

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА  
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Завідувач кафедри супрамолекулярної хімії

д.х.н., професор Сергій Вікторович Рябухін

Протокол №\_\_ засідання кафедри

Від «\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 року

**ОКИСНЮВАЛЬНЕ ПРИЄДНАННЯ ГАЛОГЕНАРОМАТИЧНИХ  
СПЛУК ДО КОМПЛЕКСІВ КОБАЛЬТУ (I) ТА НІКЕЛЮ (0) З  
ХАНТРОНОС**

Випускна кваліфікаційна робота магістра

студента спеціальності 102 Хімія

ОП «Хімія та наноматеріали»

**Іваниці Микити Олександровича**

Науковий керівник професор, д. х. н.

**Колотілов Сергій Володимирович**

Оцінка захисту роботи

---

## АНОТАЦІЯ

Робота присвячена встановленню відмінності механізмів каталітичних реакцій за участю арилгалогенідів у присутності комплексів кобальту та нікелю з фосфінами. Методом циклічної вольтамперометрії визначено окисно-відновні властивості комплексів  $\text{Co}(\text{XantPhos})\text{Cl}_2$  та  $\text{Ni}(\text{XantPhos})\text{Cl}_2$  ( $\text{XantPhos} = 4,5$ -біс(дифенілфосфіно)-9,9-диметил-9H-ксантен). Досліджено взаємодію відновлених форм цих комплексів з арилгалогенідами, а результати електрохімічних експериментів порівняно з розподілом продуктів у реакції 4-йодоанізолу з цинком. Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено будову продукту приєднання бромобензену до комплексу  $\text{Ni}(0)$  з  $\text{XantPhos}$ . Виявлено, що окиснювальне приєднання арилгалогенідів до комплексів  $\text{Ni}(0)$  відбувається значно швидше, ніж до комплексів  $\text{Co}(I)$ . Через сильний транс-ефект ароматичного замісника біля атома  $\text{Ni}(II)$  в  $\text{Ni}(\text{XantPhos})\text{ArX}$  у випадку комплексу нікелю цинкорганічні сполуки не утворюються, а основним продуктом реакції є біарили. Одержані результати можуть бути використані для раціонального підбору каталізаторів активації арилгалогенідів.

**Ключові слова:** нікель, кобальт, фосфіни, галогенарени, крос-сполучення

## ANNOTATION

The work is devoted to the determination of the difference in the mechanisms of catalytic reactions involving aryl halides in the presence of nickel and cobalt complexes with phosphines. The redox properties of  $\text{Co}(\text{XantPhos})\text{Cl}_2$  and  $\text{Ni}(\text{XantPhos})\text{Cl}_2$  complexes were examined by cyclic voltammetry. The interaction of the reduced forms of these complexes with aryl halides was studied, and the results of electrochemical experiments were compared with the distribution of products in the reaction of 4-iodoanisole with zinc. The structure of the product of bromobenzene addition to the  $\text{Ni}(0)$  complex with  $\text{XantPhos}$  was confirmed by X-ray crystallography. The oxidative addition of aryl halides to  $\text{Ni}(0)$  complexes was found to be much faster than to  $\text{Co}(I)$  complexes. It was found that the oxidative addition of

aryl halides to Ni(0) complexes occurs much faster than to Co(I) complexes. Due to the strong trans-effect of the aromatic substituent at the Ni(II) atom in Ni(XantPhos)ArX, no organo-zinc compounds are formed in the case of the nickel complex, and biaryls are the main reaction product. These results can be used for the rational selection of catalysts for the activation of aryl halides.

**Key words:** nickel, cobalt, phosphines, aryl halides, cross-coupling

## ЗМІСТ

<b>Вступ.....</b>	<b>5</b>
<b>Розділ I. Огляд літератури.....</b>	<b>7</b>
1.1. Загальний опис найпростіших механізмів каталітичних реакцій з участі галогенароматичних сполук.....	7
1.2. Відмінності хімічних властивостей комплексів паладію з фосфінами від аналогічних комплексів 3d-металів .....	11
1.3. Реакція галогенароматичних сполук з цинком у присутності комплексів кобальту та нікелю .....	13
1.4. Застосування циклічної вольтамперометрії для визначення окисно-відновних властивостей комплексів металів та їх реакційної здатності з органічними реагентами.....	14
1.5. Висновки з огляду літератури.....	16
<b>Розділ II. Методи і матеріали.....</b>	<b>17</b>
2.1. Синтез комплексів кобальту та нікелю з фосфінами.....	17
2.2. Проведення реакції 4-йодоанізолу з цинком у присутності галогенідів літію.....	18
2.3. Циклічна вольтамперометрія.....	19
2.4. Рентгено-структурний аналіз.....	19
<b>Розділ III. Результати.....</b>	<b>22</b>
3.1. Синтез і будова комплексів кобальту та нікелю з фосфінами .....	22
3.2. Каталітичні властивості комплексів нікелю та кобальту з XantPhos на прикладі реакції цинку з 4-йодоанізолом.....	25
3.3. Окисно-відновні властивості комплексів нікелю з фосфінами.....	28
3.4. Електрохімічне дослідження взаємодії $\text{Co}(\text{XantPhos})\text{Cl}_2$ та $\text{Ni}(\text{XantPhos})\text{Cl}_2$ з 4-йодоанізолом.....	30
3.5. Причини відмінностей у взаємодії з галогенароматичними сполуками відновлених форм комплексів нікелю та кобальту з XantPhos.....	33
<b>Висновки.....</b>	<b>37</b>
<b>Список використаних джерел.....</b>	<b>38</b>

## ВСТУП

Галогенароматичні сполуки є вихідними речовинами для одержання широкого спектру органічних сполук, які знаходять застосування в медичній хімії, аграрній промисловості, тощо<sup>i</sup>. Проте більшість перетворень, в яких відбувається розрив зв'язку галоген-карбон, потребують використання каталізаторів. Такими є комплексні сполуки паладію, які широко застосовуються для реакцій одержання олово- та борорганічних сполук, а також таких реакцій крос-сполучень як Бухвальда-Хартвіга-Ягупольського, Сузукі-Міяури, Негіші та Кумади<sup>iiii</sup>. Каталітичні системи на основі паладію застосовуються як в тонкому, так і багатонажному синтезі, а досягнення в цій галузі були відзначені Нобелівською премією 2010 року<sup>iv</sup>.

Паладій є одним з найдорожчих металів, і одним з найбільших його експортерів в світі є Росія<sup>v</sup>. Тому з кожним роком все більш нагальною потребою є створення аналогічних каталітичних систем за участі сполук дешевих і доступних 3d-металів, таких як залізо, кобальт та нікель. Проте шляхи взаємодії комплексів 3d-елементів з галогенароматичними сполуками сильно відрізняються не тільки від паладієвих сполук, але і поміж самих 3d-елементів<sup>vi</sup>. Детальне вивчення механізмів реакцій і визначення факторів, які спричиняють їх відмінність, є необхідними для оптимізації і здешевлення вже відомих хімічних процесів, а також створення нових.

Окиснювальне приєднання до металвмісних комплексів є ключовою стадією хімічних перетворень за участі галогенароматичних сполук<sup>vii</sup>. Ця стадія відбувається у тому випадку, якщо на атомі металу зосереджена значна частина електронної густини комплексу, тому в окиснювальне приєднання галогенароматичних сполук вступають комплекси металів у низьких ступенях окиснення. Для стабілізації низьких ступенів окиснення металів використовуються пі-акцепторні ліганди, найбільш відомим класом яких є фосфіни.

Мета роботи: визначення шляхів взаємодії комплексів кобальту та нікелю з фосфінами в низьких ступенях окиснення з галогенароматичними сполуками.

Відмінності у хімічній поведінці комплексів шукали на прикладі реакції 4-йоданізолу з цинком у присутності LiCl.

