течение 10 мин. Применяемая скорость сканирования составляла 100 мВ·с⁻¹. Для расчетов уровней энергии ВЗМО и НСМО использовали внутренний стандарт Fc/Fc⁺ (4.8 В ниже энергии вакуума). Стандарт добавляли в ячейку после

проведения CV-экспериментов для каждого соединения. $E_{1/2}$ (Fc/Fc⁺) = 0.46 В относительно используемого электрода сравнения Ag/AgCl/KCl_{насыщ.}.

Энергия ВЗМО/НСМО = $-(E_{ок. или воспт.} - 0.46 \text{ В}) - 4.8 \text{ эВ}$ [15].

Органические светоизлучающие диоды формировали на стеклянных подложках, покрытых прозрачным токопроводящим слоем оксидов индия-олова In₂O₃:SnO₂ (ITO) [11]. Далее осуществляли процесс последовательного нанесения дырочного транспортного, светоизлучающего, электронного транспортного слоев и т. д. при помощи термического вакуумного испарения (ТВИ) при остаточном давлении $4 \cdot 10^{-6}$ мбар. После чего образцы устанавливали в специальные маски, через которые наносили катод – LiF(1 нм)/Al (80 нм). Спектры электролюминесценции изготовленных OLED-устройств регистрировали при помощи оптоволоконного спектрофлуориметра Avantes 2048. Вольтамперные и яркостные характеристики OLED измеряли с использованием универсального источника/измерителя Keithley 2601 SourceMeter, пикоамперметра Keithley 6485 и люксметра яркомера ТКА-04/3. Изготовление образцов OLED, а также измерения их спектральных и оптоэлектрических характеристик проводили при комнатной температуре в атмосфере аргона при содержании кислорода и воды не больше 10 ppm. Исходные 4,7-дибром-5,6-дифторбензо[с][1,2,5]тиадиазол **1** [16], арилбороновые кислоты **B1** [13] и **B2** [17] синтезировали по описанным ранее методикам. Остальные реагенты были получены из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки. Все растворители, использовавшиеся для манипуляций в инертной атмосфере, очищались по стандартным методикам и перегонялись в атмосфере аргона непосредственно перед использованием. Контроль полноты протекания реакций и чистоты химических веществ осуществляли методом ТСХ (силикагель 60, F254, нанесенный на алюминий), хроматограммы проявлялись при помощи УФ-лампы (254 нм). Препаративная колоночная хроматография осуществлялась с использованием силикагеля 60 (230–400 меш, Merck). Все используемые растворители очищали по стандартным методикам.

Общая методика I синтеза 5,6-дифторпроизводных 2,1,3-бензотиадиазола – BTD1, 2, 3, 5

В круглодонной колбе объемом 25 мл к смеси 1,4-диоксан-вода (3:1, 16 мл) добавляли соответствующий бензотиадиазол (0.5 ммоль), арилбороновую кислоту (1.0 или 2.2 экв.), NaHCO₃ (3 экв.) и Pd(PPh₃)₂Cl₂ (5 мол.%). Реакционную смесь кипятили в атмосфере аргона с обратным холодильником в течение 6 часов, затем охлаждали до комнатной температуры. Реакционную смесь экстрагировали этилацетатом (3×20 мл), органическую фазу упаривали, чистый продукт выделяли с помощью колоночной хроматографии (элюент – гексан/EtOAc 10:1).

5,6-дифторбензо[с][2,1,3]тиадиазол BTD1

Целевое соединение **BTD1** было получено согласно общей методике I из **1** и 2.2 экв. **B1** с выходом 83% в виде

оранжевого порошка. ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) 7.61 (д, $J=8.5$, 4Н), 7.46 (д, $J=6.7$, 4Н), 7.32 – 7.21 (м, 12Н), 6.75 (д, $J=9.0$ Hz, 4Н), 3.04 (с, 8Н). ЯМР ^{19}F (376 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) – 134.87. ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) 150.2 (дд, $J=256.0$, 20.6), 149.4, 143.2, 138.3, 131.4, 131.1, 130.0, 127.5, 127.3, 119.5, 112.5, 31.0. Масс-спектр: найдено m/z 710.2310 $[\text{M}]^+$, вычислено 710.2316 для $\text{C}_{46}\text{H}_{32}\text{F}_2\text{N}_4\text{S}$.

5,6-дифторбензо[с][2,1,3]тиадиазол 2

Промежуточное соединение **2** было получено согласно общей методике I из **1** и 2.2 экв. **B2** с выходом 48% в виде оранжевого порошка, структура была подтверждена при помощи ЯМР ^1H и ^{19}F , использовалось на следующей стадии без дополнительной характеристики. ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) 7.43 (с, 4Н), 3.82 (с, 4Н), 2.29 (с, 12Н) ЯМР ^{19}F (376 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) –134.67.

5,6-дифторбензо[с][2,1,3]тиадиазол 3

Промежуточное соединение **3** было получено согласно общей методике I из **1** и 1.0 экв. **B3** с выходом 37% в виде оранжевого порошка, структура была подтверждена при помощи ЯМР ^1H и ^{19}F , использовалось на следующей стадии без дополнительной характеристики, аналитические данные согласуются с литературными [18]. ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) 7.67 (д, $J=8.6$, 2Н), 7.34 – 7.29 (м, 4Н), 7.23 – 7.17 (м, 5Н), 7.11 (дд, $J=7.3$, 1.4, 3Н). ЯМР ^{19}F (376 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) –120.05 (д, $J=20.0$), –132.39 (д, $J=20.1$).

5,6-дифторбензо[с][2,1,3]тиадиазол 5

Промежуточное соединение **5** было получено согласно общей методике I из **3** и 1.0 экв. **B1** с выходом 84% в виде оранжевого порошка, структура была подтверждена при помощи ЯМР ^1H , ^{19}F и ^{13}C , использовалось на следующей стадии без дополнительной характеристики. ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) 7.70 (д, $J=7.7$, 2Н), 7.64 (д, $J=8.2$, 2Н), 7.47 (д, $J=8.0$, 2Н), 7.32 – 7.26 (м, 10Н), 7.20 (дд, $J=8.2$, 4.5, 6Н), 7.08 (т, $J=7.3$, 2Н), 6.77 (д, $J=9.0$, 2Н), 3.06 (с, 4Н). ЯМР ^{19}F (376 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) –133.87, –134.87. ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) 149.5, 148.5, 147.4, 143.1, 138.3, 131.4, 131.2, 130.0, 129.6, 127.5, 127.3, 125.4, 123.7, 122.0, 112.6, 31.0.

5,6-дифторбензо[с][2,1,3]тиадиазол 4

В колбе Шленка смешивали в сухом 1,4-диоксане (4 мл) бензотиадиазол **2** (0.35 ммоль), бромбензол (2.2 экв.), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5 мол.%), $t\text{-Bu}_3\text{P-BF}_4$ (10 мол.%), $t\text{-BuONa}$ (2.4 экв.). Полученную реакционную смесь поместили в предварительно разогретую масляную баню (110 °С) и перемешивали при данной температуре в течение 24 часов в атмосфере аргона. Затем сосуд Шленка охладили до комнатной температуры и упарили растворитель в вакууме, чистый продукт выделяли при помощи колоночной хроматографии (элюент – гексан/ EtOAc 10:1). Выход 49% в виде ярко-желтого порошка, структура была подтвер-

ждена при помощи ЯМР ^1H и ^{19}F , использовалось на следующей стадии без дополнительной характеристики. ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) 7.59 (с, 4Н), 7.21 (т, $J=7.1$, 8Н), 7.04 (д, $J=7.7$, 8Н), 6.90 (т, $J=6.9$, 4Н), 2.11 (с, 12Н). ЯМР ^{19}F (376 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) –132.42.

Общая методика II синтеза

5,6-дицианопроизводных[2,1,3]-бензотиадиазола BTD2, BTD3 и BTD4

В колбе Шленка смешивали 5,6-дифторбензо[с][2,1,3]тиадиазол (0.2 ммоль), KCN (7.0 экв.) и 18-краун-6 (10 мол.%) в 10 мл сухого ДМФА. Полученную реакционную смесь поместили в предварительно разогретую масляную баню (60 °С) и перемешивали при данной температуре в течение 24 часов в атмосфере аргона, затем охлаждали до комнатной температуры. Реакционную смесь экстрагировали этилацетатом (3×20 мл), органическую фазу упарили, чистый продукт выделяли с помощью колоночной хроматографии (элюент – гексан/ EtOAc 5:1).

5,6-дицианобензо[с][2,1,3]тиадиазол BTD2

Целевое соединение **BTD2** было получено согласно общей методике II из **BTD1** с выходом 8 % в виде темно-фиолетового порошка. ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) 7.61 (д, $J=8.4$, 4Н), 7.44 (д, $J=7.0$, 4Н), 7.29 – 7.24 (м, 12Н), 6.77 (д, $J=8.4$, 4Н), 3.04 (с, 8Н). ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) 154.8, 150.8, 142.8, 140.5, 138.1, 131.7, 131.2, 129.7, 127.8, 127.4, 121.7, 116.7, 112.6, 30.9. Масс-спектр: найдено m/z 725.2472 $[\text{M}+\text{H}]^+$, вычислено 725.2482 для $\text{C}_{48}\text{H}_{33}\text{N}_6\text{S}$; найдено m/z 747.2306 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, вычислено 747.2301 для $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{SNa}$.

5,6-дицианобензо[с][2,1,3]тиадиазол BTD3

Целевое соединение **BTD3** было получено согласно общей методике II из **5** с выходом 83% в виде темно-

фиолетового порошка. ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) 7.66 (т, $J=8.4$, 4H), 7.47 (д, $J=7.9$, 2H), 7.33 (д, $J=7.5$, 5H), 7.29 (д, $J=6.8$, 4H), 7.25 – 7.22 (м, 5H), 7.18 (д, $J=8.7$, 2H), 7.13 (д, $J=7.2$, 2H), 6.80 (д, $J=8.9$, 2H), 3.07 (с, 4H). ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) 150.9, 150.1, 146.8, 142.7, 140.0, 138.1, 131.8, 131.5, 131.3, 129.8, 129.7, 129.0, 127.8, 127.4, 127.2, 126.1, 124.5, 121.6, 120.5, 112.7, 30.9. Масс-спектр: найдено m/z 699.2 314 $[\text{M}+\text{H}]^+$, вычислено 699.2 326 для $\text{C}_{46}\text{H}_{31}\text{N}_6\text{S}$; найдено m/z 721.2154 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, вычислено 721.2 145 для $\text{C}_{46}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{SNa}$.

5,6-дицианобензо[с][2,1,3]тиадиазол **BTd4**

Целевое соединение **BTd4** было получено согласно общей методике II из **4** с выходом 86% в виде темно-красного порошка. ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) 7.59 (с, 4H), 7.27 – 7.25 (м, 8H), 7.06 (д, $J=7.9$, 8H), 6.96 (т, $J=7.2$, 4H), 2.15 (с, 12H). ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) 154.4, 145.8, 145.4, 138.9, 131.4, 131.2, 129.5, 129.2, 121.6, 120.3, 115.6,

19.3. Масс-спектр: найдено m/z 728.2702 $[\text{M}]^+$, вычислено 728.2 722 для $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{S}$.

Выводы

В результате проведенных исследований нами был разработан эффективный метод синтеза новых 5,6-дифтор- и 5,6-дицианосодержащих 2,1,3-бензотиадиазолов (BTd) донорно-акцепторного (D-A) типа, как симметричного, так и несимметричного строения. Метод основан на комбинации палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания по Сузуки и Бухвальду – Хартвигу с последующим нуклеофильным замещением атомов фтора на цианогруппу. С целью определения потенциала полученных соединений для использования в оптоэлектронике были исследованы их фотофизические и электролюминесцентные свойства.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №19-29-08038) в рамках Государственного задания №075-00277-24-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН. Измерения электролюминесцентных свойств выполнены в рамках Государственного задания по теме ИФХЭ РАН №122011300052-1.

Литература

1. S.H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J.S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A.J. Heeger *Nat. Photonics*, 2009, 3, 297. DOI: 10.1038/nphoton.2009.69.
2. J.E. Anthony *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47(3), 452. DOI: 10.1002/anie.200604045.
3. M.D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Mullen *Chem. Rev.*, 2001, 101(5), 1267. DOI: 10.1021/cr990322p.
4. U. Mitschke, P. Bäuerle *J. Mater. Chem.*, 2000, 10(7), 1471. DOI: 10.1039/a908713c.
5. F. Ni, Z. Wu, Z. Zhu, T. Chen, K. Wu, C. Zhong, K. An, D. Wei, D. Ma, C. Yang *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(6), 1363. DOI: 10.1039/c7tc00025a.
6. Y. Rout, Y. Jang, H.B. Gobeze, R. Misra, F. D'Souza *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123(38), 23382. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b06632.
7. L.S. Cui, H. Nomura, Y. Geng, J.U. Kim, H. Nakanotani, C. Adachi *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(6), 1571. DOI: 10.1002/anie.201609459.
8. M. Ke, X. Tan, Y. Wang, B. Li, X. Zeng, X. Miao, X. Cheng, W. Deng *J. Phys. Chem. C*, 2021, 125(35), 19325. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c06012.
9. J. Kumsampao, C. Chaiwai, P. Chasing, T. Chawanpunyawat, S. Namuangruk, T. Sudyoadsuk, V. Promarak *Chem. Asian J.*, 2020, 15(19), 3029. DOI: 10.1002/asia.202000727.
10. P.S. Gribanov, D.A. Lypenko, A.V. Dmitriev, S.I. Pozin, M.A. Topchiy, A.F. Asachenko, D.A. Loginov, S.N. Osipov *Mendeleev Commun.*, 2021, 31(1), 33. DOI: 10.1016/j.mencom.2021.01.009.
11. P.S. Gribanov, D.A. Loginov, D.A. Lypenko, A.V. Dmitriev, S.I. Pozin, A.E. Aleksandrov, A.R. Tameev, I.L. Martynov, A.Y. Chernyadyev, S.N. Osipov *Molecules*, 2021, 26(24), 7596. DOI: 10.3390/molecules26247596.
12. P.S. Gribanov, D.A. Loginov, D.A. Lypenko, A.V. Dmitriev, S.D. Tokarev, A.E. Aleksandrov, A.R. Tameev, A.Y. Chernyadyev, S.N. Osipov *Mendeleev Commun.*, 2023, 33(5), 701. DOI: 10.1016/j.mencom.2023.09.035.
13. P.S. Gribanov, D.V. Vorobyeva, S.D. Tokarev, D.A. Petropavlovskikh, D.A. Loginov, S.E. Nefedov, F.M. Dolgushin, S.N. Osipov *Eur. J. Org. Chem.*, 2022, 2022(13), e202101572. DOI: 10.1002/ejoc.202101572.
14. P.S. Gribanov, D.V. Vorobyeva, S.D. Tokarev, D.A. Loginov, A.A. Danshina, S.M. Masoud, S.N. Osipov *Asian J. Org. Chem.*, 2022, 11(12), e202200603. DOI: 10.1002/ajoc.202200603.
15. J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R.F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch *J. Daub. Adv. Mater.*, 2004, 7(6), 551. DOI: 10.1002/adma.19950070608.
16. R.N. Bennett, A.D. Hendsbee, J.H.L. Ngai, A. Ganguly, Y. Li, T.L. Kelly *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2020, 2(7), 2039. DOI: 10.1021/acsaem.0c00305.
17. A.R. Davalos, E. Sylvester, S.T. Diver *Organometallics*, 2019, 38(11), 2338. DOI: 10.1021/acs.organomet.9b00152.
18. N. Niu, Y. Yu, Z. Zhang, M. Kang, L. Wang, Z. Zhao, D. Wang, B.Z. Tang *Chem. Sci.*, 2022, 13(20), 5929. DOI: 10.1039/d2sc01260j.

English

New 5,6-Difluoro- and 5,6-Dicyano Containing 2,1,3-Benzothiadiazoles of the Donor-Acceptor Type: Synthesis, Photophysical and Electroluminescent Properties*

Pavel S. Gribanov

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS
 28-1 Vavilov Str., Moscow, 119334, Russia
 gribanovps@mail.ru

Dmitry A. Lypenko

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS
 31 bld. 4, Leninsky Ave., Moscow, 119071, Russia
 dalypenko@gmail.com

Anna N. Philippova

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS
 28-1 Vavilov Str., Moscow, 119334, Russia
 anyfil96@gmail.com

Artem V. Dmitriev

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS
 31 bld. 4, Leninsky Ave., Moscow, 119071, Russia
 oleduff@mail.ru

Daria V. Vorobyeva

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS
 28-1 Vavilov Str., Moscow, 119334, Russia
 vorobyeva-daria@yandex.ru

Dmitry A. Loginov

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS
 28-1 Vavilov Str., Moscow, 119334, Russia
 dloginov@ineos.ac.ru

Sergey D. Tokarev

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS
 28-1 Vavilov Str., Moscow, 119334, Russia
 tokarev@ineos.ac.ru

Sergey N. Osipov

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS
 28-1 Vavilov Str., Moscow, 119334, Russia
 osipov@ineos.ac.ru

Abstract

An effective synthetic approach to new 5,6-difluoro- and 5,6-dicyano-containing 2,1,3-benzothiadiazoles (BTDS) of the donor-acceptor (D-A) type has been developed, the assembly method of which is based on palladium-catalyzed cross-coupling reactions. An initial study of the photophysical properties of the compounds obtained was performed. A trial series of organic light-emitting diodes (OLED) with different contents of synthesized D- π -A- π -D triads in the light-emitting layer was made and their electroluminescent (EL) characteristics were studied as well.

Keywords: benzothiadiazoles, donor-acceptor compounds, catalysis, cross-coupling, OLEDs, photophysical characteristics.

*The work was financially supported by RFBR (project 19-29-08038).

Images & Tables

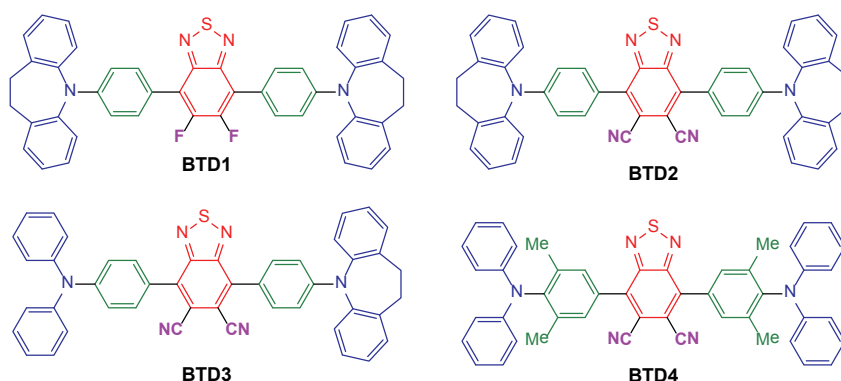
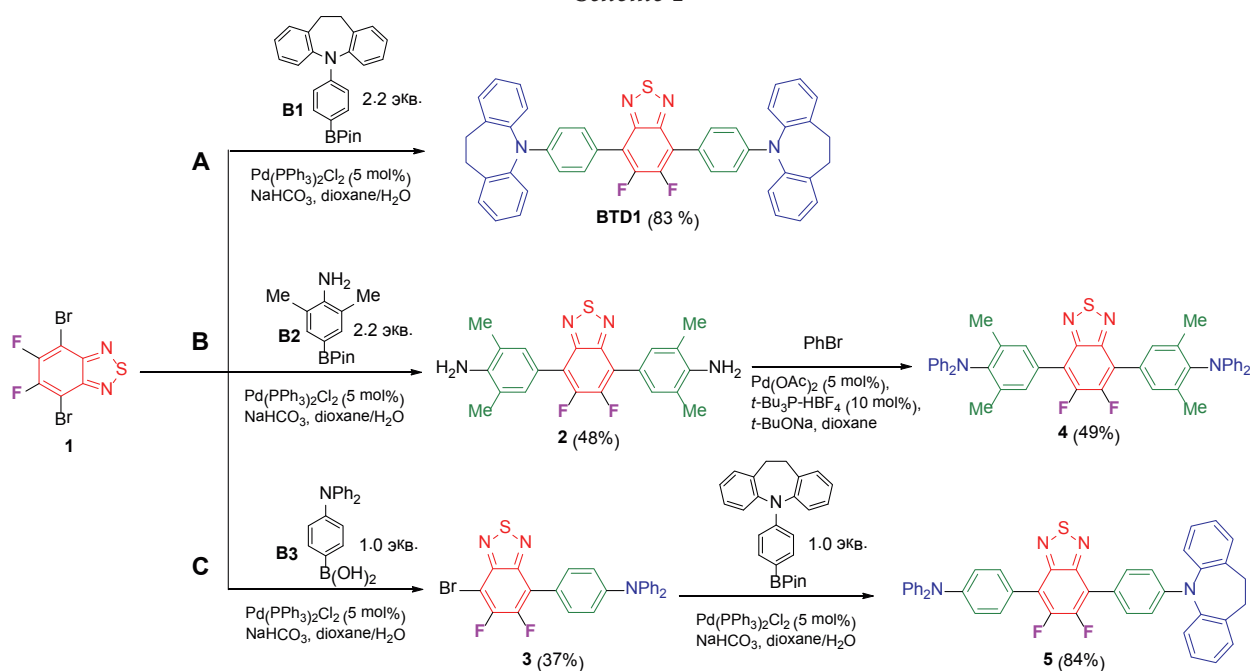


Fig. 1. Structures of BTDS.

Scheme 1



Scheme 2

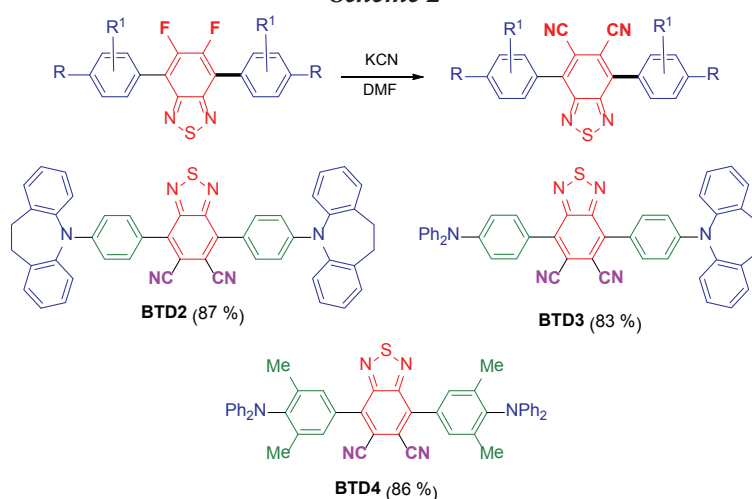


Table 1. The energies of the frontier molecular orbitals and ΔE_{ST} values calculated by DFT and TDA-DFT methods at B3LYP/6-31G(d) level in a solution of methylene chloride

Energy, eV	BTDD1	BTDD2	BTDD3	BTDD4
HOMO	-5.24	-5.35	-5.18	-5.21
LUMO	-2.49	-3.10	-3.02	-3.17
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$	2.75	2.25	2.16	2.04
ΔE_{ST}	0.537	0.064	0.247	0.088

Table 2. The long-wavelength absorption and emission bands, quantum yields, the frontier molecular orbitals (FMO's) energies for compounds BTDD1, BTDD2, BTDD3, BTDD4 in DCM

Compound	λ_{abs} , nm	λ_{em} , nm	QY_{dcn} , air, r.t. %	E_{ox} vs. Ag/AgCl, V	E_{red} vs. Ag/AgCl, V	HOMO, eV	LUMO, eV	Gap, eV
BTDD1	444	615	76.5	1.08	-1.48	-5.42	-2.86	2.56
BTDD2	526	692	26.7	1.20	-0.96	-5.54	-3.38	2.16
BTDD3	528	746	2.6	1.17	-0.93	-5.51	-3.41	2.10
BTDD4	492	806	0.2	1.24	-0.85	-5.58	-3.49	2.09

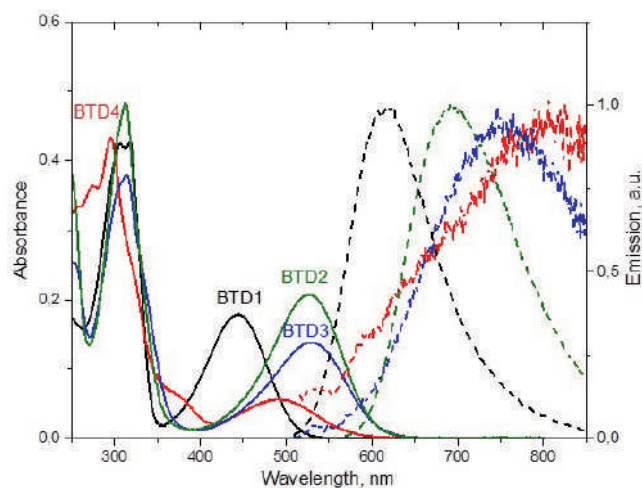


Fig. 2. Electronic absorption and emission spectra in dcm, $C=2 \cdot 10^{-5}$ M.

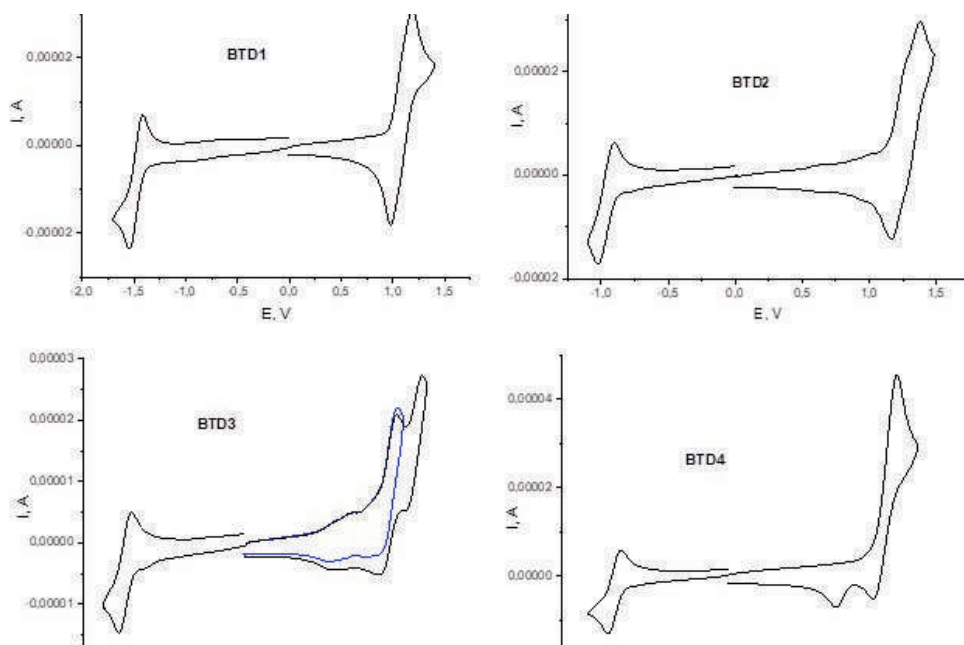


Fig. 3. Cyclic voltammograms for compounds BTD1, BTD2, BTD3, BTD4.

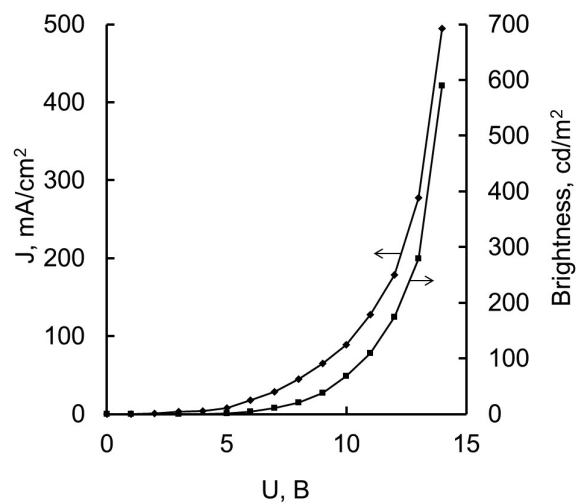


Fig. 4. Current density-voltage dependence and voltage-brightness characteristics of the OLED based on EML with the BTD2 (17 wt%).

Table 3. EL characteristics of the studied OLEDs

Light-emitting layer	U_{on} , B	Max. brightness, cd/m^2	Max. efficiency, cd/A	CIE		EL, λ_{max} nm
				x	y	
BTD2 (9%):CBP	7.5	127 (20 B)	0.09	—	—	640
BTD2 (17%):CBP	4.9	590 (14 B)	0.12	0.684	0.300	671

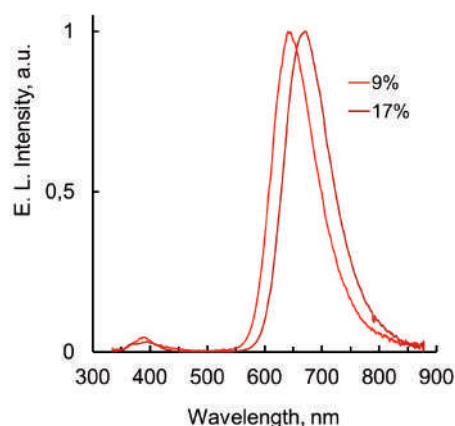


Fig. 5. Normalized EL spectra of the OLED based on EML with the BTD2 (9 and 17 wt%).

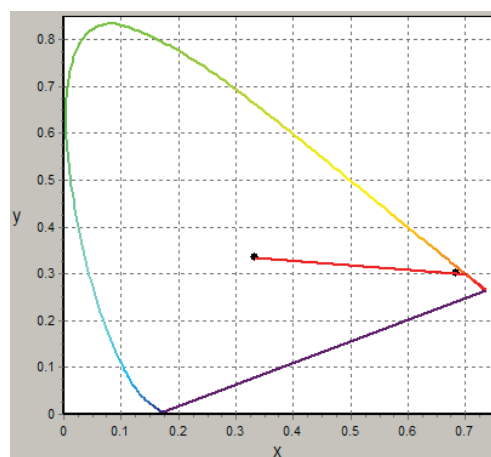


Fig. 6. The CIE chromaticity diagram of the OLED based on EML with the BTD2 (17 wt%).

References

- S.H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J.S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A.J. Heeger *Nat. Photonics*, 2009, 3, 297. DOI: 10.1038/nphoton.2009.69.
- J.E. Anthony *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47(3), 452. DOI: 10.1002/anie.200604045.
- M.D. Watson, A. Fechtenkotter, K. Mullen *Chem. Rev.*, 2001, 101(5), 1267. DOI: 10.1021/cr990322p.
- U. Mitschke, P. Bäuerle *J. Mater. Chem.*, 2000, 10(7), 1471. DOI: 10.1039/a908713c.
- F. Ni, Z. Wu, Z. Zhu, T. Chen, K. Wu, C. Zhong, K. An, D. Wei, D. Ma, C. Yang *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(6), 1363. DOI: 10.1039/c7tc00025a.
- Y. Rout, Y. Jang, H.B. Gobeze, R. Misra, F. D'Souza *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123(38), 23382. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b06632.
- L.S. Cui, H. Nomura, Y. Geng, J.U. Kim, H. Nakanotani, C. Adachi *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(6), 1571. DOI: 10.1002/anie.201609459.
- M. Ke, X. Tan, Y. Wang, B. Li, X. Zeng, X. Miao, X. Cheng, W. Deng *J. Phys. Chem. C*, 2021, 125(35), 19325. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c06012.
- J. Kumsampao, C. Chaiwai, P. Chasing, T. Chawanpunyawat, S. Namuangruk, T. Sudyoasuk, V. Promarak *Chem. Asian J.*, 2020, 15(19), 3029. DOI: 10.1002/asia.202000727.
- P.S. Gribanov, D.A. Lypenko, A.V. Dmitriev, S.I. Pozin, M.A. Topchiy, A.F. Asachenko, D.A. Loginov, S.N. Osipov *Mendelev Commun.*, 2021, 31(1), 33. DOI: 10.1016/j.mencom.2021.01.009.
- P.S. Gribanov, D.A. Loginov, D.A. Lypenko, A.V. Dmitriev, S.I. Pozin, A.E. Aleksandrov, A.R. Tameev, I.L. Martynov, A.Y. Chernyadyev, S.N. Osipov *Molecules*, 2021, 26(24), 7596. DOI: 10.3390/molecules26247596.
- P.S. Gribanov, D.A. Loginov, D.A. Lypenko, A.V. Dmitriev, S.D. Tokarev, A.E. Aleksandrov, A.R. Tameev, A.Y. Chernyadyev, S.N. Osipov *Mendelev Commun.*, 2023, 33(5), 701. DOI: 10.1016/j.mencom.2023.09.035.
- P.S. Gribanov, D.V. Vorobyeva, S.D. Tokarev, D.A. Petropavlovskikh, D.A. Loginov, S.E. Nefedov, F.M. Dolgushin, S.N. Osipov *Eur. J. Org. Chem.*, 2022, 2022(13), e202101572. DOI: 10.1002/ejoc.202101572.
- P.S. Gribanov, D.V. Vorobyeva, S.D. Tokarev, D.A. Loginov, A.A. Danshina, S.M. Masoud, S.N. Osipov *Asian J. Org. Chem.*, 2022, 11(12), e202200603. DOI: 10.1002/ajoc.202200603.
- J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R.F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch *J. Daub. Adv. Mater.*, 2004, 7(6), 551. DOI: 10.1002/adma.19950070608.
- R.N. Bennett, A.D. Hendsbee, J.H.L. Ngai, A. Ganguly, Y. Li, T.L. Kelly *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2020, 2(7), 2039. DOI: 10.1021/acsaem.0c00305.
- A.R. Davalos, E. Sylvester, S.T. Diver *Organometallics*, 2019, 38(11), 2338. DOI: 10.1021/acs.organomet.9b00152.
- N. Niu, Y. Yu, Z. Zhang, M. Kang, L. Wang, Z. Zhao, D. Wang, B.Z. Tang *Chem. Sci.*, 2022, 13(20), 5929. DOI: 10.1039/d2sc01260j.

Электрохимическое стереоселективное циклопропанирование и раскрытие трехчленного цикла: путь к новым производным цистеина*

О.А. Левицкий, Т.В. Магдесиева

Предложена новая стратегия стереоселективного синтеза новых производных арилцистеина с двумя стереоцентрами, содержащих в β -положении малонатный фрагмент, путем реализации цепи последовательных превращений в координационной сфере хиральных шифровых комплексов Ni(II). Электрохимическое циклопропанирование дегидроаланиновых комплексов по Кори – Чайковскому и последующее восстановительное раскрытие цикла позволяет получать производные непредельных аминокислот, легко присоединяющие S-нуклеофилы. Предложена новая методика выделения производных цистеина, обладающих высокой СН-кислотностью, из темплатных шифровых комплексов.

Ключевые слова: аминокислоты, арилцистеин, стереоселективный синтез, электрохимическое циклопропанирование, восстановительное раскрытие цикла.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №19-29-08012).

Введение

Циклопропаны – уникальные молекулы, обладающие рядом необычных свойств, благодаря чему они широко представлены как в природных объектах, так и во многих созданных человеком лекарственных препаратах и высокоэнергетических материалах. В природной химии и при создании лекарственных препаратов циклопропилный фрагмент используется для ограничения конформационной подвижности молекулы с целью увеличения активности и придания селективности по отношению к определенной молекулярной мишени. Циклопропилный фрагмент вводят для увеличения липофильности в случае ограниченного размера липофильной области в молекулярной мишени: он легко помещается даже в узкий липофильный канал [1].

Производные циклопропана уникальны еще и потому, что в них заключен большой синтетический потенциал. Это доступный эквивалент чисто углеродных 1,3-цвиттер-ионов или ион-радикалов, для которых характерен широкий и разнообразный спектр химических превращений. Достаточно высокая энергия напряжения трехчленного цикла (116 кДж/моль), казалось бы, должна приводить к высокой реакционной способности производных циклопропанов, однако разрыв C—C σ -связи с образованием цвиттер-ионных интермедиатов, тем не менее, оказывается термодинамически и кинетически невыгодным и требует активации.

Активация молекулы «изнутри», путем изменения энергии и заселенности граничных орбиталей (что позво-

ляет делать электрохимия), является прямым, наиболее эффективным и атомсберегающим подходом, который совместим с современными требованиями химии устойчивого развития. Это позволяет существенно расширить синтетические возможности химика-органика.

Электрохимические методы могут быть весьма эффективны не только применительно к раскрытию циклопропанового кольца, но и для его создания, предоставляя широкие возможности для активации реагентов, совместимые с требованиями «зеленой химии».

Описанные в литературе немногочисленные примеры электрохимического раскрытия циклопропанов в основном касаются окислительного раскрытия, первый пример которого был описан Т. Шоно [2]. Вскоре появился еще ряд публикаций на эту тему [3–8]. Круг субстратов, исследуемых в перечисленных выше публикациях, в основном ограничивается очень простыми соединениями – циклопропанами, содержащими



ЛЕВИЦКИЙ
Олег Александрович
Московский
государственный
университет
им. М.В. Ломоносова



МАГДЕСИЕВА
Татьяна Владимировна
профессор,
Московский государственный
университет
им. М.В. Ломоносова

одну или несколько фенильных или метильных групп. Недавно появились первые публикации, посвященные препаративному анодному раскрытию циклопропанов и их *in situ* реакциям с молекулярным O_2 , ароматикой и $Et_3N \cdot 3HF$ [9–12].

Восстановительное электрохимическое раскрытие производных циклопропана также мало изучено. Имеющиеся немногочисленные публикации касаются карбонильных производных и нитрозамещенных субстратов [13–17]. Недавно появилась первая публикация по использованию электрохимического восстановительного раскрытия циклопропанов в синтезе в атмосфере CO_2 , что привело к получению дикарбоновых кислот [18].

Целью наших исследований явилась разработка электросинтетических подходов к получению ранее неизвестных циклопропанированных молекул – прекурсоров небелковых аминокислот, и реализация электрохимически управляемого стереоселективного раскрытия циклопропанового фрагмента как эффективного

и экологичного пути дальнейшей направленной функционализации аминокислот нуклеофилами, приводящей к производным цистеина.

Для проведения последовательной стереоконтролируемой функционализации аминокислот, они были введены в состав хирального основания Шиффа. Координация с ионом $Ni(II)$, приводящая к образованию редокс-активного комплекса, обеспечивает возможность реализации электрохимически активируемых превращений. Наличие хирального центра в координационной сфере металла обеспечивает стереонаведение. Немаловажно и то, что шиффов комплекс одновременно служит и защитной группой, предотвращающей редокс-деструкцию самой аминокислоты в ходе ее функционализации.

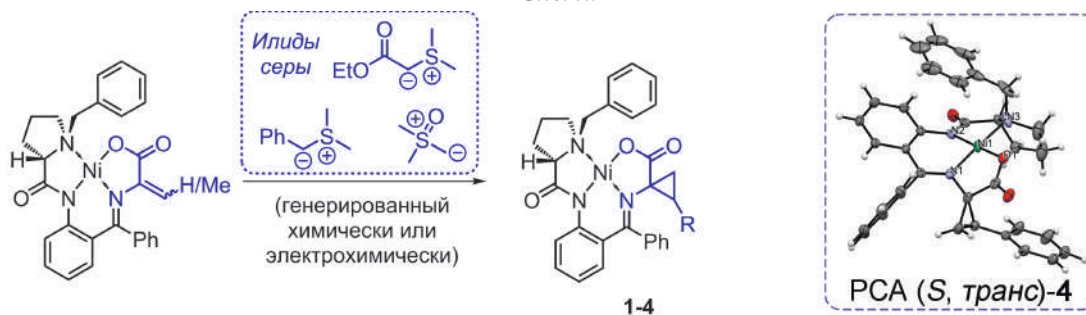
Необходимо подчеркнуть, что ни электрохимическое циклопропанирование аминокислот, ни последующее раскрытие циклопропанового кольца в координационной сфере металлов под действием электрохимического переноса электрона ранее не исследовалось.

Результаты и их обсуждение

Стереоселективное α -циклопропанирование дегидроаланина в составе шиффовых комплексов $Ni(II)$

Нами разработан электрохимический вариант реакции Кори – Чайковского для проведения стереоселективного циклопропанирования в координационной сфере металла. Этот подход был реализован на серии дегидроаланиновых комплексов (схема 1).

Схема 1



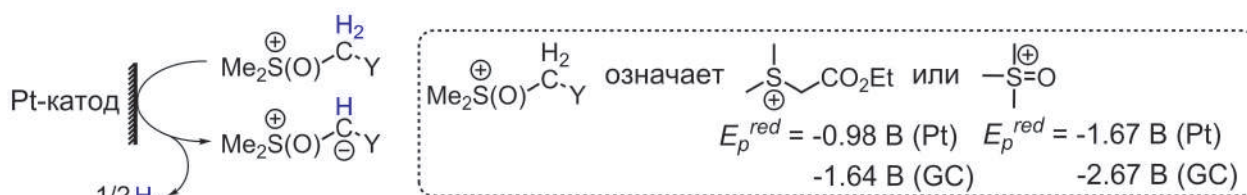
Электрохимическая генерация илидов

Исходные комплексы	Продукт	R	Прямое восстановление		Химическая генерация илидов
			востановление	EGB подход	
$\Delta AlaNi$	1	H	77%	78%	51% (NaH, ДМФА)
$\Delta AlaNi$	2	CO_2Et	91%	99%	91% (K_2CO_3 , MeOH)
			(11 : 2.8 : 1.8 : 1)* (1.9 : 1.3 : 1 : 0)*		(4 : 1 : 0 : 0)*
$\Delta AlaNi$	3	Ph	-	-	86% (NaOH, $H_2O-CH_2Cl_2$)
					(1 : 0 : 2 : 0)*
$E-Me-\Delta AlaNi$	4	Me	16%	11%	36% (NaH, ДМФА)
			(0 : 0 : 0 : 1)*	(0 : 0 : 0 : 1)*	(0 : 0 : 0 : 1)*
$Z-Me-\Delta AlaNi$	4	Me	-	30%	-
				(0 : 0 : 0 : 1)*	

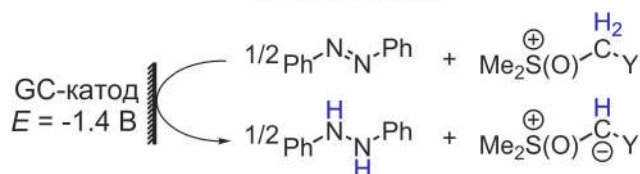
*Диастереомерное соотношение
(S,цис):(R,цис):(S,транс):(R,транс)

Схема 2

а. Прямое восстановительное депротонирование



б. EGB-подход



Мы показали, что возможны два варианта электрохимического циклопропанирования: с прямым генерированием илида на катоде или с использованием электрогенерированного основания (EGB) [19]. Наиболее простым и атомэкономным подходом является прямое одноэлектронное восстановление сульфониевой соли с образованием илида. Мы показали, что для успешной реализации этого подхода важен правильный выбор материала катода, чтобы восстановление сульфониевой соли протекало при меньших катодных потенциалах, чем восстановление исходного шиффова комплекса. Для трудно восстанавливаемых сульфониевых солей был использован альтернативный подход: депротонирование с помощью электрогенерируемого основания (схема 2).

Сравнение эффективности обоих подходов для различных илидов показано на схеме 1, в которой приведены препаративные выходы выделенных соединений и стереоселективность.

Использование методологии Кори – Чайковского позволяет получать β -замещенные циклопропанированные производные двумя способами: заместитель можно вводить как в исходный дегидроаланиновый комплекс, так и в илид. Важно подчеркнуть, что при этом конфигурация новых стереоцентров в продукте оказывается противоположной ((*R,trans*)-изомер получается в первом случае и (*S,cis*)-изомер – во втором). Это увеличивает синтетическую значимость метода. Необходимо также отметить, что достичь приемлемой стереоселективности по удаленному стереоцентру не так просто, такие примеры очень редки, поэтому достигнутый результат весьма важен.