В ході виконання роботи були одержані відомі раніше комплекси кобальту (II) та нікелю (II) з XantPhos (9,9-диметил-9H-ксантен-4,5-диіл)біс(дифенілфосфін)), і як потенційний інтермедіат нікелькаталізованих процесів був синтезований новий комплекс Ni(XantPhos)BrEtPh, структура якого підтверджена методом рентгено-структурного аналізу. Методом циклічної вольтамперометрії було досліджено окисно-відновні властивості одержаних сполук, а також проведена оцінка швидкостей взаємодії відновлених форм комплексів кобальту і нікелю з XantPhos з галогенароматичними сполуками. Вперше було проведене пряме порівняння окисно-відновних та каталітичних властивостей комплексів нікелю та кобальту з фосфінами у реакції відновлювального дегалогенування галогенароматичних сполук та визначено характеристики металів, які суттєво впливають на утворення різних продуктів даної реакції.

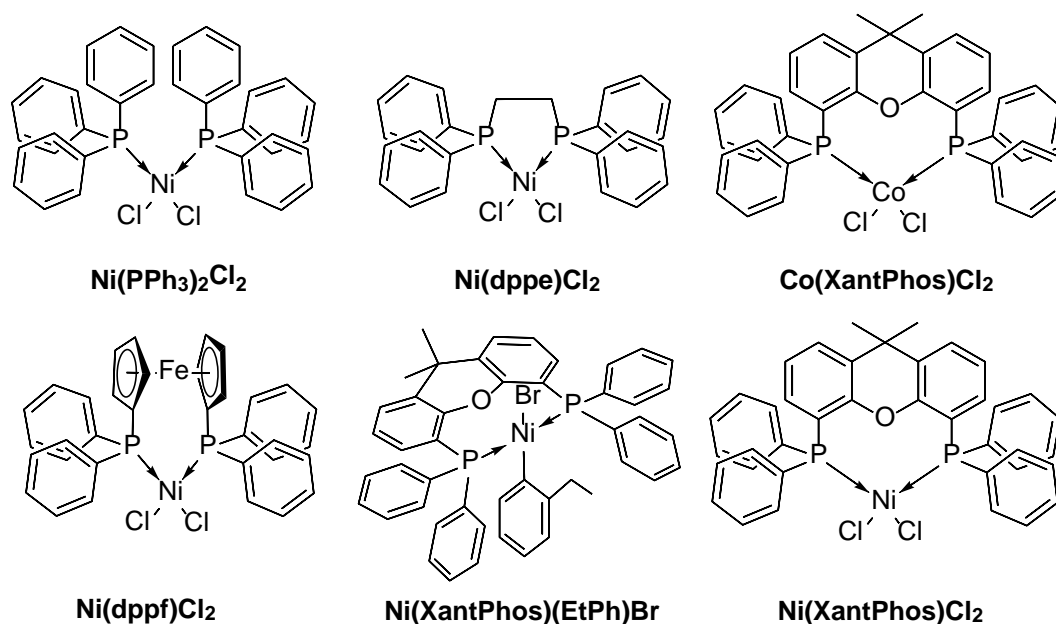


Рис.1. Комплекси нікелю та кобальту, які досліджувалися в даній роботі

## I. Огляд літератури

### 1.1. Загальний опис найпростіших механізмів каталітичних реакцій з участі галогенароматичних сполук

Електрофільне галогенування ароматичних сполук - одна з перших відкритих реакцій в органічному синтезі, а тому сполуки даного класу є промислово важливими вихідними речовинами для багатьох інших речовин з ароматичними фрагментами<sup>viii</sup>. Проте зв'язок галоген-карбон з одного боку, є достатньо міцним, з іншого - на відміну від галогеналканів ароматичні галогеніди не вступають в реакції нуклеофільного заміщення внаслідок зосередження значної кількості електронної густини на ароматичному кільці. З цих причин активація зв'язку С-Галоген не відбувається самовільно і потребує додаткових реагентів чи каталізаторів.

Першим прикладом активації галогенароматичних сполук є реакція Фіттіга, в якій бромобензен взаємодіє з натрієм з утворенням бісароматичної сполуки. Важливим поштовхом було відкриття ароматичних магнійорганічних сполук в 1900 році, які були синтоном "Ph-" і відкрили можливість до створення зв'язків С-С за допомогою нуклеофільного приєднання до карбонільної групи. Проте утворення біарильних сполук, або ж задача введення галогенароматичних сполук у взаємодію з нуклеофілами напряму все ще лишалась не вирішеною аж до кінця 1960-х<sup>ix</sup>.

Проте справжнім проривом в активації галогенароматичних сполук було відкриття паладій-каталізованих реакцій крос-сполучення наприкінці 1960-х років<sup>x</sup>. Було знайдено, що галогенароматичні сполуки у присутності комплексів паладію можуть реагувати з алкенами (реакція Хека), алкінами (реакція Соногашири), а також магнійорганічними сполуками (реакція Кумади). Продуктом реакції галогенароматичної сполуки з реактивом Грін'єру був несиметричний біарил, що відкрило широкі можливості для простого одержання сполук, що містили багато ароматичних фрагментів. Проте магнійорганічні сполуки дуже чутливі до умов зберігання, а також є нетолерантними до широкого спектру функціональних груп. В ході подальших

досліджень виявилось, що у присутності металокомплексних каталізаторів галогенароматичні сполуки реагують також з цинк, олово-, борорганічними сполуками, тощо. Метал-каталізовані реакції нуклефільного заміщення за участі галогенароматичних сполук або їх ізоелектронних аналогів назвали реакціями крос-сполучення, оскільки вони дозволяли легко сполучати різні великі частини молекул. З часом реакції крос-сполучення вийшли за межі утворення зв'язку С-С; так, реакція Бухвальда-Хартвіга-Ягупольського став основним методом одержання ароматичних амінів, а елементарганічні реагенти для реакцій Сузукі-Міяури, Штілле та Хіями теж одержують за допомогою реакцій крос-сполучення.

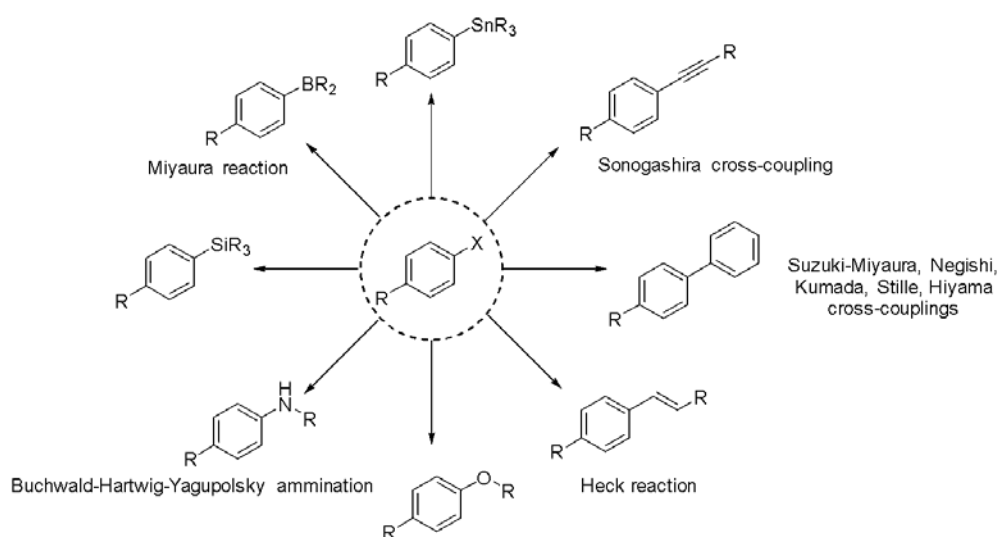


Рис.2. Різноманіття реакцій крос-каплінгу, в яких в якості реагенту використовують галогенароматичні сполуки

Механізм всіх реакцій крос-сполучення в загальному випадку включає в себе каталітичний цикл з такими етапами<sup>xi</sup>: окиснювальне приєднання галогенароматичної сполуки до атому металу в складі комплексу, далі відбувається переметалювання з утворенням комплексу металу з двома органічними залишками, які мають на собі частковий негативний заряд, і останньою стадією є відновлювальне елімінування, яке призводить до регенерації каталізатору і виділення кінцевого продукту крос-сполучення. Хоча ця схема дає достатньо спрощену картину, яка не завжди містить всі процеси, які дійсно відбуваються в реакційній суміші, проте з неї можна зробити висновок, що кожен каталітичний цикл крос-каплінгу завжди починається з

окиснювального приєднання галогенароматичної сполуки і завершується відновлювальним елімінуванням продукту реакції.

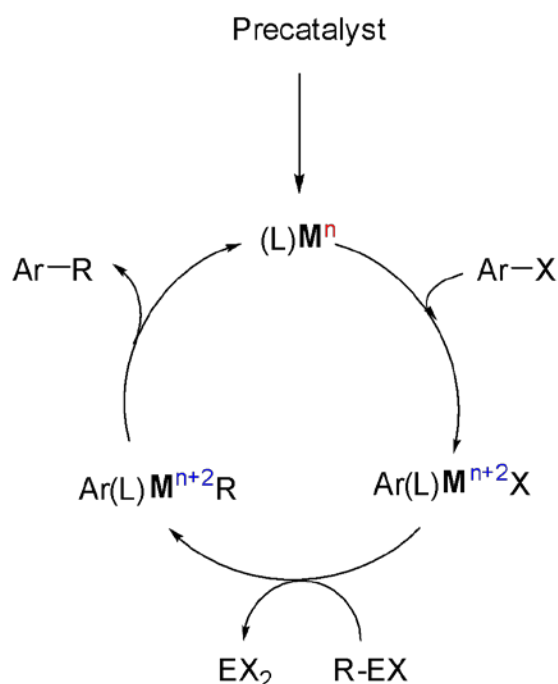


Рис. 3. Спрощений загальний механізм реакцій крос-сполучення

Окиснювальне приєднання - це стадія механізму реакції, в якому відбувається включення атому металу зі складу комплексної сполуки по зв'язку карбон-галоген, внаслідок якого відбувається збільшення формального ступеню окиснення металу та його координаційного числа на 2. Ця стадія відбувається у випадку, якщо метал має низький ступінь окиснення і виявляє сильні нуклеофільні властивості внаслідок високої концентрації негативного заряду на атомі металу, а також є координаційно ненасиченим для приєднання галогенарену.

Традиційно найбільш використовуваними каталізаторами реакцій крос-каплінгу є сполуки паладію, оскільки для сполук цього металу з пі-акцепторними лігандами у ступені окиснення 0 характерні високі швидкості реакції з галогенароматичними сполуками, і водночас достатня стабільність відповідних частинок для багаторазового проходження каталітичного циклу. Також при розкладі паладійовмісних каталізаторів утворюються дрібнодисперсний металічний паладій, який також є каталітично-активним в реакціях крос-сполучення<sup>xii</sup>.

За більш ніж півстоліття досліджень були детально вивчені фактори, які впливають на активність паладійових каталізаторів такі як електронні та стеричні ефекти лігандів, дентантність ліганду, спосіб генерації каталізатору тощо. Завдяки сформованим принципам лігандного дизайну було створено металокомплекси, які здатні ефективно каталізувати реакції крос-сполучення навіть за надмалих кількостей каталізатору (0,05 мол. %) <sup>xiii</sup>.

Оскільки реакції крос-каплінгу дозволяють зшивати між собою різноманітні за своєю природою частини органічних сполук, вони стали надзвичайно розповсюдженими як в тонкому органічному синтезі, так і в промисловому виробництві. Так, більш ніж 40% реакцій утворення зв'язку C-C у фармацевтичній промисловості відбуваються з використанням паладійових каталізаторів <sup>xiv</sup>. Але такий має і негативні наслідки. Так, сполуки паладію є токсичними для людини, і їх широке використання у виробництві лікарських препаратів призводить до потреби контролю кількості важких металів (не більше 50 ppm). Великий попит на реакції крос-сполучення і, відповідно, паладійові каталізатори призводить до постійного росту цін на паладій, які за останні десятиліття став дорожчим за золото і платину. До того ж, більше 40% паладію в світі видобувається в Росії, яка є країною агресором.

З цих причин актуальною задачею є заміна паладію в комплексах, що каталізують реакції за участі галогенаренів, на більш легкі та дешеві метали, якими є кобальт та нікель.

## 1.2. Відмінності хімічних властивостей комплексів паладію з фосфінами від аналогічних комплексів нікелю та кобальту

Комплекси 3d-металів вже довгий час розглядаються як можлива альтернатива паладійвмісним каталізаторам реакцій крос-сполучення. Проте на сьогоднішній день сполуки заліза, кобальту та нікелю не є достатньо каталітично активними для широкого впровадження в органічному синтезі в більшості реакцій. Існує кілька основних відмінностей між сполуками паладію та 3d-металів, які суттєво впливають на продуктивність каталітичних систем та межі їх застосування.

По-перше, каталітично-активні сполуки металів в низьких ступенях окиснення, як правило, є реакційноздатними і нестійкими сполуками, які майже неможливо зберігати в чистому вигляді протягом довгого часу. Тому навіть у випадку паладію комплекси, що застосовуються, як  $\text{Pd}^{\text{II}}$ , так і  $\text{Pd}^0$  є прекаталізаторами, тобто сполуками, які генерують активний каталізатор під час реакції. Значною перевагою паладію є те, що його потенціал відновлення є достатньо малим ( $E_0 = +0.95 \text{ V}$ )<sup>xv</sup>, і тому навіть найбільш прості і доступні сполуки  $\text{Pd}^{\text{II}}$ , такі як  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  або суміш  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  з  $\text{PPh}_3$  утворюють каталітично-активні частинки під час реакції. Завдяки низькому потенціалу відновлення паладію відновником можуть виступати як невеликий надлишок металорганічної сполуки, що беруть участь у крос-сполученні, так і основа, яка завжди присутня в реакційній суміші в таких реакціях як Сузукі-Міяури чи амінування Бухвальда-Хартвіга-Ягупольського.

В той же час 3d-метали в їх сполуках значно важче відновити ( $E_0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0 = -0,257 \text{ V})$  ,  $E_0(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0) = -0,28 \text{ V}$ ), що ускладнює генерацію активного каталізатору. Для стабілізації низьких ступенів окиснення використовуються  $\pi$ -акцепторні ліганди, які за рахунок відтягування частини електронної густини від металу зменшують значення потенціалу. Хоча окисно-відновні властивості комплексів металів з фосфінами та іншими лігандами такого типу є недостатньо вивченими, на основі спостережень за продуктивністю каталітичних систем на основі даних металів можна зробити висновок, що ця

стабілізація значно менша, ніж у випадку паладієвих комплексів. Здебільшого каталітичні системи на основі нікелю та кобальту або містять вже метали в низьких ступенях окиснення ( $\text{Ni}(\text{cod})_2$ ,  $\text{Co}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ )<sup>xvi</sup>, або потребують створення особливих прекаталізаторів, які *in situ* здатні генерувати каталітично активні частинки<sup>xvii</sup>, або, що значно частіше, потребують наявності додаткових відновників в реакційну суміш. Такими відновниками часто є такі метали як Mg, Zn та Mn, проте окремо їх взаємодія з комплексами нікелю та кобальту у присутності інших реагентів є недостатньо дослідженою<sup>xviii</sup>.

На відміну від паладію, який при відновленні з  $\text{Pd}^{\text{II}}$  напряду утворює сполуки  $\text{Pd}^0$ , для комплексів 3d-металів відносно стійкими є й інші ступені окиснення, такі як +1<sup>xiv</sup>. Це ускладнює опис механізмів реакцій, в яких беруть участь комплекси заліза, кобальту та нікелю, оскільки декілька різних відновлених форм можуть вступати у взаємодію з галогенароматичними сполуками з різною швидкістю. Крім того, сполуки 3d-металів у низьких ступенях окиснення як більш сильні відновники та більш жорсткі кислоти Льюїса ніж відповідні паладійовмісні сполуки, чутливіші до наявності кисню та води в реакційній суміші, а також схильні до розкладу чи диспропорціонування.