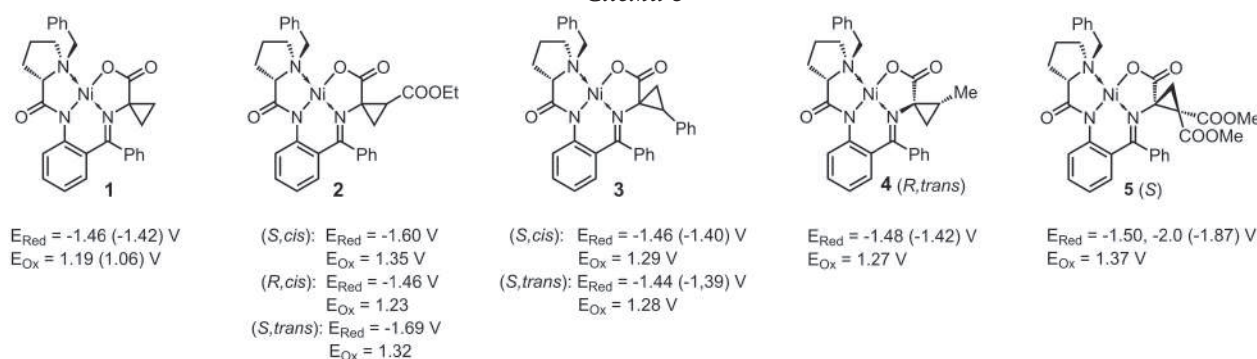
В результате проведенного исследования оказалась доступна широкая серия циклопропанированных комплексов, выделенных в диастеремерно чистом виде и полностью охарактеризованных; практически все комплексы получены впервые [19, 20]. Строение и относительная конфигурация всех циклопропанированных комплексов и продуктов и последующих превращений (см. ниже) надежно доказаны спектральными методами (HRMS, ¹H и ¹³C ЯМР (включая 2D методики), с полным отнесением сигналов). Для некоторых

структур получены данные РСА (схема 1).

Вольтамперометрическое исследование редокс-свойств циклопропанированных комплексов

Для разработки новых электрохимических подходов к многостадийной стереонаправленной функционализации циклопропанированных аминокислот в координационной сфере металла было проведено подробное электрохимическое исследование. Значения потенциалов циклопропанированных комплексов приведены на схеме 3. Любопытно, что результат зависит не только от электронных эффектов заместителей, но и от пространственной нагруженности комплексов, приводящей к изменению геометрии. На основании полученных результатов были выбраны наиболее перспективные кандидаты для восстановительного раскрытия циклопропанового фрагмента в координационной сфере Ni(II). Для реализации катодно-активируемых превращений подходят те комплексы, которые демонстрируют необратимое восстановление, свидетельствующее о том, что за переносом электрона следует быстрая химическая стадия раскрытия трехчленного цикла. Этому критерию соответствует комплекс 5, содержащий две CO₂Me-группы, который и был использован в последующем синтезе.

Схема 3



Потенциалы окисления и восстановления комплексов 1-5 (отн. Ag/AgCl, KCl_(нас.); MeCN, 0.05 M Bu₄NBF₄, 100 mV/s, Pt).
В скобках приведены значения $E_{1/2}$

**Многостадийная стереоселективная
монореакторная (one-pot)
функционализация аминокислот
в координационной сфере Ni(II),
приводящая к новым производным
цистеина**

Разработан многостадийный монореакторный процесс, включающий электрохимическое восстановительное раскрытие циклопропанового фрагмента и последующее взаимодействие образующихся α,β - и β,γ -непредельных производных с S-содержащими нуклеофилами, приводящее к новым производным цистеина [20] (схема 4).

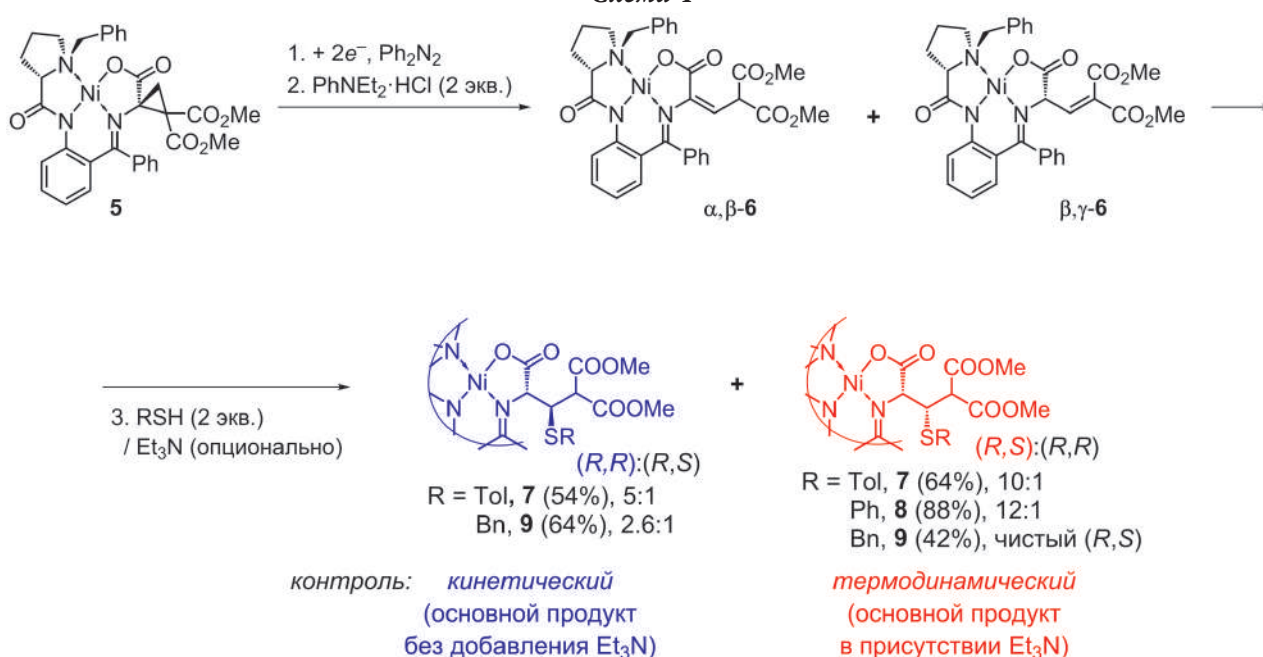
Новые синтезированные β -тиолированные производные 7-9 выделены в диастеремерно чистом виде и полностью охарактеризованы. Интересно,

что соотношение диастереомеров можно менять, добавляя основание. Контрольные эксперименты показали, что основание вызывает эпимеризацию образующегося продукта, приводя к наиболее термодинамически устойчивому производному цистеина (схема 4).

Необходимо подчеркнуть, что синтез β -тиолированных производных шиффовых комплексов Ni(II), содержащих дополнительные заместители у β -центра, – весьма непростая задача. В связи с этим предложенный подход представляет несомненный практический интерес.

Оптимизация условий реакции и детальное изучение механизма каждой стадии показало [20], что раскрытие циклопропанового кольца приводит к образованию смеси α,β - и β,γ -непредельных производных аминокислот в составе шиффовых комплексов Ni(II) (схема 4). Однако их последующее взаимодействие с сульфидами приводит к одному и тому же производному цистеина, то есть нет необходимости разделять полученную смесь, что удобно с препаративной точки зрения. Дополнительные эксперименты показали, что, при необходимости, проведение реакции в неразделенной ячейке с рас-

Схема 4



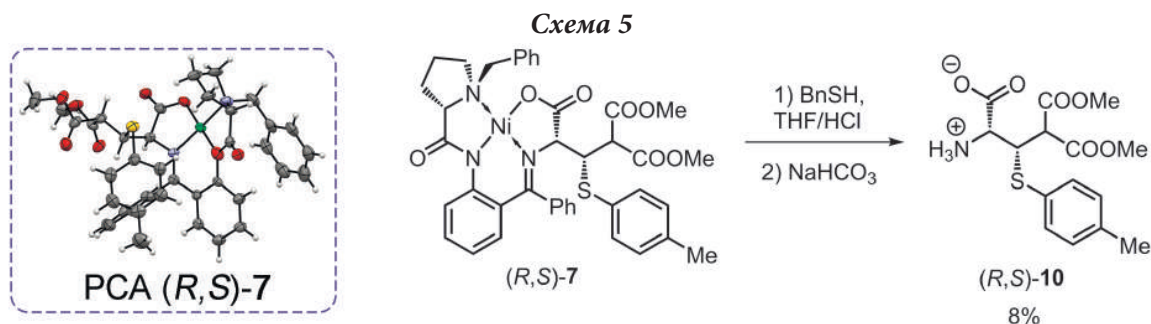
творимым Mg или Zn анодом позволяет достичь прекрасной региоселективности: соотношение α,β -/ β,γ -непредельных производных аминокислот составляет 54:1. Без добавок протонирование дает эквимольную смесь региоизомеров, из которой чистый β,γ -изомер можно выделить кристаллизацией. Депротонированный комплекс **6** представляет собой чрезвычайно стабильный анион. Он не реагирует с сильными электрофилами (CH_3I), не протонируется уксусной кислотой в апротонных растворителях (для комплекса **6** (ДМСО) $pK_a=5.1$, а для CH_3COOH $pK_a=12.3$), поэтому дальнейшая электрофильная модификация оказалась невозможной. Тем не менее, взаимодействие нейтральных комплексов **6** с малоосновными нуклеофилами, как, например, арилтиолы, позволяет получать синтетически ценные производные аминокислот. Следует подчеркнуть, что производные непротеиногенных непредельных аминокислот также представляют большой интерес: они обладают высокой биоактивностью и весьма востребованы.

Выделение из шиффовых комплексов производных арилцистеина, содержащих в β -положении малонатный фрагмент

Хотя шиффовы комплексы никеля давно и успешно применяются для синтеза новых аминокислот [21–24], задача их выделения в каждом конкретном случае требует выбора подходящего метода и оптимизации условий. Выделение новых аминокислот, полученных в настоящей работе, оказалось непростой задачей. Практически все известные методики разрушения комплекса с целью выделения свободной аминокислоты основаны на кислотном гидролизе иминной связи комплекса. Однако при попытках выделения β -малонилзамещенного арилцистеина (R,S)-**10** (схема 5) обратимость реакции Михаэля делает возможным отщепление тиола, а координация тиола с образующимися ионами никеля ускоряет эту реакцию и смещает равновесие, что окончательно приводит к разрушению аминокислоты уже на этом первом этапе (наблюдается почер-

нение реакционной смеси). Для решения этой проблемы методика была модифицирована путем добавления в реакционную смесь 1 экв бензилтиола. Это действительно оказалось существенным – аминокислоту удалось выделить только с учетом этой модификации методики. Далее, согласно большинству методик, лиганд выделяют из смеси экстракцией при $pH=8-9$. В нашем случае при повышении pH выше 7 наблюдалась деструкция аминокислоты. Однако было замечено, что при $pH\sim 6$ аминокислота выпадает из водно-хлороформовой смеси, а лиганд остается в нейтральном виде в хлороформовом растворе. В результате получена новая аминокислота (R,S)-**10** в диастеремерно чистом виде с выходом 8%. Строение аминокислоты подтверждено методом ЯМР ^1H . Диастереомерная чистота полученной аминокислоты доказывает, что добавление бензилтиола для связывания ионов никеля полностью подавляет ретрореакцию Михаэля.

Таким образом, нами показана принципиальная возможность выделения функционализированных аминокислот, получаемых из циклопропановых производных в результате последовательных реакций восстановительного раскрытия, протонирования и нуклеофильного присоединения S-нуклеофилов.



Заключение

Проведенное исследование демонстрирует большой синтетический потенциал применения электрохимических методов для реализации многостадийных превращений, включающих создание трехчленного цикла, его восстановительное раскрытие и последующее присоединение нуклеофилов к образовавшемуся акцептору Михаэля. Две последние реакции

могут быть реализованы как моnoreакторный процесс, приводящий к новым производным аминокислот.

Разработан электрохимический вариант стереоселективного циклопропанирования по Кори – Чайковскому в координационной сфере металла. Важно подчеркнуть, что эффек-

тивность этого подхода в большинстве случаев существенно выше, чем традиционно используемого «химического» протокола. Показано, что использование методологии Кори – Чайковского позволяет получать β -замещенные циклопропанированные производные двумя способами: заместитель можно вводить как в исходный дегидроаланиновый комплекс, так и в илид, при этом конфигурация β -стереоцентра в продукте оказывается противоположной ((R-trans)-изомер получается в первом случае и (S,cis)-изомер – во втором). Это увеличивает синтетическую значимость метода, делая доступными различные изомеры в индивидуальной форме.

Необходимо подчеркнуть, что примеров стереоселективного электрохимического циклопропанирования в координационной сфере металла описано не было. Проведенные исследования показали эффективность и перспективность такого подхода.

Показано, что α,α -циклопропанированные шиффовы комплексы, содержащие акцепторный заместитель, легко подвергаются электрохимическому восстановительному раскрытию, открывая путь для новых стереоселективных превращений в координационной сфере металла. Новая серия α,β -непредельных производных аминокислот в составе шиффовых комплексов Ni(II), которая была получена в результате восстановительного раскрытия циклопропановых производных, была введена в реакцию с S-нуклеофилами. В результате многостадийных монореакторных трансформаций была получена и выделена в диастереомерно чистом виде серия производных цистеина. Стереоселективное введение серосодержащих фрагментов в аминокислоту представляет большой практический интерес; такие фрагменты входят в состав многих лекарственных препаратов и биодобавок [25].

Необходимо подчеркнуть, что восстановительное раскрытие циклопропанов и последующая реакция с нуклеофилами – это путь к стереоселективной β -функционализации

аминокислотного фрагмента, а это гораздо более трудная задача, чем традиционно реализуемая α -функционализация. К настоящему времени известно не так много подходов к решению этой задачи. Трудность в том, что замещенные дегидроаланиновые производные мало доступны.

Проведенные исследования позволили выявить существенные различия между электрохимическим раскрытием циклопропанов и раскрытием донорно-акцепторных циклопропанов в присутствии кислот Льюиса, приводящим к цвиттер-ионам. Электрохимические процессы приводят к ион-радикальным интермедиатам, поэтому спектр последующих превращений будет иным. Региоселективность химического и электрохимического раскрытия производных циклопропана также может существенно отличаться. Таким образом, оба подхода дополняют друг друга, что расширяет арсенал доступных синтетических методов.

Экспериментальная часть

Общая методика проведения реакции Кори – Чайковского в электрохимическом варианте

Метод с использованием электрогенерированного основания

Раствор Bu_4NBF_4 (10 мл, 0.09 М) в ДМФА помещали в электрохимическую ячейку с разделенным электродным пространством, снабженную магнитной мешалкой. В пространство рабочего электрода добавляли азобензол (12.4 мг, 0.07 ммоль) и сульфониевую соль (Me_3SOI или $\text{Me}_2\text{SCH}_2\text{COOEt Br}$, 0.114 ммоль, 1.16 экв). Раствор тщательно деаэрировали потоком аргона и подвергали потенциостатическому электролизу ($E = -1.4 \text{ В vs Ag/AgCl, KCl}_{(\text{нас.})}$, рабочий электрод – стеклоуглеродный) до тех пор, пока через него не прошел заряд, соответствующий 1.1 Ф/моль сульфониевой соли. Затем к реакционной смеси добавляли раствор (ΔAlaNi), $E\text{-(Me-}\Delta\text{AlaNi)}$ или $Z\text{-(Me-}\Delta\text{AlaNi)}$ (0.096 ммоль) в ДМФА (1.5 мл). Через 5 мин (в случае (ΔAlaNi) и Me_3SOI), 1 (в случае (ΔAlaNi) и $\text{Me}_2\text{SCH}_2\text{COOEt Br}$), 3 ч (в случае $E\text{-}$ и $Z\text{-(Me-}\Delta\text{AlaNi)}$ и Me_3SOI) реакционную смесь выливали в воду (15 мл) и экстрагировали этилацетатом (3×15 мл). Органические фракции промывали водой, высушивали над безводным сульфатом натрия. Растворитель удаляли при пониженном давлении. Остаток разделяли с помощью колоночной хроматографии (элюент: хлороформ/ацетон=5:1). После удаления растворителя и высушивания в вакууме были получены целевые комплексы: **1** (78%), (S;R,trans)-**4** (11% из $E\text{-(Me-}\Delta\text{AlaNi)}$), конверсия субстрата 45%; 30% из $Z\text{-(Me-}\Delta\text{AlaNi)}$), конверсия субстрата 70%). (R;S,cis)-**2** (31%), (R;R,cis)-**2** (45%), (R;R,trans)-**2** (24%).

Метод с использованием катодного восстановления сульфониевой соли

При генерации илида с помощью прямого катодного восстановления сульфониевой соли методика была аналогичной, за исключением того, что не добавляли азо-

бензол и в качестве рабочего электрода использовали платиновую сетку. Электролиз проводили при потенциалах $E = -1.8$ В vs Ag/AgCl, $KCl_{(нас.)}$ (для Me_3SOI) и $E = -1.3$ В vs Ag/AgCl, $KCl_{(нас.)}$ (для Me_2SCH_2COOEt Br). В результате были получены следующие комплексы: **1** (77%), (*S*; *R, транс*)-**4** (16%), (*R*; *S, цис*)-**2** (14%), (*R*; *R, цис*)-**2** (55%), (*R*; *R, транс*)-**2** (9%), (*R*; *S, транс*)-**2** (5%).

Электросинтез цистеинового комплекса

Раствор Bu_4NBF_4 (10 мл 0.09 М) в ДМФА помещали в электрохимическую ячейку с разделенным электродным пространством, снабженную магнитной мешалкой. В пространство рабочего электрода добавляли комплекс (*S*)-**5** (50 мг, 0.078 ммоль) и азобензол (15 мг, 0.082 ммоль). Потенциостатический электролиз ($E = -1.50$ В vs. Ag/AgCl, $KCl_{(нас.)}$) раствора, деаэрированного током аргона, проводили с использованием стеклотуголеродной пластины в качестве рабочего электрода и железной проволоки в качестве противоиэлектрода. После пропускания через раствор заряда 18 Кл (2.4 Ф/моль комплекса (*S*)-**5**) добавляли $PhNEt_2 \cdot HCl$ (31 мг, 0.167 ммоль). После 5 мин интенсивного перемешивания добавляли $TolSH$ (0.16 ммоль) и Et_3N (7.26 мг, 0.07 ммоль).

Раствор из пространства рабочего электрода переносили в сосуд Шленка, предварительно заполненный аргоном, и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч. Затем реакционную смесь выливали в воду (15 мл) и экстрагировали этилацетатом (3×15 мл). Органические фракции промывали раствором хлорида натрия, сушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель удаляли при пониженном давлении. Остаток разделяли с помощью колоночной хроматографии (элюент: $CHCl_3/AcMe = 15:1$, для дальнейшей очистки каждого диастереомера использовали смесь гексан/ $AcOEt = 1:5$). После упаривания

растворителя и высушивания в вакууме были получены следующие комплексы: комплекс **7** (38 мг, 64%, (*R,S*)/(*R,R*)=10:1), комплекс **6** (8 мг (16%)).

Выделение аминокислоты

В круглодонную колбу помещали комплекс (*R,S*)-**7** (200 мг, 0.26 ммоль), ТГФ (4 мл), бензилтиол (33 мг, 0.26 ммоль), соляную кислоту (4 М, 1 мл). Реакционную смесь нагревали до 60 °С до превращения исходной красной окраски раствора в желтую. После этого добавляли динатриевую соль ЭДТА (дигидрат, 98 мг, 0.26 ммоль). Растворитель удаляли при пониженном давлении. К остатку по каплям добавляли насыщенный раствор гидрокарбоната аммония до pH 6 (следили по индикаторной бумаге). Выпавший белый осадок отфильтровывали, промывали хлороформом, дистиллированной водой. В результате получена аминокислота (*R,S*)-**10** (7 мг, 8%). Для снятия спектров ЯМР в образец добавляли концентрированную соляную кислоту (2 мкл).

ЯМР 1H ($DMSO-d_6$, δ , м.д.): 8.64 (ушир. с, 3H), 7.35–7.30 (м, 2H), 7.21–7.15 (м, 2H), 4.35 (д, $^3J = 11.3$ Гц, 1H), 4.16 (дд, $^3J = 11.3$, 2.1 Гц, 1H), 3.68 (с, 3H), 3.66 (д, $^3J = 2.1$ Гц, 1H), 3.63 (с, 3H), 2.29 (с, 3H).

Литература

1. C. Wermuth, D. Aldous, P. Raboisson, D. Rognan *The Practice of Medicinal Chemistry* (4th Edn), UK, London, Elsevier, Academic Press, 2015, 880 pp. DOI: 10.1016/C2012-0-03066-9.
2. T. Shono, Y. Matsumura, Y. Nakagawa *J. Org. Chem.*, 1971, **36**(13), 1771. DOI: 10.1021/jo00812a011.
3. T. Shono, Y. Matsumura *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1975, **48**(10), 2861. DOI: 10.1246/bcsj.48.2861.
4. S. Torii, T. Inokuchi, N. Takahashi *J. Org. Chem.*, 1978, **43**(26), 5020. DOI: 10.1021/jo00420a030.
5. S. Torii, T. Okamoto, N. Ueno *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978, №7, 293. DOI: 10.1039/C39780000293.
6. D.D.M. Wayner, D.R. Arnold *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, №1, 1087. DOI: 10.1039/C39820001087.
7. Y. Matsubara, T. Uchida, T. Ohnishi, K. Kanehira, Y. Fujita, T. Hirashima, et al. *Tetrahedron Letters*, 1985, **26**(37), 4513. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)88944-3.
8. Y. Wang, J.M. Tanko *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**(35), 8201. DOI: 10.1021/ja970932b.
9. S. Kolb, M. Petzold, F. Brandt, P.G. Jones, C.R. Jacob, D.B. Werz *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**(29), 15928. DOI: 10.1002/anie.202101477.
10. S. Kolb, N.L. Ahlburg, D.B. Werz *Org. Lett.*, 2021, **23**(14), 5549. DOI: 10.1021/acs.orglett.1c01890.
11. S. Oyanagi, H. Ishii, S. Inagi, T. Fuchigami *J. Electrochem. Soc.*, 2020, **167**(15), 155511. DOI: 10.1149/1945-7111/abb83b.
12. P. Peng, X. Yan, K. Zhang, Z. Liu, L. Zeng, Y. Chen, H. Zhang, A. Lei *Nat. Commun.*, 2021, **12**(1), 3075. DOI: 10.1038/s41467-021-23401-8.
13. J.M. Tanko, X. Li, M. Chahma, W.F. Jackson, J.N. Spencer *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**(14), 4181. DOI: 10.1021/ja063857q.
14. J.M. Tanko, R.E. Drumright *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**(13), 5362. DOI: 10.1021/ja00169a060.
15. J.M. Tanko, J.G. Gillmore, R. Friedline, M. Chahma *J. Org. Chem.*, 2005, **70**(10), 4170. DOI: 10.1021/jo047917r.
16. J. Lessard, A.J. Fry *ECS Meeting Abstracts*, 2017, **MA2017-01**(36), 1688. DOI: 10.1149/ma2017-01/36/1688.
17. A.J. Fry, J. Lessard *ECS Transactions*, 2017, **77**(11), 1503. DOI: 10.1149/07711.1503ecst.
18. L.L. Liao, Z.H. Wang, K.G. Cao, G.Q. Sun, W. Zhang, C.K. Ran, Y. Li, L. Chen, G.-M. Cao, D.-G. Yu *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, **144**(5), 2062. DOI: 10.1021/jacs.1c12071.

19. O.A. Levitskiy, O.I. Aglamazova, Y.K. Grishin, S.E. Nefedov, T.V. Magdesieva
Electrochimica Acta, 2022, **409**, 139980.
DOI: 10.1016/j.electacta.2022.139980.
20. O.A. Levitskiy, O.I. Aglamazova, Y.K. Grishin, S.E. Nefedov, T.V. Magdesieva
Beilstein J. Org. Chem., 2022, **18**, 1166. DOI: 10.3762/bjoc.18.121.
21. Y. Wang, X. Song, J. Wang, H. Moriwaki, V.A. Soloshonok, H. Liu
Amino Acids, 2017, **49**(9), 1487. DOI: 10.1007/s00726-017-2458-6.
22. A.E. Sorochinsky, J.L. Aceña, H. Moriwaki, T. Sato, V.A. Soloshonok
Amino Acids, 2013, **45**(4), 691. DOI: 10.1007/s00726-013-1539-4.
23. J.L. Aceña, A.E. Sorochinsky, V. Soloshonok
Amino Acids, 2014, **46**(9), 2047. DOI: 10.1007/s00726-014-1764-5.
24. A.E. Sorochinsky, J.L. Aceña, H. Moriwaki, T. Sato, V. Soloshonok
Amino Acids, 2013, **45**(5), 1017. DOI: 10.1007/s00726-013-1580-3.
25. R. Bentley
Chem. Soc. Rev., 2005, **34**(7), 609. DOI: 10.1039/b418284g.

English

Electrochemical Stereoselective Cyclopropanation and Ring Opening: a Route to Novel Cysteine Derivatives

Oleg A. Levitskiy

Lomonosov Moscow State University
1-3 Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia
oal@org.chem.msu.ru

Tatiana V. Magdesieva

Professor,
Lomonosov Moscow State University
1-3 Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia
tvm@org.chem.msu.ru

Abstract

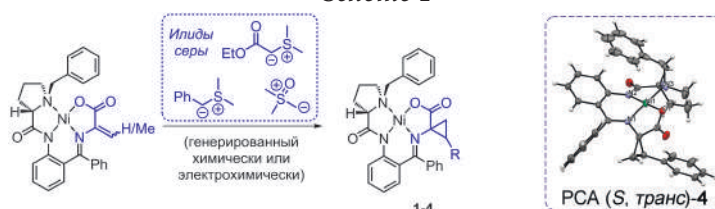
A novel strategy for the stereoselective synthesis of cysteine derivatives containing a malonate fragment in the β -position has been proposed, based on a series of consecutive transformations in the Ni(II) Schiff-base coordination environment. Electrochemical Corey–Chaykovsky cyclopropanation of the dehydroalanine complexes followed by reductive ring opening and subsequent Michael addition of S-nucleophiles to thus formed unsaturated amino acids derivatives open a route to novel cysteine derivatives. New protocol for isolation of the substituted aryl cysteines with strong CH acidity via disassembling of the Schiff-base template has been elaborated.

Keywords: amino acids, arylcysteine, stereoselective synthesis, electrochemical cyclopropanation, reductive ring opening.

*The work was financially supported by RFBR (project 19-29-08012).

Images & Tables

Scheme 1

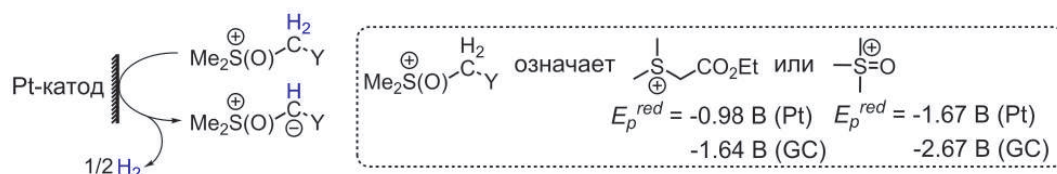


Исходные комплексы	Продукт	Электрохимическая генерация илидов		Химическая генерация илидов
		Прямое восстановление	ЕГВ подход	
Δ AlaNi	1 R	77%	78%	51% (NaH, ДМФА)
Δ AlaNi	2 CO ₂ Et	91%	99%	91% (K ₂ CO ₃ , MeOH)
		(11 : 2.8 : 1.8 : 1)* (1.9 : 1.3 : 1 : 0)*		(4 : 1 : 0 : 0)*
Δ AlaNi	3 Ph	-	-	86% (NaOH, H ₂ O-CH ₂ Cl ₂)
				(1 : 0 : 2 : 0)*
E-Me- Δ AlaNi	4 Me	16%	11%	36% (NaH, ДМФА)
		(0 : 0 : 0 : 1)*	(0 : 0 : 0 : 1)*	(0 : 0 : 0 : 1)*
Z-Me- Δ AlaNi	4 Me	-	30%	-
			(0 : 0 : 0 : 1)*	

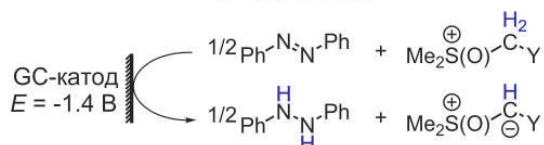
*Диастереомерное соотношение
(S,цис):(R,цис):(S,транс):(R,транс)

Scheme 2

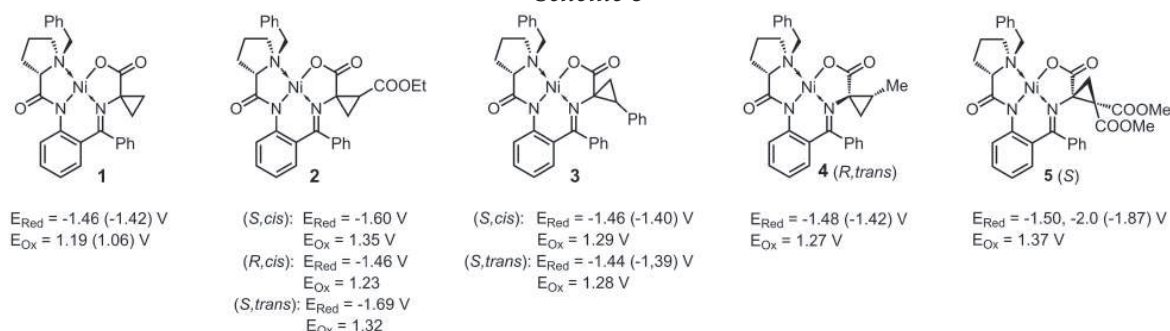
а. Прямое восстановительное депротонирование



б. EGB-подход

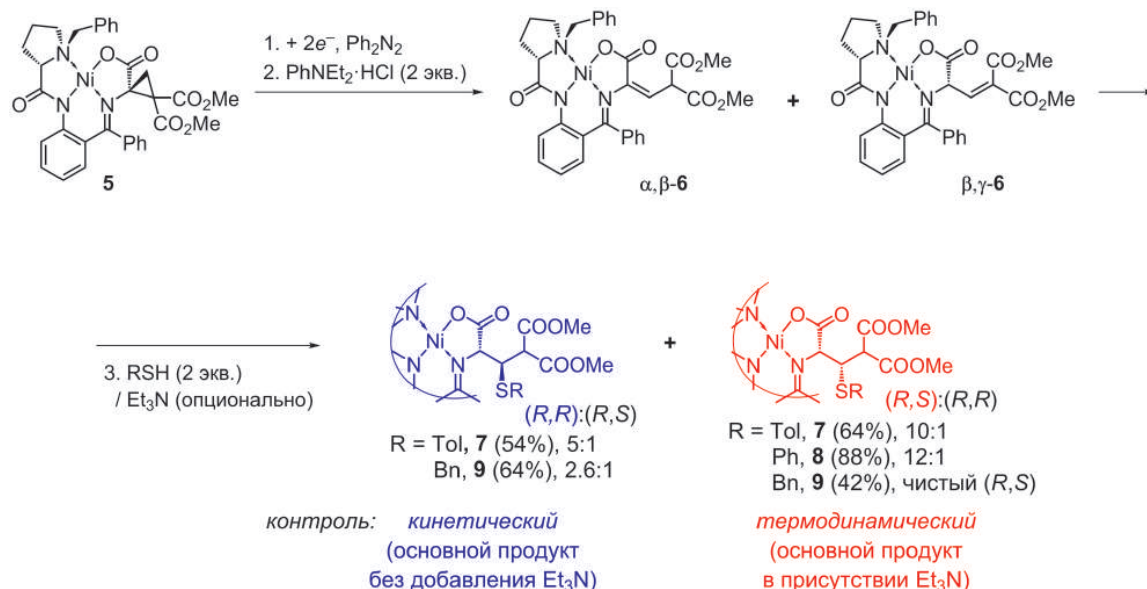


Scheme 3

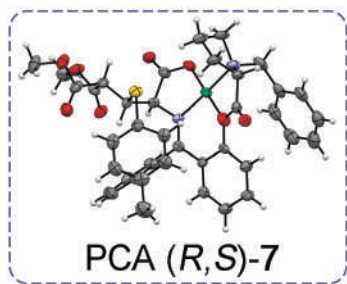
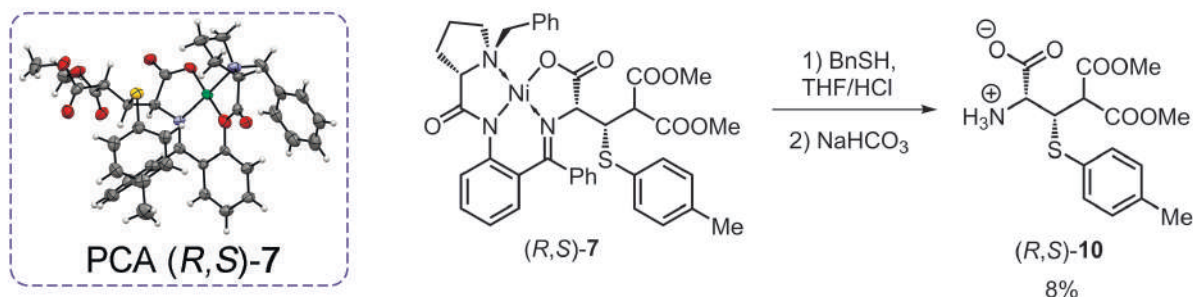


Потенциалы окисления и восстановления комплексов **1-5** (отн. Ag/AgCl, KCl_(нас.); MeCN, 0.05 M Bu₄NBF₄, 100 mV/s, Pt).
 В скобках приведены значения $E_{1/2}$

Scheme 4



Scheme 5



References

1. C. Wermuth, D. Aldous, P. Raboisson, D. Rognan
The Practice of Medicinal Chemistry (4th Edn), UK, London, Elsevier, Academic Press, 2015, 880 pp.
DOI: 10.1016/C2012-0-03066-9.
2. T. Shono, Y. Matsumura, Y. Nakagawa
J. Org. Chem., 1971, **36**(13), 1771. DOI: 10.1021/jo00812a011.
3. T. Shono, Y. Matsumura
Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1975, **48**(10), 2861.
DOI: 10.1246/bcsj.48.2861.
4. S. Torii, T. Inokuchi, N. Takahasi
J. Org. Chem., 1978, **43**(26), 5020. DOI: 10.1021/jo00420a030.
5. S. Torii, T. Okamoto, N. Ueno
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1978, №7, 293.
DOI: 10.1039/C39780000293.
6. D.D.M. Wayner, D.R. Arnold
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1982, №1, 1087.
DOI: 10.1039/C39820001087.
7. Y. Matsubara, T. Uchida, T. Ohnishi, K. Kanehira, Y. Fujita, T. Hirashima, et al.
Tetrahedron Letters, 1985, **26**(37), 4513.
DOI: 10.1016/S0040-4039(00)88944-3.
8. Y. Wang, J.M. Tanko
J. Am. Chem. Soc., 1997, **119**(35), 8201. DOI: 10.1021/ja970932b.
9. S. Kolb, M. Petzold, F. Brandt, P.G. Jones, C.R. Jacob, D.B. Werz
Angew. Chem. Int. Ed., 2021, **60**(29), 15928.
DOI: 10.1002/anie.202101477.
10. S. Kolb, N.L. Ahlburg, D.B. Werz
Org. Lett., 2021, **23**(14), 5549. DOI: 10.1021/acs.orglett.1c01890.
11. S. Oyanagi, H. Ishii, S. Inagi, T. Fuchigami
J. Electrochem. Soc., 2020, **167**(15), 155511.
DOI: 10.1149/1945-7111/abb83b.
12. P. Peng, X. Yan, K. Zhang, Z. Liu, L. Zeng, Y. Chen, H. Zhang, A. Lei
Nat. Commun., 2021, **12**(1), 3075.
DOI: 10.1038/s41467-021-23401-8.
13. J.M. Tanko, X. Li, M. Chahma, W.F. Jackson, J.N. Spencer
J. Am. Chem. Soc., 2007, **129**(14), 4181. DOI: 10.1021/ja063857q.
14. J.M. Tanko, R.E. Drumright
J. Am. Chem. Soc., 1990, **112**(13), 5362. DOI: 10.1021/ja00169a060.
15. J.M. Tanko, J.G. Gillmore, R. Friedline, M. Chahma
J. Org. Chem., 2005, **70**(10), 4170. DOI: 10.1021/jo047917r.
16. J. Lessard, A.J. Fry
ECS Meeting Abstracts, 2017, **MA2017-01**(36), 1688.
DOI: 10.1149/ma2017-01/36/1688.
17. A.J. Fry, J. Lessard
ECS Transactions, 2017, **77**(11), 1503.
DOI: 10.1149/07711.1503ecst.
18. L.L. Liao, Z.H. Wang, K.G. Cao, G.Q. Sun, W. Zhang, C.K. Ran, Y. Li, L. Chen, G.-M. Cao, D.-G. Yu
J. Am. Chem. Soc., 2022, **144**(5), 2062. DOI: 10.1021/jacs.1c12071.
19. O.A. Levitskiy, O.I. Aglamazova, Y.K. Grishin, S.E. Nefedov, T.V. Magdesieva
Electrochimica Acta, 2022, **409**, 139980.
DOI: 10.1016/j.electacta.2022.139980.
20. O.A. Levitskiy, O.I. Aglamazova, Y.K. Grishin, S.E. Nefedov, T.V. Magdesieva
Beilstein J. Org. Chem., 2022, **18**, 1166. DOI: 10.3762/bjoc.18.121.
21. Y. Wang, X. Song, J. Wang, H. Moriwaki, V.A. Soloshonok, H. Liu
Amino Acids, 2017, **49**(9), 1487. DOI: 10.1007/s00726-017-2458-6.
22. A.E. Sorochinsky, J.L. Aceña, H. Moriwaki, T. Sato, V.A. Soloshonok
Amino Acids, 2013, **45**(4), 691. DOI: 10.1007/s00726-013-1539-4.
23. J.L. Aceña, A.E. Sorochinsky, V. Soloshonok
Amino Acids, 2014, **46**(9), 2047. DOI: 10.1007/s00726-014-1764-5.
24. A.E. Sorochinsky, J.L. Aceña, H. Moriwaki, T. Sato, V. Soloshonok
Amino Acids, 2013, **45**(5), 1017. DOI: 10.1007/s00726-013-1580-3.
25. R. Bentley
Chem. Soc. Rev., 2005, **34**(7), 609. DOI: 10.1039/b418284g.

Смешаннолигандные координационные соединения меди с производными пирокатехина и 2-гетарилбензимидазолами*

Е.С. Барская, А.А. Моисеева, Е.К. Белоглазкина

Синтезировано четыре новых смешаннолигандных медьсодержащих координационных соединения с органическими лигандами, один из которых (О,О-лиганд) представляет собой бис-*трет*-бутилзамещенный пирокатехин, а второй (N,N-лиганд) – 2-пиридилбензимидазол или 2-имидазолилбензотиазол. Структура полученных комплексов установлена на основании данных элементного анализа, электронной спектроскопии и электрохимического исследования методами циклической вольтамперометрии и вольтамперометрии с вращающимся дисковым электродом. Показано, что полученные комплексы с 2-пиридилбензимидазольным лигандом содержат в составе Cu^{2+} , а комплексы с 2-имидазолилбензотиазолом – Cu^+ .

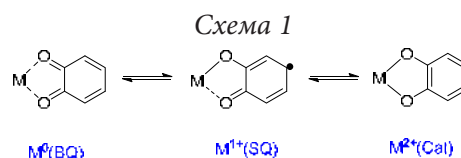
Ключевые слова: комплексы меди, пирокатехины, 2-пиридилбензимидазол, 2-имидазолилбензотиазол.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №19-29-08007).

Введение

Целями данной работы являются синтез смешаннолигандных координационных соединений меди с замещенными пирокатехинами и 2-пиридилбензимидазолом или 2-имидазолилбензотиазолом и определение редокс-состояния меди в полученных металлокомплексах с учетом возможной валентной таутомерии.

Пирокатехины способны вступать в окислительно-восстановительные реакции, обратимо переключаясь между пирокатехиновой, семихиноновой и *орто*-бензохиноновой формами, и образовывать координационные соединения с различными двух- и трехвалентными переходными металлами в этих окислительных состояниях [1–8]. Значения энергии валентных d-орбиталей переходных металлов первого ряда близки к значениям энергии граничных p-орбиталей о-бензохинонов. Поэтому хелатные металлические комплексы пирокатехиновых/хиноновых лигандов могут существовать в одной из трех электронных форм (редокс-изомеров), отличающихся распределением заряда, которые могут быть описаны либо как комплекс нульвалентного металла с нейтральным *орто*-хиноном, либо как семихиноновый комплекс M^+ , либо как комплекс M^{2+} с дианионом пирокатехина (на схеме 1 представлены три возможные формы пирокатехинового (Cat)/семихинонового (SQ)/*орто*-бензохинонового (BQ) фрагмента в соединениях с M^{2+} , где М – переходный металл первого ряда). Такое явление представляет собой пример валентной таутомерии [9].



Распределение заряда в пирокатехиновых комплексах определяется донорными свойствами вспомогательных лигандов [10]. Лиганды, содержащие жесткий координирующий атом азота, увеличивают энергию валентной орбитали металла, что может приводить к сдвигу распределения заряда в сторону редокс-изомера $[(\text{N-донор})_2\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cat})]$.

Медьсодержащие координационные соединения привлекают широкое внимание благодаря окислительно-восстановительной активности и биогенности ионов меди, обеспечивающих множественность путей биологической активности. Ионы меди необходимы для образования и функционирования ряда ферментов и белков, таких как цитохром-С-оксидаза и супероксиддисмутаза Cu/Zn , участвующих в процессах дыхания, энергетического обмена и син-



БАРСКАЯ
Елена Сергеевна
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова



МОИСЕЕВА
Анна Анисимовна
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова



БЕЛОГЛАЗКИНА
Елена Кимовна
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

теза ДНК [11]. В статье [12] приведены доказательства образования семихинонового комплекса Cu(I) при функционировании фермента аминоксидазы, субстратами которого являются пирокатехины, в частности, дофамин, в анаэробных условиях, и высказана гипотеза, что Cu(I)-семихиноновый комплекс, непосредственно реагирующий с кислородом, является необходимым промежуточным продуктом при окислении аминов.

Исходя из представленных данных можно предположить, что комбинация в составе получаемого металлокомплекса пирокатехинового и гетарилазольного фрагмента может давать возможность тонкой настройки структурных и электронных свойств комплекса и получения координационных соединений, содержащих Cu(I) или Cu(II), при варьировании типа гетероциклической системы в дополнительном к пирокатехиновому азотсодержащем лиганде. Для проверки этой гипотезы мы синтезировали серию смешанно-лигандных координационных соединений меди с замещенными пирокатехинами и 2-гетарилбензоазами, общая структура которых показана на рис. 1.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе были синтезированы замещенные бензимидазолы **1**, **2** и пирокатехины **3** (3,5-'BuCat), **4** (3,6-'BuCat) и соответствующие им *орто*-хиноны **5** (3,5-'BuBQ) и **6** (3,6-'BuBQ) по описанным методикам [13–15].