Хоча загалом відмінності у властивостях 3d-металів та паладію зрозумілі, наразі відмінності між аналогічними сполуками першого ряду перехідних металів вивчено недостатньою. Знання про стійкість та хімічні властивості відновлених форм важливі для раціонального підбору каталізатору для різних типів реакцій крос-сполучень. Так, в останні десятиліття використання 3d-металів в реакціях крос-сполучення значно зросло, проте немає чіткого порівняння та факторів вибору комплексу відповідного металу для кожного перетворення на основі їх загальних властивостей.

### 1.3. Реакція галогенароматичних сполук з цинком у присутності комплексів кобальту та нікелю

Для відновлення комплексів кобальту та нікелю з фосфінами в реакціях крос-сполучення часто використовують додаткові відновники, такі як порошкоподібні метали, такі як Mg, Zn та Mn, які є дешевими і в той же час достатньо неакційноздатними для тривалого зберігання і використання. Цинк є найбільш популярним вибором, менш реакційноздатний ніж магній, і близько в 3-4 рази дешевший за манган. Хоча напряду цинк не взаємодіє з галогенароматичними сполуками, проте з часом виявилось, що у присутності солей металів цинк вступає в реакцію, при цьому продукти реакції сильно залежать від природи іншого металу.

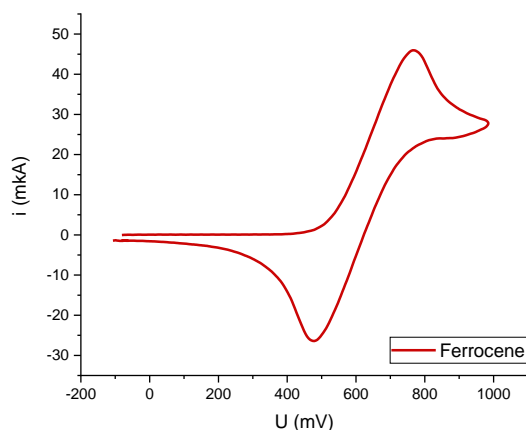
В кінці 80-х років минулого століття з'явилися повідомлення, що у присутності солей нікелю, трифенілфосфіну та цинку відбувається реакція дегалогенування ароматичних галідів, продуктом якої є біарильна сполука<sup>xix</sup>. Пізніше було виявлено, що у присутності сполук кобальту галогенароматичні сполуки реагують з цинком з одержанням цинкорганічних сполук<sup>xx</sup>. Остання реакція була детально досліджена нами раніше. Так, було виявлено, що найбільш активними каталізаторами цієї реакції є комплекси кобальту з XantPhos внаслідок високої стабілізації  $Co^{Ixxi}$ . Проте пряме порівняння аналогічних фосфінових комплексів нікелю та кобальту в реакції галогенорганічних сполук з цинком у літературі відсутнє, як і в цілому детальний опис принципових відмінностей реакційної здатності відновлених форм комплексів нікелю та кобальту в реакціях з галогенароматичними сполуками.

#### 1.4. Застосування циклічної вольтамперометрії для визначення окисно-відновних властивостей комплексів металів та їх реакційної здатності з органічними реагентами

Циклічна вольтамперометрія - електрохімічний метод досліджень, суть якого полягає у вимірюванні залежності струму від прикладеної напруги в досліджуваному розчині<sup>xxii</sup>. За відсутності будь-яких взаємодій зміна напруги призводить до пропорційної зміни струму за законом Ома. Якщо ж в розчині поблизу поверхні електроду відбувається якась реакція за участі електронів, це виявляється у різкій зміні значень струму, яке рівномірно змінюється до моменту, коли швидкість відновлення або окиснення сполуки не стає більшою за швидкість дифузії. В цей момент концентрація продукту редокс перетворення дорівнює концентрації вихідної сполуки в розчині, при цьому значення струму і концентрація пов'язані між собою рівнянням Рандлє-Шевчіка:

$$i = 0.443nFAC\sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

де  $i$  - значення струму,  $n$  - кількість електронів,  $F$  - стала Фарадея,  $A$  - площа електроду,  $C$  - концентрація сполуки,  $D$  - коефіцієнт дифузії сполуки. Ключова відмінність циклічної вольтамперометрії від полярографії полягає у оберненій розгортці потенціалу після досягнення заданого значення, що дозволяє досліджувати оборотність окисно-відновних процесів. Наприклад, циклічна вольтамперограма оборотнього окиснення фероцену виглядає так (Рис.4):



#### Рис.4. Циклічна вольтамперограма фероцену

Наявність качкоподібної кривої вказує на оборотній окисно-відновний процес<sup>xxiii</sup>, для якого можна визначити значення окисно-відновного потенціалу через середнє суми значень струмів катодного та анодного піків. Якщо з відновленою або окисненою формами речовини відбуваються подальші реакції (наприклад, у випадку розкладу сполуки за даних умов, або проходження реакції з іншими компонентами суміші) з константою швидкості більшою за  $1 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ . Це супроводжується помітними змінами циклічної вольтамперограми у вигляді зникнення піку під час оберненої розгортки потенціалу, та, в залежності від швидкості процесу та механізму реакції, збільшенням пікового струму першої розгортки або появою нових пікових струмів на вольтамперограмі<sup>xxiv</sup>.

Таким чином, даний метод добре підходить для дослідження реакційної здатності відновлених форм комплексів з галогенароматичними сполуками, оскільки не потребує виділення в чистому стані нестійких сполук 3d-металів у низьких ступенях окиснення.

## 1.5. Висновки з огляду літератури

Результатом проведеного аналізу літературних даних є такі висновки:

1. Реакції, в яких присутня активація зв'язку карбон-галоген у галогенароматичних сполук є надзвичайно важливими в промисловості та тонкому органічному синтезі. Проте використовувані в реакціях крос-сполучення каталітично активні сполуки паладію є дорогавартісними і токсичними, і альтернативою можуть бути сполуки першого ряду перехідних металів.

2. Хоча відомі основні відмінності хімічних властивостей сполук паладію та 3d-металів, проте відсутні критерії вибору перехідного металу внаслідок недостатньої дослідженості механізмів реакцій за їх участі та їх окисно-відновних властивостей.

3. Цинк застосовується в реакціях крос-сполучення і як відновник для комплексів 3v-металів для генерації активного каталізатору, і як повноцінний реагент в реакціях з галогенароматичними сполуками. Але заміна перехідного металу призводить до зміни складу продуктів реакції. Дослідження даної реакції і факторів, що впливають на клас одержаного продукту, є вихідною точкою для пошуку фундаментальних відмінностей реакційної здатності відновлених форм комплексів кобальту та нікелю.

4. Циклічна вольтамперометрія є підходящим методом для дослідження окисно-відновних властивостей комплексів металів, а також стійкості та хімічних властивостей їх відновлених форм.

## II. Методи та матеріали

ТГФ був перегнаний спершу над літій алюмогідридом, а потім – над сплавом натрію з калієм перед використанням. Дихлорометан (Укроргансінтез, 99 %) використовували без додаткової очистки.  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Синбіас, "ч"),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Синбіас, "ч"), фосфіни ( $\text{PPh}_3$  = трифенілфосфін,  $\text{dppe}$  = 1,2-біс(дифенілфосфіно)етан,  $\text{dppf}$  = 1,1'-біс(дифенілфосфіно)фероцен,  $\text{XantPhos}$  = 4,5-біс(дифенілфосфіно)-9,9-диметил-9Н-ксантен) (Укроргансінтез, 95 %) використовували без додаткової очистки. Спектри ЯМР отримані на приладі DRX-400 "Bruker", у розчинах сполук у дейтерохлороформі. Циклічні вольтамперограми виміряно за допомогою потенціостату ELINS P8-S і аналізовано за допомогою програмного забезпечення VersaStat. Рентгенівські дифракційні дослідження проводили за допомогою дифрактометру Bruker Smart Apex II.