Далее полученные лиганды были исследованы в реакциях с дигидратом хлорида меди (II) и металлической медью. Мы обнаружили, что комплексы **7**, **8** с 3,5-ди-*трет*-бутил-замещенным пирокатехином могут быть получены двумя альтернативными способами: взаимодействием депротонированного действием водной щелочи лиганда **3** с дигидратом хлорида меди (II) и лигандом **1** или **2**, или же при совмест-

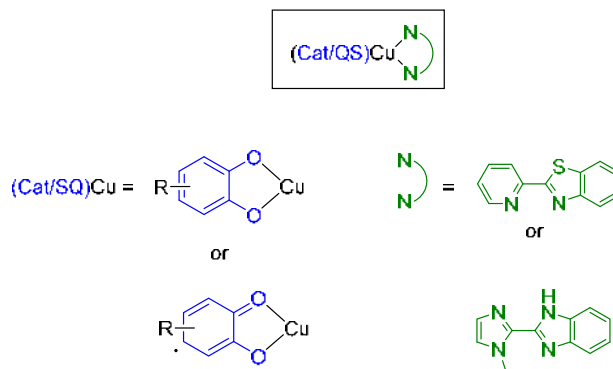


Рис. 1. Общая структура синтезированных комплексов.

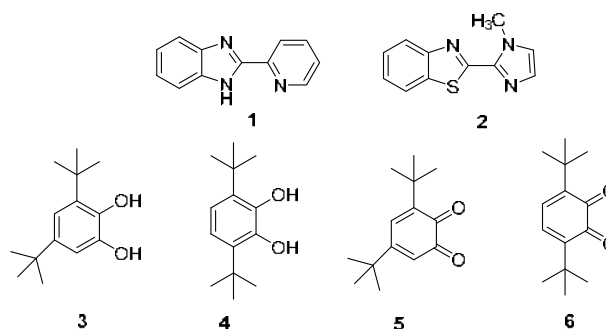
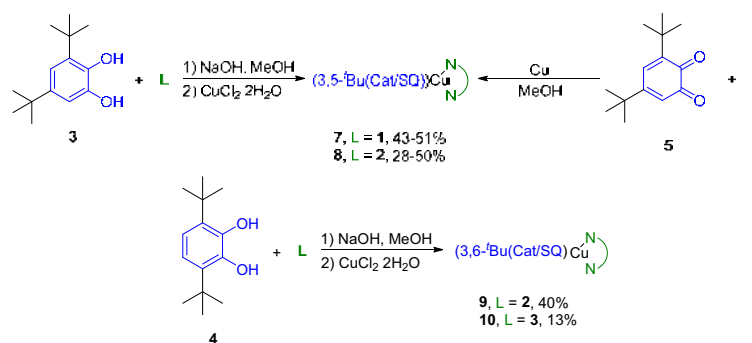


Рис. 2. Исследованные органические лиганды.

ном кипячении хинона **5** с металлической медью и лигандами **1**, **2** в метаноле (схема 2). Комплексы **9**, **10** с производным 3,6-ди-*трет*-бутил-пирокатехина **4** удалось получить лишь путем взаимодействия депротонированного соединения **5** с хлоридом меди(II) и лигандами **1–3** (схема 2); реакции с хиноном **6** в этом случае не привели к образованию координационных соединений.

Структура полученных координационных соединений была установлена на основании данных элементного анализа, электронной спектроскопии, а также электрохимического исследования, на основании данных которого была выявлена степень окисления меди в полученных комплексах.

Схема 2



Соединения **7–10** были изучены методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и вращающегося дискового электрода (ВДЭ) на стеклоуглеродном (СУ) электроде в растворе

ДМФА в присутствии 0.1 М Bu_4NClO_4 в качестве фонового электролита.

На циклической вольтамперограмме комплексов с пиридилзамещенным бензимидазолом **1** (комплексы **7**, **9**) наблюдаются квазиобратимые пики восстановления, соответствующие редокс-переходу $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, при потенциалах +0.36/+0.51 В (для комплекса **7**, рис. 3, черная линия) или +0.38/+0.50 В (для комплекса **9**). Согласно результатам вольтамперометрии с вращающимся дисковым электродом (ВДЭ; рис. 2, красная линия) ток этого редокс-перехода катодный, то есть соответствует восстановлению Cu^{2+} в Cu^+ . Таким образом, можно сделать вывод о том, что в соединениях **7**, **9** медь находится в состоянии Cu^{2+} , а лиганды **3**, **4** – в пирокатехиновой форме.

В то же время для комплексов с более донорным имидазолилзамещенным бензимидазолом **2** (комплексы **8**, **10**) на вольтамперограмме с ВДЭ при потенциале перехода $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ наблюдается преимущественно анодный ток; это говорит о

том, что этот переход соответствует окислению Cu^+ в Cu^{2+} (рис. 4). Потенциалы перехода $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ (+0.39/+0.53 В для комплекса **8**, +0.37/+0.50 В для комплекса **10**) аналогичны наблюдаемым для комплексов **7** и **9**. Таким образом, можно сделать вывод о том, что лиганд **2**, более донорный по сравнению с лигандом **1**, стабилизирует Cu^+ в составе комплекса; координированные лиганды **3**, **4** в этом случае имеют семихиноновую структуру.

На основании полученных данных, комплексам **7–10** можно приписать строение, показанное на рис. 5.

Для комплекса **8** были изучены изменения, наблюдаемые на вольтамперограммах в растворах ДМФА при

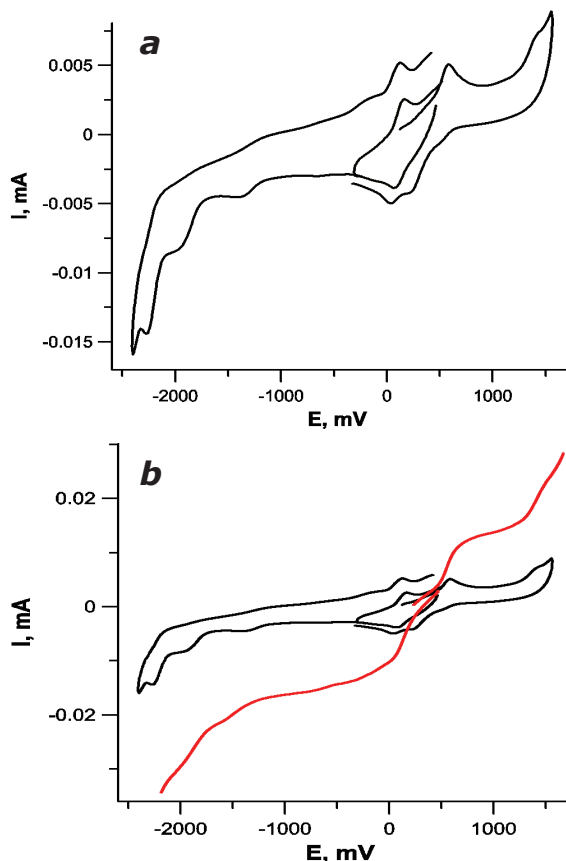


Рис. 3. а – ЦВА раствора соединения **7** в ДМФА, $C=10^{-4}$ М, 0.1 М Bu_4NClO_4 ; б – ЦВА (черная линия) + ВДЭ (красная линия) раствора соединения **7** в ДМФА.

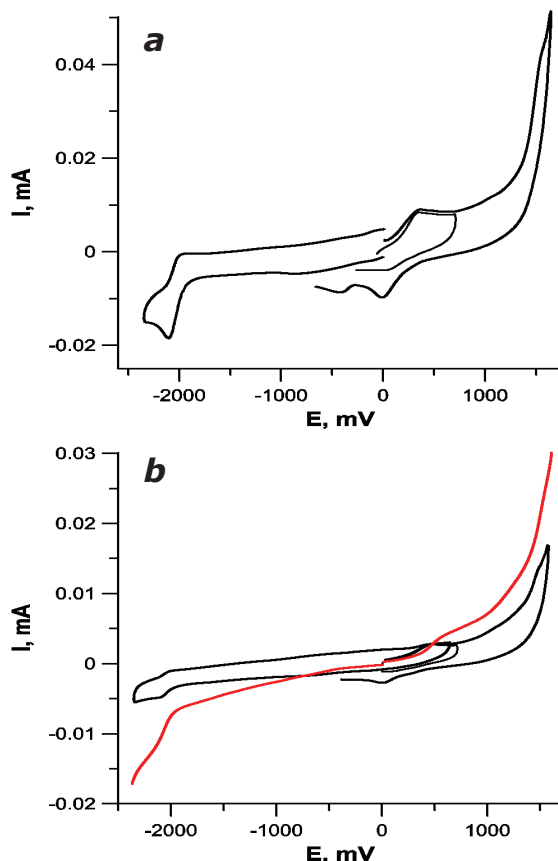


Рис. 4. а – ЦВА раствора соединения **10** в ДМФА, $C=10^{-4}$ М, 0.1 М Bu_4NClO_4 ; б – ЦВА (черная линия) + ВДЭ (красная линия) раствора соединения **10** в ДМФА.

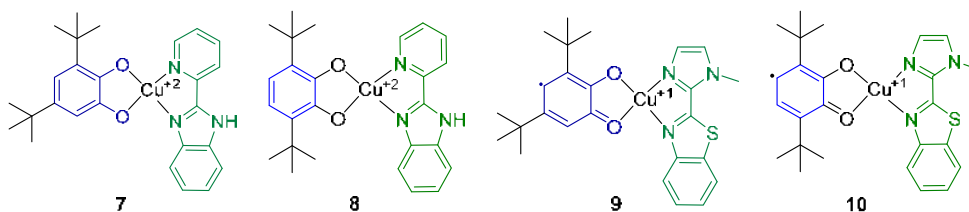


Рис. 5. Структура комплексов **7–10**.

нагревании от 20 до 60 °С. Согласно полученным результатам, при повышении температуры происходит полный переход комплекса из формы, содержащей Cu^{2+} , в Cu^{+} -содержащую форму (на схеме 3 показана валентная таутомерия комплекса **8** при изменении температуры), что проявляется на вольтамперограммах в виде изменения катодного характера тока перехода $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ на анодный (рис. 6).

Схема 3

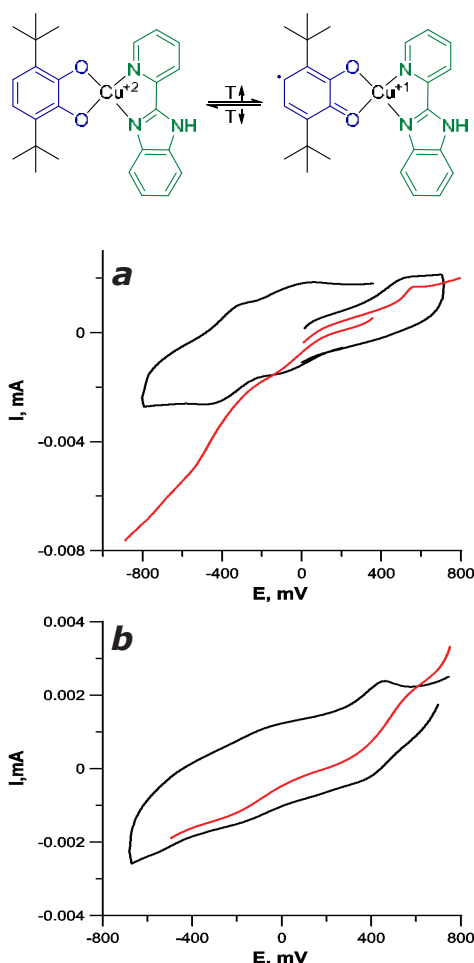


Рис. 6. а – ЦВА (черная линия) + ВДЭ (красная линия) раствора соединения **8** в ДМФА, $C = 10^{-4}$ М, 0.1 М Bu_4NClO_4 при 20 °С; б – ЦВА (черная линия) + ВДЭ (красная линия) раствора соединения **12** в ДМФА, $C = 10^{-4}$ М, 0.1 М Bu_4NClO_4 при 60 °С.

Экспериментальная часть

Элементный анализ синтезированных соединений был выполнен на приборе Vario MICRO Cube фирмы ELEMENTAR.

Электронные спектры поглощения измеряли на приборе U2900 фир-

мы Hitachi, с рабочим диапазоном длин волн 190–1100 нм в кварцевой кювете фирмы Agilent Technologies с оптическим путем 10 мм. Перед записью каждого спектра осуществлялась запись сигнала фона по чистому растворителю, сигнал фона вычитался спектрофотометром в автоматическом режиме.

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье IR200 (Termo Nicolet, USA) с разрешением 4 см^{-1} на алмазе.

Электрохимические исследования проводили при 20 °С на потенциостате IPC-2000 с программным комплексом уточнения (разработан в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН; автор В.Е. Касаткин, vladimir_kasatkin@mail.ru; см. также http://www.expo.ras.ru/base/prod_data.asp?prod_id=4687). В качестве рабочих электродов использовались стеклогуглеродные диски диаметром 2 мм, отполированные Al_2O_3 (<10 нм), фоновый электролит 0.1 М раствор Bu_4NClO_4 в ДМФА. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (насыщенный) использовали в качестве электрода сравнения. Потенциалы приведены с учетом iR компенсации. Все измерения проводили в атмосфере аргона. Образцы растворяли в предварительно дезоксигенированном растворителе.

Синтез [3,5-ди-трет-бутилбензол-1,2-диол-2-(пиридин-2-ил)-1Н-бензоимидазол]меди (7)

Метод А

3,5-Ди-трет-бутилбензол-1,2-диол **3** (94 мг, 0.42 ммоль) растворили в 10 мл метанола. К полученному раствору при постоянном перемешивании добавили гидроксид натрия (33.6 мг, 0.84 ммоль), затем дигидрат хлорида меди(II) (72 мг, 0.42 ммоль) и 2-(пиридин-2-ил)-1Н-бензоимидазол **1** (83 мг, 0.42 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре в атмосфере аргона. По окончании реакции осадок отфильтровали, промыли водой и хлороформом и высушили при пониженном давлении на ротационном испарителе. В результате было получено 103 мг (51%) соединения **7** в виде темно-зеленого порошка.

Метод Б

3,5-Ди-трет-бутилбензол-1,2-диол **3** (94 мг, 0.42 ммоль) и 2-(пиридин-2-ил)-1Н-бензоимидазол **1** (83 мг, 0.42 ммоль) растворили в 10 мл метанола. К полученному раствору добавили порошкообразную металлическую медь (25 мг, 0.40 ммоль) и кипятили до полного растворения порошка меди. По окончании реакции раствор охладили, выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и хлороформом и высушили при пониженном давлении на ротационном испарителе. В результате было получено 85 мг (43%) соединения **7** в виде темно-зеленого порошка.

Элементный анализ $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{CuN}_3\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено: С% 62.82, Н% 6.29, N% 8.45; найдено: С% 62.37, Н% 6.44, N% 7.98. Электронный спектр (ДМСО, λ_{max} /нм ($10^{-3} \cdot \epsilon$, л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$)): 300 (20.1), 335 (21.5). ИК-спектр (см^{-1}): 3 340 (H_2O), 1 460 ($\text{C}=\text{N}$).

Синтез [3,6-ди-трет-бутилбензол-1,2-диол-2-(пиридин-2-ил)-1Н-бензоимидазол]меди (8)**Метод А**

3,6-Ди-трет-бутилбензол-1,2-диол **2** (57 мг, 0.26 ммоль) растворили в 10 мл метанола. К полученному раствору при постоянном перемешивании добавили гидроксид натрия (20.5 мг, 0.52 ммоль), затем дигидрат хлорида меди(II) (44 мг, 0.26 ммоль) и 2-(пиридин-2-ил)-1Н-бензоимидазол **1** (50 мг, 0.26 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре в атмосфере аргона. По окончании реакции осадок отфильтровали, промыли водой и хлороформом и высушили при пониженном давлении на роторном испарителе. В результате было получено 62 мг (50%) соединения **8** в виде зеленого порошка.

Метод Б

3,6-Ди-трет-бутилбензол-1,2-диол **2** (57 мг, 0.26 ммоль) и 2-(пиридин-2-ил)-1Н-бензоимидазол **1** (50 мг, 0.26 ммоль) растворили в 10 мл метанола. К полученному раствору добавили порошкообразную металлическую медь (15 мг, 0.25 ммоль) и кипятили до полного растворения порошка меди. По окончании реакции раствор охладили, выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и хлороформом и высушили при пониженном давлении на роторном испарителе. В результате было получено 29 мг (28%) соединения **7** в виде темно-зеленого порошка.

Элементный анализ $C_{26}H_{29}CuN_3O_2 \cdot 2H_2O$. Вычислено: С% 60.62, Н% 6.46, N% 8.16; найдено: С% 59.89, Н% 6.63, N% 7.98. Электронный спектр (ДМСО, λ_{max} /нм ($10^{-3} \cdot \epsilon$, л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$)): 285 (2.9), 345 (5.1). ИК-спектр (см $^{-1}$): 3 340 (H $_2$ O), 1 460 (C=N).

Синтез [3,5-ди-трет-бутилбензол-1,2-диол-2-(1-метил-1Н-имидазол-2-ил)бензотиазол]меди (9)

3,5-Ди-трет-бутилбензол-1,2-диол **3** (51.6 мг, 0.23 ммоль) растворили в 10 мл метанола. К полученному раствору при постоянном перемешивании добавили гидроксид натрия (18.6 мг, 0.46 ммоль), затем дигидрат хлорида меди (II) (40 мг, 0.23 ммоль) и 2-(N-метилимидазол-2-ил)бензотиазол **2** (50 мг, 0.23 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре в атмосфере аргона. По окончании реакции осадок отфильтровали, промыли водой и хлороформом и высушили при пониженном давлении на роторном испарителе. В результате было получено 46 мг (40%) соединения **9** в виде коричневого порошка.

Элементный анализ $C_{25}H_{29}CuN_3O_2S \cdot H_2O$. Вычислено: С% 58.06, Н% 6.04, N% 8.13; найдено: С% 57.78, Н% 6.24, N% 8.59. Электронный спектр (ДМСО, λ_{max} /нм ($10^{-3} \cdot \epsilon$, л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$)): 315 (175.35). ИК-спектр (см $^{-1}$): 3 340 (H $_2$ O), 1 460 (C=N), 770 (C-S).

Получение [3,6-ди-трет-бутилбензол-1,2-диол-2-(1-метил-1Н-имидазол-2-ил)бензотиазол]меди (10)

3,6-Ди-трет-бутилбензол-1,2-диол **4** (51.6 мг, 0.23 ммоль) растворили в 10 мл метанола. К полученному раствору при

постоянном перемешивании добавили гидроксид натрия (18.6 мг, 0.46 ммоль), а затем дигидрат хлорида меди (II) (40 мг, 0.23 ммоль). Далее прибавили 2-(N-метилимидазол-2-ил)бензотиазол **2** (50 мг, 0.23 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре в атмосфере аргона. По окончании реакции осадок отфильтровали, промыли водой и хлороформом и высушили при пониженном давлении на роторном испарителе. В результате было получено 15 мг (13%) соединения **10** в виде черного порошка.

Элементный анализ $C_{25}H_{29}CuN_3O_2S$. Вычислено: С% 60.16, Н% 5.86, N% 8.42; найдено: С% 60.54, Н% 6.22, N% 8.05. Электронный спектр (ДМСО, λ_{max} /нм ($10^{-3} \cdot \epsilon$, л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$)): 310 (82.6). ИК-спектр (см $^{-1}$): 3 340 (H $_2$ O), 1 460 (C=N), 770 (C-S).

Заключение

Таким образом, получены и охарактеризованы четыре новых смешаннолигандных медьсодержащих координационных соединения с органическими лигандами – производными пирокатехина, пиридилбензоимидазола и имидазолилбензотиазола. На основе проведенных электрохимических исследований сделан вывод, что степень окисления меди в образующихся смешаннолигандных комплексах с ди-трет-бутил-пирокатехинами и 2-гетарилбензозолами не зависит от заместителей в пирокатехиновом лиганде, а определяется природой бензозольного лиганда. В случае электронодефицитного пиридинсодержащего лиганда при комнатной температуре образующиеся комплексы содержат Cu $^{2+}$, в то время как в случае более электронодонорного имидазолсодержащего лиганда комплексы существуют в Cu $^{+}$ -содержащей форме.

На примере одного из полученных соединений (комплекс **8**) была продемонстрирована возможность температурнозависимой валентной таутомерии.

Литература

1. G. Speier, Z. Tyeklár, P. Tóth, E. Speier, S. Tisza, A. Rockenbauer, A. M. Whalen, N. Alkire, C. G. Pierpont
Inorg. Chem., 2001, **40**, 5653. DOI: 10.1021/ic010373g.
2. O.-S. Jung, C. G. Pierpont
Inorg. Chem., 1994, **33**, 2227. DOI: 10.1021/ic00088a027.
3. D.N. Hendrickson, C.G. Pierpont
Spin Crossover in Transition Metal Compounds II, 2004, **234**, 63. DOI: 10.1007/b95413.
4. A. Caneschi, A. Cornia, A. Dei
Inorg. Chem., 1998, **37**, 3419. DOI: 10.1021/ic971083w.
5. H. Ohtsu, K. Tanaka
Angew. Chem. Int. Ed., 2004, **43**, 6301. DOI: 10.1002/anie.200460023.
6. N. Shaikh, S. Goswami, A. Panja, X.-Y. Wang, S. Gao, R.J. Butcher, P. Banerjee
Inorg. Chem., 2004, **43**, 5908. DOI: 10.1021/ic049579i.
7. C. Drouz, M. Vlasiov, A.D. Keramidas
Dalton Trans., 2013, **42**, 11831. DOI: 10.1039/C3DT50619C.
8. K.P. Butin, E.K. Beloglazkin, N.V. Zyk
Russ. Chem. Rev., 2005, **74**, 531. DOI: 10.1070/RC2005v074n06ABEH000977.
9. C.G. Pierpont, A.S. Attia
Collect. Czech. Chem. Commun., 2001, **66**, 33. DOI: 10.1135/cccc20010033.
10. G. Speier, S. Tisza, Z. Tyeklár, C.W. Lange, C.G. Pierpont
Inorg. Chem., 1994, **33**, 2041. DOI: 10.1021/ic00087a047.
11. F. Zhao, W. Wang, W. Lu, L. Xu, Sh. Yang, X.-M. Ca, M. Zhou, M. Lei, M. Ma, H.-J. Xu, F. Cao
Eur. J. Med. Chem., 2018, **146**, 451. DOI: 10.1016/j.ejmech.2018.01.041.
12. D. Dooley, M. McGuire, D. Brown, P.N. Turowski, W.S. McIntire, P.F. Knowles
Nature, 1991, **349**, 262. DOI: 10.1038/349262a0.
13. E.S. Barskaya, E.K. Beloglazkina, A.G. Mazhuga, I.V. Yudin, N.V. Zyk
Russ. Chem. Bull., 2015, **64**, 1975. DOI: 10.1007/s11172-015-1103-3.
14. E.S. Barskaya, V.V. Shorokhov, A.V. Rzhetsky, A.D. Khudyakov, I.V. Yudin, V.A. Tafeenko, N.V. Zyk, E.K. Beloglazkina
Russ. Chem. Bull., 2019, **68**, 638. DOI: 10.1007/s11172-019-2468-5.
15. T.M. Khomenko, O.V. Salomatina, S.Yu. Kurbakova, I.V. Il'ina, K.P. Volcho, N.I. Komarova, D.V. Korchagina, N.F. Salakhutdinov, A.G. Tolstikov
Russ. J. Org. Chem., 2006, **42**, 1653. DOI: 10.1134/S1070428006110091.

English

Mixed-Ligand Coordination Compounds of Copper with Pyrocatechol Derivatives and 2-Hetarylbenzimidazoles*

Elena S. Barskaya

Lomonosov Moscow State University
1-3 Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia
elenakovaleva2010@gmail.com

Elena K. Beloglazkina

Lomonosov Moscow State University
1-3 Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia
beloglazki@mail.ru

Anna A. Moiseeva

Lomonosov Moscow State University
1-3 Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia
moiseeva.1955@mail.ru

Abstract

Four new mixed-ligand copper-containing coordination compounds were synthesized, with the organic ligands, one of which (O,O-ligand) is bis-*tert*-butyl-substituted pyrocatechol, and the second (N,N-ligand) is 2-pyridylbenzimidazole or 2-imidazolylbenzothiazole. The structure of the obtained complexes was established based on the data of elemental analysis, electron spectroscopy, and electrochemical studies using cyclic voltammetry and rotating disk electrode voltammetry. It was shown that the resulting complexes with 2-pyridylbenzimidazole ligand contain Cu²⁺, and complexes with 2-imidazolylbenzothiazole contain Cu⁺.

Keywords: copper complexes, pyrocatechols, 2-pyridylbenzimidazole, 2-imidazolylbenzothiazole.

*The work was financially supported by RFBR (project 19-29-08007).

Images & Schemes

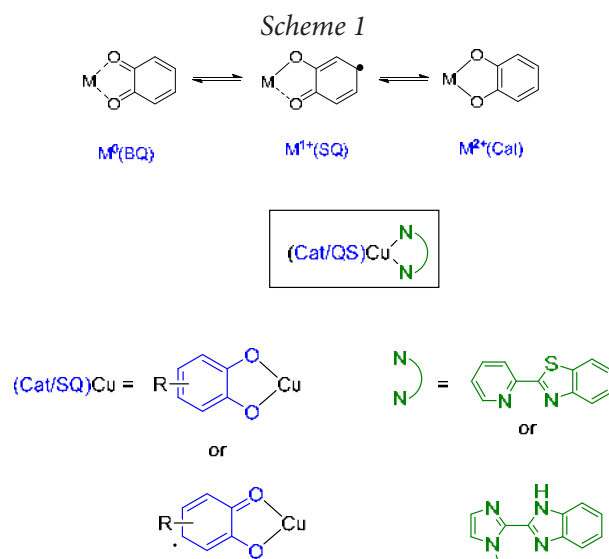


Fig. 1. General structure of the synthesized complexes.

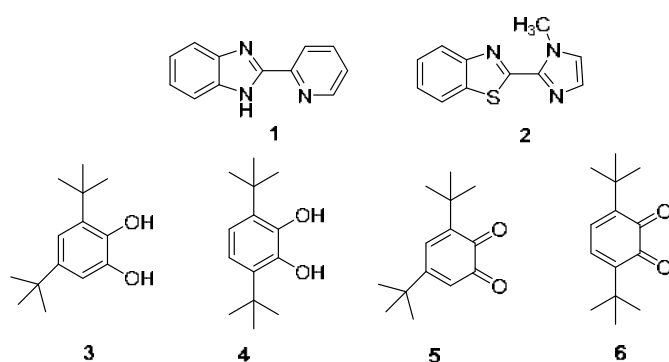


Fig. 2. Studied organic ligands.

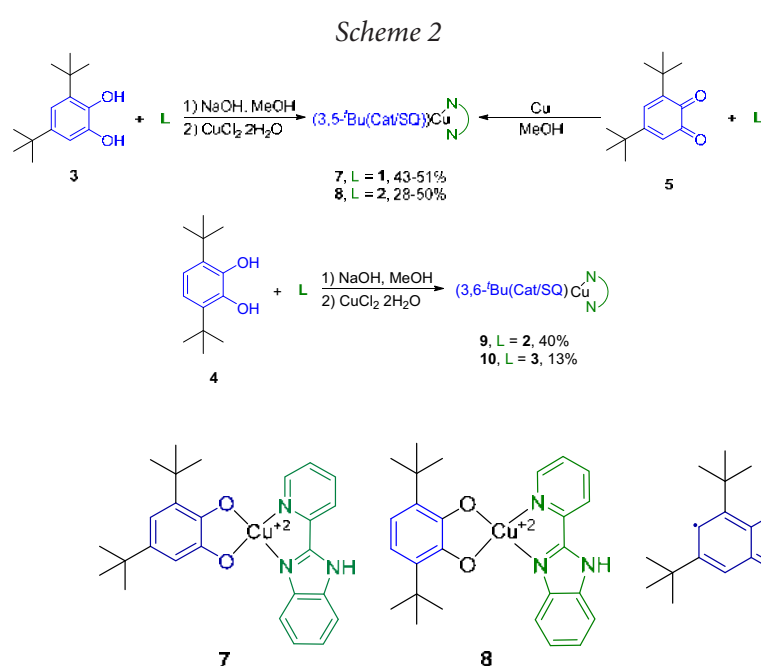
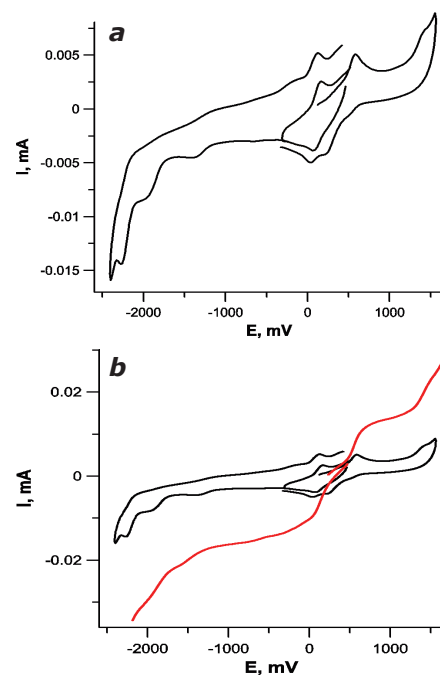
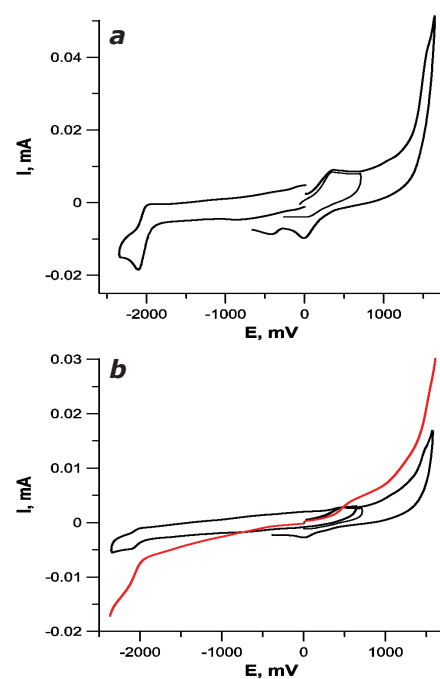


Fig. 5. Structures of complexes 7–10.

Fig. 3. a – CV of compound 7 solution in DMF, $C=10^{-4}$ M, 0.1 M Bu_4NClO_4 ; b – CV (black line) + RDE (red line) of compound 7 solution in DMF.Fig. 4. a – CV of compound 10 solution in DMF, $C=10^{-4}$ M, 0.1 M Bu_4NClO_4 ; b – CV (black line) + RDE (red line) of compound 10 solution in DMF.

Scheme 3

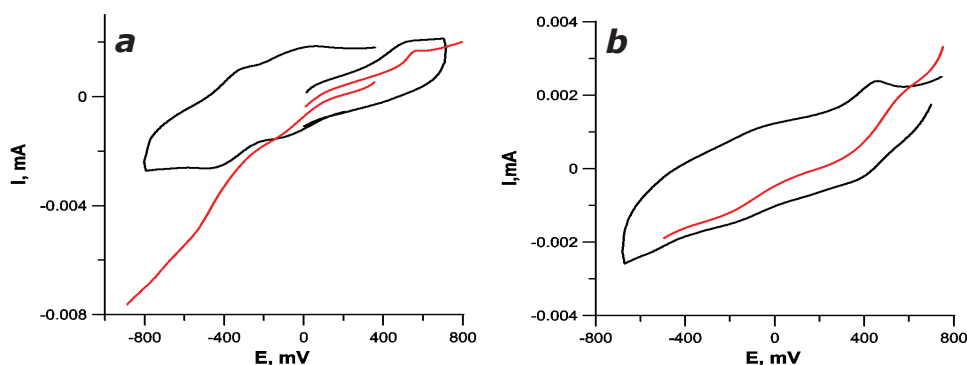
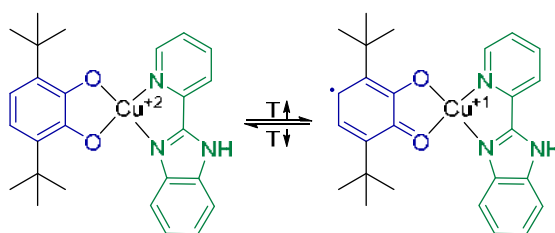


Fig. 6. a – CV (black line)+ RDE (red line) of compound 8 DMF solution, $C=10^{-4}$ M, 0.1 M Bu_4NClO_4 at 20 °C. b – CV (black line)+ RDE (red line) of compound 8 DMF solution, $C=10^{-4}$ M, 0.1 M Bu_4NClO_4 at 60 °C.

References

1. G. Speier, Z. Tyeklar, P. Tóth, E. Speier, S. Tisza, A. Rockenbauer, A. M. Whalen, N. Alkire, C. G. Pierpont *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 5653. DOI: 10.1021/ic010373g.
2. O.-S. Jung, C. G. Pierpont *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 2227. DOI: 10.1021/ic00088a027.
3. D.N. Hendrickson, C.G. Pierpont *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*, 2004, **234**, 63. DOI: 10.1007/b95413.
4. A. Caneschi, A. Cornia, A. Dei *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 3419. DOI: 10.1021/ic971083w.
5. H. Ohtsu, K. Tanaka *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 6301. DOI: 10.1002/anie.200460023.
6. N. Shaikh, S. Goswami, A. Panja, X.-Y. Wang, S. Gao, R.J. Butcher, P. Banerjee *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 5908. DOI: 10.1021/ic049579i.
7. C. Drouz, M. Vlasίου, A.D. Keramidas *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 11831. DOI: 10.1039/C3DT50619C.
8. K.P. Butin, E.K. Beloglazkin, N.V. Zyk *Russ. Chem. Rev.*, 2005, **74**, 531. DOI: 10.1070/RC2005v074n06ABEH000977.
9. C.G. Pierpont, A.S. Attia *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2001, **66**, 33. DOI: 10.1135/cccc20010033.
10. G. Speier, S. Tisza, Z. Tyeklar, C.W. Lange, C.G. Pierpont *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 2041. DOI: 10.1021/ic00087a047.
11. F. Zhao, W. Wang, W. Lu, L. Xu, Sh. Yang, X.-M. Ca, M. Zhou, M. Lei, M. Ma, H.-J. Xu, F. Cao *Eur. J. Med. Chem.*, 2018, **146**, 451. DOI: 10.1016/j.ejmech.2018.01.041.
12. D. Dooley, M. McGuirl, D. Brown, P.N. Turowski, W.S. McIntire, P.F. Knowles *Nature*, 1991, **349**, 262. DOI: 10.1038/349262a0.
13. E.S. Barskaya, E.K. Beloglazkina, A.G. Mazhuga, I.V. Yudin, N.V. Zyk *Russ. Chem. Bull.*, 2015, **64**, 1975. DOI: 10.1007/s11172-015-1103-3.
14. E.S. Barskaya, V.V. Shorokhov, A.V. Rzhetsky, A.D. Khudyakov, I.V. Yudin, V.A. Tafeenko, N.V. Zyk, E.K. Beloglazkina *Russ. Chem. Bull.*, 2019, **68**, 638. DOI: 10.1007/s11172-019-2468-5.
15. T.M. Khomenko, O.V. Salomatina, S.Yu. Kurbakova, I.V. Il'ina, K.P. Volcho, N.I. Komarova, D.V. Korchagina, N.F. Salakhutdinov, A.G. Tolstikov *Russ. J. Org. Chem.*, 2006, **42**, 1653. DOI: 10.1134/S1070428006110091.

Комплексы Sn(IV), Sb(V) с редокс-активными лигандами в роли медиаторов электрохимических превращений алкантиолов*

Е.В. Шинкарь, А.В. Галустян, А.А. Тишков, В.А. Фокин,
Н.Т. Берберова, И.В. Смолянинов

Предложено использовать комплексы сурьмы (V), олова (IV) с тридентатным O,N,O'-донорным лигандом в качестве электромедиаторов окисления алкантиолов C₄, C₆ до дисульфидов и в реакциях с гексен-1, бромциклопентаном, направленных на получение сульфидов при комнатной температуре. В присутствии комплексов Sb(V), Sn(IV) алкантиолы подвергались окислительной или восстановительной активации в растворе, что позволило снизить перенапряжение электродных процессов по сравнению с гетерогенным переносом электрона. Комплекс [(p-FC₆H₅)₃Sb(Cat-N-Cat)] проявил высокую активность в электрокаталитических превращениях алкантиолов в дисульфиды. Данный комплекс оказался также эффективным в синтезе сульфидов на основе алкантиолов различного строения и гексена-1. Взаимодействие алкантиолов с бромциклопентаном с участием медиатора [Ph₂Sn(Cat-N-SQ)] ведет к образованию несимметричных сульфидов наряду с дисульфидами симметричного строения. Вовлечение комплексов Sb(V), Sn(IV) с редокс-активным лигандом в медиаторный электросинтез оказалось целесообразным ввиду его энергоэффективности, экологической безопасности по сравнению с прямыми электрохимическими методами получения моно- и дисульфидов.

Ключевые слова: комплексы металлов, алкантиолы, медиаторы, электросинтез, органические моно- и дисульфиды.

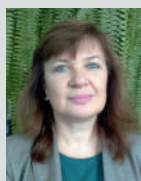
*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №19-29-08003).

Введение

В последнее время развитие органической электрохимии связано с разработками в области непрямого электросинтеза с использованием медиаторных систем, способствующих значительному снижению энергозатрат, повышению реакционной способности веществ и селективности их превращений. Для реализации ряда синтетических целей в качестве медиаторов (Med) удобны и эффективны комплексы металлов [1]. В настоящее время способность комплексов металлов катализировать органические реакции рассматривается как один из полезных инструментов, необходимых и доступных для разработки новых синтетических маршрутов, являющихся экологически безопасными и экономич-

чески выгодными [2]. В то же время большое внимание уделяется перспективам использования комплексов металлов в качестве редокс-катализаторов непрямого органического электросинтеза [3].

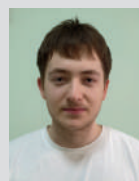
Металлорганические соединения достаточно широко применяют в каталитических и медиаторных процессах с участием органических соединений под действием электрического тока [4]. Преимуществом электросинтеза является возможность повышения реакционной спо-



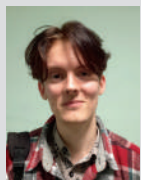
ШИНКАРЬ
Елена Владимировна
Астраханский
государственный
технический университет



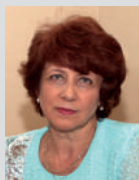
ГАЛУСТЯН
Андрей Валерикович
Астраханский
государственный
технический университет



ТИШКОВ
Александр Алексеевич
Астраханский
государственный
технический университет



ФОКИН
Василий Андреевич
Астраханский
государственный
технический университет



БЕРБЕРОВА
Надежда Титовна
профессор,
Астраханский
государственный
технический университет



СМОЛЯНИНОВ
Иван Владимирович
Астраханский
государственный
технический университет

собиности соединений в мягких условиях (25 °C, 1 атм.). К достоинствам медиаторных превращений относят цикличность и возможность снижения перенапряжения электрохимического процесса по сравнению с прямым электросинтезом. Наиболее выгодное использование медиатора переноса электрона достигается в случае, если он способен быстро и с высокой степенью регенерироваться на электроде. Эффективность медиатора определяется стабильностью его активированной формы, взаимодействующей с субстратом [5].

Медиаторы на основе комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами имеют важные преимущества: высокая реакционная способность, низкие значения окислительно-восстановительных потенциалов, способность к циклической регенерации в ходе электрокаталитических превращениях. Металлокомплексы широко и успешно вовлекают в синтез органических соединений серы [6]. Новой стратегией современного органического синтеза является использование тридентатных лигандов для достижения четкого связывания с атомом металла [7].

Интерес к комплексам переходных металлов с редокс-активными лигандами обусловлен возможностью их применения в качестве катализаторов процесса активации органических соединений с целью их функционализации эффективным и недорогим методом [8]. Такого типа лиганды за счет высокоэнергетических орбиталей участвуют в редокс-трансформациях в отличие от металлоцентра [9]. Координация редокс-активных лигандов по атому металла обеспечивает способность комплексов к одноэлектронным процессам, что позволяет реализовать медиаторный электросинтез [10,11].

Ранее нами было показано, что редокс-активные комплексы хрома (III) и никеля (II) с бидентатными O,O'- и S,S-координированными лигандами эффективны в качестве медиаторов окисления H₂S в элек-

трохимической реакции тиолирования циклоалканов C₅–C₈ в CH₂Cl₂ при 25 °C [12]. Соединения Sb (V), Sn (IV) с тридентатным O,N,O'-донорным лигандом также оказались перспективными как медиаторы окисления тиолов до дисульфидов [13]. В продолжение наших исследований были изучены медиаторные системы на основе комплексов олова (IV), сурьмы (V) с N,N-бис-(2-гидрокси-ди-3,5-*трет*-бутилфенил)аминовым лигандом, находящимся в различных состояниях окисления, для получения симметричных и несимметричных моно- и дисульфидов из алкантиолов линейного или изо-строения.

Экспериментальная часть

Комплексы сурьмы (V), олова (IV) **1–7** были синтезированы по известным методикам [14–16] в лаборатории химии металлокомплексов с редокс-активными лигандами Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН. Коммерчески доступные гексантиол-1 (98%, «Aldrich»), бутантиол-1 (98%, «Alfa Aesar», Ward Hill, USA), 2-метилпропантиол-2 (99%, «Sigma-Aldrich», St. Louis, USA), гексен-1 (97%, «Acros Organics», New Jersey, USA), бромциклопентан (98%, «Alfa Aesar», Heysham, England) и гексан («Химмед», «ХЧ», Москва, РФ) использовали без дополнительной очистки. Очистка хлористого метилена («ХЧ») и ацетонитрила (HPLC – gradient grade, «PANREA с QUIMICA SAN», 99.9%, Barcelona, España) проводились по известным методикам [17, 18].

Для электрохимических измерений использовали потенциостат IPC-Pro, Pt-анод (*d*=2 мм) в смеси CH₃CN:CH₂Cl₂=2:1 в присутствии 0.1 М *n*-Bu₄NClO₄ (+99%), предварительно высушенного в вакууме 48 ч при 50 °C. Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный (Ag/AgCl/KCl) с водонепроницаемой диафрагмой. Электролиз смеси (тиол + комплекс) проводили на платиновом аноде (*S*=70 мм²) в ячейке с неразделенным катодно-анодным пространством в смеси CH₃CN:CH₂Cl₂=2:1 с предварительной деаэрацией раствора аргоном (5 мин) при использовании потенциостата Elins в потенциостатическом режиме. Медиаторный электросинтез моно-, дисульфидов осуществляли при более положительном потенциале (на 0.2 В), чем значение потенциала окисления медиаторов: 0.63–0.85 В (**1–4**) и 1.20 В (**5–7**). Рабочая концентрация комплексов – 0.002 моль/л. Мольные соотношения тиол/комплекс и тиол/углеводород было равно 25:1 и 5:1, соответственно. Время электролиза составляло 90 мин.

Полученные моно- и дисульфиды после электролиза выделяли поэтапно: реакционную смесь концентрировали; фоновый электролит осаждали гексаном; разделяли серосодержащие соединения и комплексы методом колоночной хроматографии (адсорбент – силикагель, элюент – смесь этилацетат/гексан (1:1)). Раствор продуктов реакции и непрореагировавших тиолов подвергали электрохимическому анализу (метод циклической вольтамперометрии (ЦВА)).

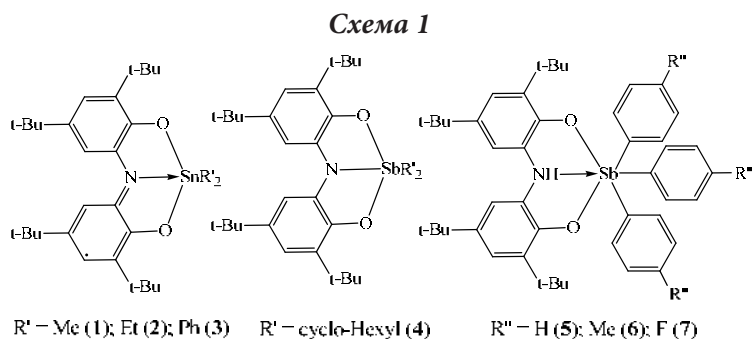
Оценку выхода по току полученных дисульфидов проводили на основании данных ЦВА. Синтезированные соединения идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии на спектрометре GCMS-QP2010 Ultra, Shimadzu с совмещенным пламенно-фотометрическим детектором. Газ-носитель – гелий, капиллярная колонка SPB – 1 SULFUR (30 м × 0.32 мм), адсорбент – силикагель, $t_{\max} = 320$ °C. Результаты анализа полученных серосодержащих соединений методом хромато-масс-спектрометрии представлены в *таблице 1*.

Таблица 1. Данные масс-спектрометрического анализа синтезированных моно-, дисульфидов

Соединение	t , мин	m/z (I, %)
$(C_6H_{13})_2S$	15.114	202 [M] ⁺ (11), 131 (7), 117 (69), 84 (46), 69 (23), 55 (70), 43 (99), 41 (100), 29 (61)
$(C_6H_{13}S)_2$	17.353	234 [M] ⁺ (10), 208 (5), 192 (5), 150 (13), 117 (15), 85 (26), 69 (10), 43 (100)
$C_6H_{13}S(n-C_4H_9)$	12.221	174 [M] ⁺ (9), 117 (37), 84 (24), 75 (55), 69 (25), 61 (36), 55 (55), 43 (100), 41 (99), 29 (97)
$C_6H_{13}S(t-C_4H_9)$	11.802	174 [M] ⁺ (8), 117 (7), 99 (11), 84 (12), 57 (100), 41 (35), 28 (19)
cyclo- $C_5H_9S(n-C_4H_9)$	12.300	158 [M] ⁺ (37), 101 (49), 91 (26), 68 (92), 57 (42), 41 (100), 29 (34)
cyclo- $C_5H_9S(t-C_4H_9)$	11.000	158 [M] ⁺ (26), 102 (23), 69 (51), 57 (100), 41 (61), 29 (15)
cyclo- $C_5H_9S(C_6H_{13})$	14.628	186 [M] ⁺ (30), 117 (54), 101 (46), 85 (32), 69 (81), 55 (30), 43 (45), 41 (100), 29 (30)

Результаты и их обсуждение

В рамках исследования изучены реакции электрохимически генерированных форм комплексов $[Me_2Sn(Cat-N-SQ)]$ (1), $[Et_2Sn(Cat-N-SQ)]$ (2), $[Ph_2Sn(Cat-N-SQ)]$ (3), $[(c-C_6H_{11})_2Sb(Cat-N-Cat)]$ (4), $[Ph_3Sb(Cat-NH-Cat)]$ (5), $[(p-MeC_6H_5)_3Sb(Cat-N-Cat)]$ (6), $[(p-FC_6H_5)_3Sb(Cat-N-Cat)]$ (7) с бутантиолом-1, 2-метил-пропантиолом-2, гексантиолом-1, а также в их смесях с гексеном-1 или бромцилопентаном (*схема 1*).



Применение комплексов непреходных металлов в качестве медиаторов (Med) переноса электрона в реакциях тиолов (RSH) свидетельствует о возможности органического лиганда находиться в различных редокс-формах, что позволяет повышать реакционную способность соединений подобного типа. Исходные комплексы и их электрохимиче-

ски генерированные формы остаются стабильными и не подвергаются деструкции в присутствии тиолов, несмотря на увлечение их содержания и продолжительности электро-синтеза. Исследуемые комплексы отличаются природой металлоцентра и состоянием окисления лиганда: 1) Cat-N-SQ – дважды восстановленная парамагнитная форма; 2) Cat-N-Cat – трианионная форма; 3) Cat-NH-Cat – дианионная форма. Изученные комплексы 1–7 способны выполнять функцию медиаторов окисления RSH до нестабильных катион-радикалов. Фрагментация последних ведет к генерированию алкилтильных радикалов, способных к димеризации до дисульфидов (R_2S_2) или взаимодействию с гексеном-1 с образованием моносulfидов (R_2S). Исследуемые реакции RSH с органическими соединениями в присутствии Med приводят к получению сульфидов симметричного или несимметричного строения в зависимости от используемой пары «тиол – углеводород».

Комплексы 1–7 можно разделить на две группы по величине потенциала анодного пика, при котором электрохимически генерируется активная форма Med и целесообразно проводить электросинтез ди- и моносulfидов. К первой группе относятся комплексы олова (IV) 1–3, для которых характерна обратимая стадия окисления при низком значении потенциала (0.6 В). Ко второй группе относятся комплексы сурьмы (V) 4–7, имеющие в анодной области пик окисления при потенциале 1.25 В. Реакции окисления RSH (1.75–1.80 В) до R_2S_2 (1.52–1.56 В) проводили в условиях анодной активации комплексов сурьмы (V) и олова (IV) 2, 3, 5–7. Применение металлокомплексных Med позволяет снизить на 0.4–1.0 В анодное перенапряжение процесса окисления RSH по сравнению с прямым электрохимическим синтезом R_2S_2 . Взаимодействие соединений 2, 3 с тиолами без использования электроактивации Med не приводит к образованию

Схема 2

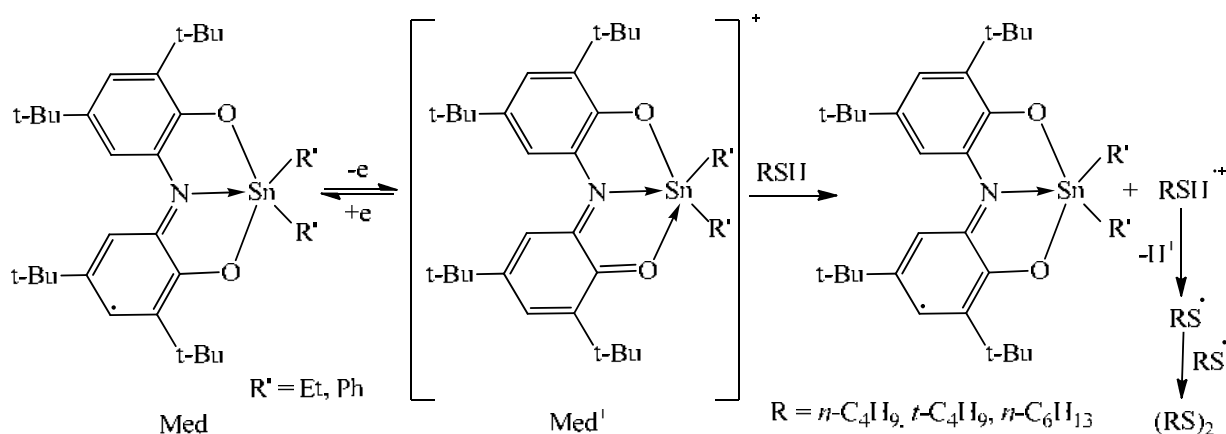


Таблица 2. Выход симметричных дисульфидов и конверсия изомерных бутантиолов в реакции окисления RSH до R_2S_2 в присутствии Med-комплексов Sb(V), Sn(IV) (90 мин, $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2=2:1$, Pt-анод, Ag/AgCl, $C((n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4)=0.1 \text{ M}$; $C(\text{Med})=0.002 \text{ M}$, $C(\text{RSH})=0.05 \text{ M}$)

Комплекс	E, В	Выход R_2S_2 , %		Конверсия RSH, %		Степень регенерации Med, %
		$(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{S})_2$	$(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{S})_2$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$	
2	0.8	49.3	46.8	68.3	66.7	88.2
3	0.8	45.2	44.5	64.2	61.1	91.6
5	1.4	42.0	37.9	62.7	58.3	72.5
6	1.4	58.3	54.6	72.2	69.1	73.8
7	1.4	68.1	66.7	83.3	81.8	80.2

дисульфидов. Электролиз смеси (RSH + комплекс 2, 3) при контролируемом значении потенциала (0.8 В) ведет к формированию монокатионного комплекса, который реагирует с тиолом в растворе с образованием дисульфида (схема 2).

Результаты изученных реакций окисления бутантиола-1, 2-метилпропантиола-2 с электрохимически окисленными формами комплексов сурьмы (V) и олова (IV) представлены в таблице 2.

Значение выхода R_2S_2 и конверсия исходных RSH согласуются между собой, они зависят от строения комплексов и тиолов. Наиболее высокую эффективность в электрокаталитических превращениях проявляет комплекс 7, который целесообразно применять для получения R_2S_2 . Несмотря на то, что выход дисульфидов в ходе электролиза (90 мин) при потенциале окисления тиолов (1.90 В) достигает более высоких значений

(75–79%), эффективность медиаторного синтеза обусловлена уменьшением расхода электричества.

В ходе медиаторного электросинтеза происходит регенерация исходной формы комплекса в растворе. Степень регенерации, зависящая преимущественно от строения комплексов, оказалась более высокой для производных Sn(IV) 2, 3, содержащих этильные или фенильные группы при атоме олова. Соединение 3 продемонстрировало наибольшую способность к регенерации, что связано с высокой стабильностью его окисленной формы. Однако выход R_2S_2 при использовании данных Med был ниже, чем в случае реакции с участием комплексов сурьмы (V) 5–7. Следовательно, структурные особенности двух компонентов реакционной смеси в совокупности влияют на характеристики электрохимического процесса (выход R_2S_2 и способность Med к регенерации).

При увеличении времени электролиза в два раза не фиксировали пропорционального возрастания выхода R_2S_2 , что связано с возможностью протекания реакций тиол-дисульфидного обмена и особенностью условий проведения электросинтеза в ячейке с неразделенным катодно-анодным пространством. В связи с этим не целесообразно создавать большой избыток тиола по отношению к комплексу для проведения реакции окисления RSH до R_2S_2 . Выбранные комплексы металлов и их электрохимически

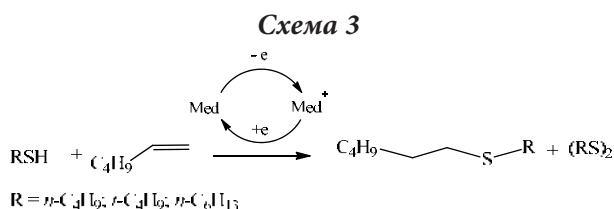
генерированные формы характеризуются стабильностью и не подвергаются деструкции в присутствии алкантиолов.

В условиях анодной активации комплексов сурьмы (V) и олова (IV) **1**, **3**, **4**, **6**, **7** проводили реакции гексантиола-1, бутантиола-1, 2-метилпропантиола-2 с гексеном-1, в результате которых получены симметричные (R_2S) и несимметричные (RSR') моносulfиды (1.95–1.98 В), а также дигексилдисulfид (1.58 В). В ряду рассмотренных медиаторов комплекс **4** оказался неэффективным в реакции окисления гексантиола-1 в смеси с гексеном-1. Результаты реакций электрохимического окисления комплексов сурьмы (V) и олова (IV) в реакционной смеси с гексеном-1 и гексантиолом-1 (90 мин, CH_3CN) представлены в таблице 3.

Таблица 3. Выход дигексилсulfида и конверсия гексантиола-1 в реакции с гексеном-1 в присутствии Med-комплексов металлов (90 мин, $CH_3CN:CH_2Cl_2=2:1$, Pt-анод, Ag/AgCl, $C((n-Bu)_4NClO_4)=0.1$ М; $C(RH)=0.01$ М, $C(Med)=0.002$ М, $C(RSH)=0.05$ М)

Комплекс	E, В	Выход R_2S , %	Конверсия $n-C_6H_{13}SH$, %
1	0.8	24.1	68.2
3	0.8	17.3	64.5
6	1.4	28.3	70.9
7	1.4	32.4	75.2

В реакции гексантиола-1 с гексеном-1 симметричный сulfид образуется с выходом, соизмеримым с содержанием дисulfида в смеси продуктов реакции (схема 3).



Оценку тепловых эффектов реакций (ΔH) алкилтиолирования гексена-1 с участием гексантиола-1 подтверждает преимущественное образование сulfидасимметричного строения $((n-C_6H_{13})_2S)$, так как радикальное тиоприсоединение (-437.5 кДж/моль) по кратной связи олефина протекает с более высокой термодинамической вероятностью. На примере комплексов **3**, **6** изучено взаимодействие бутантиола-1,

2-метилпропантиола-2 с гексеном-1 в условиях медиаторного электро-синтеза, результаты которого демонстрируют данные таблицы 4.

Как видно из таблицы 3, в ходе взаимодействия изомерных бутантиолов с гексеном-1 в присутствии комплексов **3**, **6** наряду с симметричными дисulfидами образуются несимметричные сulfиды с выходом, более высоким по сравнению с содержанием $(n-C_4H_9S)_2$, $(t-C_4H_9S)_2$ в смеси продуктов реакции в связи с избытком тиолов по сравнению с содержанием гексена-1. Данный факт объясняется также инертностью дисulfидов по отношению к электрохимически окисленной форме Med.

Изучены возможность применения комплексов олова (IV) **1–3** в качестве электромедиаторов восстановления алкантиолов в реакциях с бромциклопентаном. Данные соединения олова (IV) способны выполнять функцию медиаторов процесса электровосстановления RSH при значении потенциала -0.2 В, что значительно ниже катодных потенциалов исследуемых алкантиолов и бромциклопентана (-1.50 –(-1.75 В)). Алкантиолы восстанавливаются в одноэлектронную стадию до соответствующих анион-радикалов, способных к фрагментации с отщеплением атомарного водорода и образованием алкилтиолат-анионов. В ходе электросинтеза несимметричных моносulfидов в бездиафрагменной электрохимической ячейке с неразделенным катодно-анодным пространством происходит окисление алкилтиолат-аниона на аноде до алкилтильного радикала (схема 4).

Бромциклопентан восстанавливается в смеси органических растворителей ($CH_3CN:CH_2Cl_2=2:1$) при значе-

Таблица 4. Выход симметричных дисulfидов и конверсия полученных при окислении изомерных бутантиолов в присутствии Med-комплексов металлов (90 мин, $CH_3CN:CH_2Cl_2=2:1$, Pt-анод, Ag/AgCl, $C((n-Bu)_4NClO_4)=0.1$ М; $C(RH)=0.01$ М, $C(Med)=0.002$ М, $C(RSH)=0.05$ М)

Комплекс	Выход RSR' , %		Выход R_2S_2 , %		Конверсия RSH, %	
	$n-C_4H_9SC_6H_{13}$	$t-C_4H_9SC_6H_{13}$	$(n-C_4H_9S)_2$	$(t-C_4H_9S)_2$	$n-C_4H_9SH$	$t-C_4H_9SH$
3	29.6	26.8	24.7	19.2	76.2	68.7
6	43.9	32.7	30.6	21.8	87.4	78.8

нии потенциала, соизмеримого с катодными потенциалами алкантиолов. Редокс-превращения бромциклопентана в присутствии алкантиолов и комплексов олова (IV) протекают в условиях его одновременной активации с сернистыми реагентами. Одноэлектронное восстановление галогензамещенного циклопентана в присутствии медиатора ведет к образованию нестабильных анион-радикалов, способных к фрагментации с отщеплением галоген-аниона, который фиксировали методом ЦВА (0.8; 1.1 В) (схема 5).

Взаимодействие бромциклопентана с бутантиолом-1 при пятикратном избытке сернистого реагента, в условиях медиаторного электролиза в присутствии комплексов 1–3, в течение 90 мин приводит к получению несимметричного сульфида, выход которого составляет 1 – 23%; 2 – 40%; 3 – 30%. Снижение катодного перенапряжения в ходе электролиза, реализуемого в смеси органических растворителей ($\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2=1:1$), в пятикратном избытке реагентов по отношению к органическим субстратам, при потенциале восстановления комплекса составляет ≈ 1.4 В по сравнению с прямой катодной активацией алкантиолов.

Образование алкилтильных радикалов при восстановлении тиолов протекает с высокой скоростью из-за двух параллельных маршрутов: 1) восстановление алкантиола активной формой медиатора; 2) диспропорционирование с участием алкантиола и карбоцентрированного радикала. В ходе рекомбинации радикалов получается несимметричный сульфид, а симметричный дисульфид легко восстанавливается медиатором ввиду его низкого значения катодного потенциала и не накапливается по истечению времени электролиза (схема 6).

Рассчитанные значения степени регенерации комплексов 1–3 в ходе электролиза моносульфида свидетельствуют о том, что данные медиаторы можно расположить в следующий ряд по способности к восстановлению до исходной формы: $2 \approx 3 > 1$. Для комплексов 2 и 3 с этил- и фенилзамещен-

Схема 4

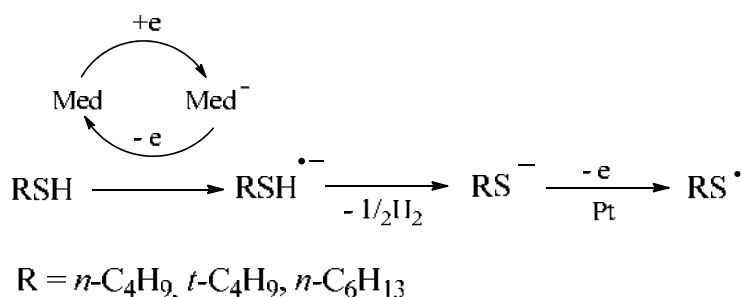


Схема 5

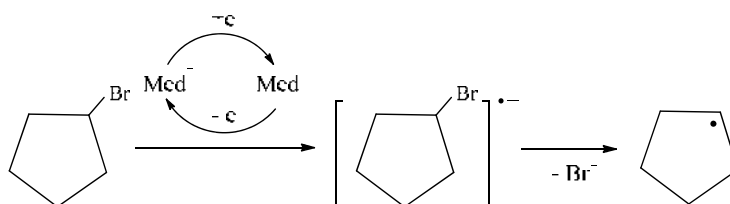
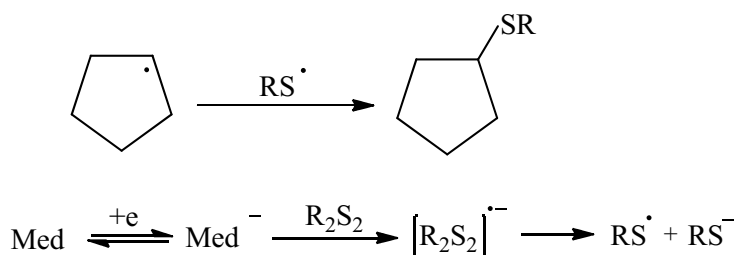


Схема 6



ными лигандами значения степени регенерации лежат в диапазоне 86–90%. Ввиду достижения наиболее высокого выхода целевого моносульфида комплекс 2 далее использовали для электролиза несимметричных тиоэфиров на основе 2-метилпропантиола-2 и гексантиола-1 в реакции с бромциклопентаном. Выход целевых *трет*-бутил(циклопентил)-, циклопентил(гексил) сульфидов составил 36 и 32%, соответственно.

Таким образом, впервые разработан энергоэффективный и экологически безопасный метод непрямого синтеза дисульфидов симметричного строения на основе тиолов с применением металлокомплексов в качестве медиаторов электрохимического процесса. Выход моно- и дисульфидов зависит от строения тиолов и применяемых комплексов. Наиболее высокую активность в медиаторном электролизе моно- и дисульфидов продемонстрировал комплекс Sb(V) , содержащий 4-фторзамещенные фенильные группы. Однако степень регенерации комплексов олова (IV) оказалась выше, чем у комплексов сурьмы (V).

Комплексы металлов $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Cat-N-SQ})]$, $[\text{Et}_2\text{Sn}(\text{Cat-N-SQ})]$, $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{Cat-N-SQ})]$ с редокс-активными лигандами оказались перспективными в качестве медиаторов восстановления алкантиолов в реакциях с бромциклопентаном. Моноанионные формы комплексов, генерированные в ходе катодной активации, позволили провести медиаторный электролиз тиоэфиров смешанного строения при комнатной температуре. Наиболее эффективным оказался комплекс $[\text{Et}_2\text{Sn}(\text{Cat-}$

N-SQ)]. Реакционная способность изомерных бутантиолов сопоставима с гексантиолом-1. Степень регенерации комплексов в зависимости от их строения варьируется от 73 до 90%. Использование комплексов непереходных металлов с редокс-активными лигандами в роли медиаторов окисления/восстановления тиолов оказалось целесообразным ввиду энергоэффективности по сравнению с прямым электросинтезом моно-, дисульфидов. Предложенные комплексы зарекомендовали себя в качестве универсального инструмента для

образования новых C-S, S-S связей в условиях электрохимически инициированных превращений. Способность рассмотренных комплексов формировать устойчивые монокатионные или моноанионные формы открывает возможности для их применения в области электрокатализа различного типа реакций.

Литература

1. H. Tanaka, M. Kuroboshi, K. Mitsudo *Electrochem.*, 2009, 77(12), 1002. DOI: 10.5796/electrochemistry.77.1002.
2. V. Cadierno *Catalysts*, 2021, 11(5), 646. DOI: 10.3390/catal11050646.
3. C. Ma, P. Fang, Z.-R. Liu, S.-S. Xu, K. Xu, X. Cheng, A. Lei, H.-C. Xu, C. Zeng, T.-S. Mei *Sci. Bull.*, 2021, 66(23), 2412. DOI: 10.1016/j.scib.2021.07.011.
4. D.A. Burmistrova, I.V. Smolyaninov, N.T. Berberova *Chimica Techno Acta*, 2023, 10(4), №202310418. DOI: 10.15826/chimtech.2023.10.4.18.
5. Ю.Г. Будникова *Современный органический электросинтез. Принципы, методы исследования и практические приложения. Монография*, РФ, Москва, ИНФРА-М, 2016, 440 с.
6. U.M. Dzhemilev *Chem. Sustain. Dev.*, 2008, 16, 621.
7. N. Selander, K.J. Szabó *Chem. Rev.*, 2011, 111(3), 2048. DOI: 10.1021/cr1002112.
8. B.D. Matson, E.A. McLoughlin, K.C. Armstrong, R.M. Waymouth, R. Sarangi *Inorg. Chem.*, 2019, 58(11), 7453. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00652.
9. S.A. Cook, J.A. Bogart, N. Levi, A.C. Weitz, C. Moore, A.L. Rheingold, J.W. Ziller, M.P. Hendrich, A.S. Borovik *Chem. Sci.*, 2018, 9(31), 6540. DOI: 10.1039/c7sc05445a.
10. A. Nakada, T. Matsumoto, H.-C. Chang *Coord. Chem. Rev.*, 2022, 473, 214804. DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214804.
11. E.V. Shinkar', I.V. Smolyaninov, N.T. Berberova *Russ. J. Coord. Chem.*, 2023, 49(Suppl. 2), S128. DOI: 10.1134/S107032842360122X.
12. Н.Т. Берберова, Е.В. Шинкар', И.В. Смолянинов, А.В. Швецова, Д.Б. Седики *Координационная химия*, 2017, 43(9), 540. DOI: 10.7868/S0132344X17070039.
13. В.А. Лаврентьев, Е.В. Шинкар', И.В. Смолянинов, Ю.И. Рябухин, Н.Т. Берберова *Координационная химия*, 2021, 47(5), 300. DOI: 10.31857/S0132344X21050030.
14. A.V. Piskunov, O.Yu. Sukhoshkina, I.V. Smolyaninov *Russ. J. Gen. Chem.*, 2010, 80(4), 790. DOI: 10.1134/S1070363210040195.
15. И.В. Смолянинов, А.И. Поддельский, С.А. Смолянинова, Н.Т. Берберова *Координационная химия*, 2014, 40(10), 608. DOI: 10.7868/S0132344X14090096.
16. A.I. Poddel'sky, N.N. Somov, Yu.A. Kurskii, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov *J. Organomet. Chem.*, 2008, 693(21-22), 3451. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2008.08.002.
17. А. Гордон, Р. Форд *Спутник химика (пер. с англ.)*, РФ, Москва, Мир, 1976, 437 с.
18. *Руководство по неорганическому синтезу (пер. с нем.)*, в 6 тт., т. 4, под ред. Г. Брауэра, Россия, Москва, Наука, 1985, 447 с.

English

Complexes of Sn(IV), Sb(V) with Redox-Active Ligands as Mediators of Electrochemical Transformations of Alkanthiols*

Elena V. Shinkar'

Astrakhan State Technical University
16/1 Tatishcheva Str., Astrakhan, 414056, Russia
berberova@astu.org

Andrey V. Galustyan

Astrakhan State Technical University
16/1 Tatishcheva Str., Astrakhan, 414056, Russia
galustyan_1997@mail.ru

Alexander A. Tishkov

Astrakhan State Technical University
16/1 Tatishcheva Str., Astrakhan, 414056, Russia
shura.tishkov.2000@mail.ru

Vasiliy A. Fokin

Astrakhan State Technical University
16/1 Tatishcheva Str., Astrakhan, 414056, Russia
fokin.vasili008@bk.ru

Nadezhda T. Berberova

Professor,
Astrakhan State Technical University
16/1 Tatishcheva Str., Astrakhan, 414056, Russia
nberberova@gmail.com

Ivan V. Smolyaninov

Astrakhan State Technical University
16/1 Tatishcheva Str., Astrakhan, 414056, Russia
ivsmolyaninov@gmail.com

Abstract

It is proposed to use complexes of antimony (V), tin (IV) with a tridentate O,N,O'-donor ligand as electromediators for the oxidation of C₄, C₆ alkanethiols to disulfides and in reactions with 1-hexene, bromocyclopentane aimed at producing sulfides at room temperature. In the presence of Sb (V), Sn (IV) complexes, alkanethiols were subjected to oxidative or reductive activation in solution, which made it possible to reduce the overvoltage of electrode processes compared to heterogeneous electron transfer. The [(p-FC₆H₅)₃Sb(Cat-N-Cat)] complex showed high activity in the electrocatalytic transformations of alkanethiols into disulfides. This complex also turned out to be effective in the synthesis of sulfides based on alkanethiols of various structures and 1-hexene. The interaction of alkanethiols with bromocyclopentane with the participation of the mediator [Ph₂Sn(Cat-N-SQ)] leads to the formation of unsymmetrical sulfides along with disulfides of symmetrical structure. The involvement of Sb(V), Sn(IV) complexes with a redox-active ligand in mediator electrosynthesis turned out to be appropriate due to its energy efficiency and environmental safety in comparison with direct electrochemical methods for the production of mono- and disulfides.

Keywords: metal complexes, alkanethiols, mediators, electrosynthesis, organic mono- and disulfides.

*The work was financially supported by RFBR (project 19-29-08003).

Images & Tables

Table 1. Data from mass spectrometric analysis of synthesized mono- and disulfides

Compound	<i>t</i> , min.	<i>m/z</i> (I, %)
(C ₆ H ₁₃) ₂ S	15.114	202 [M] ⁺ (11), 131 (7), 117 (69), 84 (46), 69 (23), 55 (70), 43 (99), 41 (100), 29 (61)
(C ₆ H ₁₃ S) ₂	17.353	234 [M] ⁺ (10), 208 (5), 192 (5), 150(13), 117(15), 85(26), 69 (10), 43 (100)
C ₆ H ₁₃ S(<i>n</i> -C ₄ H ₉)	12.221	174 [M] ⁺ (9), 117 (37), 84 (24), 75 (55), 69 (25), 61 (36), 55 (55), 43 (100), 41 (99), 29 (97)
C ₆ H ₁₃ S(<i>t</i> -C ₄ H ₉)	11.802	174 [M] ⁺ (8), 117 (7), 99 (11), 84 (12), 57 (100), 41 (35), 28 (19)
cyclo-C ₅ H ₉ S(<i>n</i> -C ₄ H ₉)	12.300	158 [M] ⁺ (37), 101 (49), 91(26), 68 (92), 57 (42), 41 (100), 29 (34)
cyclo-C ₅ H ₉ S(<i>t</i> -C ₄ H ₉)	11.000	158 [M] ⁺ (26), 102 (23), 69 (51), 57 (100), 41 (61), 29 (15)
cyclo-C ₅ H ₉ S(C ₆ H ₁₃)	14.628	186 [M] ⁺ (30), 117 (54), 101 (46), 85 (32), 69 (81), 55 (30), 43 (45), 41 (100), 29 (30)

Scheme 1

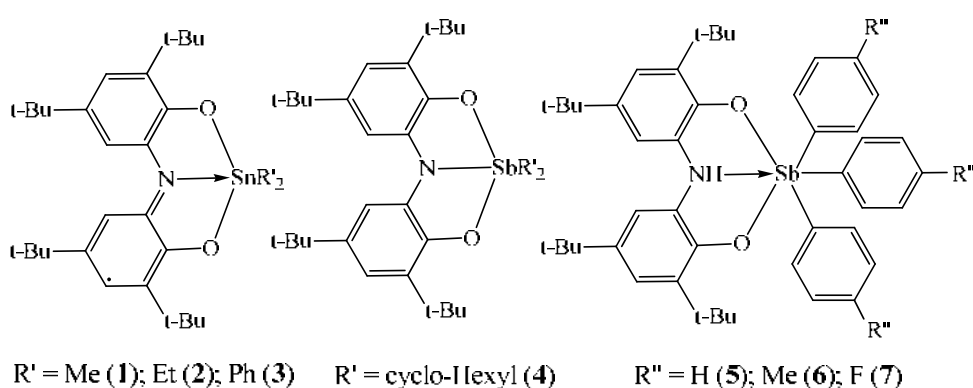


Схема 2

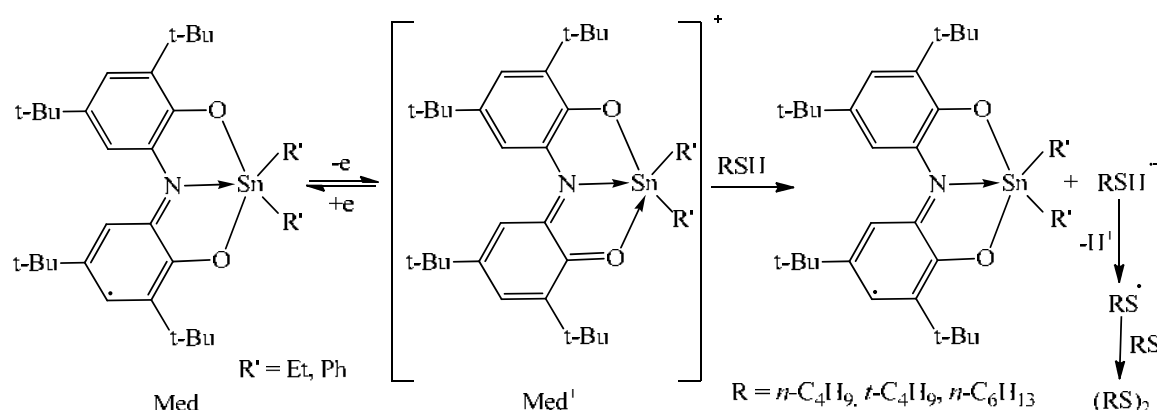


Table 2. Yield of symmetric disulfides and conversion of isomeric butanethiols in the oxidation reaction of RSH to R_2S_2 in the presence of Med-complexes Sb(V), Sn(IV) (90 min, $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2=2:1$, Pt-anode, Ag/AgCl, $\text{C}((n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4)=0.1\text{ M}$; $\text{C}(\text{Med})=0.002\text{ M}$, $\text{C}(\text{RSH})=0.05\text{ M}$)

Complex	E, V	R_2S_2 yield, %		RSH conversion, %		Degree of Med regeneration, %
		$(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{S})_2$	$(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{S})_2$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$	
2	0.8	49.3	46.8	68.3	66.7	88.2
3	0.8	45.2	44.5	64.2	61.1	91.6
5	1.4	42.0	37.9	62.7	58.3	72.5
6	1.4	58.3	54.6	72.2	69.1	73.8
7	1.4	68.1	66.7	83.3	81.8	80.2

Table 3. Yield of dihexyl sulfide and conversion of hexanethiol-1 in the reaction with hexene-1 in the presence of Med - metal complexes (90 min, $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2=2:1$, Pt-anode, Ag/AgCl, $\text{C}((n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4)=0.1\text{ M}$; $\text{C}(\text{RH})=0.01\text{ M}$, $\text{C}(\text{Med})=0.002\text{ M}$, $\text{C}(\text{RSH})=0.05\text{ M}$)

Complex	E, V	R_2S yield, %	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$ conversion, %
1	0.8	24.1	68.2
3	0.8	17.3	64.5
6	1.4	28.3	70.9
7	1.4	32.4	75.2

Схема 3

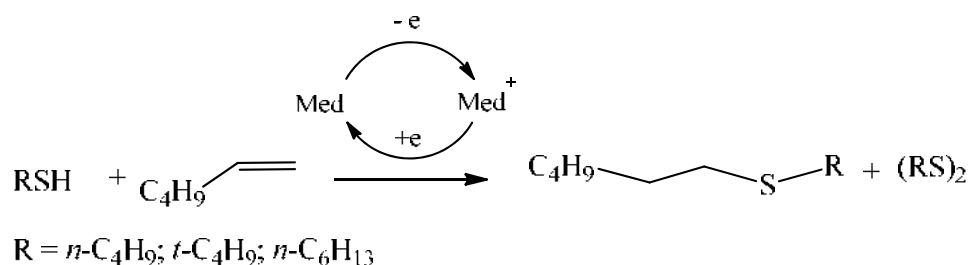
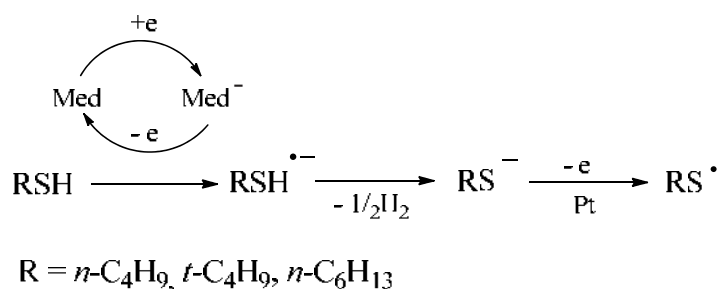


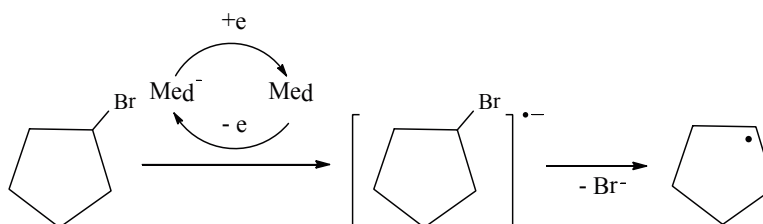
Table 4. Yield of symmetrical disulfides and conversion of isomeric butanethiols obtained from the oxidation in the presence of Med-metal complexes (90 min, $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2=2:1$, Pt-anode, Ag/AgCl, $\text{C}((n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4)=0.1\text{ M}$; $\text{C}(\text{RH})=0.01\text{ M}$, $\text{C}(\text{Med})=0.002\text{ M}$, $\text{C}(\text{RSH})=0.05\text{ M}$)

Complex	RSR' yield, %		R_2S_2 yield, %		RSH conversion, %	
	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SC}_6\text{H}_{13}$	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{SC}_6\text{H}_{13}$	$(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{S})_2$	$(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{S})_2$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$
3	29.6	26.8	24.7	19.2	76.2	68.7
6	43.9	32.7	30.6	21.8	87.4	78.8

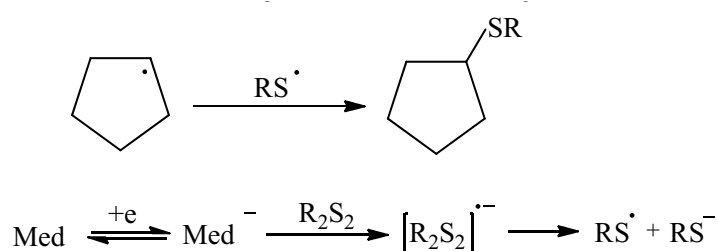
Scheme 4



Scheme 5



Scheme 6



References

1. H. Tanaka, M. Kuroboshi, K. Mitsudo *Electrochem.*, 2009, **77**(12), 1002. DOI: 10.5796/electrochemistry.77.1002.
2. V. Cadierno *Catalysts*, 2021, **11**(5), 646. DOI: 10.3390/catal11050646.
3. C. Ma, P. Fang, Z.-R. Liu, S.-S. Xu, K. Xu, X. Cheng, A. Lei, H.-C. Xu, C. Zeng, T.-S. Mei *Sci. Bull.*, 2021, **66**(23), 2412. DOI: 10.1016/j.scib.2021.07.011.
4. D.A. Burmistrova, I.V. Smolyaninov, N.T. Berberova *Chimica Techno Acta*, 2023, **10**(4), №202310418. DOI: 10.15826/chimtech.2023.10.4.18.
5. Yu.G. Budnikova *Modern Organic Electrosynthesis. Principles, Research Methods and Practical Applications. Monograph [Sovremennyy organichesky elektrosintez. Printsipy, metody issledovaniya i prakticheskie prilozheniya. Monografiya]*, RF, Moscow, INFRA-M, 2016, 440 pp. (in Russian).
6. U.M. Dzhezelev *Chem. Sustain. Dev.*, 2008, **16**, 621.
7. N. Selander, K.J. Szabo *Chem. Rev.*, 2011, **111**(3), 2048. DOI: 10.1021/cr1002112.
8. B.D. Matson, E.A. McLoughlin, K.C. Armstrong, R.M. Waymouth, R. Sarangi *Inorg. Chem.*, 2019, **58**(11), 7453. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00652.
9. S.A. Cook, J.A. Bogart, N. Levi, A.C. Weitz, C. Moore, A.L. Rheingold, J.W. Ziller, M.P. Hendrich, A.S. Borovik *Chem. Sci.*, 2018, **9**(31), 6540. DOI: 10.1039/c7sc05445a.
10. A. Nakada, T. Matsumoto, H.-C. Chang *Coord. Chem. Rev.*, 2022, **473**, 214804. DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214804.
11. E.V. Shinkar', I.V. Smolyaninov, N.T. Berberova *Russ. J. Coord. Chem.*, 2023, **49**(Suppl. 2), S128. DOI: 10.1134/S107032842360122X.
12. N.T. Berberova, E.V. Shinkar', I.V. Smolyaninov, A.V. Shvetsova, D.B. Sediki *Russ. J. Coord. Chem.*, 2017, **43**(9), 540 (in Russian). DOI: 10.7868/S0132344X17070039.
13. V.A. Lavrentiev, E.V. Shinkar', I.V. Smolyaninov, Yu.I. Ryabukhin, N.T. Berberova *Russ. J. Coord. Chem.*, 2021, **47**(5) 300 (in Russian). DOI: 10.31857/S0132344X21050030.
14. A.V. Piskunov, O.Yu. Sukhoshkina, I.V. Smolyaninov *Russ. J. Gen. Chem.*, 2010, **80**(4), 790. DOI: 10.1134/S1070363210040195.
15. I.V. Smolyaninov, A.I. Poddel'sky, S.A. Smolyaninova, N.T. Berberova *Russ. J. Coord. Chem.*, 2014, **40**(10), 608 (in Russian). DOI: 10.7868/S0132344X14090096.
16. A.I. Poddel'sky, N.N. Somov, Yu.A. Kurskii, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov *J. Organomet. Chem.*, 2008, **693**(21-22), 3451. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2008.08.002.
17. A.J. Gordon, R.A. Ford *The Chemist's Companion: a Handbook of Practical Data, Techniques, and References*, USA, NY, New York, John Wiley & Sons, Inc., 1972, 560 pp.
18. *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie (in drei Bänden)*, herausg. von G. Brauer, DDR, Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag, 1978–1981.

Строение двойной комплексной соли $[\text{Na}_4(\text{hfac})_2\text{Q}_6][\text{Co}(\text{hfac})_3]_2$ с тетраядерным катионом*

Г.В. Романенко, О.В. Кузнецова, А.С. Богомяков

В ходе разработки синтеза многоядерных гетероспиновых координационных соединений с редокс-активными лигандами получена двойная комплексная соль $[\text{Na}_4(\text{hfac})_2\text{Q}_6][\text{Co}(\text{hfac})_3]_2$ (hfac – гексафторацетилацетонат, Q – 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохинон), особенностью строения которой является присутствие hfac-лигандов, как в катионном, так и анионном структурных фрагментах, и наличие уникального тетраядерного катиона. Образование двойной комплексной соли представляет собой результат редокс-реакции семихинолята кобальта $\text{Co}^{\text{III}}(\text{SQ})_3$ с восстановлением $\text{Co}(\text{III})$ до $\text{Co}(\text{II})$ и окислением SQ до хинона Q. Показано, что при прямом взаимодействии $\text{Co}(\text{hfac})_2$ с $\text{Na}(\text{hfac})$ и 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохиноном Q образуется разнометалльный комплекс $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]$, строение двух полиморфных модификаций которого установлено методом рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: натрий, кобальт, гексафторацетилацетонат, 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохинон, окислительно-восстановительные реакции, семихинолят.

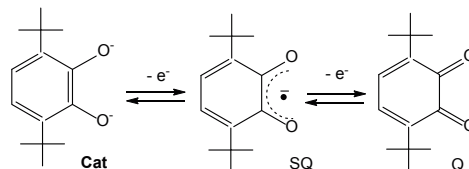
*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №19-29-08005).

Введение

Активное развитие исследований в области функциональных органических и металлоорганических редокс-активных систем связано с их высокой перспективностью для понимания особенностей химического взаимодействия молекул и/или ионов, находящихся в разном окислительном состоянии. При этом фундаментальный аспект данных исследований обуславливается важностью данных систем для практических приложений – для разработки органических (или насыщенных органическими компонентами) полевых транзисторов, перезаряжаемых эластичных источников тока, элементов фотоэлектрических устройств и магнитоактивных соединений, а также при изучении биохимических процессов [1–6].

Редокс-активные системы на основе координационных соединений переходных металлов с пространственно затрудненными производными 3,5- или 3,6-дитретбутил-*o*-бензохинонов привлекают наибольшее внимание благодаря необычному сочетанию свойств. *O*-хиноны, способны существовать в разных редокс-активных формах – катехолатной (Cat), семихинолятной (SQ) и хинонной (Q), и в сочетании с редокс-активными ионами металлов способны демонстрировать эффекты валентного таутомеризма, спиновых переходов, что делает их перспективными объектами для разработки устройств спинтроники [7–11].

Схема 1

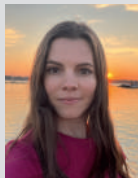


Восстановление *o*-хинонов до семихинолятов и далее до соответствующих катехолатов происходит довольно легко и сопровождается значительным изменением окраски, что обуславливает их использование в качестве эффективного индикатора редокс-процессов [12, 13]. С точки зрения синтетической химии, возможность существования пространственно-затрудненных производных *o*-бензохинона в разных окислительных состояниях открывает дополнительные возможности при разработке подходов к получению многоспиновых соединений, молекулярных магнетиков и функциональных материалов.

Синтез комплексов переходных металлов с производными *o*-бензо-



РОМАНЕНКО
Галина Владиславовна
Институт «Международный
томографический центр»
СО РАН



КУЗНЕЦОВА
Ольга Васильевна
Институт «Международный
томографический центр»
СО РАН



БОГОМЯКОВ
Артем Степанович
Институт
«Международный
томографический центр»
СО РАН

хинона, способных к проявлению валентной таутомерии, часто осложняется тем, что хиноны достаточно слабые доноры. Было показано, что использование в синтезе акцепторных матриц, среди которых наиболее распространенными являются гексафторацетилацетонаты металлов $[M(hfac)_2]$, позволяет получать комплексы с *o*-хинонами. Так, при взаимодействии гексафторацетилацетоната $Co(II)$ с 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном (*Q*) в сухой инертной атмосфере закрытой камеры был получен разнолигандный монометаллический комплекс $[Co^{II}(hfac)_2(Q)]$, тогда как на воздухе в твердую фазу выделяются кристаллы комплексов $[Co^{II}(hfac)_2(H_2O)_2] \cdot (Q)$ с координированными молекулами воды [14].