### 2.1 Синтез комплексів кобальту та нікелю

Комплекси  $\text{Co}(\text{XantPhos})\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{XantPhos})\text{Cl}_2$  були отримані за допомогою відомих раніше методів<sup>xvii, xxv</sup>.

Одержання  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{EtPh})\text{Br}$ :

$\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2$  (5 ммоль, 3,271 г) поміщали в висушену в сушильній шафі круглодонну колбу на 100 мл з магнітною мішалкою. Додали тетрагідрофуран (45 мл), розчин охолоджували до 0 °С на льодяній бані та о-етилфенілмагній бромід (5 ммоль, 0,945 М в THF, 5,29 мл) додавали по краплях при інтенсивному перемішуванні. Наприкінці прикапування розчин почав забарвлюватися в коричнево-помаранчевий колір. Розчин перемішували протягом 15 хв при 0 °С, після чого прибирали мішалку знімали і упарювали досуха при зниженому тиску. До суміші додали MeOH (20 мл) і обробляли ультразвуком до отримання однорідної суспензії (приблизно 3 хв). Після охолодження суспензії до 0 °С яскраво-жовтий осад збирали вакуумною фільтрацією, промивали двома порціями  $\text{Et}_2\text{O}$  та сушили під високим вакуумом з отриманням  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{EtPh})\text{Br}$  (3,153 г, 89 %) у вигляді тонкого яскраво-жовтого порошку.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.84 – 7.71 (m, 12H), 7.32 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 7.06 – 6.94 (m, 18H), 6.46 (t,  $J = 7.2$  Hz, 1H), 6.26 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 6.19 (d,  $J = 7.4$  Hz, 1H), 2.46 (s, 3H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 22.0.

Одержання  $\text{Ni}(\text{XantPhos})(\text{EtPh})\text{Br}$ :

$\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{EtPh})\text{Br}$  (2,95 г, 4,17 ммоль) та  $\text{XantPhos}$  (2,66 г, 4,80 ммоль) додавали до висушеної в сушильній шафі круглодонної колби на 500 мл, оснащену магнітною мішалкою. Закриту колбу вакуумували і знову заповнювали аргоном тричі і додали тетрагідрофуран ТГФ (64 мл). Помаранчеву суміш перемішували при кімнатній температурі протягом 2 годин. Потім додавали гексан (144 мл) додавали за допомогою шприца, і отриману суміш залишали перемішували протягом 2 годин до утворення жовтої суспензії. Додали додатковий гексан (100 мл), продукт відфільтруванням і промили гексаном з утворенням оранжевого осаду. Тверду речовину розчиняли в тетрагідрофурані (10 мл), додали метилтретбутиловий етер і затирали до утворення помаранчевого осаду, який був відфільтрований у вигляді помаранчевої твердої речовини  $\text{Ni}(\text{XantPhos})(\text{EtPh})\text{Br}$  (2,7 г, 83%).

## 2.2 Проведення реакції 4-йодоанізолу з цинком

До колби Шленка додали по черзі цинковий пил (0,25 г) та  $\text{LiCl}$  (0,1 г). Колбу нагрівали до  $150^\circ\text{C}$  у вакуумі протягом 20 хвилин, заповнили аргоном і охолодили до кімнатної температури. До сосуда додали тетрагідрофуран (5 мл), та активатори цинку – триметилхлорсилан (5 мкл) та 1,2-диброметан (40 мкл). Після початку газоутворення, що є індикатором активації металу, до суспензії додали 4-йодоанізол (0,5 г) і комплекс нікелю чи кобальту (0,075 г, 5 мол.%) під потоком аргону. Реакцію залишили на ніч в атмосфері аргону. Потім аліквоту (1 мл) розчину було взято для гідролізу за допомогою водного розчину соляної кислоти (1M), до іншої аліквоти (1 мл) реакційної суміші додавався надлишок кристалічного йоду. Обидві аліквоти було розведено дихлорометаном, промито водою, і органічні фракції просушено за допомогою  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  та упарено до стану маслянистого залишку, який надалі аналізували методом ЯМР.

### 2.3. Циклічна вольтамперометрія

Для експериментів з циклічної вольтамперометрії використовувалась стандартна електрохімічна комірка об'ємом 50 мл. Комірка була оснащена склографітовим робочим електродом, хлорсрібним електродом порівняння (Ag | AgCl | 0,3М KCl), і графітовим протиелектродом. В комірку доливали розчин солі тетрабутиламонію тетрафторборату в тетрагідрофурані концентрацією 0,3М. Після продування помірним током аргону протягом 10 хвилин, до комірки додавали необхідну кількість досліджуваної речовину для отримання розчину концентрацією  $5 \cdot 10^{-3}$  М, або  $2,5 \cdot 10^{-3}$  М у випадку  $\text{Co}(\text{XantPhos})\text{Cl}_2$ . Для додавання 4-йодоанізолу було приготовано розчин 4-йодоанізолу (0,15 г в 2 мл), який додавали до комірки за допомогою смплера. Додавання 1-бромо-2-етилбензену відбувалось без розведення в розчиннику. Після кожного вимірювання відбувалась очистка робочого електроду.

### 2.4. Рентгеноструктурний аналіз

Рентгенівські дифракційні дослідження проводили за допомогою дифрактометру Bruker Smart Apex II при температури 273.15 К для всіх вимірів. Дані про інтенсивність збирали в межах  $\theta_{\text{макс.}} \leq 27,499^\circ$  з використанням випромінювання Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71078 \text{ \AA}$ ). Розрахунок структури проводилися за допомогою програмного забезпечення 'SHELXS-97 і 'SHELXL-2016/4. Кристалографічні дані для  $\text{Ni}(\text{XantPhos})(\text{EtPh})\text{Br}$  наведено в Табл. 1-3.

Емпірична формула	'C <sub>47</sub> H <sub>41</sub> Br Ni O P <sub>2</sub> '
Формульна маса (г·моль <sup>-1</sup> )	822.36
Температура (К)	273.15
Довжина хвилі (Å)	0.71073
Сингонія	моноклінна
Просторова група	<i>C 1 2/c 1</i>
<i>a</i> (Å)	45.7874(14)
<i>b</i> (Å)	10.9552(3)
<i>c</i> (Å)	17.6210(5)

$\beta$ (deg)	93.743(4)
Об'єм комірки ( $\text{\AA}^3$ )	8820.0(4)
Z	8
Розрахована густина ( $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ )	1.239
Коефіцієнт поглинання ( $\text{мм}^{-1}$ )	0.497
F(000)	3392
Кількість зібраних рефлексів	69114
Кількість незалежних рефлексів	10126
R(int)	0.0482
Добротність фіту по $F^2$	1.027
$R_1$ ( $[I > 2\sigma(I)]^a$ )	0.1004
$wR_2$ ( $[I > 2\sigma(I)]^b$ )	0.1153

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad ^b wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

Табл. 1. Кристалографічні дані для Ni(XantPhos)(EtPh)Br

Зв'язок	Довжина, $\text{\AA}$	Зв'язок	Довжина, $\text{\AA}$
Ni1-Br1	2.4012(8)	Ni1-P2	2.193(1)
Ni1-C40	1.901(3)	Ni1-P1	2.200(1)
Ni1-O1	2.542(2)		

Табл. 2. Значення довжин зв'язків нікелю з іншими елементами.

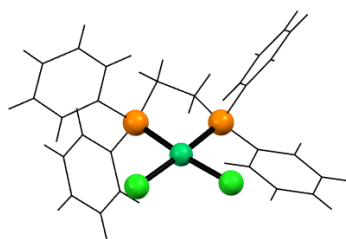
Кут	Значення, $^\circ$	Кут	Значення, $^\circ$
P2-Ni1-P1	153.57(4)	Br1-Ni1-C40	170.0(1)
P1-Ni1-O1	77.58(6)	Br1-Ni1-O1	82,42(5)
P2-Ni1-O1	77.40(6)	C40-Ni1-O1	107.6(1)

Табл. 3. Значення обраних кутів.