Неожиданным оказалось, что при использовании другого набора исходных реагентов – семихинолята $Co(III)$ – $Co(SQ)_3$ и $Co(hfac)_2(H_2O)_2$ в обычных условиях образовывался мелкокристаллический продукт, нерастворимый в неполярных растворителях. Его удалось перевести в раствор с использованием метанола и $NaOH$. Последующая перекристаллизация образовавшегося осадка привела к получению смеси кристаллических продуктов, в которой среди очень мелких сростков кристаллов удалось выделить темно-красные объемные кристаллы $[Na_4(hfac)_2Q_6][Co(hfac)_3]_2$ и черные кристаллы хинона *Q*.

Образование двойной комплексной соли $[Na_4(hfac)_2Q_6][Co(hfac)_3]_2$ представляет собой результат редокс-реакции семихинолята кобальта $Co^{III}(SQ)_3$ с восстановлением $Co(III)$ до $Co(II)$ и окислением *SQ* до хинона *Q*. Особенностью строения данного соединения служит присутствие *hfac*-лигандов как в катионном, так и анионном структурных фрагментах и образование уникального тетраядерного катиона. То, что семихиноляты щелочных металлов образуют многоядерные молекулярные соединения и могут образовывать разнометалльные соединения с лантани-

дами, было показано нами ранее [15, 16]. Но информация об индивидуальных многоядерных соединений *s*-металлов с хиноном или подобных фрагментах в составе более сложных соединений в Кембриджской базе структурных данных по состоянию на конец 2023 г. отсутствует [17].

По данным рентгеноструктурного анализа, комплекс $[Na_4(hfac)_2Q_6][Co(hfac)_3]_2$ образован монометаллическими $[Co(hfac)_3]^-$ и двухзарядными катионами $[Na_4(hfac)_2Q_6]^{2+}$. Окружение атома *Co* в анионе – незначительно искаженный октаэдр с расстояниями $Co-O$ 2.057(2)–2.085(2) Å, причем он имеет псевдосимметрию оси второго порядка C_2 , проходящей через атом металла и центральный атом *C* одного из лигандов *hfac* (рис. 1).

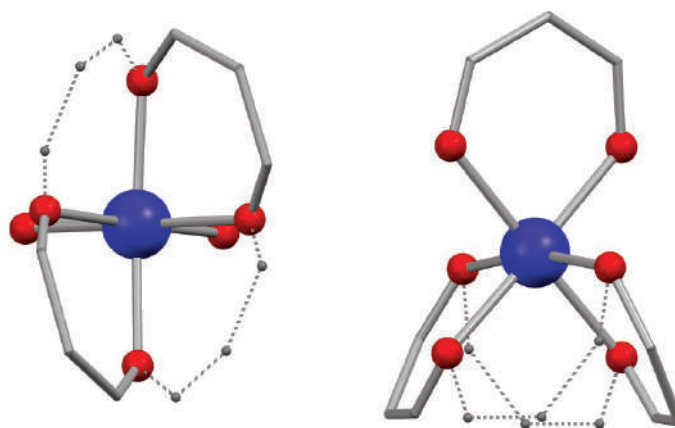


Рис. 1. Окружение атома металла в анионе $[Co(hfac)_3]^-$. Атом *Co* показан темно-синим цветом, *O* – красным, углеродный скелет – серым; пунктиром показано второе положение хелатных циклов *hfac*-лигандов; CF_3 группы удалены.

Таблица 1. Значения основных длин связей (Å) в структурных фрагментах $[Na_4(hfac)_2Q_6][Co(hfac)_3]_2$

Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>
$[Co(hfac)_3]^-$			
Co—O(6)	2.057(2)	Co—O(8)	2.045(2)
Co—O(7)	2.084(2)	Co—O(4)	2.060(2)
Co—O(5)	2.054(2)	Co—O(3)	2.085(2)
$[Na_4(hfac)_2Q_6]^{2+}$			
Na(1)—O(1A)	2.351(2)	Na(2)—O(16A)	2.365(2)
Na(1)—O(2')	2.404(2)	Na(2)—O(1C)	2.374(2)
Na(1)—O(1)	2.412(2)	Na(2)—O(16C)	2.457(2)
Na(1)—O(16B)	2.451(2)	Na(2)—O(1)	2.470(2)
Na(1)—O(1B)	2.452(2)	Na(2)—O(2')	2.510(2)
		Na(2)—O(1')	2.518(2)
		Na(2)—O(2)	2.532(2)
<i>Q</i>			
Связь	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
O1—C2	1.215(3)	1.219(3)	1.214(3)
C15—O16	1.217(3)	1.215(3)	1.223(3)
C2—C3	1.460(4)	1.470(3)	1.468(4)
C2A—C15	1.561(4)	1.551(3)	1.559(4)
C3—C8	1.337(4)	1.332(4)	1.329(4)
C8—C9	1.442(4)	1.453(4)	1.448(4)
C9—C10	1.336(4)	1.325(4)	1.338(4)
C10—C15	1.463(4)	1.468(4)	1.449(3)

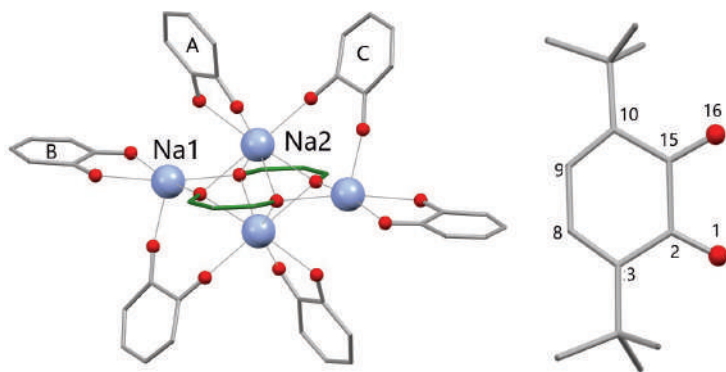


Рис. 2. Окружение атома металла в катионе $[\text{Na}_4(\text{hfac})_2\text{Q}_6]^{2+}$. Здесь и далее: атом Na показан светло-голубым цветом, O – красным, углеродный скелет – серым; зеленым цветом выделены hfac-лиганды; CF_3 и 'Ви' группы удалены. Справа – нумерация атомов в молекулах хинонов Q.

В centrosymmetric тетраэдном катионе $[\text{Na}_4(\text{hfac})_2\text{Q}_6]^{2+}$ два кристаллографически независимых атома Na имеют различное окружение: у Na1 это квадратная пирамида из двух атомов O_{hfac} и трех O_{Q} (Na1-O 2.351(2)–2.452(2) Å), у Na2 – семершинник из трех O_{Q} (2.365(2)–2.457(2) Å) и 4 атомов O_{hfac} , образующих нижнюю квадратную грань полиэдра (2.470(2)–2.532(2) Å). Расстояния Na...Na заметно различаются и равны для Na1...Na2 3.606(1) и 3.716(1) Å, Na2...Na2 2.965(2) Å. Значения длин связей C—O в трех независимых хинонах (A, B, C), находящиеся в интервале 1.214(3)–1.223(3) Å, и «хиноновое» распределение длин связей C—C в цикле (табл. 1, схема нумерации атомов приведена на рис. 2) близки к соответствующим значениям в других соединениях с Q [17, 18]. То, что хиноны A и B образуют с Na1 и Na2 хелатные циклы, а C – выполняет мостиковую функцию, не влияет на значения длин связей в этих молекулах.

В кристалле каждый катион окружен шестью анионами (рис. 3), между ними отсутствуют контакты с межатомными расстояниями, меньшими, чем суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов.

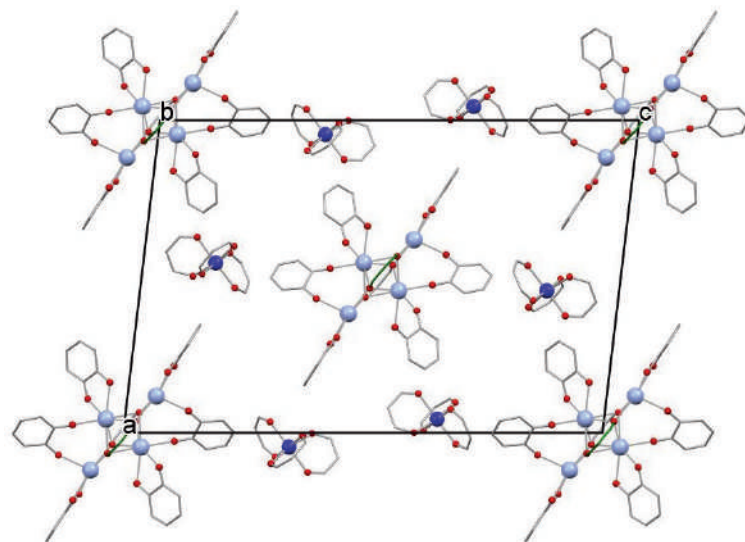


Рис. 3. Упаковка структурных фрагментов в кристалле.

При попытке получить $[\text{Na}_4(\text{hfac})_2\text{Q}_6][\text{Co}(\text{hfac})_3]_2$ встречным синтезом, с использованием соответствующих мольных соотношения компонентов – $\text{Co}(\text{hfac})_2/\text{Na}(\text{hfac})/\text{Q} = 2/4/6$, были получены две полиморфные модификации разнометалльного комплекса $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]$ (рис. 4). В их молекулах хиноны связаны только с атомами Na (Na-O 3.356–2.563 Å), а hfac координированы атомами Co (Co-O 2.045–2.076 Å). Причем два hfac-лиганда выполняют мостиково-циклическую функцию, связывая фрагмент $\{\text{NaQ}_2\}$ с $\{\text{Co}(\text{hfac})_3\}$. Различие между молекулами $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]$ -I и

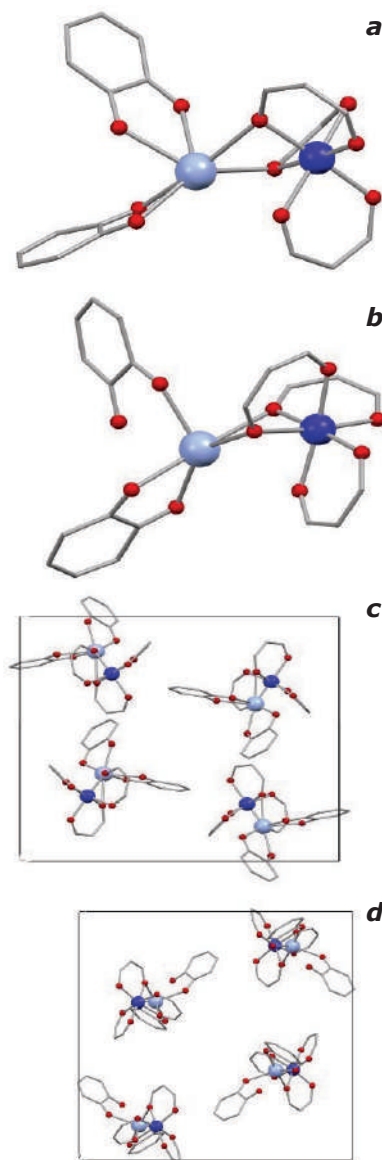


Рис. 4. Строение молекул $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]$ -I (a) и $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]$ -II (b); фрагменты кристаллических структур $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]$ -I (c) и $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]$ -II (d).

II заключается в окружении атомов Na: в $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]$ -I оно формируется шестью атомами O, а в $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]$ -II – пятью, что приводит к различной упаковке молекул в кристаллах (рис. 4).

Таким образом, в результате реакции с участием молекул, содержащих редокс-активные компоненты, получены ионный комплекс с необычным тетраядерным катионом и две полиморфные модификации разнометалльного комплекса $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]$, методом РСА установлено их строение.

Экспериментальная часть

Синтез $[\text{Na}_4(\text{hfac})_2\text{Q}_6][\text{Co}(\text{hfac})_3]_2$

При комнатной температуре смесь $\text{Co}(\text{SQ})_3$ (0.1 г, 0.14 ммоль) и $\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (0.07 г, 0.14 ммоль) растворяли в 8 мл CH_2Cl_2 в ультразвуковой бане. Затем профильтровывали и добавляли 2 мл гептана. В течение 5 суток кристаллизовался продукт в виде сростков кристаллов, не пригодных для РСА, который отфильтровывали и сушили током воздуха, а затем растворяли в 5 мл метанола и добавляли при перемешивании раствор NaOH (0.006 г, 0.14 ммоль) в 1 мл метанола. Реакционную смесь упаривали досуха и перекристаллизовывали из 3 мл CH_2Cl_2 с добавлением 2 мл гептана. В образовавшейся через четверо суток смеси продуктов среди очень мелких сростков кристаллов удалось выделить темно-красные объемные кристаллы $[\text{Co}(\text{hfac})_3]_2[\text{Na}_4(\text{hfac})_2\text{Q}_6]$ и черные кристаллы хинона Q.

Попытка получения $[\text{Na}_4(\text{hfac})_2\text{Q}_6][\text{Co}(\text{hfac})_3]_2$ встречным

синтезом, с использованием соответствующих мольных соотношений компонентов – $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]/\text{Na}(\text{hfac})/\text{Q} = 2/4/6$ привела к образованию двух полиморфных модификаций разнометалльного комплекса $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]$. При проведении реакции в смеси растворителей $\text{Et}_2\text{O}/\text{C}_7\text{H}_{16}$ в виде объемных кристаллов красного цвета была получена модификация $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]$ -I (выход 95%), а из смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{COCH}_3/\text{C}_7\text{H}_{16}$ был выделена смесь кристаллов $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]$ -I и оранжевых пластинчатых кристаллов $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]$ -II.

Рентгеноструктурное исследование

Массивы отражений от монокристаллов получены на дифрактометре SMART APEX II (Bruker AXS) (Mo K α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), поглощение учитывалось по программе Bruker SADABS (версия 2.10) [19]. Структуры решены прямыми методами, уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Положения атомов H рассчитаны геометрически и уточнены в модели «наездника». Расчеты по решению и уточнению структур проводился по программам комплекса SHELX [20]. Все структуры опубликованы в Кембриджской базе структурных данных, и информация о них может быть получена по запросу http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

$[\text{Na}_4(\text{hfac})_2\text{Q}_6][\text{Co}(\text{hfac})_3]_2$: M.B.=3188.08, T=296 K, Mo K α , пространственная группа $P2_1/n$, Z=2, a=20.8095(4), b=11.6113(2), c=31.7190(6) Å, $\beta = 96.6590(10)^\circ$, V=7612.4(2) Å³, $d_{\text{calc}} = 1.391 \text{ г/см}^3$, $\theta_{\text{max}} = 28.276^\circ$, I_{hkl} (изм./независ.) 64867/18700, Rint=0.0395, 7464 $I_{\text{hkl}} > 2\sigma(I)$, $N_{\text{par}} = 1235$, GOOF=0.969, R1=0.0527, wR2=0.1166; CCDC 2348860. DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2jv5p8.

$[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]$ -I: M.B.=1143.69, T=296 K, Mo K α , пространственная группа $P2_1/n$, Z=4, a=15.1791(3), b=19.4684(5), c=18.8637(5) Å, $\beta = 101.707(2)^\circ$, V=5458.5(2) Å³, $d_{\text{calc}} = 1.392 \text{ г/см}^3$, $\theta_{\text{max}} = 27.103^\circ$, I_{hkl} (изм./независ.) 46192/11931, $R_{\text{int}} = 0.0538$, 5176 $I_{\text{hkl}} > 2\sigma(I)$, $N_{\text{par}} = 681$, GOOF=1.015, R1=0.0633, wR2=0.1704; CCDC 2350829. DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2jv5p9.

$[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]$ -II: M.B.=1143.69, T=296 K, Mo K α , пространственная группа $P2_1/c$, Z=4, a=13.5085(6), b=19.7412(9), c=19.8410(10) Å, $\beta = 90.049(3)^\circ$, V=5291.1(4) Å³, $d_{\text{calc}} = 1.436 \text{ г/см}^3$, $\theta_{\text{max}} = 26.372^\circ$, I_{hkl} (изм./независ.) 44903/10764, Rint=0.1396, 3340 $I_{\text{hkl}} > 2\sigma(I)$, $N_{\text{par}} = 688$, GOOF=0.891, R1=0.0570, wR2=0.1021; CCDC 2350830. DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2jv5p7.

Литература

1. K. Chakarawet, T.D. Harris, J.R. Long *Chem. Sci.*, 2020, 11, 8196. DOI: 10.1039/D0SC03078C.
2. A. Mizuno, R. Matsuoka, T. Mibu, T. Kusamoto *Chem. Rev.*, 2024, 124(3), 1034. DOI: 10.1021/acs.chemrev.3c00613.
3. D.M. D'Alessandro *Chem. Commun.*, 2016, 52, 8957. DOI: 10.1039/C6CC00805D.
4. J.S. Miller, K.S. Min *Angew. Chemie. Int. Ed.*, 2009, 48, 262. DOI: 10.1002/anie.200705138.
5. J.F. Allen, W. Martin *Nature*, 2007, 445, 610. DOI: 10.1038/445610a.
6. *Redox Biochemistry*, Ed. R. Banerjee, USA, NJ, Hoboken, John Wiley & Sons, Inc, 2007, 317 pp. DOI: 10.1002/9780470177334.

7. J. Chen, J. Yang, M. Yadav, D.A. Shultz, M.L. Kirk
Inorg. Chem., 2023, **62**(2), 739.
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c02903.
8. F.E. Salvador, J.O. Barajas, W.-Y. Gao
Inorg. Chem., 2023, **62**(8), 3333.
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c04019.
9. E.J. Son, J.H. Kim, K. Kim, C.B. Park
J. Mater. Chem. A, 2016, **4**, 11179.
DOI: 10.1039/C6TA03123D.
10. A. Moledo Vicente Guedes, L. Sodr  de Abreu,
I.A.V. Maldonado, W.S. Fernandes, T.M. Cardozo,
R.A. All o Cassaro, M. Scarpellini, G. Poneti
RSC Adv., 2023, **13**, 20050. DOI: 10.1039/D3RA03235C.
11. F.Z. M. Zahir, M.A. Hay, J.T. Janetzki, R.W. Gable, L. Goerigk,
C. Boskovic
Chem. Sci., 2024, **15**, 5694. DOI: 10.1039/D3SC04493A.
12. V.I. Ovcharenko, S.V. Fokin, E.Y. Fursova, O.V. Kuznetsova,
E.V. Tretyakov, G.V. Romanenko, A.S. Bogomyakov
Inorg. Chem., 2011, **50**(10), 4307.
DOI: 10.1021/ic1022483.
13. V.I. Ovcharenko, E.V. Gorelik, S.V. Fokin, G.V. Romanenko,
V.N. Ikorskii, A.V. Krashilina, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov
J. Am. Chem. Soc., 2007, **129**(34), 10512.
DOI: 10.1021/ja072463b.
14. S.V. Fokin, E.Y. Fursova, G.A. Letyagin, A.S. Bogomyakov,
V.A. Morozov, G.V. Romanenko, V.I. Ovcharenko
J. Struct. Chem., 2020, **61**(4), 541.
DOI: 10.1134/S002247662004006X.
15. S.V. Fokin, G.A. Letyagin, G.V. Romanenko, A.S. Bogomyakov,
M.V. Petrova, V.A. Morozov, V.I. Ovcharenko
Russ. Chem. Bull., 2018, **67**(1), 61.
DOI: 10.1007/s11172-018-2038-2.
16. G.V. Romanenko, S.V. Fokin, G.A. Letyagin, A.S. Bogomyakov,
V.I. Ovcharenko
J. Struct. Chem., 2019, **60**(7), 1091.
DOI: 10.1134/S0022476619070102.
17. C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward
Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater., 2016,
72, 171.
DOI: 10.1107/S2052520616003954.
18. S.N. Brown
Inorg. Chem., 2012, **51**(3), 1251. DOI: 10.1021/ic202764j.
19. L. Krause, R. Herbst-Irmer, G.M. Sheldrick, D. Stalke
J. Appl. Crystallogr., 2015, **48**(1), 3.
DOI: 10.1107/S1600576714022985.
20. G.M. Sheldrick
Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem., 2015, **71**(1), 3.
DOI: 10.1107/S2053229614024218.

English

Structure of the Double Complex Salt [Na₄(hfac)₂Q₆][Co(hfac)₃]₂ with a Tetranuclear Cation*

Galina V. Romanenko

The Institute International Tomography Center, SB RAS
3A Institutskaya Str., Novosibirsk, 630090, Russia
romanenko@tomo.nsc.ru

Artem S. Bogomyakov

The Institute International Tomography Center, SB RAS
3A Institutskaya Str., Novosibirsk, 630090, Russia
bus@tomo.nsc.ru

Olga V. Kuznetsova

The Institute International Tomography Center, SB RAS
3A Institutskaya Str., Novosibirsk, 630090, Russia
olya@tomo.nsc.ru

Abstract

In the course of developing the synthesis of multinuclear heterospin coordination compounds with redox-active ligands, a double complex salt [Na₄(hfac)₂Q₆][Co(hfac)₃]₂, where hfac is hexafluoroacetylacetonate and Q is 3,6-di-tert-butyl-*o*-benzoquinone, was obtained. The structural feature of this salt is the presence of hfac ligands in both the cationic and anionic structural fragments, and the presence of a unique tetranuclear cation. The formation of a double complex salt is the result of the redox reaction of cobalt semiquinonate Co^{III}(SQ)₃ with the reduction of Co(III) to Co(II) and the oxidation of semiquinonate SQ anion to quinone Q. It has been shown that in the direct interaction of Co(hfac)₂ with Na(hfac) and Q a heterometal complex [NaCo(hfac)₃Q₂] is formed, the structure of two polymorphic modifications of which was determined by single crystal XRD.

Keywords: sodium, cobalt, hexafluoroacetylacetonate, 3,6-di-tert-butyl-*o*-benzoquinone, redox reactions, semiquinonate

*The work was financially supported by RFBR (project 19-29-08005).

Images & Tables

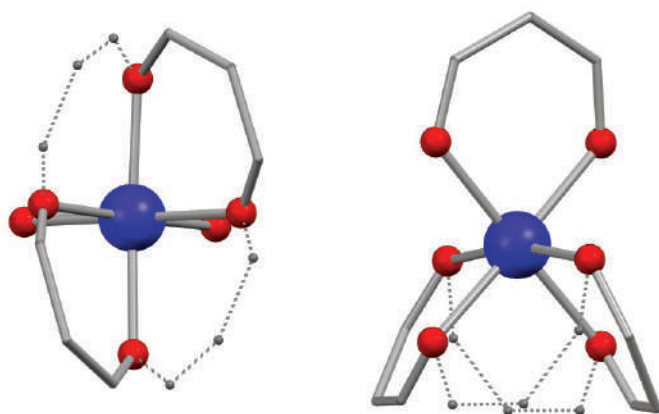


Fig. 1. Environment of a metal atom in the anion $[\text{Co}(\text{hfac})_3]^-$. The Co atom is shown in dark blue, the O atom in red, and the carbon skeleton in gray; the dotted line shows the second position of the chelate rings of hfac ligands; CF_3 groups are removed.

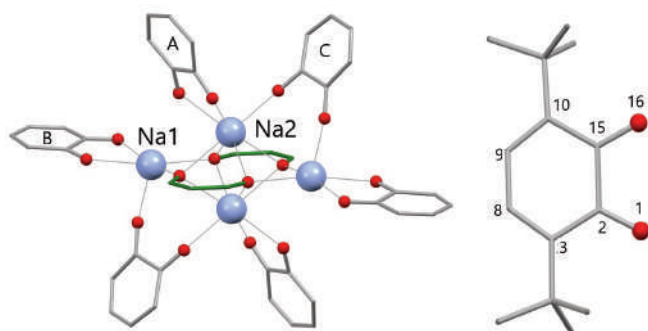


Fig. 2. Environment of metal atoms in the cation $[\text{Na}_4(\text{hfac})_2\text{Q}_6]^{2+}$ and the numbering of atoms in the molecules of quinones Q. Here and below: the Na atom is shown in light blue, the O atom is shown in red, the carbon skeleton is shown in gray; hfac ligands are highlighted in green; CF_3 and 'Bu groups are removed.

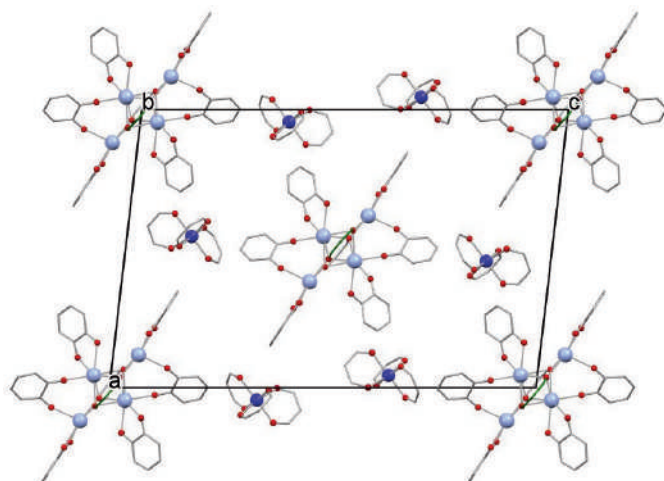
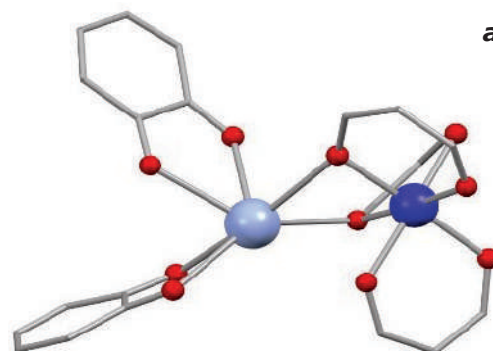
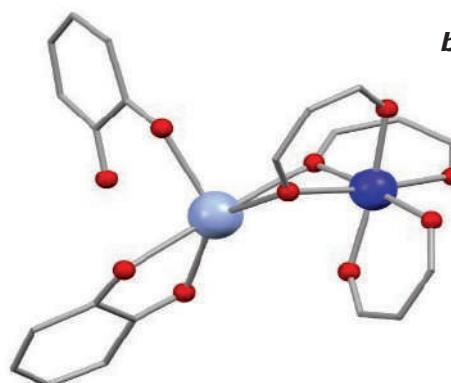


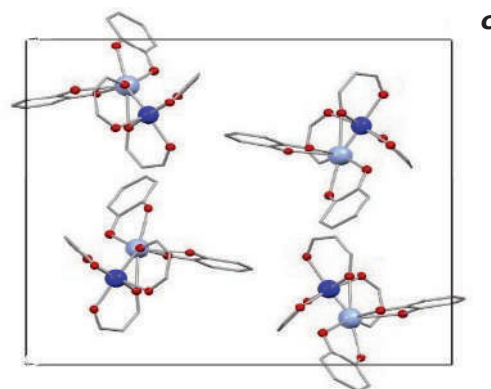
Fig. 3. Packing of structural fragments in $[\text{Na}_4(\text{hfac})_2\text{Q}_6][\text{Co}(\text{hfac})_3]_2$.



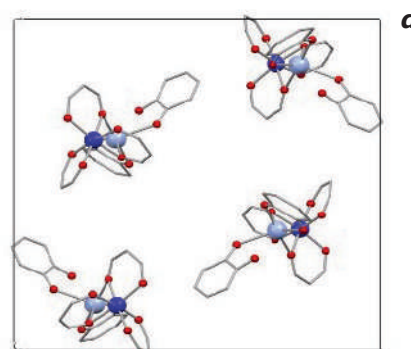
a



b



c



d

Fig. 4. Structure of $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]\text{-I}$ (a) and $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]\text{-II}$ (b) molecules and the fragments of crystal structures of $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]\text{-I}$ (c) and $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]\text{-II}$ (d).

Table 1. Values of the main lengths of the chemical bonds (Å) in the structural fragments $[\text{Na}_4(\text{hfac})_2\text{Q}_6][\text{Co}(\text{hfac})_3]_2$

Chemical bond	d	Chemical bond	d
$[\text{Co}(\text{hfac})_3]^-$			
Co—O(6)	2.057(2)	Co—O(8)	2.045(2)
Co—O(7)	2.084(2)	Co—O(4)	2.060(2)
Co—O(5)	2.054(2)	Co—O(3)	2.085(2)
$[\text{Na}_4(\text{hfac})_2\text{Q}_6]^{2+}$			
Na(1)—O(1A)	2.351(2)	Na(2)—O(16A)	2.365(2)
Na(1)—O(2')	2.404(2)	Na(2)—O(1C)	2.374(2)
Na(1)—O(1)	2.412(2)	Na(2)—O(16C)	2.457(2)
Na(1)—O(16B)	2.451(2)	Na(2)—O(1)	2.470(2)
Na(1)—O(1B)	2.452(2)	Na(2)—O(2')	2.510(2)
		Na(2)—O(1')	2.518(2)
		Na(2)—O(2)	2.532(2)
Q			
Chemical bond	A	B	C
O1—C2	1.215(3)	1.219(3)	1.214(3)
C15—O16	1.217(3)	1.215(3)	1.223(3)
C2—C3	1.460(4)	1.470(3)	1.468(4)
C2A—C15	1.561(4)	1.551(3)	1.559(4)
C3—C8	1.337(4)	1.332(4)	1.329(4)
C8—C9	1.442(4)	1.453(4)	1.448(4)
C9—C10	1.336(4)	1.325(4)	1.338(4)
C10—C15	1.463(4)	1.468(4)	1.449(3)

References

1. K. Chakarawet, T.D. Harris, J.R. Long *Chem. Sci.*, 2020, **11**, 8196. DOI: 10.1039/D0SC03078C.
2. A. Mizuno, R. Matsuoka, T. Mibu, T. Kusamoto *Chem. Rev.*, 2024, **124**(3), 1034. DOI: 10.1021/acs.chemrev.3c00613.
3. D.M. D'Alessandro *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 8957. DOI: 10.1039/C6CC00805D.
4. J.S. Miller, K.S. Min *Angew. Chemie. Int. Ed.*, 2009, **48**, 262. DOI: 10.1002/anie.200705138.
5. J.F. Allen, W. Martin *Nature*, 2007, **445**, 610. DOI: 10.1038/445610a.
6. *Redox Biochemistry*, Ed. R. Banerjee, USA, NJ, Hoboken, John Wiley & Sons, Inc, 2007, 317 pp. DOI: 10.1002/9780470177334.
7. J. Chen, J. Yang, M. Yadav, D.A. Shultz, M.L. Kirk *Inorg. Chem.*, 2023, **62**(2), 739. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c02903.
8. F.E. Salvador, J.O. Barajas, W.-Y. Gao *Inorg. Chem.*, 2023, **62**(8), 3333. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c04019.
9. E.J. Son, J.H. Kim, K. Kim, C.B. Park *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 11179. DOI: 10.1039/C6TA03123D.
10. A. Moledo Vicente Guedes, L. Sodr  de Abreu, I.A.V. Maldonado, W.S. Fernandes, T.M. Cardozo, R.A. All o Cassaro, M. Scarpellini, G. Poneti *RSC Adv.*, 2023, **13**, 20050. DOI: 10.1039/D3RA03235C.
11. F.Z. M. Zahir, M.A. Hay, J.T. Janetzki, R.W. Gable, L. Goerigk, C. Boskovic *Chem. Sci.*, 2024, **15**, 5694. DOI: 10.1039/D3SC04493A.
12. V.I. Ovcharenko, S.V. Fokin, E.Y. Fursova, O.V. Kuznetsova, E.V. Tretyakov, G.V. Romanenko, A.S. Bogomyakov *Inorg. Chem.*, 2011, **50**(10), 4307. DOI: 10.1021/ic1022483.
13. V.I. Ovcharenko, E. V. Gorelik, S. V. Fokin, G. V. Romanenko, V.N. Ikorskii, A. V. Krashilina, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**(34), 10512. DOI: 10.1021/ja072463b.
14. S.V. Fokin, E.Y. Fursova, G.A. Letyagin, A.S. Bogomyakov, V.A. Morozov, G.V. Romanenko, V.I. Ovcharenko *J. Struct. Chem.*, 2020, **61**(4), 541. DOI: 10.1134/S002247662004006X.
15. S.V. Fokin, G.A. Letyagin, G.V. Romanenko, A.S. Bogomyakov, M.V. Petrova, V.A. Morozov, V.I. Ovcharenko *Russ. Chem. Bull.*, 2018, **67**(1), 61. DOI: 10.1007/s11172-018-2038-2.
16. G.V. Romanenko, S.V. Fokin, G.A. Letyagin, A.S. Bogomyakov, V.I. Ovcharenko *J. Struct. Chem.*, 2019, **60**(7), 1091. DOI: 10.1134/S0022476619070102.
17. C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, 2016, **72**, 171. DOI: 10.1107/S205252520616003954.
18. S.N. Brown *Inorg. Chem.*, 2012, **51**(3), 1251. DOI: 10.1021/ic202764j.
19. L. Krause, R. Herbst-Irmer, G.M. Sheldrick, D. Stalke *J. Appl. Crystallogr.*, 2015, **48**(1), 3. DOI: 10.1107/S1600576714022985.
20. G.M. Sheldrick *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.*, 2015, **71**(1), 3. DOI: 10.1107/S2053229614024218.

Разработка новых методов электрохимического генерирования и активации высокоэффективных катализаторов олигомеризации этилена на основе 3d-металлов VIII группы и α -дифенилфосфиноглицинов*

О.С. Софьичева, Д.Г. Яхваров

Настоящее исследование направлено на разработку высокоэффективных и экологически безопасных методов получения новых катализаторов процессов олигомеризации и полимеризации этилена на основе 3d-металлов VIII группы (кобальта и никеля) и N-производных α -дифенилфосфиноглицинов при использовании методов органического и электрохимического синтеза. По реакции трехкомпонентной конденсации дифенилфосфина, первичного амина и моногидрата глиоксиловой кислоты синтезированы и охарактеризованы различными физико-химическими методами новые α -дифенилфосфиноглицины, исследованы их электрохимические свойства и реакционная способность в присутствии нейтральных и двухзарядных комплексов 3d-металлов VIII группы (кобальта и никеля). Методом квантово-химических расчетов обосновано влияние заместителя при аминогруппе в N-производных α -дифенилфосфиноглицинах на молекулярно-массовое распределение α -олефиновых продуктов процесса каталитической олигомеризации этилена и выявлено, что разница в активности систем L/Ni, где L – N-(арил) α -дифенилфосфиноглицин, обусловлена стерическими эффектами, влияющими на относительную термодинамическую стабильность различных конформаций катализатора, а также на термодинамические и кинетические параметры различных конкурирующих каталитических превращений. Полученные результаты могут послужить основой для будущего рационального проектирования новых каталитически активных систем с заданными свойствами.

Ключевые слова: α -дифенилфосфиноглицины, металлоорганические комплексы, катализаторы, никель, кобальт, гомогенный катализ, олигомеризация этилена, электрохимические методы.

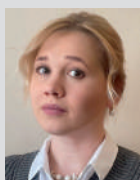
*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №19-29-08051).

Введение

На сегодняшний день показано, что электрохимические методы могут быть эффективно использованы для синтеза многих металлоорганических соединений, в том числе металлоорганических катализаторов гомогенного катализа, который обладает рядом существенных преимуществ по сравнению с гетерогенным, особенно, если речь идет о селективности и эффективности [1–3]. Яркими примерами подобных металлоорганических катализаторов служат комплексы никеля благодаря их высокой реакционной способности по отношению ко многим функцио-

нальным группам, и которые способны катализировать процессы образования связей C–C, C–P, C–Si и других [4–7]. Однако стоит обратить внимание на возрастающий интерес к таким металлам, как кобальт, обладающим высокой химической активностью и специфическими свойствами – каталитическими, магнитными, механическими, оптическими и электрическими [8–12], что позволяет использовать этот металл в различных областях промышленности [13–15].

Внимание нашего научного коллектива сосредоточено на поиске альтернативных путей генерирования активных форм металлоорганических комплексов переходных 3d-металлов, являющиеся ключевыми интермедиатами в различных процессах гомо- и кросс-сочетания с участием галогенидов, хлорфосфинов и некоторых других органических и элементоорганических соединений [16, 17], а также процессов каталитической олигомеризации и сополимеризации ненасыщенных соединений [18, 19]. В основу исследований легла разработка метода электрохимического генерирования активных форм



СОФЬИЧЕВА
Ольга Сергеевна
Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова,
Казанский научный центр РАН

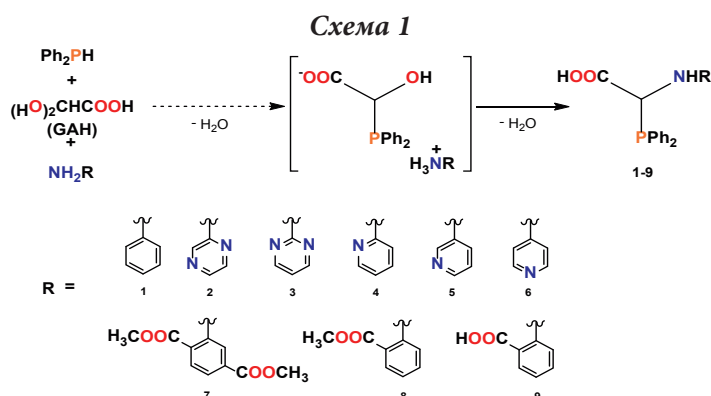


ЯХВАРОВ
Дмитрий Григорьевич
профессор РАН,
Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова,
Казанский научный центр РАН

катализаторов для гомогенной олигомеризации этилена на основе производных α -дифенилфосфиноглицинов [20, 21], которые содержат в своей структуре РССО-хелатный фрагмент и, в отличие от аналогов [22–25], позволяют проводить тонкую настройку электрофильности металлического центра активной формы катализатора путем варьирования заместителя при атоме азота в лиганде, и тем самым смещать молекулярно-массовое распределение продуктов в сторону короткоцепочечных α -олефинов. Это является актуальной задачей в рамках ускоренного импортозамещения, а также с учетом того, что подобных функциональных систем в литературе не описано.

Результаты и обсуждение

Наиболее простым способом получения производных α -дифенилфосфиноглицинов является реакция трехкомпонентной конденсации дифенилфосфина, первичного амина и моногидрата глиоксиловой кислоты (схема 1), которая протекает «в одном реакторе» (one-pot) при комнатной температуре [18–26].



Легкая и удобная методика, разработанная нашим коллективом, позволила выделить и охарактеризовать новые α -дифенилфосфиноглицины 1–9.

Гомогенная олигомеризация этилена

Внимание нашего научного коллектива было обращено к изучению влияния заместителя при аминогруппе производных α -дифенилфосфиноглицинов [19], которые содержат в своей структуре тот же РССО-хелатный фрагмент, что и известные лиганды никельорганических катализаторов компании Shell, которые позволяют селективно получать отдельные фракции короткоцепочечных α -олефинов в результате гомогенной олигомеризации этилена [18, 19]. Данный интерес к α -дифенилфосфиноглицинам вызван возможностью проводить тонкую настройку электрофильности металлического центра активной формы никельорганического катализатора на их основе путем варьирования заместителя при атоме азота в лиганде и тем самым смещать молекулярно-массовое распределение продуктов в сторону короткоцепочечных α -олефинов. Чтобы обосновать влияние

N-заместителей на молекулярно-массовое распределение α -олефиновых продуктов, мы провели исследование возможных механизмов олигомеризации этилена, катализируемой системами L/Ni (L – α -фосфиноглицины), с помощью теории функционала плотности (DFT).

На первом этапе влияние электронных эффектов заместителей в бензольных кольцах при атомах азота и фосфора оценивалось путем вычисления естественных атомных зарядов, полученных из анализа естественной заполняемости на натуральных атомных орбиталях (NPA) для комплекса гидрида никеля (LPO) NiH, где LPO обозначает донорные атомы лигандов L на основе α -фосфиноглицинов). Атомы кислорода и водорода могут находиться либо в *транс*-, либо в *цис*-положении относительно друг друга, что приводит к двум изомерным формам гидридного комплекса никеля (*транс* и *цис* в дальнейшем). Обе изомерные формы могут находиться в различных конформациях, связанных с вращением вокруг связей C(H)—N и P—CAr. Предварительные расчеты показали, что у всех разновидностей *орто*-атом азота бензольного кольца находится в *транс*-положении по связи N—H, в то время как различные сложноэфирные заместители занимают другое *орто*-положение, которое оказалось более благоприятным из-за водородной связи, образованной между карбонильным кислородом и атомами водорода амина. В конформационном ряду, связанном с лигандом, *транс*-изомер термодинамически более стабилен, чем его *цис*-аналог. Рассчитанные заряды NPA на атомах азота, фосфора и никеля позволяют предположить, что влияние электронных эффектов N- и P-заместителей пренебрежимо мало [19].

Дальнейшее понимание влияния заместителей на результат каталитической олигомеризации было получено путем изучения возможных путей протекания реакции для двух эталонных каталитических си-

Таблица 1. Результаты каталитической олигомеризации этилена с использованием системы L/Ni ¹

Лиганд	TON ²	Распределение олигомеров, % масс.				S(αC) ³ , %
		C ₄₋₁₀	C ₁₂₋₂₀	C ₂₂₋₃₀	C ₃₀₊ (полимер)	
1	2 950	н.н. ⁴	н.н. ⁴	н.н. ⁴	100.0	93
2	1 760	84.0	10.0	6.0	н.н. ⁴	96
3	461	70.0	16.0	1.0	13.0	97
4	822	89.0	9.0	0.0	1.02	94
5	1 960	68.1	1.9	н.н. ⁴	30.0	70
6	1 710	68.1	3.9	н.н. ⁴	28.0	72
7	6 140	2.0	н.н. ⁴	н.н. ⁴	98.0	98
8	1 320	3.1	7.1	9.0	80.8	97
9	1 580	12.7	21.7	19.7	45.9	96

¹ Условия реакции: количество лиганда/ $Ni(COD)_2$ =0.1/0.1 ммоль; растворитель – ТГФ (20 мл); начальное давление этилена 30–32 бар; время реакции 18–22 ч; температура термостата 80°C;

² TON – число оборотов, выраженное, как количество прореагировавшего этилена на моль катализатора (моль_{C₂H₄}·моль_{Ni}⁻¹);

³ S(αC) – селективность по линейным α -олефинам, рассчитанная как среднее значение для фракций C₁₀, C₁₂, C₁₄ и C₁₆;

⁴ н.н. – не найдено.

стем: N-(фенил)- α -дифенилфосфиноглицина $1/Ni(COD)_2$ и N-(пиразин-2-ил)- α -дифенилфосфиноглицина $2/Ni(COD)_2$ (где COD – циклооктадиен-1,5), демонстрирующих наиболее выраженную разницу в характеристиках продуктов гомогенной олигомеризации этилена с участием α -дифенилфосфиноглицинов в качестве лигандов (таблица 1).

Так, каталитическая система $1/Ni(COD)_2$ приводит к образованию высокомолекулярных продуктов гомогенной олигомеризации этилена, а система $2/Ni(COD)_2$ приводит к преимущественному образованию короткоцепочечных линейных α -олефинов, в основном бутена-1.