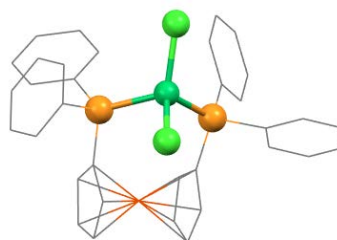
### III. Результати

#### 3.1 Синтез і будова комплексів нікелю та кобальту з фосфінами

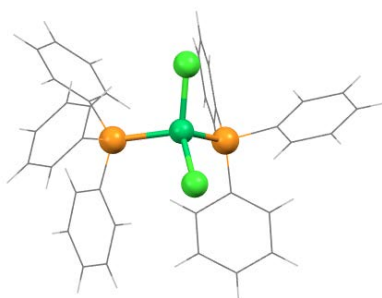
Для порівняння окисно-відновних властивостей комплексів нікелю з фосфінами були одержані описані раніше комплекси  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{XantPhos})\text{Cl}_2$ . Для порівняння каталітичних та електрохімічних властивостей комплексів кобальту та нікелю з фосфінами також був синтезований  $\text{Co}(\text{XantPhos})\text{Cl}_2$ . Всі дані комплекси були одержані взаємодією гексагідрату хлориду металу з лагіндом в розчині. При цьому взаємодія з кобальтом відбувається за кімнатної температури у суміші ацетонітрилу з дихлорометаном, утворення комплексів нікелю відбувається за вищих температур -  $120^\circ\text{C}$  у бутан-1-олі для реакції XantPhos, та  $80^\circ\text{C}$  для реакції з  $\text{PPh}_3$ , dppf та dppf в етанолі. Підвищення температури необхідне для одночасно повного розчинення всіх реагентів в реакційній суміші і, як результат, близького до кількісного виходу реакції ( $>90\%$ ).



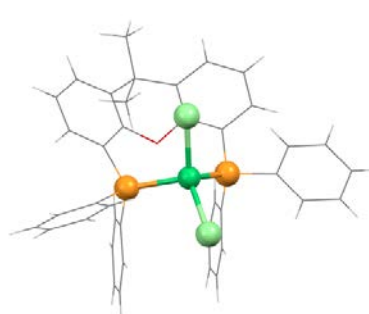
а)



б)



в)



г)

Рис. 5. Кристалічні структури комплексів нікелю, що досліджувались в даній роботі: а)  $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2^{\text{xxvi}}$ ; б)  $\text{Ni}(\text{dppf})\text{Cl}_2^{\text{xxvii}}$ ; в)  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2^{\text{xxviii}}$ ; г)  $\text{Ni}(\text{XantPhos})\text{Cl}_2$

Для даних комплексів вже існують кристалічні структури (Рис. 5). Геометрія координаційної сфери металу в усіх досліджуваних комплексах є псевдотетраедричною, окрім  $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ , для якого характерна квадратна форма координаційної сфери. В псевдотетраедричних комплексах кут Р-М-Р від  $105,02^\circ$  у  $\text{Ni}(\text{dppf})\text{Cl}_2$  до  $111,47^\circ$  у  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ . Всі тетраедричні комплекси є парамагнітними, що очікувано для високоспінових електронних конфігурацій  $d^7$  та  $d^8$ . Цей фактор ускладнює дослідження кінетики та механізмів реакцій за допомогою такого доступного методу як ядерно-магнітний резонанс.  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  та  $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$  характеризуються високою розчинністю в тетрагідрофурані,  $\text{Co}(\text{XantPhos})\text{Cl}_2$  та  $\text{Ni}(\text{XantPhos})\text{Cl}_2$  обмежено розчинні в даному розчиннику, в той час як  $\text{Ni}(\text{dppf})\text{Cl}_2$  погано розчинний в тетрагідрофурані, що ускладнювало їх подальший аналіз за допомогою циклічної вольтамперометрії.

В ході електрохімічних досліджень взаємодії  $\text{Ni}(\text{XantPhos})\text{Cl}_2$  та 4-іодоанізолу було виявлено наявність інтермедіату процесу імовірного складу  $\text{Ni}(\text{XantPhos})\text{ArX}$  (Ar - 4-іодоанізол, X - йодид), що детальніше описано у розділі 3.4. Проте необхідно було одержати і дослідити відповідний інтермедіат, для отримання якого було запропоновані реакції еквімолярних кількостей  $\text{Ni}(\text{XantPhos})\text{I}_2$  з 4-йодоанізолом у присутності цинку, а також взаємодію  $\text{Ni}(\text{XantPhos})\text{Br}_2$  з 4-метоксифеніл магній бромідом.  $\text{Ni}(\text{XantPhos})\text{Br}_2$  та  $\text{Ni}(\text{XantPhos})\text{I}_2$  були отримані аналогічно до хлоридного комплексу нікелю з XantPhos. Проте жодним з двох шляхів виділити  $\text{Ni}(\text{XantPhos})\text{ArX}$  не вдалося внаслідок його розкладу при одержанні.

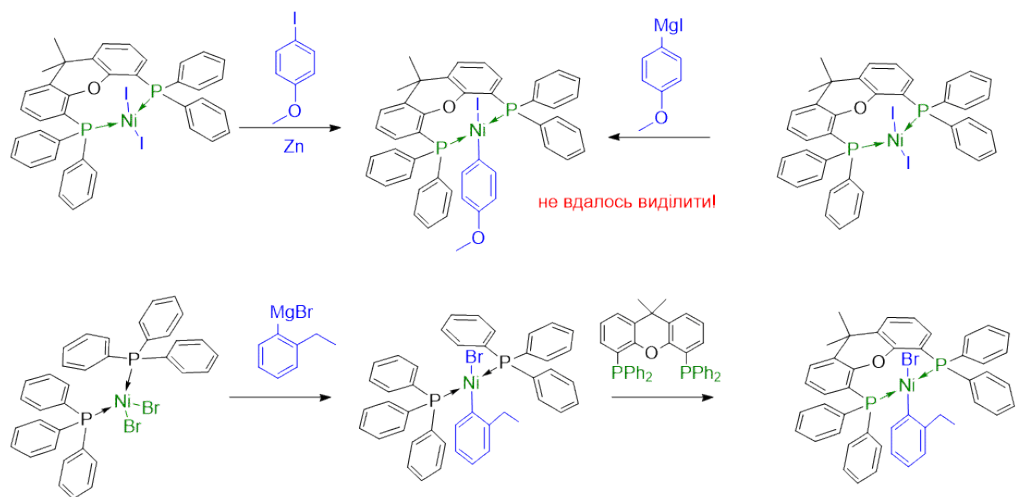


Рис. 6. Шляхи одержання металорганічних комплексів нікелю

Тому було прийняте рішення по синтезу подібного комплексу з іншою ароматичною сполукою. В якості нового ароматичного аніонного ліганду було обрано ортоетилфеніл, оскільки таким чином орто-замісник в ароматичному кільці значно сповільнював сольволиз зв'язку карбон-нікель за рахунок стеричного обмеження доступності реакційного центру.  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{EtPh})\text{Br}$  був виділений в чистому вигляді взаємодією  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2$  з ортоетилфенілмагній бромідом Лігандним заміщенням трифенілфосфіну на XantPhos вдалось отримати цільовий продукт  $\text{Ni}(\text{XantPhos})(\text{EtPh})\text{Br}$  у вигляді діаманітного помаранчевого порошку. Дана сполука стійкою сухому вигляді стійка до компонентів атмосфери повітря протягом більш ніж декількох місяців, а в розчині тетрагідрофурану протягом кількох діб частково розкладається з утворенням білого осаду, яким, імовірно, є XantPhos. Кристали для рентгеноструктурного аналізу були одержані за допомогою нашарування метилтребутилового етеру на насичений розчин  $\text{Ni}(\text{XantPhos})(\text{EtPh})\text{Br}$  у тетрагідрофурані. Відповідність всього продукту реакції будові монокристалу була підтверджена за допомогою  $^1\text{H}$  та  $^{31}\text{P}$  спектроскопії ядерно-магнітного резонансу.