Согласно расчетам, каталитическое превращение этилена в олигомеры может протекать по различным конкурирующим механизмам: *путь 1* с образованием высокомолекулярных олигомеров и *путь 2*, ведущий к образованию бутена-1. Ключевое различие между путями заключается в превращении $(LPO)NiH(C_2H_4)$ в свой *цис*-изомер. *Путь 1* предполагает более низкий барьер активации и, следовательно, является кинетически контролируемым путем. Напротив, *путь 2* является термодинамически контролируемым путем, поскольку стадия

изомеризации имеет более высокий барьер активации, но дает термодинамически более стабильный промежуточный продукт. Согласно экспериментальным данным, олигомеризация этилена протекает по *пути 1* в случае каталитической системы $1/Ni(COD)_2$ и по *пути 2*, если она катализируется системой $2/Ni(COD)_2$. Результаты теоретических расчетов и экспериментальных данных согласуются с этими выводами. В случае катализатора на основе $2/Ni(COD)_2$, конформация которого обеспечивает более удобную стерическую для каталитических превращений, соответствующие расчетные барьеры активации снижены до 15,2 (*путь 1*) и 17,1 (*путь 2*) ккал/моль, а разница между ними уменьшается на 27% в пользу термодинамически контролируемого пути. При низких температурах реакция может протекать только по кинетически контролируемому пути, ведущему к полимерным продуктам (рис. 1)

Для катализатора на основе $2/Ni(COD)_2$ *путь 1* характеризуется более низкими активационными барьерами и более стабильными промежуточными продуктами по сравнению с катализатором на основе $1/Ni(COD)_2$. Мы предположили, что подобное явление может быть связано с наличием замещенного гетероатома (азота) в *орто*-положении бензольного кольца заместителя при аминогруппе в α -дифенилфосфиноглицине **2**. Данный вывод подтверждается высокой каталитической активностью в реакциях гомогенной олигомеризации этилена каталитических систем на основе α -дифенилфосфиноглицинов **3** и **4** [26], ведущих к образованию короткоцепочечных α -олефинов аналогично каталитической системе на основе лиганда **2**. Стоит отметить, что N-гетероарилзамещенные α -дифенилфосфиноглицины **5** и **6**, в которых азот находился только в *мета*- или *пара*-положении [19], оказались менее селективными по отношению к короткоцепочечным олигомерам (суммарный выход короткоцепочечных фракций линейных α -олефинов C₄–C₁₀ составил 68%), что указывает на особую роль гетероатома азота в *ор*-

то-положении бензольного кольца заместителя при аминок-группе в α -дифенилфосфиноглицинах.

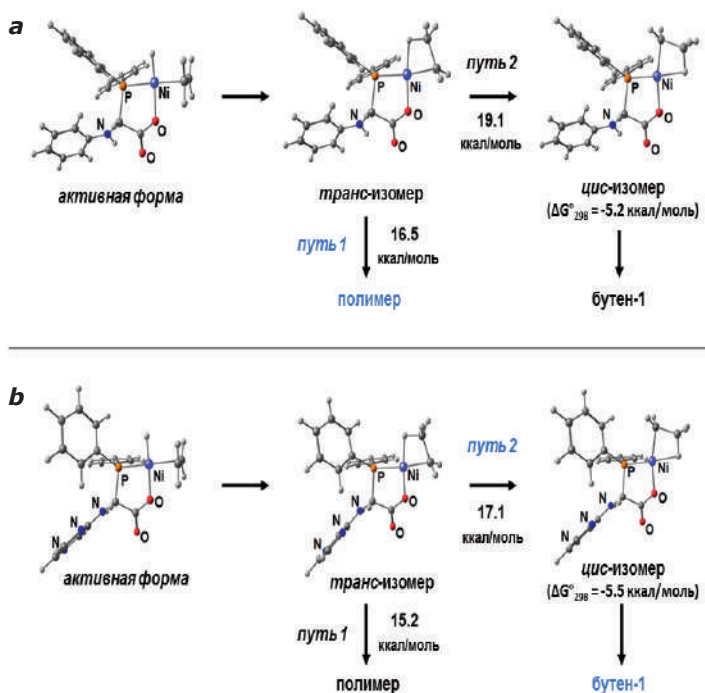


Рис. 1. Основные пути реакций для каталитических систем на основе лигандов 1 (а) и 2 (б).

Анализ продуктивности процесса гомогенной олигомеризации этилена с участием каталитических систем на основе лигандов 2–4, показал, что несмотря на значительно более высокую селективность системы $2/\text{Ni}(\text{COD})_2$ по отношению к фракциям линейных α -олефинов C_4 – C_{10} ,

система $4/\text{Ni}(\text{COD})_2$ обладает наибольшей активностью в процессах гомогенной олигомеризации этилена, демонстрируя максимальное значение фактического $\text{TOF}=411 \text{ ч}^{-1}$ в период основного снижения давления (в течение 1.2 ч с момента начала реакции) по сравнению с другими двумя системами ($2/\text{Ni}(\text{COD})_2$ и $3/\text{Ni}(\text{COD})_2$) в тех же условиях. Стоит отметить, что по этой же причине данная система имеет и более высокие показатели выхода бутенов ($1556 \text{ г}_{\text{олиг}}/\text{г}_{\text{Ni}}$) и гексенов ($1039 \text{ г}_{\text{олиг}}/\text{г}_{\text{Ni}}$), однако анализ распределения Шульца – Флори продуктов олигомеризации этилена [26], определенного на основании результатов хроматографического анализа, показывает, что самой эффективной в образовании бутеновой фракции остается каталитическая система $2/\text{Ni}(\text{COD})_2$.

Именно по этой причине для обеспечения селективности по бутену-1 и гексену-1 более 70% были проведены каталитические тесты по оптимизации процесса олигомеризации этилена на примере системы $2/\text{Ni}(\text{COD})_2$, путем варьирования температуры каталитической олигомеризации этилена (табл. 2).

Таблица 2. Результаты каталитических испытаний системы N -(пиразин-2-ил) α -дифенилфосфиноглицина $2/\text{Ni}(\text{COD})_2$ в процессе олигомеризации этилена при температурах 30–130 °C¹

№	T, °C	α^2	Распределение олигомеров, % масс.				$S(\sigma)^3$, %	TOF ⁴	TON ⁵	Выход бутенов, $\text{г}_{\text{олиг}}/\text{г}_{\text{Ni}}$	Выход гексенов, $\text{г}_{\text{олиг}}/\text{г}_{\text{Ni}}$	Скор. образ. бутена-1, $\text{г}_{\text{олиг}}/(\text{г}_{\text{Ni}} \cdot \text{ч})$	Скор. образ. гексена-1, $\text{г}_{\text{олиг}}/(\text{г}_{\text{Ni}} \cdot \text{ч})$
			C_4	C_6	C_8	C_{10+}							
1.	30	0.52	39.2	26.1	15.5	19.2	79	—	28	5.5	3.7	—	—
2.	55	0.66	16.9	16.8	14.9	51.4	85	48	717	57.8	57.5	3.3	3.3
3.	80	0.19	72.6	20.6	5.2	1.6	93	52	783	270.8	76.8	16.8	4.8
4.	105	0.20	71.4	21.2	5.6	1.8	90	509	763	259.9	77.2	168.1	47.3
5.	130	0.41	31.3	19.2	10.5	39.0	86	203	406	60.4	37.1	26.0	15.9

¹ Условия реакции: количество лиганда/ $\text{Ni}(\text{COD})_2=0.1/0.1$ ммоль; растворитель – ТГФ (20 мл); начальное давление этилена 30–32 атм.; время реакции 18–22 ч;

² α – постоянная Шульца – Флори;

³ $S(\sigma)$ – селективность по линейным α -олефинам, рассчитанная как среднее значение для фракций C_{10} , C_{12} , C_{14} и C_{16} ;

⁴ TOF – фактическая частота оборотов (с учетом времени снижения давления этилена);

⁵ TON – число оборотов, выраженное, как количество прореагировавшего этилена на моль катализатора ($\text{моль}_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot \text{моль}_{\text{Ni}}^{-1}$).

Из анализа активности системы $2/\text{Ni}(\text{COD})_2$ при различных температурах следует (рис. 2), что данная зависимость является экстремальной, а максимальные значения активности наблюдаются в интервале 55–105 °С.

Наименьшие значения TON в случае температуры 30 °С обусловлены тем, что данной температуры недостаточно для полной трансформации композиции $2/\text{Ni}(\text{COD})_2$ в металлгидридный комплекс, который, согласно литературным данным, является активной формой катализатора в процессах гомогенной олигомеризации этилена, а с увеличением температуры со 105 °С до 130 °С, вероятнее всего, происходит термическое разрушение активных металлгидридных центров.

Увеличение температуры от 55 °С до 80–105 °С сопровождается снижением показателя Шульца – Флори с 0.66 до 0.19–0.20 и, соответственно, увеличением селективности по бутенам (с 16.9% до 71.4–72.6%) и гексенам (с 16.8% до 20.6–21.2%) (рис. 3).

Необходимо отметить, что с увеличением температуры до 105–130 °С время снижения давления (то есть длительность процесса олигомеризации) резко сокращается, что обусловлено возрастанием активности катализатора. Вследствие этого фактическое значение частоты оборотов TOF_1 резко возрастает в 10 раз при переходе от 80 °С к 105 °С – с 52 до 509 $\text{моль}_{\text{C}_2\text{H}_4}/(\text{моль}_{\text{Ni}} \cdot \text{ч}^{-1})$. Это эквивалентно отражается на скорости образования бутена-1 и гексена-1, значение которых также возрастает с 16.8 до 168.1 $\text{г}_{\text{олиг}}/(\text{г}_{\text{Ni}} \cdot \text{ч})$ и с 4.6 до 47.3 $\text{г}_{\text{олиг}}/(\text{г}_{\text{Ni}} \cdot \text{ч})$ соответственно [26].

Исследование электрохимических свойств

Одной из основных задач настоящего исследования являлась разработка метода электрохимического генерирования активных форм катализаторов олигомеризации и полимеризации этилена на

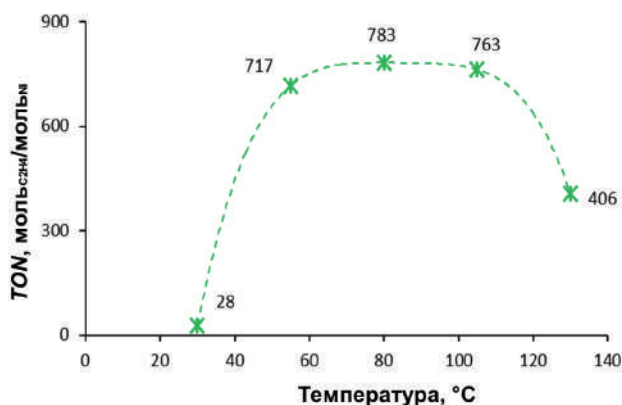


Рис. 2. Зависимость числа оборотов TON от температуры в процессе олигомеризации этилена на системе $2/\text{Ni}(\text{COD})_2$.

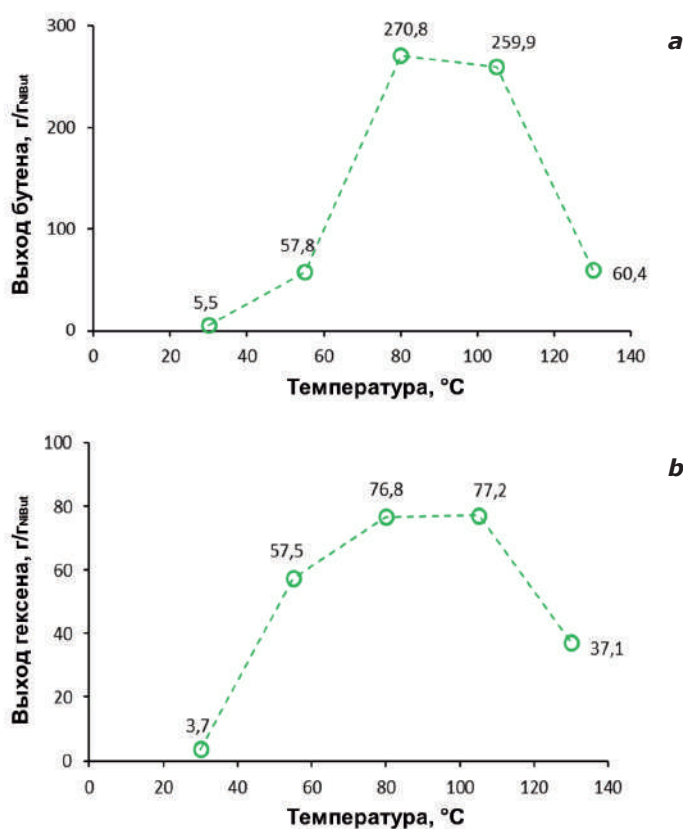


Рис. 3. Зависимость выхода бутенов (а) и гексенов (б) от температуры в процессе олигомеризации этилена на системе $2/\text{Ni}(\text{COD})_2$.

основе α -дифенилфосфиноглицинов по реакции окислительного присоединения к электрохимически восстановленным формам металла (0), и на первом этапе методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) нами были исследованы электрохимические свойства α -дифенилфосфиноглицина 2, а также α -дифенилфосфиноглицинов 7 и 8. Выбор в качестве объектов исследования данных производных в первую очередь обусловлен каталитической активностью никельорганических комплексов на их основе в процессах гомогенной олигомеризации этилена [19]. Их электрохимические свойства представлены в таблице 3.

Таблица 3. Потенциалы пиков (± 0.01 В)* на ЦВА-кривых α -фосфиноглицинов **2**, **7** и **8** (концентрация субстрата $5 \cdot 10^{-4}$ М, катод-СУ, n -В $_4$ NBF $_4$ 0.1 М, $v=50$ мВ/с)

№	Соединение	Катодные пики	$E_{\text{p}}^{\text{red}}$, В	Анодные пики	E_{p}^{ox} , В
1.	N-(пиразин-2-ил) дифенилфосфиноглицин 2	C $_1$	−1.90	A $_1$ A $_2$ A $_3$	−0.22 +0.93 +1.34
2.	N-(2,5-бис(метоксикарбонил)фенил) дифенилфосфиноглицин 7	C $_1$ C $_2$	−2.04 −2.26	A $_1$ A $_2$ A $_3$	+0.77 +1.18 −2.11
3.	N-(2-(метоксикарбонил)фенил) дифенилфосфиноглицин 8	C $_1$	−2.21	A $_1$ A $_2$ A $_3$	+0.82 +1.12 −2.14

* ЦВА записаны без IR-компенсации, потенциалы приведены относительно электрода сравнения Ag/AgNO $_3$ 0.01М в CH $_3$ CN ($E^\circ(\text{Fc}/\text{Fc}^+)=+0.20$ В).

Таким образом из *таблицы 3* следует, что **2** проявляет электрохимическую активность в катодной области потенциалов −1.90 В (отн. 0.01 М Ag/AgNO $_3$ в CH $_3$ CN) за счет наличия в структуре исследуемого α -дифенилфосфиноглицина пиразин-2-ил заместителя при аминогруппе, которому согласно литературным данным соответствуют волны в диапазоне от −1.8 до −2.0 В [27]. В свою очередь, соединения **7** и **8** содержат в структуре заместителя при атоме азота две и одну сложноэфирные группы соответственно, которым на ЦВА-кривых в катодной области, согласно литературным данным, соответствуют два и один квазиобратимых пика восстановления соответственно [28]. В анодной же области всех исследуемых α -дифенилфосфиноглицинов присутствуют пики окисления, связанные с наличием в структуре фосфиновой и гидроксильной групп, которые электрохимически активны в анодной области [21, 29]. Однако стоит отметить, что все α -дифенилфосфиноглицины остаются электрохимически стабильными при отрицательных значения потенциалов рабочего электрода до −1.65 В, который соответствует диапазону восстановления систем M(II)/M(0), что делает их удобными реагентами для электрохимического генерирования активных металлоорганических катализаторов путем окислительного присоединения наночастиц металла (0) либо нейтральных металлоорганических комплексов к исследуемым соединениям.

Следующим этапом являлось исследование возможности использования электрохимических методов для генерирования активных форм катализаторов процессов гомогенной олиго/полимеризации этилена путем изучения методом ЦВА электрохимических свойств и реакционной способности солей CoBr $_2$ и NiBr $_2$ а также комплекса [NiBr $_2$ (bpy) $_2$] по отношению к отобранным α -дифенилфосфиноглицинам. Электрохимические свойства кобальта (II) и никеля (II) в присутствии возрастающих количеств α -дифенилфосфиноглицинов представлены в *таблице 4*.

После анализа экспериментальных данных установлено, что в присутствии α -дифенилфосфиноглицинов на

ЦВА-кривой солей кобальта (II) и никеля (II) происходит небольшое раздвоение либо уширение первого пика восстановления C $_1$ и появление нового пика при более катодных потенциалах, с одновременным исчезновением пика реокисления металла (0) A $_1$ на поверхности рабочего электрода. Возникновение предпика C $_1$ является достаточно распространенным явлением для фосфорорганических лигандов, что связано с наличием эффекта обратного π -донирования d-электронов металла на координированный атом фосфора, что суммарно приводит к некоторому снижению электронной плотности на атоме металла, а отсутствие пика A $_1$ свидетельствует о предотвращении процесса электрохимического осаждения восстановленных металлических форм за счет образования новых комплексов 3d-металлов VIII группы.

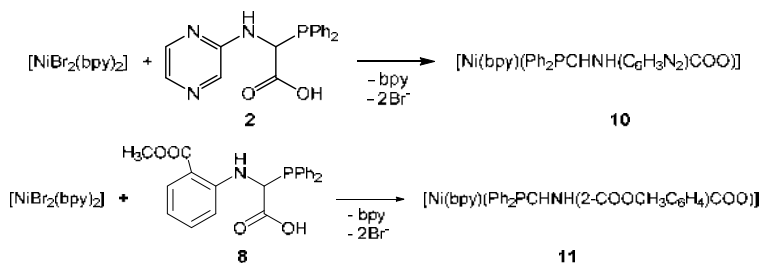
Таким образом, можно заключить, что α -дифенилфосфино- α -аминокислоты способны выступать в качестве лигандов по отношению как к окисленной M(II), так и восстановленной M(0) формам солей. Мониторинг методом ИЭР (ионизация электрораспылением) масс-спектрометрии электрохимических процессов, происходящих в растворе солей никеля в присутствии α -дифенилфосфиноглицинов в момент проведения ЦВА, подтверждает данное предположение.

Таблица 4. Электрохимические свойства солей кобальта (II) и никеля (II) в присутствии возрастающих количеств α -фосфино- α -аминокислот 2, 7 и 8 (концентрация субстрата $5 \cdot 10^{-3}$ M, катод-SU, n-Bu₄NBF₄, 0.1 M, $\nu=50$ мВ/с)

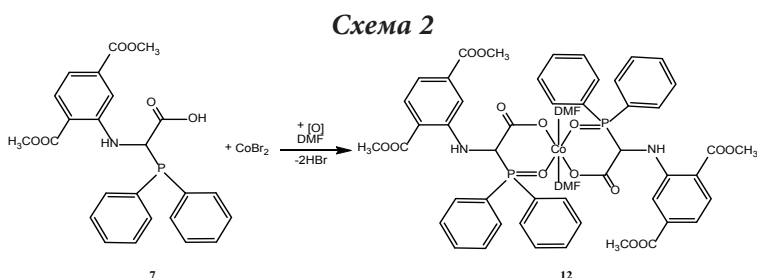
№	Соединение	Катодные пики	$E_{\text{кат}}, \text{В}$	Анодные пики	$E_{\text{ан}}, \text{В}$	№	Соединение	Катодные пики	$E_{\text{кат}}, \text{В}$	Анодные пики	$E_{\text{ан}}, \text{В}$
1.	CoBr ₂	C ₁	-1.46	A ₁ A ₂ A ₃	-0.36 +0.61 +1.08			C ₁ C ₂ C ₃	— -1.58 -1.80 -2.15	A ₁ A ₂ A ₃	— +0.71 —
2.	NiBr ₂	C ₁	-1.55	A ₁ A ₂ A ₃	-0.08 +0.40 +0.87	8.	NiBr ₂ /7	C ₁ C ₂ C ₃	— -1.59 -1.81 -2.16	A ₁ A ₂ A ₃	— +0.85 —
3.	[NiBr ₂ (bpy) ₂]	C ₁ C ₂	-1.33 -2.06	A ₁ A ₂ A ₃	-1.24 -1.97 +0.48 +0.90			C ₁ C ₂ C ₃	— -1.59 -1.81 -2.16	A ₁ A ₂ A ₃	— +0.85 —
4.	CoBr ₂ /7	C ₁ C ₂ C ₃	-1.41 -1.87 —	A ₁ A ₂ A ₃	— +0.67 +1.38			C ₁ C ₂ C ₃	-1.46 -2.21 -1.74 -2.31	A ₁ A ₂ A ₃	— -2.08 +0.52 —
		C ₁ C ₂ C ₃	-1.42 -1.89 -2.10	A ₁ A ₂ A ₃	— +0.61 +1.08	9.	[NiBr ₂ (bpy) ₂]/7	C ₁ C ₂ C ₃	-1.52 -2.25 -1.81 -2.32	A ₁ A ₂ A ₃	— -2.13 +0.57 —
		C ₁ C ₂ C ₃	— -1.89 -2.19	A ₁ A ₂ A ₃	— +0.61 +1.08			C ₁ C ₂ C ₃	-1.55 -2.27 -1.86 -2.32	A ₁ A ₂ A ₃	— -2.14 +0.57 —
5.	NiBr ₂ /2	C ₁ C ₂ C ₃	— -1.41 -1.97	A ₁ A ₂ A ₃	— +0.72 —	10.	CoBr ₂ /8	C ₁ C ₂ C ₃	-1.54 -1.88 -2.30	A ₁ A ₂ A ₃	— +0.61 +1.08 —
		C ₁ C ₂ C ₃	— -1.40 -2.02	A ₁ A ₂ A ₃	— +0.88 —			C ₁ C ₂ C ₃	— -1.89 -2.30	A ₁ A ₂ A ₃	— +0.61 +1.08 —
		C ₁ C ₂ C ₃	— -1.37 -2.06	A ₁ A ₂ A ₃	— +0.99 —			C ₁ C ₂ C ₃	— -1.58 -2.15	A ₁ A ₂ A ₃	— +0.62 +0.97 —
6.	[NiBr ₂ (bpy) ₂]/2	C ₁ C ₂ C ₃	-1.55 -2.30 —	A ₁ A ₂ A ₃	-1.37 -2.18 +0.50 +1.05	11.	NiBr ₂ /8	C ₁ C ₂ C ₃	— -1.59 -2.16	A ₁ A ₂ A ₃	— +0.65 — —
		C ₁ C ₂ C ₃	-1.52 -2.27 —	A ₁ A ₂ A ₃	-1.41 -2.14 +0.50 +1.05			C ₁ C ₂ C ₃	— -1.59 -2.16	A ₁ A ₂ A ₃	— +0.69 — —
		C ₁ C ₂ C ₃	— -1.54 -1.78 -2.18	A ₁ A ₂ A ₃	— +0.71 +1.50			C ₁ C ₂ C ₃	-1.48 -2.20 -1.65	A ₁ A ₂ A ₃	— -2.07 +0.45 —
7.	CoBr ₂ /7	C ₁ C ₂ C ₃	— -1.70 -1.89 -2.30	A ₁ A ₂ A ₃	— +0.85 +1.78	12.	[NiBr ₂ (bpy) ₂]/8	C ₁ C ₂ C ₃	-1.49 -2.21 -1.66	A ₁ A ₂ A ₃	— -2.07 +0.48 —

* ЦВА записаны без IR-компенсации, потенциалы приведены относительно электрода сравнения Ag/AgNO₃ 0.01M в CH₃CN ($E^\circ(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20$ В).

Так, на масс-спектре раствора комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})_2]$ после добавления эквивалентного количества лиганда **2** присутствует пик m/z 551.5, соответствующий комплексному катиону $[\text{Ni}(\text{bpy})(\text{Ph}_2\text{PCHNH}(\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2)\text{COO})]$ **10**, а при добавлении **8** на масс-спектре раствора зарегистрирован пик m/z 608.2, соответствующий протонированному комплексу $[\text{Ni}(\text{bpy})(\text{Ph}_2\text{PCHNH}(2\text{-COOCH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{COO})]$ **11**:



Для достижения поставленных задач был осуществлен синтез комплекса кобальта **12** на основе N-(2,5-бис(метоксикарбонил)фенил)-α-дифенилфосфорилглицината **7** (схема 2), выход которого составил 67%. Структура полученного комплекса подтверждена методом рентгеновской дифракции [30].



Согласно рентгенодифракционным данным, комплекс $[\text{Co}(\text{DPG})_2(\text{DMF})_2]$ **12** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1$. В элементарной ячейке наблюдали одну молекулу комплекса с двумя скоординированными к металлическому центру молекулами ДМФА и двумя молекулами N-(2,5-бис(метоксикарбонил)фенил) α-дифенилфосфорилглицината. Геометрия металлического центра в пространстве представлена в виде октаэдра (рис. 4).

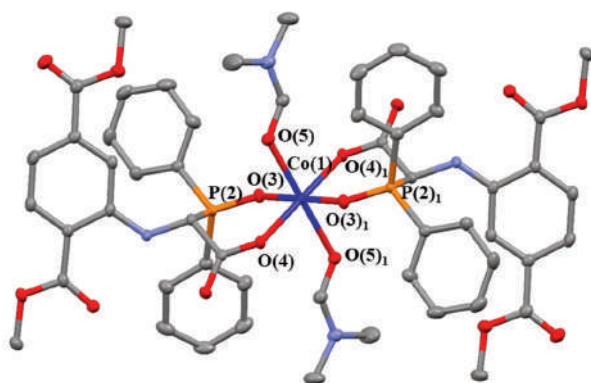


Рис. 4. Общий вид молекулы $[\text{Co}(\text{DPG})_2(\text{DMF})_2]$ **12** в кристалле (атомы водорода не показаны для ясности).

В связи с тем, что подобные бисхелатные комплексы могут выступать в роли наиболее вероятных интермедиатов процессов электрохимического генерирования металло-органических комплексов на основе α-дифенилфосфиноглицинов, методом ЦВА были исследованы электрохимические свойства полученного комплекса.

На ЦВА-кривой комплекса $[\text{Co}(\text{DPG})_2(\text{DMF})_2]$ развертка потенциала рабочего электрода проводилась сначала в сторону катодных значений до потенциала -2.50 В (рис. 5).

В катодной области потенциалов в этом случае наблюдается необратимый пик восстановления C_1 , который соответствует электрохимическому двухэлектронному процессу восстановления $\text{Co}(\text{II})$ в $\text{Co}(0)$ с образованием металлического кобальта, имеющего пик реокисления при потенциалах пика A_1 , как и для описанного выше процесса электрохимического восстановления CoBr_2 . Более того, пики восстановления комплекса $[\text{Co}(\text{DPG})_2(\text{DMF})_2]$ были обнаружены и на ЦВА кривых раствора CoBr_2 в присутствии N-(2,5-бис(метоксикарбонил)фенил) α-дифенилфосфиноглицина, а его электрохимическое поведение аналогично электрохимическому поведению комплекса никеля на основе N-(пиразин-2-ил) α-мезитил(фенил) фосфорилгликолята в результате препаративного электролиза. Электрохимические характеристики комплекса **12** приведены в таблице 5.

Стоит отметить, что при сканировании ЦВА-кривой сначала в сторону анодных значений пик восстановления комплекса смещается в более отрицательную область потенциалов (C_2), что может свидетельствовать об образовании новых частиц в растворе в результате электроокислительных процессов (пики A_2 и A_3). Однако при достижении пика A_2 с последующим сканированием потенциала рабочего электрода в область катодных значений пик C_2 не

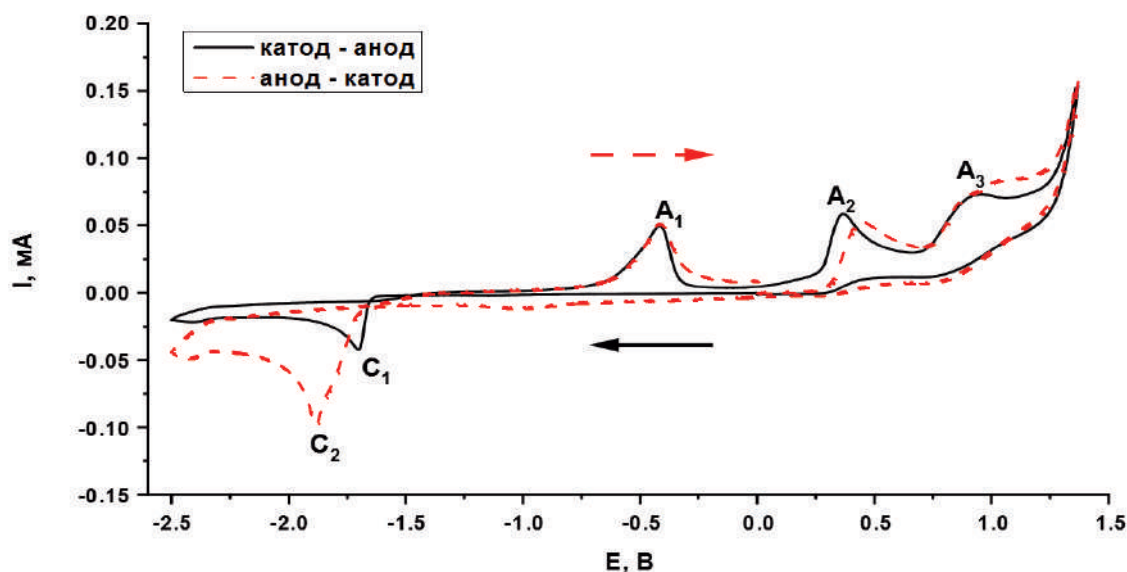


Рис. 5. ЦВА-кривые комплекса **12**. Развертка потенциала рабочего электрода от 0.00 В до -2.50 В, обратно до 1.40 В и далее до 0.00 В (сплошная линия); от 0.00 В до 1.40 В, далее до -2.50 В и обратно до 0.00 В (пунктир).

Таблица 5. Потенциалы пиков (± 0.01 В)* на ЦВА-кривых комплекса **12**, концентрация субстрата ($5 \cdot 10^{-3}$ М) в ДМФА в присутствии $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ ($1 \cdot 10^{-1}$ М) (стеклоуглеродный электрод, скорость развертки – 50 мВ/с)

Соединение	Катодные пики	E_p^{red} , В	Анодные пики	E_p^{ox} , В
12	C_1 C_2	-1.70 -1.88	A_1 A_2 A_3	-0.40 +0.36 +0.95

*ЦВА регистрировали без IR-компенсации. Все потенциалы относительно ЭС Ag/AgNO₃ $1 \cdot 10^{-2}$ М раствор в CH₃CN ($E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20$ В).

наблюдается. Следовательно, для образования новой комплексной формы комплекса кобальта, восстанавливающейся при потенциале пика C_2 , необходимо предварительное более глубокое окисление исследуемого комплекса $[\text{Co}(\text{DPG})_2(\text{DMF})_2]$ при потенциалах пика A_3 .

Заключение

Разрабатываемые методы основаны на сочетании принципов координационной химии с методами электрохимического и классического органического синтеза и предназначены для получения высокоэффективных катализаторов гомогенной олигомеризации этилена на основе фосфорорганических производных природных α -аминокислот, селективных к отдельным фракциям низкомолекулярных линейных α -олефинов. На сегодняшний день эти методы не имеют аналогов.

Проведенный количественный анализ молекулярных структур и относительной термодинамической стабильности α -дифенилфосфиноглицинов, комплексов переходных металлов на их основе и интермедиатов каталитической гомогенной олигомеризации этилена с их участием несет в себе огромное фундаментальное значение. Ранее в мировой литературе процесс гомогенной олигомеризации этилена с участием никельорганических комплексов на основе фосфорорганических соединений объяснялся постулированным механизмом, не учитывающим кинетические и термодинамические факторы, влияющие на молекулярно-массовое распределение продуктов гомогенной олигомеризации этилена. Более того, найдены наиболее оптимальные условия селективного получения бутена-1, в котором заинтересована российская промышленность. Методом масс-спектрометрического анализа подтверждена возможность электрохимического генерирования новых металлоорганических комплексов 3d-металлов VIII-группы на основе новых α -дифенилфосфиноглицинов, подобраны наиболее оптимальные условия для их получения и получены первые примеры комплексов на кобальтовом и никелевом центре.

Таким образом, фундаментальные и практические знания, полученные при выполнении настоящего исследования, могут служить основой для будущего рационального проектирования новых каталитически активных систем с заданными свойствами.

Литература

1. Ю.Г. Будникова
Успехи химии, 2002, 71(2), 126.
DOI: 10.1070/RC2002v071n02ABEH000697.
2. G.P. Chiusoli, P.M. Maitlis
Metal-Catalysis in Industrial Organic Processes, UK, Cambridge,
R. Soc. Chem., 2006. 290 pp. DOI: 10.1039/9781847555328.
3. J.-Y. Nedelec, J. Perichon, M. Troupel
Top. Curr. Chem., 1997, 185, 141.
DOI: 10.1007/3-540-61454-0_72.
4. Z.N. Gafurov, I.F. Sakharov, A.A. Kagilev, A.O. Kantyukov,
K.R. Khayarov, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov
Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem., 2020, 195(9), 726.
DOI: 10.1080/10426507.2020.1756289.
5. G.E. Bektukhamedov, A.V. Sukhov, A.M. Kuchkaev,
D.G. Yakhvarov
Catalysts, 2020, 10(5), 498. DOI: 10.3390/catal10050498.
6. H. Olivier-Bourbigou, P.A. Breuil, L. Magna, T. Michel
Chem. Rev., 2020, 120(15), 7919.
DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00076.
7. L. Luconi, G. Tuci, Z. Gafurov, G. Mercuri, A. Kagilev,
C. Pettinari, V. Morozov, D. Yakhvarov, A. Rossin,
G. Giambastiani
Inorg. Chim. Acta, 2021, 517, 120182.
DOI: 10.1016/j.ica.2020.120182.
8. X. Huang, X. Xiao, W. Zhang, X. Fan, L. Zhang, C. Cheng, S. Li,
H. Ge, Q. Wang, L. Chen
Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, 19, 4019.
DOI: 10.1039/C6CP07852D.
9. A. Kleibert, J. Passig, K.H. Meiwes-Broer, M. Getzlaff,
J. Bansmann
J. Appl. Phys., 2007, 101, 114318. DOI:10.1063/1.2745330.
10. M.C. Wobbe, M.A. Zwijnenburg
Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17, 28892.
DOI: 10.1039/C5CP04851F.
11. S. Kumar, S. Jain, N. Verma
Appl. Nanosci., 2012, 2, 127.
DOI: 10.1007/s13204-011-0046-8.
12. E.M.M. Ibrahim, A.M. Abu-Dief, A. Elshafaie, A.M. Ahmed
Mater. Chem. Phys., 2017, 192, 41.
DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.01.054
13. A. Gual, C. Godard, S. Castillon, C. Claver
Dalton Trans., 2010, 39, 11499. DOI: 10.1039/C0DT00584C.
14. J.D. Scholten, B.C. Leal, J. Dupont
ACS Catal., 2011, 2, 184. DOI: 10.1021/cs200525e.
15. S. Willing, H. Lehmann, M. Volkman, C. Klinke
Nano-Struct. Nano-Objects, 2018, 14, 19.
DOI: 10.1126/sciadv.1603191.
16. A.A. Zagidullin, I.F. Sakharov, V.A. Miluykov, D.G. Yakhvarov
Molecules, 2021, 26(17), 5283.
DOI: 10.3390/molecules26175283.
17. Д.Г. Яхваров, Е.А. Трофимова, И.Х. Ризванов, О.С. Фомина,
О.Г. Синяшин
Электрохимия, 2011, 47(10), 1180.
DOI: 10.1134/S1023193511100247.
18. O.S. Soficheva, G.E. Bektukhamedov, A.B. Dobrynin,
J.W. Heinicke, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov
Mendeleev Commun., 2019, 29, 575.
DOI: 10.1016/j.mencom.2019.09.033.
19. A.A. Kagileva, A.A. Kagilev, A.O. Kantyukov, Z.N. Gafurov,
I.F. Sakharov, G.E. Bektukhamedov, K.R. Khayarov,
E.M. Zueva, O.S. Soficheva, D.G. Yakhvarov
New J. Chem., 2022, 46, 17303. DOI: 10.1039/D2NJ02578G.
20. О.С. Софичева, Ю.А. Кислицын, А.А. Нестерова,
А.Б. Добрынин, Д.Г. Яхваров
Электрохимия, 2020, 56(5), 456.
DOI: 10.31857/S0424857020050102.
21. О.С. Фомина, Ю.А. Кислицын, В.М. Бабаев, И.Х. Ризванов,
О.Г. Синяшин, И. Хайнике, Д.Г. Яхваров
Электрохимия, 2015, 51(11), 1206.
DOI: 10.1134/S102319351511004X.
22. N. Peulecke, D.G. Yakhvarov, J.W. Heinicke
Eur. J. Inorg. Chem., 2019, 1507. DOI: 10.1002/ejic.201801130.
23. O.S. Soficheva, A.A. Nesterova, A.B. Dobrynin, E.M. Zueva,
J.W. Heinicke, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov
Mendeleev Commun., 2020, 30, 516.
DOI: 10.1016/j.mencom.2020.07.038.
24. O.S. Fomina, J.W. Heinicke, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov
Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem., 2016, 191, 1478.
DOI: 10.1080/10426507.2016.1212046.
25. J.W. Heinicke, J. Lach, K.R. Basvani, M. Ghalib, O.S. Fomina,
D.G. Yakhvarov
Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem., 2019, 194(4-6), 279.
DOI: 10.1080/10426507.2018.1521408.
26. O.S. Soficheva, G.E. Bektukhamedov, D.G. Yakhvarov
Kinetics and Catalysis, 2024, 65(1), 8.
DOI: 10.1134/S0023158424010075.
27. H.E. Toma, C.J. Cunha, C. Cipriano
Inorg. Chim. Acta., 1988, 154(1), 63.
DOI: 10.1016/S0020-1693(00)85165-8.
28. S. Lauw, J. Lee, M. Tessensohn, W. Leong, R. Webster
J. Electroanal. Chem., 2017, 794, 103.
DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.04.012.
29. О.С. Фомина, О.Г. Синяшин, И. Хайнике, Д.Г. Яхваров
Бутлеровские сообщения, 2012, 32(10), 63.
(https://butlerov.com/files/reports/2012/vol32/10/63/63-67.pdf).
30. И.Ф. Сахапов, А.А. Казилев, А.О. Кантюков,
И.К. Михайлов, О.С. Софичева, Д.Р. Исламов,
З.Н. Гафуров, Д.Г. Яхваров
Журнал неорганической химии, 2023, 68(9), 1287.
DOI: 10.31857/S0044457X23601098.

English

The Development of New Methods of Electrochemical Generation and Activation of Highly Efficient Catalysts Based on Complexes of Group VIII 3d-Metals and α -Diphenylphosphinoglycines for the Oligomerization of Ethylene*

Olga S. Soficheva

Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan
 Scientific Center, RAS
 8 Akademik Arbuzov Str., Kazan, 420088, Russia
 olga.soficheva@iopc.ru

Dmitry G. Yakhvarov

RAS Professor,
 Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan
 Scientific Center, RAS
 8 Akademik Arbuzov Str., Kazan, 420088, Russia
 yakhvar@yahoo.com

Abstract

This study is focused on the development of highly efficient and environmentally friendly methods for production of new catalysts based on complexes of group VIII 3d-metals (cobalt and nickel) bearing α -diphenylphosphinoglycines in the coordination sphere for the processes of homogeneous ethylene oligomerization and polymerization. Novel α -diphenylphosphinoglycines were synthesized by the three-component condensation reaction using diphenylphosphine, the primary amine, and glyoxylic acid monohydrate and characterized by various physicochemical methods. Their electrochemical properties and reactivity have been studied in the presence of neutral and doubly charged complexes of group VIII 3d metals (cobalt and nickel). Quantum-chemical calculations have been performed to rationalize the influence of the substituents at amino group in N-derivatives of α -diphenylphosphinoglycines on the molecular weight distribution of the formed α -olefin products. It was established that the difference in catalytic performance of L/Ni systems, where L – N-aryl-diphenylphosphinoglycines, is mainly due to the steric effects influencing the relative thermodynamic stability of various conformations of the catalyst as well as the thermodynamic and kinetic parameters of various competing catalytic transformations. The obtained results can serve as the basis for the future rational design of new catalytically active systems with desired properties.

Keywords: α -diphenylphosphinoglycines, organometallic complexes, catalysts, nickel, cobalt, homogeneous catalysis, ethylene oligomerization, electrochemical methods.

*The work was financially supported by RFBR (project 19-29-08051).

Images & Tables

Scheme 1

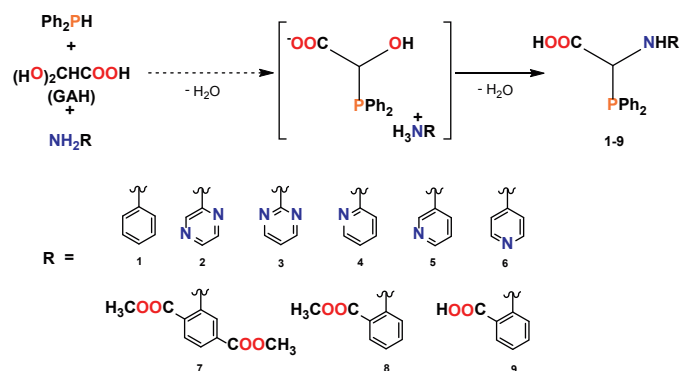


Table 1. Results of catalytic oligomerization of ethylene based on the L/Ni^I catalytic system

Ligand (L)	TON ²	Distribution of oligomers, wt%				S($\alpha C^=$) ³ , %
		C ₄₋₁₀	C ₁₂₋₂₀	C ₂₂₋₃₀	C ₃₀₊ (polymer)	
1	2 950	ND ⁴	ND ⁴	ND ⁴	100.0	93
2	1 760	84.0	10.0	6.0	ND ⁴	96
3	461	70.0	16.0	1.0	13.0	97
4	822	89.0	9.0	0.0	1.0	94
5	1 960	68.1	1.9	ND ⁴	30.0	70
6	1 710	68.1	3.9	ND ⁴	28.0	72
7	6 140	2.0	ND ⁴	ND ⁴	98.0	98
8	1 320	3.1	7.1	9.0	80.8	97
9	1 580	12.7	21.7	19.7	45.9	96

¹ Reaction conditions: amount of ligand/Ni(COD)₂=0.1/0.1 mmol; solvent – THF (20 ml); initial ethylene pressure 30–32 bar; reaction time 18–22 hours; thermostat temperature 80°C;

² TON – number of revolutions, expressed as the amount of reacted ethylene per mole of catalyst (mol_{C₂H₄}·mol_{Ni}⁻¹)

³ S($\alpha C^=$) – selectivity for linear α -olefins, calculated as the average value for fractions C₁₀, C₁₂, C₁₄ and C₁₆.

⁴ ND means not determined.