На відміну від комплексів хлориду нікелю з XantPhos,  $\text{Ni}(\text{XantPhos})(\text{EtPh})\text{Br}$  має суттєво відмінну будову (Рис. 7). Геометрія координаційної сфери близька до квадратної піраміди, де з незначним

відхиленням в одній площині знаходяться атоми нікелю, фосфору, брому та вуглецю, а в аксіальній позиції знаходиться атом кисню за складу XantPhos, дентатність якого в даній структурі дорівнює трьом. Атоми фосфору знаходяться в транс-положеннях відносно один одного, з кутом P-M-P = 153,57°. Відстань Ni-Br збільшилась з 2,345 Å до 2,401 Å, а Ni-P - з 2,33 до 2.199 Å, відстань Ni-O дорівнює 2.542(2) Å.

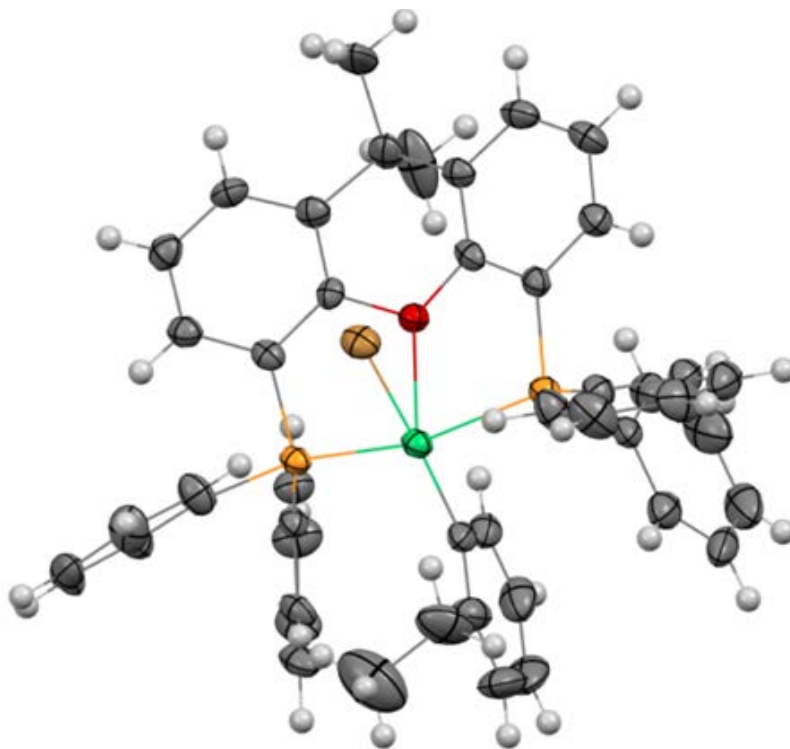


Рис. 7. Кристалічна структура Ni(XantPhos)(EtPh)Br

### 3.2. Реакція 4-йодоанізолу з цинком у присутності комплексів нікелю та кобальту з XantPhos

Комплекси кобальту з фосфінами до цього були детально досліджені в реакції одержання цинкорганічних сполук з цинку. Оскільки цинкорганічні сполуки неможливо виділити в чистому вигляді, його вихід аналізували за допомогою В якості модельного галогенарену для взаємодії з цинком був обраний 4-йодоанізол внаслідок суттєвої відмінності  $^1\text{H}$  ЯМР спектрів даної речовини і продуктів взаємодії, що дозволяє аналізувати конверсію реакції за допомогою методу ЯМР. паралельних реакцій аліквот з йодом і водним розчином соляної кислоти. При використанні галогензаміщених похідних анізолу у присутності

$\text{Co}(\text{XantPhos})\text{Cl}_2$  відповідні метоксифенілцинкгалогеніди були одержані з виходом, більшим за 95%. Було встановлено, що такий високий вихід в даній реакції у присутності комплексу з XantPhos корелює з найбільшою стабілізацією даним лігандом  $\text{Co}^{\text{I}}$ , що підтверджувало механізм одержання цинкорганічних сполук (Рис. 8).

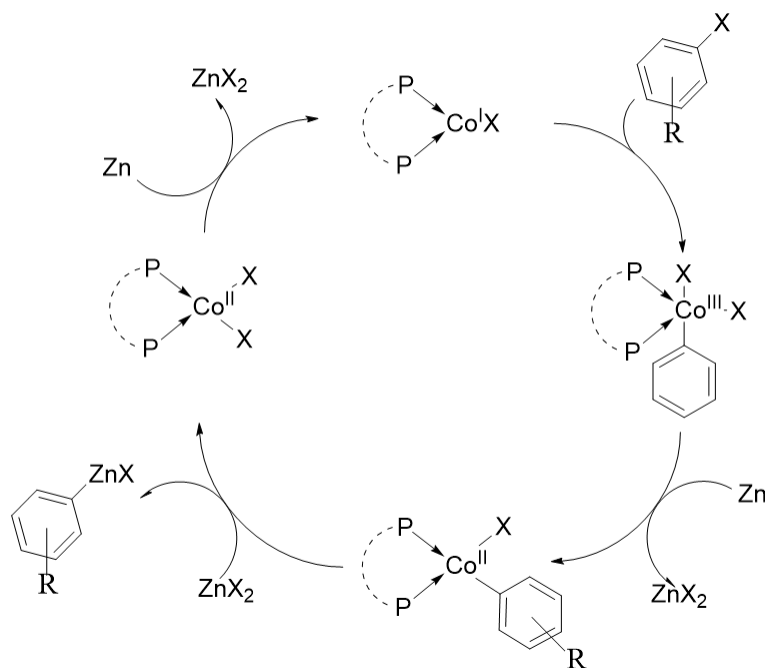


Рис. 8. Механізм реакції одержання цинкорганічних сполук за участі комплексів кобальту з фосфінами

В таких умовах була декілька разів проведена реакція у присутності  $\text{Ni}(\text{XantPhos})\text{Cl}_2$ , проте результат реакції суттєво відрізняється. Так, у випадку використання в якості розчинника тетрагідрофурану, який відігнали над сплавом натрію з калієм перед використанням, 4-йодоанізол реагує повністю з утворенням основного продукту 4,4-диметоксибіфенілу, з домішками анізолу і хлороанізолу у кількостях близько 10% і 5%, відповідно. При цьому додавання йоду до аліквоти не впливає на співвідношення продуктів реакції, що вказує на відсутність утворення цинкорганічної сполуки. У випадку використання тетрагідрофурану, перегнаного за 4-6 годин до використання, конверсія реакції за ніч різко падає до приблизно 65%, 15% з яких складає хлоранізол.