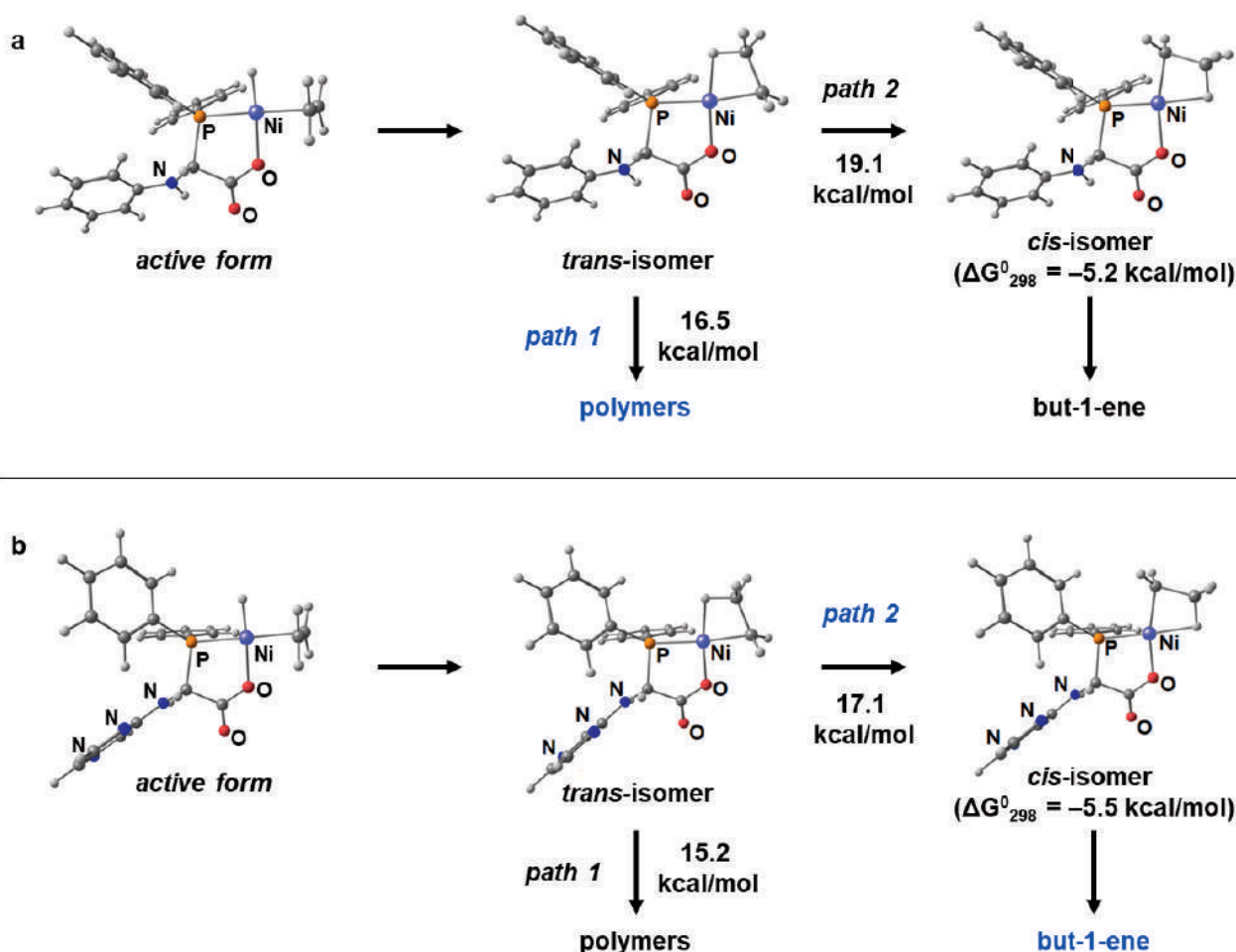


Fig. 1. Main reaction pathways for catalytic systems on the base of ligands 1 (a) and 2 (b).

Table 2. Results of catalytic tests of the *N*-(pyrazin-2-yl) α -diphenylphosphinoglycine 2/ $\text{Ni}(\text{COD})_2$ system in the process of ethylene oligomerization at temperatures of 30–130°C¹

Test number	T, °C	α^2	Distribution of oligomers, wt %				$S(\alpha^3)$, %	TOF ⁴	TON ⁵	Butene yield, $\text{g}_{\text{olig}}/\text{g}_{\text{Ni}}$	Hexene yield, $\text{g}_{\text{olig}}/\text{g}_{\text{Ni}}$	Butene-1 formation rate, $\text{g}_{\text{olig}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	Hexene-1 formation rate, $\text{g}_{\text{olig}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
			C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀₊							
1.	30	0.52	39.2	26.1	15.5	19.2	79	ND ⁶	28	5.5	3.7	-	-
2.	55	0.66	16.9	16.8	14.9	51.4	85	48	717	57.8	57.5	3.3	3.3
3.	80	0.19	72.6	20.6	5.2	1.6	93	52	783	270.8	76.8	16.8	4.8
4.	105	0.20	71.4	21.2	5.6	1.8	90	509	763	259.9	77.2	168.1	47.3
5.	130	0.41	31.3	19.2	10.5	39.0	86	203	406	60.4	37.1	26.0	15.9

¹ Reaction conditions: amount of ligand/ $\text{Ni}(\text{COD})_2$, 0.1/0.1 mmol; solvent, THF (20 mL); initial ethylene pressure, 30–32 atm; and reaction time, 18–22 h.

² α is the Schulz–Flory constant.

³ $S(\alpha^3)$ is the linear α -olefin selectivity calculated as the average value for C₁₀, C₁₂, C₁₄ and C₁₆ fractions.

⁴ TOF is the actual turnover frequency (taking into account the time of decrease in ethylene pressure).

⁵ TON is the turnover number expressed in terms of the amount of reacted ethylene per mole of catalyst ($\text{mol}_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot \text{mol}_{\text{Ni}}^{-1}$).

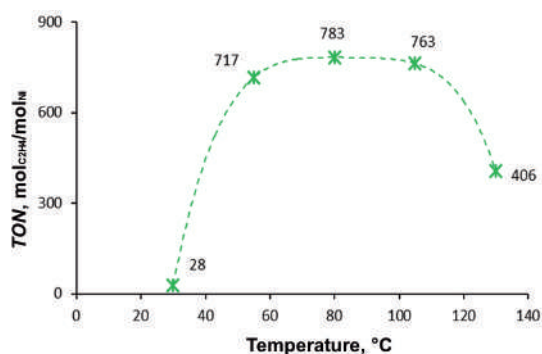


Fig. 2. Temperature dependence of TON during ethylene oligomerization in the presence of the $2/\text{Ni}(\text{COD})_2$ system.

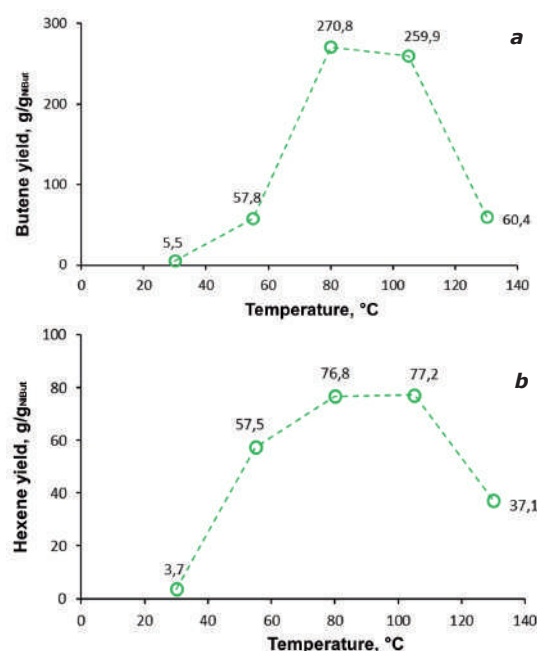


Fig. 3. Temperature dependence of the yield of (a) butenes and (b) hexenes in ethylene oligomerization in the presence of the $2/\text{Ni}(\text{COD})_2$ system.

Table 3. Peak potentials (± 0.01 V)* on the CV curves of α -phosphinoglycines **2**, **7** and **8** (substrate concentration $5 \cdot 10^{-4}$ M, cathode-SU, $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$, 0.1 M, $\nu=50$ mV/s)

N ^o	Compound	Cathode peaks	E_p^{red} , V	Anode peaks	E_p^{ox} , V
1.	<i>N</i> -(pyrazin-2-yl) diphenylphosphinoglycine 2	C ₁	-1.90	A ₁ A ₂ A ₃	-0.22 +0.93 +1.34
2.	<i>N</i> -(2,5-bis(methoxycarbonyl)phenyl) diphenylphosphinoglycine 7	C ₁ C ₂	-2.04 -2.26	A ₁ A ₂ A ₃	+0.77 +1.18 -2.11
3.	<i>N</i> -(2-(methoxycarbonyl)phenyl) diphenylphosphinoglycine 8	C ₁	-2.21	A ₁ A ₂ A ₃	+0.82 +1.12 -2.14

*CVs were recorded without IR compensation, potentials are given relative to the reference electrode Ag/AgNO₃ 0.01M in CH₃CN ($E^\circ(\text{Fc}/\text{Fc}^+)=+0.20$ V).

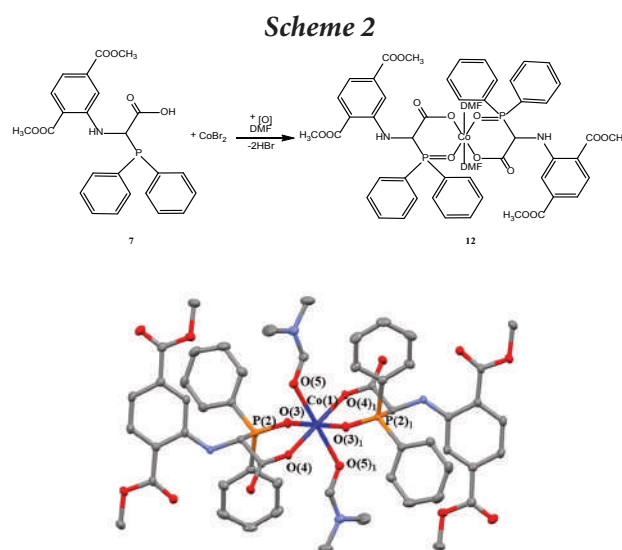


Fig. 4. General view of the $[\text{Co}(\text{DPG})_2(\text{DMF})_2]$ **12** molecule in a crystal (hydrogen atoms are not shown for clarity).

Table 4. Electrochemical properties of cobalt (II) and nickel (II) salts in the presence of increasing amounts of α -phosphino- α -amino acids **2**, **7** and **8** (substrate concentration $5 \cdot 10^{-3}$ M, cathode SU, $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$, 0.1 M, $\nu=50$ mV/s)

№	Compound	Cathode peaks	E_p^{red} , V	Anode peaks	E_p^{ox} , V	№	Соединение	Cathode peaks	E_p^{red} , V	Anode peaks	E_p^{ox} , V	
1.	CoBr ₂	C ₁	−1.46	A ₁ A ₂ A ₃	−0.36 +0.61 +1.08	8.	NiBr ₂ /7	1:1	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	— −1.58 −1.80 −2.15	A ₁ A ₂ A ₃ —	— +0.71 —
2.	NiBr ₂	C ₁	−1.55	A ₁ A ₂ A ₃	−0.08 +0.40 +0.87			1:2	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	— −1.59 −1.81 −2.16	A ₁ A ₂ A ₃ —	— +0.85 —
3.	[NiBr ₂ (bpy) ₂]	C ₁ C ₂	−1.33 −2.06	A ₁ A ₂ A ₃ A ₄	−1.24 −1.97 +0.48 +0.90			1:3	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	— −1.59 −1.81 −2.16	A ₁ A ₂ A ₃ —	— +0.85 —
4.	CoBr ₂ /7	1:1	C ₁ C ₂ C ₃	−1.41 −1.87 —	A ₁ A ₂ A ₃	9.	[NiBr ₂ (bpy) ₂]/7	1:1	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	−1.46 −2.21 −1.74 −2.31	A ₁ A ₂ A ₃ A ₄	— −2.08 +0.52 —
		1:2	C ₁ C ₂ C ₃	−1.42 −1.89 −2.10	A ₁ A ₂ A ₃	10.		1:2	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	−1.52 −2.25 −1.81 −2.32	A ₁ A ₂ A ₃ A ₄	— −2.13 +0.57 —
		1:3	C ₁ C ₂ C ₃	— −1.89 −2.19	A ₁ A ₂ A ₃			1:3	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	−1.55 −2.27 −1.86 −2.32	A ₁ A ₂ A ₃ A ₄	— −2.14 +0.57 —

№	Compound		Cathode peaks	$E_p^{\text{red}}, \text{V}$	Anode peaks	$E_p^{\text{ox}}, \text{V}$	№	Соединение		Cathode peaks	$E_p^{\text{red}}, \text{V}$	Anode peaks	$E_p^{\text{ox}}, \text{V}$
5.	$\text{NiBr}_2/2$	1:1	C_1 C_2 C_3	— -1.41 -1.97	A_1 A_2 A_3		10.	$\text{CoBr}_2/8$	1:1	C_1 C_2 C_3	-1.54 -1.88 -2.30	A_1 A_2 A_3	— +0.61 +1.08
		1:2	C_1 C_2 C_3	— -1.40 -2.02	A_1 A_2 A_3				1:3	C_1 C_2 C_3	— -1.89 -2.30	A_1 A_2 A_3	— +0.61 +1.08
		1:3	C_1 C_2 C_3	— -1.37 -2.06	A_1 A_2 A_3	11.			1:1	C_1 C_2 C_3	— -1.58 -2.15	A_1 A_2 A_3	— +0.62 +0.97
6.	$[\text{NiBr}_2(\text{bpy})_2]/2$	1:1	C_1 C_2 C_3	-1.55 -2.30 —	A_1 A_2 A_3 A_4	-1.37 -2.18 +0.50 +1.05	11.	$\text{NiBr}_2/8$	1:2	C_1 C_2 C_3	— -1.59 -2.16	A_1 A_2 A_3	— +0.65 —
		1:2	C_1 C_2 C_3	-1.52 -2.27 —	A_1 A_2 A_3 A_4	-1.41 -2.14 +0.50 +1.05			1:3	C_1 C_2 C_3	— -1.59 -2.16	A_1 A_2 A_3	— +0.69 —
7.	$\text{CoBr}_2/7$	1:1	C_1 C_2 C_3 C_4	— -1.54 -1.78 -2.18	A_1 A_2 A_3	— +0.71 +1.50	12.	$[\text{NiBr}_2(\text{bpy})_2]/8$	1:1	C_1 C_2 C_3	-1.48 -2.20 -1.65	A_1 A_2 A_3 A_4	— -2.07 +0.45 —
		1:3	C_1 C_2 C_3 C_4	— -1.70 -1.89 -2.30	A_1 A_2 A_3	— +0.85 +1.78			1:3	C_1 C_2 C_3	-1.49 -2.21 -1.66	A_1 A_2 A_3 A_4	— -2.07 +0.48 —

*CVs were recorded without IR compensation, potentials are given relative to the reference electrode Ag/AgNO_3 0.01M in CH_3CN ($E^\circ(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20 \text{ V}$).

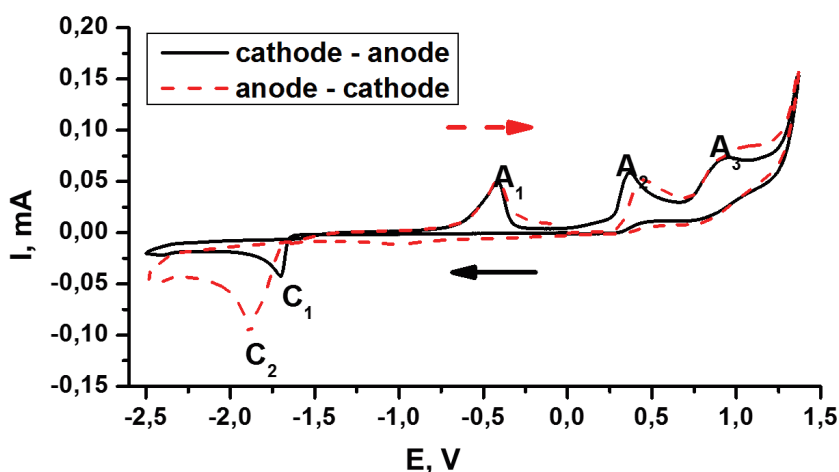


Fig. 5. CV curves of complex 12. Sweep of the working electrode potential from 0.00 V to -2.50 V, back to 1.40 V and then to 0.00 V (solid line); from 0.00 V to 1.40 V, then to -2.50 V and back to 0.00 V (dotted line).

Table 5. Peak potentials ($\pm 0.01 \text{ V}$)* on the CV curves of complex 12, substrate concentration ($5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) in DMF in the presence of $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ ($1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$) (glassy carbon electrode, scan speed - 50 mV/s)

Compound	Cathode peaks	$E_p^{\text{red}}, \text{V}$	Anode peaks	$E_p^{\text{ox}}, \text{V}$
12	C_1	-1.70	A_1	-0.40
	C_2	-1.88	A_2	+0.36
			A_3	+0.95

*CVs were recorded without IR compensation, potentials are given relative to the reference electrode Ag/AgNO_3 0.01M in CH_3CN ($E^\circ(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20 \text{ V}$).

References

1. Yu.G. Budnikova
Russian Chemical Reviews, 2002, 71(2), 126 (in Russian).
DOI: 10.1070/RC2002v071n02ABEH000697.
2. G.P. Chiusoli, P.M. Maitlis
Metal-Catalysis in Industrial Organic Processes, UK, Cambridge,
R. Soc. Chem., 2006. 290 pp. DOI: 10.1039/9781847555328.

3. J.-Y. Nedelec, J. Perichon, M. Troupel
Top. Curr. Chem., 1997, **185**, 141. DOI: 10.1007/3-540-61454-0_72.
4. Z.N. Gafurov, I.F. Sakhapov, A.A. Kagilev, A.O. Kantyukov, K.R. Khayarov, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov
Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem., 2020, **195**(9), 726.
DOI: 10.1080/10426507.2020.1756289.
5. G.E. Bektukhamedov, A.V. Sukhov, A.M. Kuchkaev, D.G. Yakhvarov
Catalysts, 2020, **10**(5), 498. DOI: 10.3390/catal10050498.
6. H. Olivier-Bourbigou, P.A. Breuil, L. Magna, T. Michel
Chem. Rev., 2020, **120**(15), 7919.
DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00076.
7. L. Luconi, G. Tuci, Z. Gafurov, G. Mercuri, A. Kagilev, C. Pettinari, V. Morozov, D. Yakhvarov, A. Rossin, G. Giambastiani
Inorg. Chim. Acta, 2021, **517**, 120182.
DOI: 10.1016/j.jica.2020.120182.
8. X. Huang, X. Xiao, W. Zhang, X. Fan, L. Zhang, C. Cheng, S. Li, H. Ge, Q. Wang, L. Chen
Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, **19**, 4019.
DOI: 10.1039/C6CP07852D.
9. A. Kleibert, J. Passig, K.H. Meiwes-Broer, M. Getzlaff, J. Bansmann
J. Appl. Phys., 2007, **101**, 114318. DOI:10.1063/1.2745330.
10. M.C. Wobbe, M.A. Zwijsburg
Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, **17**, 28892.
DOI: 10.1039/C5CP04851F.
11. S. Kumar, S. Jain, N. Verma
Appl. Nanosci., 2012, **2**, 127. DOI: 10.1007/s13204-011-0046-8.
12. E.M.M. Ibrahim, A.M. Abu-Dief, A. Elshafaie, A.M. Ahmed
Mater. Chem. Phys., 2017, **192**, 41.
DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.01.054
13. A. Gual, C. Godard, S. Castillon, C. Claver
Dalton Trans., 2010, **39**, 11499. DOI: 10.1039/C0DT00584C.
14. J.D. Scholten, B.C. Leal, J. Dupont
ACS Catal., 2011, **2**, 184. DOI: 10.1021/cs200525e.
15. S. Willing, H. Lehmann, M. Volkmann, C. Klinke
Nano-Struct. Nano-Objects, 2018, **14**, 19.
DOI: 10.1126/sciadv.1603191.
16. A.A. Zagidullin, I.F. Sakhapov, V.A. Miluykov, D.G. Yakhvarov
Molecules, 2021, **26**(17), 5283.
DOI: 10.3390/molecules26175283.
17. D.G. Yakhvarov, E.A. Trofimova, I.K. Rizvanov, O.S. Fomina, O.G. Sinyashin
Russ. J. Electrochem., 2011, **47**, 1100 (in Russian).
DOI: 10.1134/S1023193511100247.
18. O.S. Soficheva, G.E. Bektukhamedov, A.B. Dobrynin, J.W. Heinicke, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov
Mendelev Commun., 2019, **29**, 575.
DOI: 10.1016/j.mencom.2019.09.033.
19. A.A. Kagileva, A.A. Kagilev, A.O. Kantyukov, Z.N. Gafurov, I.F. Sakhapov, G.E. Bektukhamedov, K.R. Khayarov, E.M. Zueva, O.S. Soficheva, D.G. Yakhvarov
New J. Chem., 2022, **46**, 17303. DOI: 10.1039/D2NJ02578G.
20. O.S. Soficheva, Y.A. Kisilitsyn, A.A. Nesterova, A.B. Dobrynin, D.G. Yakhvarov
Russ. J. Electrochem., 2020, **56**(5), 431.
DOI: 10.1134/S1023193520050109.
21. O.S. Fomina, Yu.A. Kisilitsyn, V.M. Babaev, I.Kh. Rizvanov, O.G. Sinyashin, J.W. Heinicke, D.G. Yakhvarov
Russ. J. Electrochem., 2015, **51**(11), 1069.
DOI: 10.1134/S102319351511004X.
22. N. Peulecke, D.G. Yakhvarov, J.W. Heinicke
Eur. J. Inorg. Chem., 2019, 1507.
DOI: 10.1002/ejic.201801130.
23. O.S. Soficheva, A.A. Nesterova, A.B. Dobrynin, E.M. Zueva, J.W. Heinicke, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov
Mendelev Commun., 2020, **30**, 516.
DOI: 10.1016/j.mencom.2020.07.038.
24. O.S. Fomina, J.W. Heinicke, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov
Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem., 2016, **191**, 1478.
DOI: 10.1080/10426507.2016.1212046.
25. J.W. Heinicke, J. Lach, K.R. Basvani, M. Ghalib, O.S. Fomina, D.G. Yakhvarov
Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem., 2019, **194**(4-6), 279.
DOI: 10.1080/10426507.2018.1521408.
26. O.S. Soficheva, G.E. Bektukhamedov, D.G. Yakhvarov
Kinetics and Catalysis, 2024, **65**(1), 8.
DOI: 10.1134/S0023158424010075.
27. H.E. Toma, C.J. Cunha, C. Cipriano
Inorg. Chim. Acta., 1988, **154**(1), 63.
DOI: 10.1016/S0020-1693(00)85165-8.
28. S. Lauw, J. Lee, M. Tessensohn, W. Leong, R. Webster
J. Electroanal. Chem., 2017, **794**, 103.
DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.04.012.
29. O.S. Fomina, O.G. Sinyashin, I. Heinicke, D.G. Yakhvarov
Butlerov Communications, 2012, **32**(10), 63 (in Russian).
(<https://butlerov.com/files/reports/2012/vol32/10/63/63-67.pdf>).
30. I.F. Sakhapov, A.A. Kagilev, A.O. Kantyukov, I.K. Michailov, O.C. Soficheva, D.R. Islamov, Z.N. Gafurov, D.G. Yakhvarov
Russian J. Inorg. Chem., 2023, **68**(9), 1257.
DOI:10.1134/S0036023623700316.

Исследование реакций лабильных силиленов методом матричной ИК-спектроскопии*

С. Е. Боганов, В. М. Промыслов, И. В. Крылова,
П. Г. Шангин, М. А. Сыроешкин, М. П. Егоров

Методом матричной ИК-спектроскопии в матрицах аргона при ~10 К стабилизированы и охарактеризованы комплексы SiCl_2 с CO_2 и CO. Комплекс $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$ является первым экспериментально зарегистрированным комплексом силиленов с CO_2 . Показано, что в условиях матрицы он находится в фотохимическом равновесии с комплексом $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}\cdot\text{CO}$, которое сильно смещено в сторону $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$. Зарегистрированный комплекс $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}$ с координацией силилена по атому C является первым неклассическим карбонильным комплексом силиленов. Обнаружен также первый комплекс с координацией силиленов по атому O молекулы CO – комплекс $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{OC}$. Методом матричной ИК-спектроскопии изучены фотохимические превращения одного из простейших лабильных силиленов – диметоксисилилена, $\text{Si}(\text{OMe})_2$, выявлены все его конформеры, подтверждено, что единственным продуктом его фотоизомеризации является лабильный метилметоксисиланон, $\text{Me}(\text{MeO})\text{Si}=\text{O}$. Методами квантовой химии изучены поверхности потенциальной энергии экспериментально исследованных систем.

Ключевые слова: дихлорсилилен, диметоксисилилен, монооксид углерода, диоксид углерода, комплексы, дихлорсиланон, метилметоксисиланон, конформеры, матричная ИК-спектроскопия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №19-29-08042).

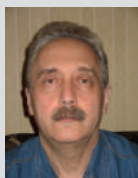
Введение

Метод матричной ИК-спектроскопии – один из наиболее информативных методов изучения короткоживущих химических интермедиатов [1]. Он заключается в изоляции отдельных молекул лабильного интермедиата в среде твердого инертного вещества (матрице), в качестве которого обычно используются благородные газы или азот при криогенных температурах (10–15 К или ниже), и регистрации ИК-спектров полученных образцов. Низкие температуры обеспечивают жесткость матриц, исключающую диффузию изолированных молекул и, значит,

межмолекулярные взаимодействия с другими изолированными молекулами, что определяет возможность неограниченно долгого их существования в неизменном виде. Кроме того, низкая подвижность изолированных молекул и низкие температуры приводят к тому, что в ИК-спектрах матрично-изолированных веществ полосы крайне узки. Благодаря этому удается, например, выявлять полосы, принадлежащие отдельным изотопомерам, или исследовать слабые межмолекулярные взаимодействия, приводящие к небольшим (в несколько см^{-1}) смещениям колебательных полос. Контролируемый отогрев матриц до температур, при которых начинается диффузия изолированных молекул ($\sim(\frac{1}{3}\div\frac{1}{2})T_{\text{пл}}$ матричного вещества), позволяет зафиксировать моно- и бимолекулярные реакции, протекающие с низкими барьерами активации (до ~4 ккал/моль). Облучение матриц светом в различных областях спектра позволяет наблюдать фотохимические превращения исследуемых молекул.



БОГАНОВ
Сергей Евгеньевич
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН



ПРОМЫСЛОВ
Владимир Мордкович
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН



КРЫЛОВА
Ирина Витальевна
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН



ШАНГИН
Павел Германович
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН



СЫРОЕШКИН
Михаил Александрович
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН



ЕГОРОВ
Михаил Петрович
академик,
директор Института
органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН

В рамках проведенного нами исследования свойств и реакционной способности внутри- и межмолекулярных комплексов производных элементов подгруппы углерода с использованием метода матричной ИК-спектроскопии были впервые стабилизированы комплексы лабильного дихлорсилилена, SiCl_2 , с CO_2 и CO , а также выявлены и охарактеризованы все конформеры и изучены фотопревращения еще одного короткоживущего силилена – диметоксисилилена, $\text{Si}(\text{OMe})_2$.

Экспериментальная часть

В работе использованы Ar (99.998%, Московский коксогазовый завод) в качестве матричного вещества, CO ($\geq 99.9\%$, ООО БК Групп) и CO_2 (99.995%, Linde Gas Россия) в качестве реагентов для получения комплексов SiCl_2 . В качестве предшественников SiCl_2 использовали Si_2Cl_6 (HCDS, 98%, Импульс) и 1,1-дихлоро-1-силациклопент-3-ен (DCSCP), полученный по известной методике из (Z)-1-хлор-4-трихлорсиллбут-2-ена [2], синтезированного при взаимодействии HSiCl_3 с (Z)-1,4-дихлорбут-2-еном в присутствии Et_3N и CuCl [2]. В качестве предшественников $\text{Si}(\text{OMe})_2$ использовали $\text{Si}_2(\text{OMe})_4$ (HMDS, 99%, ABCR) и 1,1-диметокси-1-силациклопентен-3 (DMSCP), полученный из DCSCP по описанной методике [3].

Матрицы получали осаждением Ar или смесей Ar с CO или CO_2 заданного состава и продуктов вакуумного пиролиза предшественника на охлажденную до 10–12 К зеркальную медную подложку, расположенную внутри вакуумного криостата (остаточное давление $\sim 10^{-6}$ Торр). Температура подложки измерялась с помощью температурного контроллера Lake Shore Model 330-11 (Lake Shore Cryotronics, Inc.) в комбинации с кремниевым диодом DT-470-SD12, закрепленным на подложке. Криостат был снабжен окнами из KBr для ИК-измерений и CaF_2 для облучения матриц УФ и видимым светом. Охлаждение подложки осуществляли с помощью микрокриогенной системы Displex CSW-208R (APD Cryogenics, Inc.). Молярное соотношение смесей $\text{CO}:\text{Ar}$ и $\text{CO}_2:\text{Ar}$ варьировали в пределах (2–50):1 000. Типичное время осаждения матриц составляло 2 ч, скорость осаждения – 7 ммоль/ч.

Пиролиз предшественников проводили в кварцевом реакторе с внешним и внутренним диаметрами 6 и 4 мм и длиной нагреваемой зоны 100 мм, присоединенным непосредственно к криостату. Реактор нагревали с помощью нихромовой спирали. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой. Температуры пиролиза составляли 915–940 °C для HCDS, 990–1 000 °C для DCSCP, 550–830 °C для HMDS, 950–970 °C для DMSCP. Давление предшественника в реакторе при пиролизе не превышало 10^{-2} Торр. С учетом стехиометрии распада предшественников, молярное соотношение $\text{SiR}_2:\text{Ar}$ принимали равным молярному отношению сопутствующих продуктов распада (1,3-бутадиена, SiCl_4 или $\text{Si}(\text{OMe})_4$) к Ar и варьирова-

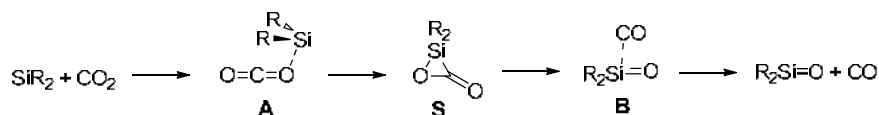
ли в пределах (1–3):1 000. Отогрев матриц проводили нагреванием их до 25–40 К, выдержкой при этой температуре в течение нескольких минут и последующим охлаждением до 10–12 К. Фотолиз матриц осуществляли с помощью ртутной лампы высокого давления ДРШ-500 (500 Вт) с водяным фильтром и набором стеклянных отрезающих фильтров. ИК-спектры матриц регистрировались при температуре матриц 10–12 К на ИК-Фурье-спектрометре IFS 113v (Bruker) с разрешением 0.5 см^{-1} по схеме отражения.

Теоретический анализ поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) изученных систем проведен методом G4(MP2) (включающим оптимизацию геометрии и расчет колебательных частот методом B3LYP/GTbas3) [4] с использованием программного пакета Gaussian 09 [5].

Комплекс SiCl_2 с CO_2

Активация малых молекул с использованием производных элементов подгруппы углерода, в частности, силиленов, является активно развивающимся направлением современной металлоорганической химии, поскольку использование вместо производных переходных металлов относительно недорогих и менее опасных для окружающей среды соединений в качестве катализаторов для получения ценных химических продуктов является весьма привлекательным [6]. Диоксид углерода CO_2 – один из парниковых газов, проблема утилизации которого крайне актуальна. Было показано, что силилены активно реагируют с CO_2 , давая продукты, структура которых предполагает в качестве первой стадии отрыв силиленом атома кислорода от молекулы CO_2 с образованием соответствующего силанона и CO (см., например, [7–9]). Подробно механизм взаимодействия силиленов с CO_2 экспериментально не изучался. Квантово-химические расчеты, проведенные для простейшего силилена SiH_2 [10] и 2,2,5,5-тетрасилл-1-сила-

циклопент-1-илидена [7], прототипа одного из стабильных силиленов, показали, что отрыв кислорода является не элементарным актом, а многостадийной реакцией, протекающей через промежуточное образование двух комплексов (А и В) и силаоксиранона S:



Энергетические диаграммы реакций для обоих силиленов оказались весьма схожи, что указывает на единый путь превращения для силиленов различной активности. С целью детализации представлений о механизме взаимодействия силиленов с CO_2 нами предпринято изучение данной реакции методом матричной ИК-спектроскопии на примере одного из лабильных силиленов – SiCl_2 , методы получения которого в низкотемпературных матрицах хорошо разработаны [11].

При совместной конденсации SiCl_2 (генерируемого из каждого из предшественников, HCDS или DCSCP) со смесями CO_2/Ar в ИК-спектрах полученных матриц были зарегистрированы две полосы при 492.9 и 488.3 cm^{-1} [12], отличные от полос исходных реагентов (рис. 1). Данные полосы были заметны уже при молярных соотношениях $\text{SiCl}_2:\text{CO}_2:\text{Ar}=2:5:1\ 000$ или 1:10:1 000 и пропорционально увеличивались при увеличении концентрации SiCl_2 или CO_2 . Это указывает на их принадлежность продукту безактивационного (или почти безактивационного) взаимодействия SiCl_2 с CO_2 простейшего состава 1:1. Полосы располагались с низкочастотной стороны изотопно-расщепленной полосы $\nu_{\text{as}}(\text{SiCl})$ силилена, перекрываясь с ее слабыми компонентами при 492.7 ($^{29}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$) и 487.7 cm^{-1} ($^{30}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$). Соотношение их интегральных интенсивностей равнялось 3:2, а смещения их частот относительно частот основных компонент ($^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$ и $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$)

изотопно-расщепленной полосы $\nu_{\text{as}}(\text{SiCl})$ матрично-изолированного SiCl_2 были близкими и составляли –8.4 и –9.5 cm^{-1} . Эти факты указывают на принадлежность данных полос одной полосе $\nu_{\text{as}}(\text{SiCl})$ продукта, содержащего фрагмент SiCl_2 , электронная и геометрическая структуры которого мало отличаются от структуры свободного SiCl_2 и соответствуют наиболее интенсивным компонентам изотопного расщепления этой полосы, а именно изотопомерам, содержащим

фрагменты $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$ и $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$. В целом, все перечисленные выше факты свидетельствуют об образовании комплекса $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$ при формировании матриц. Таким образом, существование комплексов силиленов с CO_2 , предсказанное теоретическими методами [7, 10], нашло первое прямое экспериментальное подтверждение. Отогрев матриц приводил к росту полос комплекса за счет взаимодействия молекул SiCl_2 и CO_2 при их диффузии. Вместе с тем, при повторных отогревах при температуре 33 К и выше наряду с комплексом состава 1:1 в матрицах возникали более сложные ассоциаты, характеризующиеся широкой полосой в области колебаний $\nu(\text{SiCl})$ при несколько более низких частотах.

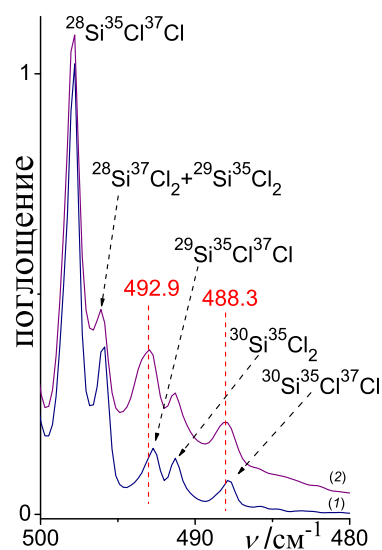


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров матриц с соотношениями $\text{SiCl}_2/\text{CO}_2/\text{Ar}=1:0:500$ (1) и 1:10:500 (2). Отмечены компоненты изотопного расщепления полосы $\nu_{\text{as}}(\text{Si}—\text{Cl})$ свободного SiCl_2 и частоты комплекса $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$.

Дихлорсилилен имеет полосу УФ-поглощения при 317 нм, отвечающую n-p переходу [13], которая, как можно было ожидать, должна сместиться при образовании комплекса в область 300 нм. Однако при фотолизе в течение 5 ч светом с $\lambda \sim 230\text{--}1\ 000$ нм наблюдалось лишь незначительное ослабление полос комплекса. При этом было зафиксировано появление довольно слабых полос дихлорсиланона, $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}$,

еще одного лабильного производного кремния, с компонентами изотопного расщепления на атомах Cl при 1 240.4 и 1 239.2 и при 637.6 и 634.9 см^{-1} [14] и CO при 2 138 см^{-1} . Вблизи этих полос не наблюдалось иных полос, которые могли бы быть отнесены к комплексу $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}\cdot\text{CO}$ – ожидаемому продукту фотоизомеризации комплекса $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$. Поскольку выход одного из продуктов фотораспада соединений из матричной клетки является малоэффективным процессом, регистрация свободных $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}$ и CO указывала на то, что аналогичный термической реакции между силиленами и CO_2 фотолитический отрыв атома O от фрагмента CO_2 в комплексе $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$ протекает весьма активно. Однако, очевидно, в силу еще более активного протекания обратного процесса фотоизомеризации комплекса $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}\cdot\text{CO}$ в комплекс $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$, комплекс $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}\cdot\text{CO}$ не накапливается в матрице. Таким образом, при фотолизе устанавливается фотохимическое равновесие между этими комплексами, которое сильно смещено в сторону $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$.

Квантово-химические расчеты методом G4(MP2) системы $\text{SiCl}_2+\text{CO}_2$ показали [12], что взаимодействие реагентов действительно происходит безактивационно и приводит к единственному комплексу состава 1:1, имеющему симметрию C_s (рис. 2) и стабилизированному относительно свободных реагентов всего на 2 ккал/моль ($\Delta E_0 = \Delta E + \text{ZPE} = -2.0$ ккал/моль). Структурные параметры фрагментов SiCl_2 и CO_2 почти не меняются при образовании комплекса, а значения частот CO_2 понижаются на 4 см^{-1} для $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ и на 2 и 5 см^{-1} для $\delta(\text{O}=\text{C}=\text{O})$, что недостаточно для их наблюдения на фоне интенсивных полос свободного (не участвующего в комплексообразовании) CO_2 . Понижение частот $\nu_s(\text{Si}-\text{Cl})$ и

$\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{Cl})$ фрагмента SiCl_2 , согласно расчетам, составляет 5 и 11 см^{-1} . Первое значение указывает на то, что полоса $\nu_s(\text{Si}-\text{Cl})$ комплекса перекрывается полосами свободного SiCl_2 [11] и поэтому не наблюдалась в эксперименте. Второе значение близко к значению экспериментально найденного смещения компонент полосы колебания $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{Cl})$ при образовании комплекса (~ 9 см^{-1}). Ряд комплексов состава 1:2 ($\text{Cl}_2\text{Si}\cdot 2\text{CO}_2$) был найден в расчетах. Все они примерно в 2 раза прочнее комплекса $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$, а значения частот их колебаний $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{Cl})$ в 1.5–2 раза сильнее смещены в область низких частот, что согласуется с образованием более сложных ассоциатов при отогреве матриц.

Энергетический профиль термического взаимодействия SiCl_2 с CO_2 , рассчитанный методом G4(MP2), показан на рис. 3. Он довольно сходен с профилями, полученными в расчетах для других силиленов [7, 10]. Барьер, отделяющий исходный комплекс от 1,1-дихлоро-1-силоксиранона, составляет 20 ккал/моль, что полностью исключает протекание этой реакции в условиях матриц, но допускает реализацию этой реакции при нормальных условиях.

Рассчитанная методом TD B3LYP/6-31G(2df) длина волны для n-p перехода в SiCl_2 составила 327 нм (3.79 эВ, $f=0.029$), что близко к экспериментально найденному значению максимума этой полосы (317 нм [13]). Образование комплекса $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$ приводит к повышению энергии и силы осциллятора этого перехода (315 нм, 3.94 эВ, $f=0.040$) в согласии со сделанными выше оценками. Расчет методом TD B3LYP/6-31G(2df) комплекса $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}\cdot\text{CO}$ показал, что длина волны его единственного электронного перехода ($\pi-\pi^*$) в УФ-области со значительной силой осциллятора равна 249 нм (4.99 эВ, $f=0.079$). Эти данные полностью согласуются с установлением фотохимического равновесия между $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$ и $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}\cdot\text{CO}$, которое сильно смещено в сторону исходного комплекса.

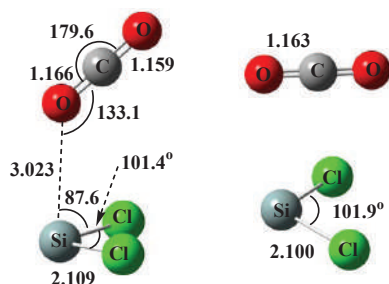


Рис. 2. Структуры $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$, SiCl_2 и CO_2 согласно расчетам методом B3LYP/GTbas3.

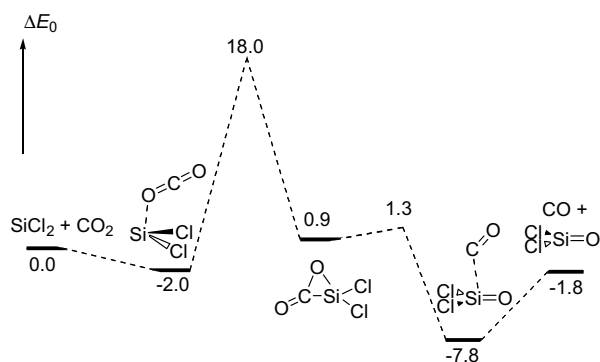


Рис. 3. Энергетическая диаграмма (ΔE_0 , ккал/моль) взаимодействия SiCl_2 с CO_2 согласно расчетам методом G4(MP2).

Таким образом, нами экспериментально зарегистрирован первый комплекс силиленов с CO_2 – $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$. Хотя его дальнейшие термические превращения не могли наблюдаться в условиях эксперимента, было показано, что его фотохимическая изомеризация аналогична термической изомеризации и в условиях матриц приводит к установлению фотохимического равновесия между исходным и конечным комплексами $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$ и $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}\cdot\text{CO}$, которое сильно смещено в сторону исходного комплекса.

Комплекс SiCl_2 с CO

Монооксид углерода CO – еще одно соединение, активация которого имеет несомненный интерес. Установлено, что различные силилены реагируют с CO , образуя полициклические продукты, содержащие связанные между собой атомы углерода исходных молекул CO (см., например, [9, 15]). Лабильные комплексы SiH_2 [16], SiMe_2 [17, 18], SiMePh [19], SiMes_2 , $\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_3(\text{i-Pr})_2-2,6)\text{Mes}$, $\text{Si}(t\text{-Bu})\text{Mes}$ [18] и SiCr^*_2 [20] (Cr^* – пентаметилциклопентадиенил) с CO были зарегистрированы методами ИК- и/или УФ-спектроскопии. Описаны стабильные карбонильные комплексы силиленов [21, 22]. Карбонильные комплексы – один из наиболее изученных и широко используемых классов соединений переходных металлов. Поэтому способность силиленов образовывать комплексы с CO существенно расширяет аналогию между их химией и химией переходных металлов. Карбонильные комплексы переходных металлов с координацией по атому C делят на классические и неклассические, которые различаются вкладами σ -донирования и обратного π -донирования в образование связи между атомом металла и атомом C молекулы CO , что отражается на их химических свойствах [23]. Индикатором типа карбонильного комплекса является значение частоты $\nu(\text{CO})$: для классических комплексов оно ниже значения частоты свободной молекулы CO , а для

неклассических комплексов – выше [23]. Все описанные до сих пор комплексы силиленов с CO идентифицированы как комплексы с координацией по атому C классического типа. Теоретический анализ электронного строения стабильных комплексов силиленов и комплекса $\text{H}_2\text{Si}\cdot\text{CO}$ показал наличие существенного обратного π -донирования в них, которое ответственно за понижение значений $\nu(\text{CO})$ [21, 22].

При соконденсации SiCl_2 (генерируемого из каждого из предшественников) со смесями CO/Ar в ИК-спектрах полученных матриц зарегистрирован ряд новых полос в области колебаний $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{Si}—\text{Cl})$ (полосы 1, 1' и 2 на рис. 4 и в табл. 1) [24]. Полосы 1 и 1' были заметны уже при соотношениях $\text{SiCl}_2:\text{CO}:\text{Ar}=1:10:1\,000$ и $3:5:1\,000$. Полосы 2 (присутствующие только в области колебаний $\nu(\text{Si}—\text{Cl})$) становились заметными при несколько больших соотношениях $\text{SiCl}_2:\text{CO}:\text{Ar}=2:10:1\,000$. Абсолютные интенсивности полос пропорционально возрастали при увеличении концентраций SiCl_2 или CO , а их относительные интенсивности оставались постоянными. Данные наблюдения указывают на принадлежность зарегистрированных полос комплексам между SiCl_2 и CO простейшего состава 1:1. Близость полос 1 и 1' друг к другу позволяет заключить, что они принадлежат одному комплексу – комплексу 1, занимающему в матрицах два различных положения, что определяет матричное расщепление его полос на две компоненты. Отогрев матриц при различных температурах вплоть до 40 К приводил к росту полос 1 и 1', тогда как полосы 2 росли до 34 К, а при более высоких температурах исчезали, что указывает на их принадлежность другому комплексу – комплексу 2. Как и в случае взаимодействия SiCl_2 с CO_2 , отогрев матриц приводил также к появлению комплексов SiCl_2 с CO более сложного состава (полосы 3 на рис. 4).

Таблица 1. Полосы ($\nu/\text{см}^{-1}$) комплексов SiCl_2 с CO состава 1:1

Полоса	комплекс (M) ^a , тип колебания, изотопмер SiCl_2 в комплексе	$\Delta\nu_{\text{эксп.}}^b$	$\Delta\nu_{\text{расч.}}^b$
2 161.5	$\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}$ (1), $\nu(\text{CO})$	23.1	30
2 160.5	$\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}$ (1'), $\nu(\text{CO})$	22.1	30
508.2	$^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^{28}\text{Si}\cdot\text{OC}$ (2), $\nu_s(\text{Si}—\text{Cl})$, $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	–1.6	–1
494.3	$^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^{28}\text{Si}\cdot\text{OC}$ (2), $\nu_{\text{ас}}(\text{Si}—\text{Cl})$, $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	–3.5	–4
486.9	$\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}$ (1'), $\nu_{\text{ас}}(\text{Si}—\text{Cl})$, $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$	–14.4	–14
485.9	$\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}$ (1), $\nu_{\text{ас}}(\text{Si}—\text{Cl})$, $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$	–15.4	–14
483.7	$\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}$ (1'), $\nu_{\text{ас}}(\text{Si}—\text{Cl})$, $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	–14.1	–14
482.9	$\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}$ (1), $\nu_{\text{ас}}(\text{Si}—\text{Cl})$, $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	–14.9	–14
481	$\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}$ (1), $\nu_{\text{ас}}(\text{Si}—\text{Cl})$, $^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}_2$	–15	–14

^a – N – номер на рис. 4;

^b – $\Delta\nu = \nu_{\text{компл.}} - \nu_{\text{реагент}}$.

Полосы комплексов ослабевали лишь при облучении светом с $\lambda \sim 230\text{--}1\,000$ нм в течение нескольких часов. При этом единственными полосами, интенсивность которых заметно увеличивалась, были полосы SiCl_2 . Соответствующий рост полосы CO не мог быть зарегистрирован в силу

значительно более высокой концентрации CO в матрицах. Частичный распад при фотолизе на исходные реагенты был также отмечен ранее для комплекса $\text{PhMeSi}\cdot\text{CO}$, изолированного в матрице Ar [19].

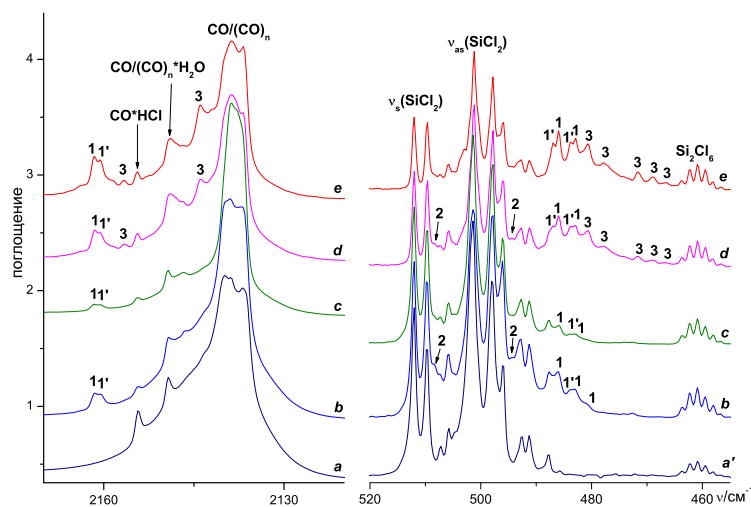


Рис. 4. ИК-спектры в областях колебаний $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{Si}-\text{Cl})$ матриц с $\text{SiCl}_2:\text{CO}:\text{Ar}=0:10:1\ 000$ (a); $3:0:1\ 000$ (a'); $2.5:8:1\ 000$ (b) и $3:5:1\ 000$ (c) после конденсации, а также последней матрицы после отогрева при 32 К (d) и повторного отогрева при 37 К (e).

Квантово-химические расчеты методом G4(MP2) показали безактивационное образование двух комплексов состава 1:1 между SiCl_2 и CO с координацией силена по атому C и по атому O молекулы CO (рис. 5) с практически одинаковыми весьма небольшими энергиями стабилизации ($\Delta E_0 = -0.85$ и -0.87 ккал/моль) относительно исходных реагентов [24]. Геометрические параметры SiCl_2 и CO при образовании этих комплексов меняются мало. Комплексообразование приводит к незначительным изменениям ИК-интенсивностей колебаний исходных реагентов. Расчеты предсказывают понижение частот колебаний $\nu_s(\text{Si}-\text{Cl})$ и $\nu_{as}(\text{Si}-\text{Cl})$ в SiCl_2 на 7 и 14 cm^{-1} при образовании комплекса с координацией по атому C и на 1 и 4 cm^{-1} при образовании комплекса с координацией по атому O, а также заметное повышение частоты колебания $\nu(\text{CO})$ на 30 cm^{-1} для первого комплекса и понижение этой частоты всего на 6 cm^{-1} для второго. Рассчитанные сдвиги частот реагентов при образовании комплексов хорошо согласуются со сдвигами, полученными в эксперименте для комплексов 1 и 2 (табл. 1), и позволяют идентифицировать первый из них как комплекс с координацией по атому C, а второй – по атому O.

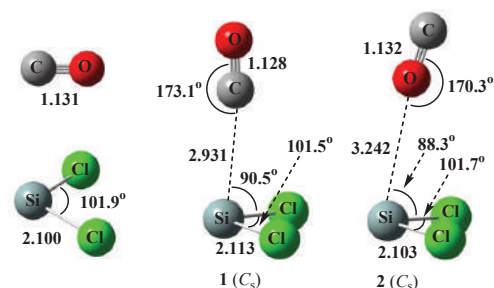


Рис. 5. Структуры комплексов 1 и 2 согласно расчетам методом B3LYP/GTbas3.

Рассчитанный отрицательный сдвиг частоты $\nu(\text{CO})$ для комплекса 2 согласуется с общими представлениями о том, что при образовании металлами комплексов по атому O молекулы CO в ней происходит ослабление связи [25]. Положительный сдвиг частоты $\nu(\text{CO})$ для комплекса 1 в соответствии с этими же представлениями указывает на слабость или отсутствие обратного π -донирования при образовании этого комплекса. Ранее было показано, что обратное π -донирование проявляется только на довольно коротких расстояниях между атомами металла и углерода [25]. Очевидно, комплекс 1 не удовлетворяет этому условию, так как длина связи $\text{Si}-\text{C}$ в нем весьма велика.

Несмотря на то, что расчеты предсказывают одинаковую стабильность комплексов 1 и 2 в газовой фазе, в эксперименте комплекс 2 оказался менее стабилен, что, очевидно, связано с влиянием матричного окружения на относительную стабильность данных комплексов. Методом G4(MP2) были рассчитаны несколько комплексов состава 1:2. Стабильность всех найденных комплексов ($\Delta E_0 \sim -2$ ккал·моль $^{-1}$) превышала стабильность комплексов состава 1:1 примерно в 2 раза, а рассчитанные сдвиги частот фрагментов этих комплексов согласуются с отнесением полос 3 к таким комплексам. Согласно расчетам, проведенным методом TD B3LYP/GTbas3, все комплексы как состава 1:1, так и состава 1:2 имеют поглощение в районе 300 нм, соответствующее $n \rightarrow p$ переходу во фрагменте SiCl_2 , что согласуется с найденной фотолабильностью экспериментально зарегистрированных комплексов. Детальный анализ ППЭ системы $\text{SiCl}_2 + \text{CO}$ как в синглетном, так и в триплетном состояниях также показал, что в этой системе все потенциальные продукты взаимодействия реагентов лежат по энергии существенно выше исходных реаген-

тов. Следовательно, дальнейшие термические превращения требуют вовлечения дополнительных молекул SiCl_2 и/или CO .

Таким образом, методом матричной ИК-спектроскопии в матрицах Ag зарегистрировано образование двух комплексов между SiCl_2 и CO состава 1:1, в которых силилен координируется по атому C и по атому O монооксида углерода. Согласно полученным данным, комплекс с координацией SiCl_2 по атому C молекулы CO принадлежит к неклассическим карбонильным комплексам. Это – первый экспериментально зарегистрированный неклассический карбонильный комплекс силиленов. Комплекс с координацией SiCl_2 по атому O молекулы CO является первым экспериментально зарегистрированным комплексом силиленов с подобной координацией. Основным направлением превращений комплексов в матрицах при фотолизе УФ-светом является их медленный (в силу влияния матричного окружения) распад на исходные реагенты.

Диметоксисилилен, $\text{Si}(\text{OMe})_2$, и его фотопревращения

Прямое спектроскопическое обнаружение новых лабильных интермедиатов и получение их спектральных характеристик, то есть та задача, на которую был изначально нацелен метод матричной ИК-спектроскопии, до сих пор не теряет свою актуальность. Получаемые при этом данные не только однозначно доказывают сам факт существования конкретного интермедиата, но и существенно расширяют представления о его свойствах и свойствах родственных ему лабильных соединений. Получаемые спектральные характеристики имеют также самостоятельное значение. Так, большое число соединений в межзвездном пространстве, включая лабильные при нормальных условиях, было идентифицировано на основании их спектров, зарегистрированных с помощью метода матричной изоляции. Не редкой является

задача анализа сложных газофазных реакционных смесей, например, состава плазмы. При этом особый интерес имеет выявление короткоживущих интермедиатов, что требует знания их спектров. Как можно видеть из вышесказанного, надежно установленные спектральные характеристики интермедиатов крайне важны и для изучения их межмолекулярных реакций методом матричной ИК-спектроскопии.

В этой связи, в рамках проекта нами осуществлена стабилизация в аргоновых матрицах одного из лабильных силиленов – диметоксисилилена, $\text{Si}(\text{OMe})_2$ (DMS) – и изучены его фотопревращения. DMS является одним из простейших силиленов, в которых атом Si связан с двумя атомами O . Он был ранее стабилизирован в матрицах Ag при термической генерации из двух независимых предшественников (HMDS и диметоксибензосилепина) и охарактеризован рядом полос, отнесение которых к нормальным колебательным модам, однако, не было проведено [26]. Вместе с тем, был осуществлен химический перехват этого силилена в газовой фазе при пиролизе HMDS . В целом, идентификация DMS в этой работе не вызывала сомнения. При фотолизе DMS светом с $\lambda=254$ нм происходило ослабление его полос и появление в ИК-спектрах набора новых полос, предположительно отнесенных к изомерному ему лабильному метилметоксисиланону, $\text{Me}(\text{MeO})\text{Si}=\text{O}$ (MMS). Однако позже MMS был получен в матрице альтернативным способом [27], и только часть полос, отнесенных к нему в работе [26], оказалась действительно принадлежащей этому соединению. Второй продукт (или продукты), возникающий при фотолизе DMS наряду с MMS , остался неидентифицированным. Кроме того, как можно ожидать исходя из структуры DMS , этот интермедиат должен иметь несколько конформеров. Поэтому надежная идентификация DMS требует выявление его конформеров и, по возможности, исследования их взаимопревращений.

При пиролизе каждого из предшественников (HMDS и DMSCP) в ИК-спектрах матриц наряду с полосами сопутствующих продуктов распада ($\text{Si}(\text{OMe})_4$ или 1,3-бутадиена, соответственно) мы наблюдали один и тот же набор новых полос (рис. 6), интенсивность которых менялась синхронно при значительном варьировании условий проведения экспериментов (количество предшественника, температура пиролиза, матричное разбавление и т. п.). Наиболее интенсивные из наблюдаемых полос совпадали с полосами, перечисленными в работе [26]. При фотолизе матриц светом с $\lambda\sim 230\text{--}1000$ нм происходило быстрое (за несколько минут), одновременное и сильное (почти на порядок) ослабление наблюдаемых полос, сопровождавшееся появлением набора полос фотопродуктов, включая полосы MMS ($\nu/\text{см}^{-1}$: 1 261 пл., 1 258 ср., 1 250 сл., 1 238 ср., 1 090 с., 679 сл.), в согласии с данными [26]. Синхронность изменения интенсивностей полос, зарегистрированных после напыления матриц как при варьировании условий формирования матриц, так и при фотолизе, а также полное совпадение наборов полос при использовании двух различных предшественников, ми-

нимальной общей структурной единицей которых является фрагмент $\text{Si}(\text{OMe})_2$, являются однозначными свидетельствами в пользу принадлежности всех этих полос одному соединению, состав которого отвечает составу DMS.

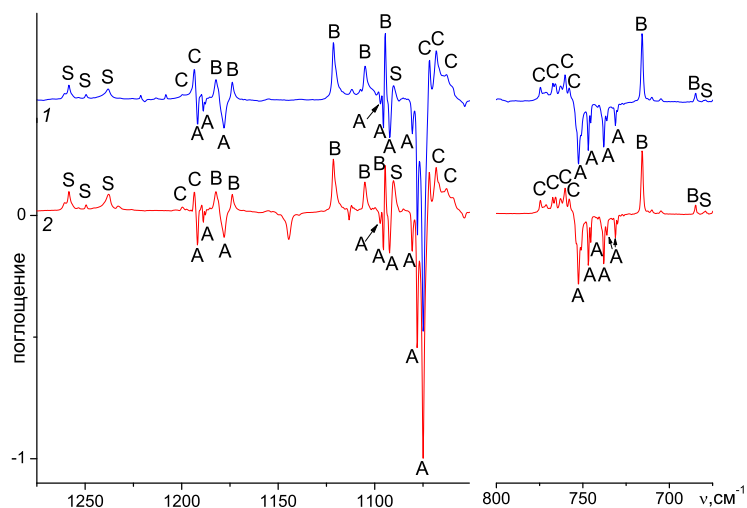


Рис. 6. Разностные ИК-спектры матриц с соотношением DMS: Ar~1:800 в областях наиболее интенсивных полос DMS. DMS генерирован из DMSCP (1) и HMDS (2). Полосы tc-DMS, cc-DMS, tt-DMS и t-MMS отмечены буквами A, B, C и S соответственно.

Таблица 2. Экспериментально зарегистрированные и рассчитанные частоты (см^{-1}) конформеров DMS и их отнесение к нормальным колебательным модам

tc-DMS		tt-DMS		cc-DMS		Отнесение
Эксп.	Расч. ^a	Эксп.	Расч. ^a	Эксп.	Расч. ^a	
1192 сл. 1189 о.сл. 1188 пл.	1186 (39)	1199 о.сл.	1193 (9)	1182 сл. 1181 пл.	1176 (73)	$\delta(\text{CH}_3)$
1178 сл.	1175 (17)	1193 сл.	1187 (94)	1174 сл.	1170 (41)	$\delta(\text{CH}_3)$
1097 о.сл. 1095.5 сл. 1092 сл.	1091 (113)	—	1111 (3)	1121 ср. 1105 сл.	1114 (241)	$\delta_s(\text{C—O})$
1081 сл. 1078 с. 1075 о.с.	1076 (410)	1072 ср. 1068 ср. 1062 пл.	1081 (543)	1095 ср.	1091 (205)	$\delta_{as}(\text{C—O})$
753 с. 751 пл. 747 ср. 746 пл.	738 (92)	774.5 сл. 768 сл. 766 сл.	758 (74)	716 с. 710 о.сл. 705 о.сл.	707 (106)	$\nu_{as}(\text{Si—O})$
738 ср. 736 пл. 731 сл. 730 пл.	718 (47)	763 пл. 761 сл. 758 пл.	743 (89)	685 сл.	672 (21)	$\nu_s(\text{Si—O})$
409 сл.	390 (14)	—	319 (8)	428 сл.	407 (16)	$\delta(\text{O—Si—O})$

^a Ангармоническая частота (см^{-1}) и интенсивность (км/моль) в скобках.

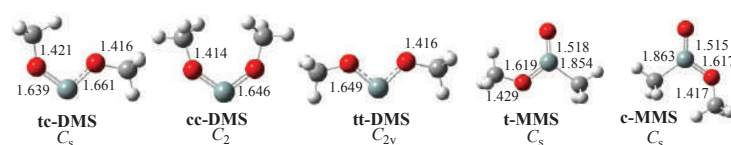


Рис. 7. Конформеры DMS и MMS, рассчитанные методом B3LYP/GTbas3.

Проведенные квантово-химические расчеты методом G4(MP2) показали существование трех конформеров DMS (рис. 7), энергии которых ($\Delta E_0 = \Delta E + \text{ZPE}$) относительно наиболее стабильного tc-DMS составляют 1.9 (tt-DMS) и 2.9 (cc-DMS) ккал/моль. Барьеры (ΔE_0), отделяющие высоко лежащие конформеры tt-DMS и cc-DMS от tc-DMS, составили 6.3 и 5.3 ккал/моль соответственно, что указывает на возможность превращения обоих менее стабильных конформеров в наиболее стабильный конформер при формировании матриц [28]. Рассчитанный методом B3LYP/GTbas3 набор фундаментальных частот конформера tc-DMS хорошо согласуется с набором полос, зарегистрированных в матрицах (табл. 2) с учетом матричного расщепления наблюдаемых полос. Были также проведены расчеты вероятных изомеров DMS: MMS, cyclo- Me_2SiO_2 , MeSiOOMe , $\text{H}_2\text{C}=\text{Si}(\text{OH})\text{OMe}$, cyclo- $\text{MeHSiOCH}_2\text{O}$, cyclo- MeHSiOCH_2 , cyclo- $\text{Me}(\text{HO})\text{SiOCH}_2$, cyclo- $\text{H}(\text{MeO})\text{SiOCH}_2$, включая их различные конформеры. Во всех случаях рассчитанные ИК-спектры существенно отличались от экспериментально зарегистрированных. Таким образом, экспериментальные данные и теоретические расчеты свидетельствуют о том, что соединение, образующееся при пиролизе HMDS и DMSCP и стабилизированное нами в матрицах аргона, является DMS в наиболее стабильной конформации – tc-DMS.

Длительный (до 3 ч) фотолиз матриц, содержащих tc-DMS, не приводил к полному исчезновению полос этого конформера. Они медленно ослабевали вместе с полосами, возникшими после первых минут фотолиза, за исключением полос MMS, интенсивность которых медленно увеличивалась. Таким образом, фотолиз tc-DMS приводил к образованию MMS и неких продуктов X, с которыми tc-DMS находился в фотохимическом равновесии, и которые так же, как и tc-DMS, претерпевали фотохимическую изомеризацию в MMS. Известно, что фотохимические равновесия могут смещаться при смене длины волны используе-

мого излучения. Действительно, при кратковременном (~30 мин) облучении матриц, уже облученных светом с $\lambda \sim 30\text{--}1\,000$ нм, менее жестким излучением (280–1 000 нм) наблюдался небольшой рост полос $\nu\text{-DMS}$, небольшое ослабление ряда полос χ (полос В) при неизменной интенсивности остальных полос χ (полос С) и незначительном увеличении интенсивности полос MMS , что свидетельствовало о принадлежности полос χ к двум продуктам, В и С. При отогревах матриц при температурах вплоть до 36 К наблюдалось некоторое ослабление полос В и С при небольшом усилении полос $\nu\text{-DMS}$, что свидетельствовало о довольно низких барьерах (не выше нескольких ккал/моль), отделяющих В и С от $\nu\text{-DMS}$. Следует также отметить, что все полосы В и С находились вблизи полос $\nu\text{-DMS}$ (рис. 6), что предполагает структурную близость всех трех молекул. Сравнение спектров продуктов В и С со спектрами, рассчитанными для менее стабильных конформеров DMS , позволило идентифицировать эти продукты как ss-DMS и tt-DMS , соответственно (табл. 2).

Единственным продуктом фотопревращений DMS является MMS . Зарегистрированные нами полосы этого соединения хорошо согласуются с набором наиболее интенсивных полос, полученных для обоих его конформеров с cis- и trans- расположе-

нием метильных групп в расчетах методом B3LYP/GTbas3 . Согласно проведенным квантово-химическим расчетам методом G4(MP2) , MMS является глобальным минимумом на поверхности потенциальной энергии системы состава $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{Si}$, его trans- конформер, t-MMS , является более стабильным, нежели cis- конформер, c-MMS : значения ΔE_0 для этих конформеров (относительно $\nu\text{-DMS}$) равны -19.4 и -15.2 ккал/моль. Переходное состояние, связывающее два конформера, характеризуется энергией $\Delta E_0 = -12.1$ ккал/моль, что предполагает возможность превращения c-MMS в t-MMS при отогреве матриц. Однако при отогреве матриц изменений полос MMS не наблюдалось. Это означает, что при фотолизе происходит образование только наиболее стабильного конформера MMS , а зарегистрированные полосы MMS являются его матрично-расщепленными полосами. Образование исключительно (или преимущественно) наиболее стабильных конформеров фотопродуктов при фотопревращениях в матрицах наблюдается нередко и связано с довольно медленной релаксацией фотопродуктов в условиях матриц, что определяет установление конформационного равновесия, которое для MMS существенно смещено в сторону t-MMS при 10 К.

Таким образом, на основе проведенных экспериментов и квантово-химических расчетов нами подтверждена идентификация DMS , сделанная ранее [26]. При этом показано, что, несмотря на высокие температуры, используемые для его генерирования (почти $1\,000^\circ\text{C}$), в матрице удастся получить только его наиболее стабильный cis-trans- конформер. Два других конформера DMS , trans-trans- и cis-cis- , могут быть получены при фотолизе УФ-светом этого наиболее стабильного конформера. Проведена идентификация полос всех конформеров DMS и, на основе проведенных расчетов, их отнесение к нормальным колебательным модам. В соответствии с предположением, высказанным в работе [26], показано, что единственным продуктом фотоизомеризации DMS является MMS , образующийся в наиболее стабильной trans- конформации. Выявлен ряд ранее не наблюдавшихся [26] полос DMS .

Литература

1. T. Bally
B Reactive Intermediate Chemistry, Eds R.A. Moss, M.S. Platz, M. Jones Jr., USA, New Jersey, Hoboken, John Wiley & Sons, 2004, pp. 795–845. DOI: 10.1002/0471721492.ch17.
2. R. Damrauer, R. Simon, A. Laporterie, G. Manuel, Y.T. Park, W.P. Weber
J. Organomet. Chem., 1990, **391**, 7.
DOI: 10.1016/0022-328X(90)80150-X.
3. Е.А. Чернышев, Н.Т. Комаленкова, С.А. Баширова, В.В. Соколов
Ж. Общ. Хим., 1978, **48**, 830.
4. L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari
J. Chem. Phys., 2007, **127**, 124105. DOI: 10.1063/1.2770701.
5. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino et. al.
Gaussian 09, Revision D.01, USA, CT, Wallingford, Gaussian, Inc., 2013.
6. S. Yadav, S. Saha, S.S. Sen
ChemCatChem, 2016, **8**, 486. DOI: 10.1002/cctc.201501015.
7. X. Liu, X.-Q. Xiao, Z. Xu, X. Yang, Z. Li, Z. Dong, C. Yan, G. Lai, M. Kira
Organometallics, 2014, **33**, 5434. DOI: 10.1021/om500736h.
8. D. Wendel, A. Porzelt, F.A.D. Herz, D. Sarkar, C. Jandl, S. Inoue, B. Rieger
J. Am. Chem. Soc., 2017, **139**, 8134.
DOI: 10.1021/jacs.7b05136.
9. A.V. Protchenko, P. Vasko, D.C.H. Do, J. Hicks, M.Á. Fuentes, C. Jones, S. Aldridge
Angew. Chem. Int. Ed., 2019, **58**(6), 1808.
DOI: 10.1002/anie.201812675.
10. R. Becerra, J.P. Cannady, R. Walsh
J. Phys. Chem. A, 2002, **106**, 4922. DOI: 10.1021/jp020091h.
11. А.В. Лалов, С.Е. Боганов, В.И. Фаустов, М.П. Егоров, О.М. Невфедов
Изв. АН. Сер. Хим., 2003, №4, 504.
12. S.E. Boganov, V.M. Promyslov, P.G. Shangin, M.A. Syroeshkin, M.P. Egorov
Mendelev Comm., 2021, **31**, 149.
DOI: 10.1016/j.mencom.2021.03.002.

13. B.D. Ruzsicska, A. Jodhan, I. Safarik, O.P. Strausz, T.N. Bell
Chem. Phys. Lett., 1985, **113**, 67.
DOI: 10.1016/0009-2614(85)85012-0.
14. H. Schnöckel
Z. Anorg. Allg. Chem., 1980, **460**, 37.
DOI: 10.1002/zaac.19804600104.
15. Y. Xiong, S. Yao, T. Szilvási, A. Ruzicka, M. Driess
Chem. Commun., 2020, **56**, 747. DOI: 10.1039/c9cc08680c.
16. G. Maier, H.P. Reisenauer, H. Egenolf
Organometallics, 1999, **18**, 2155. DOI: 10.1021/om981025y.
17. C.A. Arrington, J.T. Petty, S.E. Payne, W.C.K. Haskins
J. Am. Chem. Soc., 1988, **110**, 6240. DOI: 10.1021/ja00226a046.
18. M.A. Pearsall, R. West
J. Am. Chem. Soc., 1988, **110**, 7228.
DOI: 10.1021/ja00229a055.
19. H. Bornemann, W. Sander
J. Organomet. Chem., 2002, **641**, 156.
DOI: 10.1016/S0022-328X(01)01363-8.
20. M. Tacke, C. Klein, D.J. Stufkens, A. Oskam, P. Jutzi, E.A. Bunte
Z. Anorg. Allg. Chem., 1993, **619**, 865.
DOI: 10.1002/zaac.19936190510.
21. C. Ganesamoorthy, J. Schoening, C. Wölper, L. Song, P.R. Schreiner, S. Schulz
Nat. Chem., 2020, **12**, 608. DOI: 10.1038/s41557-020-0456-x.
22. D. Reiter, R. Holzner, A. Porzelt, P. Frisch, S. Inoue
Nat. Chem., 2020, **12**, 1131. DOI: 10.1038/s41557-020-00555-4.
23. A.J. Lupinetti, S.H. Strauss, G. Frenking
Prog. Inorg. Chem., 2001, **49**, 1. DOI: 10.1002/9780470166512.ch1.
24. С.Е. Боганов, В.М. Промыслов, А.В. Лалов, М.А. Сыроешкин, М.П. Егоров
Изв. АН Серб. Хим., 2021, №6, 1084.
25. A.J. Lupinetti, S. Fau, G. Frenking, S.H. Strauss
J. Phys. Chem. A, 1997, **101**, 9551. DOI: 10.1021/jp972657l.
26. G. Maier, H.P. Reisenauer, K. Schöttler, U. Wessolek-Kraus
J. Organomet. Chem., 1989, **366**, 25.
DOI: 10.1016/0022-328X(89)87312-7.
27. A. Patyk, W. Sander, J. Gauss, D. Cremer
Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1989, **28**, 898.
DOI: 10.1002/anie.198908981.
28. G.O. Braathen, A. Gatial, P. Klaboe, J. Nielsen
J. Mol. Struct., 1990, **218**, 67.
DOI: 10.1016/0022-2860(90)80245-F.

English

The Study of Labile Silylene Reactions Using Matrix IR Spectroscopy*

Sergey E. Boganov

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS
47 Leninsky Ave., Moscow, 119991, Russia
bog@ioc.ac.ru

Pavel G. Shangin

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS
47 Leninsky Ave., Moscow, 119991, Russia
shangin@ioc.ac.ru

Vladimir M. Promyslov

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS
47 Leninsky Ave., Moscow, 119991, Russia
vladimir-promyslov@yandex.ru

Mikhail A. Syroeshkin

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS
47 Leninsky Ave., Moscow, 119991, Russia
syroeshkin@ioc.ac.ru

Irina V. Krylova

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS
47 Leninsky Ave., Moscow, 119991, Russia
kiv@ioc.ac.ru

Mikhail P. Egorov

Academician,
Director of N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS
47 Leninsky Ave., Moscow, 119991, Russia
mpe@ioc.ac.ru

Abstract

Using matrix IR spectroscopy, complexes of SiCl_2 with CO_2 and CO were stabilized in argon matrices at ~10 K and spectroscopically characterized. Complex $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$ is the first experimentally detected complex of any silylenes with CO_2 . It is found that under matrix conditions, it exists in a photochemical equilibrium with the isomeric complex $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}$, with the equilibrium being strongly shifted towards $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$. The detected complex $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}$ with the coordination of the silylene to the C atom is the first unclassical complex of silylenes. The first complex with the silylene coordination to the O atom of CO, $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{OC}$, was also detected. Using matrix IR spectroscopy, photochemical transformations of one of the simplest labile silylenes, dimethoxysilylene, $\text{Si}(\text{OMe})_2$, were studied, all its conformers were revealed. It was confirmed that the only product of its photoisomerisation is labile methylmethoxysilane, $\text{Me}(\text{MeO})\text{Si}=\text{O}$. Potential energy surfaces of the studied systems were explored using quantum chemical calculations.

Keywords: dichlorosilylene, dimethoxysilylene, carbon monoxide, carbon dioxide, complexes, dichlorosilane, methylmethoxysilane, conformers, matrix IR spectroscopy.

*The work was financially supported by RFBR (project 19-29-08042).

Images & Tables

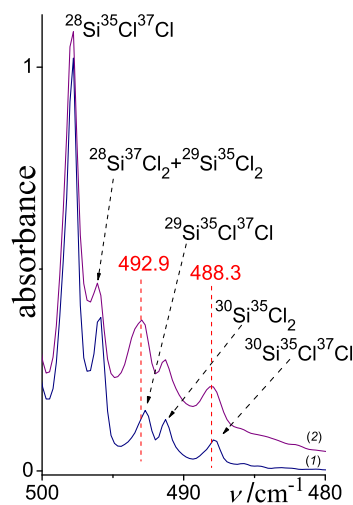


Fig. 1. Fragments of IR spectra of matrices with $\text{SiCl}_2/\text{CO}_2/\text{Ar} = 1:0:500$ (1) and $1:10:500$ (2). Components of isotopic splitting of the $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{Cl})$ band of free SiCl_2 and frequencies of $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$ (in red) are shown.

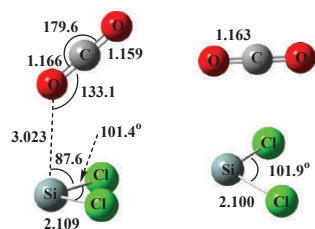


Fig. 2. Structures of $\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}_2$, SiCl_2 , and CO_2 according to B3LYP/GTbas3 calculations.

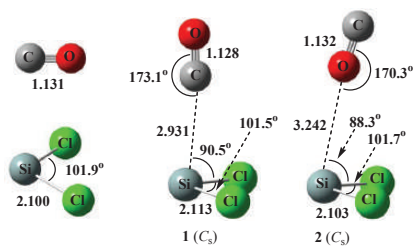


Fig. 5. Complexes 1 and 2 according to B3LYP/GTbas3 calculations.

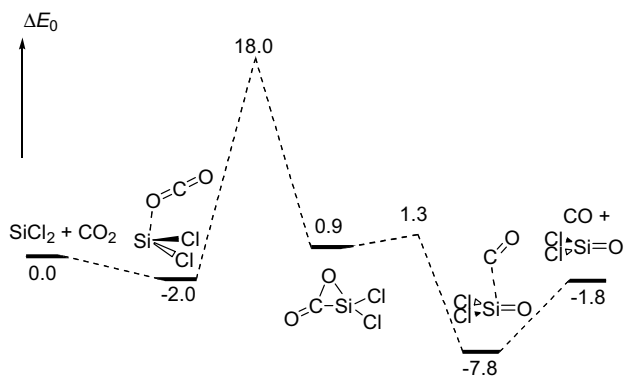


Fig. 3. Energy profile (ΔE_0 , kcal/mol) for the reaction of SiCl_2 with CO_2 according to G4(MP2) calculations.

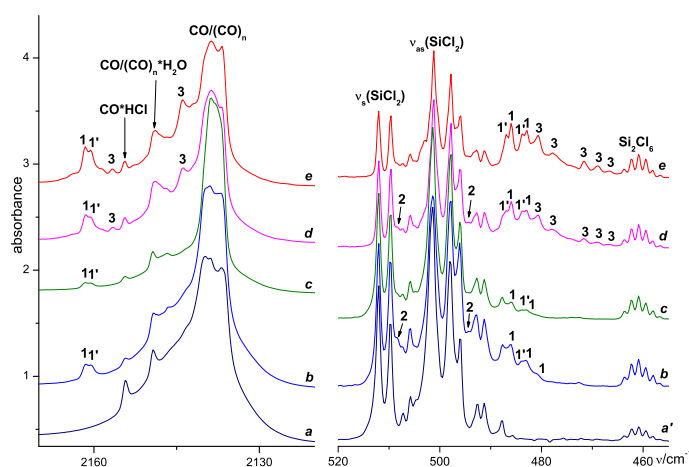


Fig. 4. IR spectra in the $\nu(\text{CO})$ and $\nu(\text{Si}-\text{Cl})$ regions for matrices with $\text{SiCl}_2:\text{CO}:\text{Ar} = 0:15:1\,000$ (a), $3:0:1\,000$ (a'), $2.5:8:1000$ (b), and $3:5:1\,000$ (c) after deposition, and of the latter matrix after annealing at 32 K (d), and repeated annealing at 37 K (e).

Table 1. Bands (ν/cm^{-1}) of complexes of SiCl_2 with CO of the 1:1 composition.

Band	Complex (M^a), vibration mode, SiCl_2 isotopomer in the complex	$\Delta\nu_{\text{exp.}}^b$	$\Delta\nu_{\text{calc.}}^b$
2161.5	$\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}$ (1), $\nu(\text{CO})$	23.1	30
2160.5	$\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}$ (1'), $\nu(\text{CO})$	22.1	30
508.2	$^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^{28}\text{Si}\cdot\text{OC}$ (2), $\nu_{\text{s}}(\text{Si}-\text{Cl})$, $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	-1.6	-1
494.3	$^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^{28}\text{Si}\cdot\text{OC}$ (2), $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{Cl})$, $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	-3.5	-4
486.9	$\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}$ (1'), $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{Cl})$, $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$	-14.4	-14
485.9	$\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}$ (1), $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{Cl})$, $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$	-15.4	-14
483.7	$\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}$ (1'), $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{Cl})$, $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	-14.1	-14
482.9	$\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}$ (1), $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{Cl})$, $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	-14.9	-14
481	$\text{Cl}_2\text{Si}\cdot\text{CO}$ (1), $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{Cl})$, $^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}_2$	-15	-14

^a N is a number in Fig. 4;

^b $\Delta\nu = \nu_{\text{compl.}} - \nu_{\text{reactant}}$

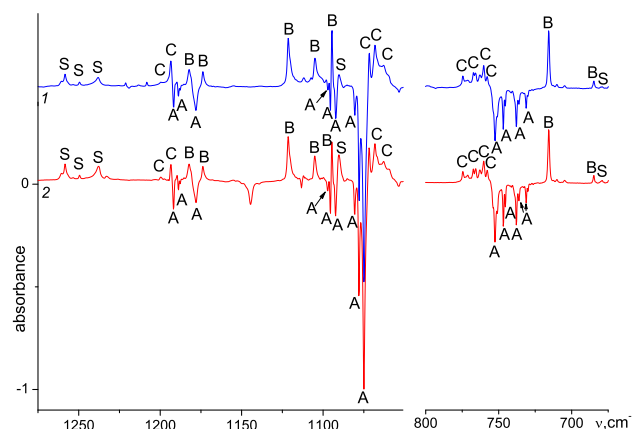


Fig. 6. Difference IR spectra of matrices with DMS: Ar~1:800 in regions of most intense bands of DMS. DMS was generated from DMSCP (1) or HMDS (2). Bands of tc-DMS, cc-DMS, tt-DMS, and t-MMS are marked with symbols A, B, C, and S, respectively.

Table 2. Experimental and calculated frequencies (cm^{-1}) of DMS conformers and their assignment to normal vibrational modes

tc-DMS		tt-DMS		cc-DMS		Assignment
Exp.	Calc. ^a	Exp.	Calc. ^a	Exp.	Calc. ^a	
1192 w 1189 vw 1188 sh	1186 (39)	1199 vw	1193 (9)	1182 w 1181 sh	1176 (73)	$\delta(\text{CH}_3)$
1178 w	1175 (17)	1193 w	1187 (94)	1174 w	1170 (41)	$\delta(\text{CH}_3)$
1097 vw 1095.5 w 1092 w	1091 (113)	—	1111 (3)	1121 m 1105 w	1114 (241)	$\nu_s(\text{C—O})$
1081 w 1078 s 1075 vs	1076 (410)	1072 m 1068 m 1062 sh	1081 (543)	1095 m	1091 (205)	$\nu_{as}(\text{C—O})$
753 s 751 sh 747 m 746 sh	738 (92)	774.5 w 768 w 766 w	758 (74)	716 s 710 vw 705 vw	707 (106)	$\nu_{as}(\text{Si—O})$
738 m 736 sh 731 w 730 sh	718 (47)	763 sh 761 w 758 sh	743 (89)	685 w	672 (21)	$\nu_s(\text{Si—O})$
409 w	390 (14)	—	319 (8)	428 w	407 (16)	$\delta(\text{O—Si—O})$

^a An anharmonic frequency (cm^{-1}) and intensity (km/mol) in parentheses.

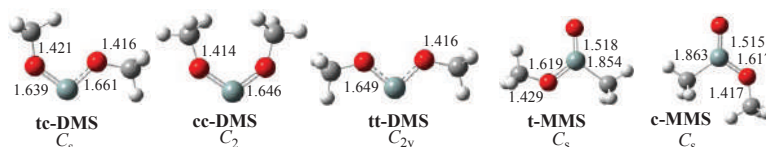


Fig. 7. B3LYP/GTbas3 calculated DMS and MMS conformers.

References

1. T. Bally
In *Reactive Intermediate Chemistry*, Eds R.A. Moss, M.S. Platz, M. Jones Jr., USA, New Jersey, Hoboken, John Wiley & Sons, 2004, pp. 795–845. DOI: 10.1002/0471721492.ch17.
2. R. Damrauer, R. Simon, A. Laporterie, G. Manuel, Y.T. Park, W.P. Weber
J. Organomet. Chem., 1990, **391**, 7.
DOI: 10.1016/0022-328X(90)80150-X.
3. E.A. Tchernyshev, N.T. Komalenkova, S.A. Bashkirova, V.V. Sokolov
Rus.J. Gen. Chem. [Zhurnal Obshchey Khimii], 1978, **48**, 830 (in Russian).
4. L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari
J. Chem. Phys., 2007, **127**, 124105.
DOI: 10.1063/1.2770701.
5. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino et. al.
Gaussian 09, Revision D.01, USA, CT, Wallingford, Gaussian, Inc., 2013.
6. S. Yadav, S. Saha, S.S. Sen

- ChemCatChem*, 2016, **8**, 486.
DOI: 10.1002/cctc.201501015.
7. X. Liu, X.-Q. Xiao, Z. Xu, X. Yang, Z. Li, Z. Dong, C. Yan, G. Lai, M. Kira
Organometallics, 2014, **33**, 5434. DOI: 10.1021/om500736h.
8. D. Wendel, A. Porzelt, F.A.D. Herz, D. Sarkar, C. Jandl, S. Inoue, B. Rieger
J. Am. Chem. Soc., 2017, **139**, 8134. DOI: 10.1021/jacs.7b05136.
9. A.V. Protchenko, P. Vasko, D.C.H. Do, J. Hicks, M.Á. Fuentes, C. Jones, S. Aldridge
Angew. Chem. Int. Ed., 2019, **58**(6), 1808.
DOI: 10.1002/anie.201812675.
10. R. Becerra, J.P. Cannady, R. Walsh
J. Phys. Chem. A, 2002, **106**, 4922. DOI: 10.1021/jp020091h.
11. A.V. Lalov, S.E. Boganov, V.I. Faustov, M.P. Egorov, O.M. Nefedov
Russ. Chem. Bull., 2003, **52**, 526. DOI: 10.1023/A:1023973815486.
DOI: 10.1016/j.mencom.2021.03.002.
12. S.E. Boganov, V.M. Promyslov, P.G. Shangin, M.A. Syroeshkin, M.P. Egorov
Mendeleev Commun., 2021, **31**, 149.
DOI: 10.1016/j.mencom.2021.03.002.
13. B.D. Ruzsicska, A. Jodhan, I. Safarik, O.P. Strausz, T.N. Bell
Chem. Phys. Lett., 1985, **113**, 67.
DOI: 10.1016/0009-2614(85)85012-0.
14. H. Schnöckel
Z. Anorg. Allg. Chem., 1980, **460**, 37.
DOI: 10.1002/zaac.19804600104.
15. Y. Xiong, S. Yao, T. Szilvási, A. Ruzicka, M. Driess
Chem. Commun., 2020, **56**, 747. DOI: 10.1039/c9cc08680c.
16. G. Maier, H.P. Reisenauer, H. Egenolf
Organometallics, 1999, **18**, 2155. DOI: 10.1021/om981025y.
17. C.A. Arrington, J.T. Petty, S.E. Payne, W.C.K. Haskins
J. Am. Chem. Soc., 1988, **110**, 6240. DOI: 10.1021/ja00226a046.
18. M.A. Pearsall, R. West
J. Am. Chem. Soc., 1988, **110**, 7228. DOI: 10.1021/ja00229a055.
19. H. Bornemann, W. Sander
J. Organomet. Chem., 2002, **641**, 156.
DOI: 10.1016/S0022-328X(01)01363-8.
20. M. Tacke, C. Klein, D.J. Stufkens, A. Oskam, P. Jutzi, E.A. Bunte
Z. Anorg. Allg. Chem., 1993, **619**, 865.
DOI: 10.1002/zaac.19936190510.
21. C. Ganesamoorthy, J. Schoening, C. Wölper, L. Song, P.R. Schreiner, S. Schulz
Nat. Chem., 2020, **12**, 608. DOI: 10.1038/s41557-020-0456-x.
22. D. Reiter, R. Holzner, A. Porzelt, P. Frisch, S. Inoue
Nat. Chem., 2020, **12**, 1131. DOI: 10.1038/s41557-020-00555-4.
23. A.J. Lupinetti, S.H. Strauss, G. Frenking
Prog. Inorg. Chem., 2001, **49**, 1.
DOI: 10.1002/9780470166512.ch1.
24. S.E. Boganov, V.M. Promyslov, A.V. Lalov, M.A. Syroeshkin, M.P. Egorov
Russ. Chem. Bull., 2021, **70**, 1084.
DOI: 10.1007/s11172-021-3188-1.
25. A.J. Lupinetti, S. Fau, G. Frenking, S.H. Strauss
J. Phys. Chem. A, 1997, **101**, 9551. DOI: 10.1021/jp972657l.
26. G. Maier, H.P. Reisenauer, K. Schöttler, U. Wessolek-Kraus
J. Organomet. Chem., 1989, **366**, 25.
DOI: 10.1016/0022-328X(89)87312-7.
27. A. Patyk, W. Sander, J. Gauss, D. Cremer
Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1989, **28**, 898.
DOI: 10.1002/anie.198908981.
28. G.O. Braathen, A. Gatial, P. Klaboe, J. Nielsen
J. Mol. Struct., 1990, **218**, 67.
DOI: 10.1016/0022-2860(90)80245-F.



для заметок

для заметок



для заметок

**«ВЕСТНИК РОССИЙСКОГО ФОНДА
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ»
№ 2 (122) 2024 год**

Подписано в печать 26.09.2024.
Формат 60х90/8. Гарнитура Minion Pro.
Уч.-изд. л. 9,09. Усл.-печ. л. 11,09. Заказ № 3240.2. Тираж 300.

Отпечатано в типографии ООО «Принт».
426035, «г. Ижевск, ул. Тимирязева, 5.