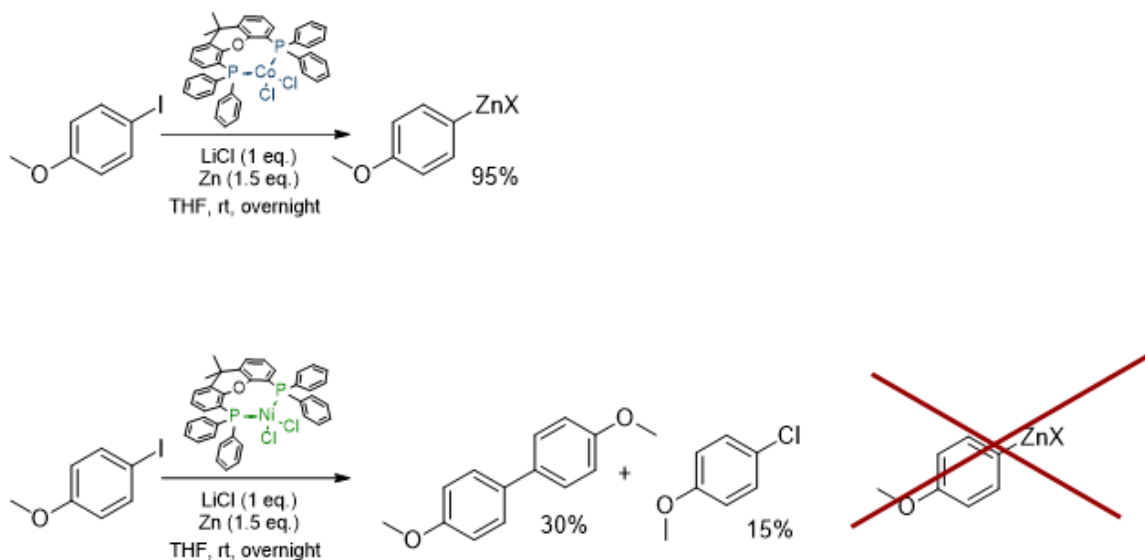
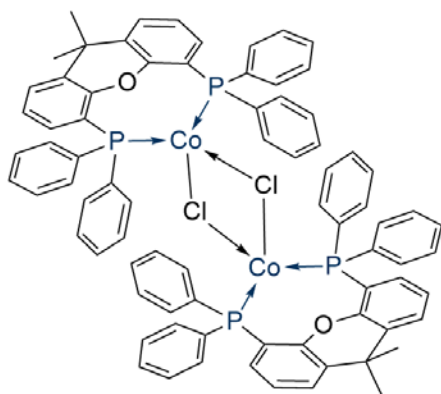
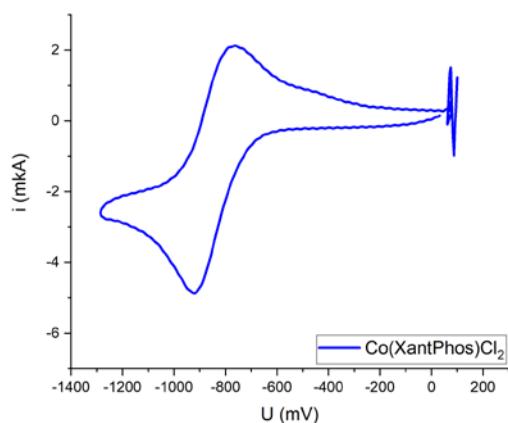


Рис. 9. Продукти реакції 4-йодоанізолу з цинком у присутності LiCl та комплексу кобальту або нікелю з XantPhos

При стоянні в атмосфері повітря тетрагідрофуран абсорбує воду і утворює органічні пероксида, які блокують активні центри на поверхні цинку. Відповідно, хлоранізол може бути продуктом відновлювального елімінування комплексу металу складу  $\text{LNiArCl}$ , де  $\text{Ar} = 4\text{-метоксифеніл}$ . Оскільки LiCl є єдиним джерелом хлорид аніонів в реакційній суміші, то він має взаємодіяти з  $\text{LNiArX}$  з утворенням  $\text{LNiArCl}$  та  $\text{LiX}$ . Рівновага зміщена в сторону вивільнення 4-хлоранізолу внаслідок високої ентальпії утворення зв'язку карбон-хлор (328 кДж/моль), і складності його розриву в окиснювальному приєднанні. Наявність даної рівноваги і помітної кількості 4-хлоранізолу вказує на довгий час існування комплексу складу  $\text{LNiArX}$  у розчині. В той же час, ці частинки не вступають в реакцію лігандного заміщення з  $\text{ZnX}_2$  на відміну від аналогічних комплексів кобальту. Більш детальне дослідження взаємодії відновлених форм комплексів нікелю та кобальту з 4-йодоанізолом було проведене за допомогою циклічної вольтамперометрії, про що йдеться у розділі 3.4.

### 3.3. Окисно-відновні властивості комплексів нікелю з фосфінами

Окисно-відновні властивості комплексів кобальту з фосфінами методом циклічної вольтамперометрії були визначені в ході виконання попередньої роботи методом циклічної вольтамперометрії. Так, оборотний окисно-відновний процес  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  з  $E_{1/2} = -0,85$  В було виявлено тільки в циклічній вольтамперограммі  $\text{Co}(\text{XantPhos})\text{Cl}_2$ , (Рис. 10а) з чого можна зробити висновок, що саме XantPhos найбільш ефективно стабілізує низький ступінь окиснення кобальту. За допомогою квантово-хімічних розрахунків було доведено, що при відновленні зміни геометрії комплексу не відбувається, тому продуктом відновлення за допомогою струму є сполука димерної будови  $[\text{Co}(\text{XantPhos})\text{Cl}]_2$  (Рис. 10б). Імовірно, висока стабілізація  $\text{Co}^{\text{I}}$  пов'язана з близькістю куту Р-М-Р до тетраедричного, і високої константи зв'язування комплексу за рахунок просторової фіксації положення атомів фосфору жорстким органічним остовом. Подібні димери були зафіксовані і структурно охарактеризовані для комплексів  $\text{Ni}^{\text{I}}$  з фосфінами, та  $\text{Fe}^{\text{I}}$  з XantPhos. Відповідно, була висунута гіпотеза, що для  $\text{Ni}(\text{XantPhos})\text{Cl}_2$  теж буде характерна більш ефективна стабілізація низьких ступенів окиснення при відновленні.

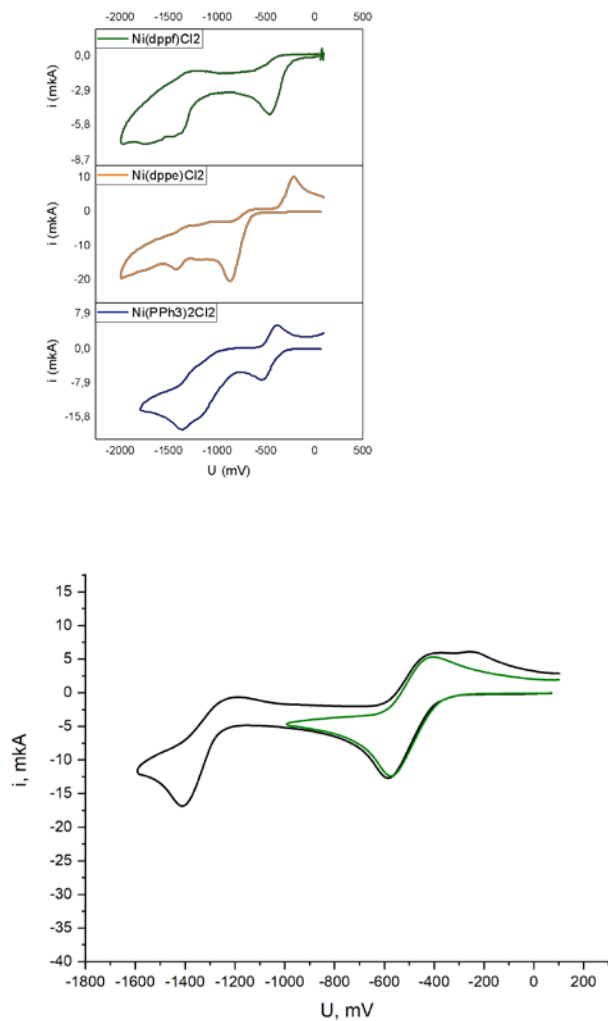


a)

б)

Рис. 10 а) Циклічна вольтамперограма  $\text{Co}(\text{XantPhos})\text{Cl}_2$ ; б) імовірна структура продуктів відновлення  $\text{Co}(\text{XantPhos})\text{Cl}$

Для отриманих комплексів нікелю з фосфінами було записано циклічні вольтамперограми. Сумарно їх можна розділити на дві групи. В першу входять  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$  та  $\text{Ni}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ . На циклічних вольтамперограмах даних сполук наявні лише необоротні електрохімічні процеси.



а)

б)

Рис. 11. Циклічні вольтамперограми а)  $\text{Ni(dppf)Cl}_2$ ;  $\text{Ni(dppe)Cl}_2$ ;  $\text{Ni(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ; б)  $\text{Ni(XantPhos)Cl}_2$

До другої категорії можна віднести  $\text{Ni(XantPhos)Cl}_2$ , (Рис. 11б) при відновленні якого чітко видно наявність одного оборотнього електрохімічного процесу, який належить  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$  з  $E_{1/2} = -0,49 \text{ V}$ , та одного квазіоборотнього процесу  $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^0$  з  $E_{1/2} = -1,3 \text{ V}$ . Відмінність окисно-відновних властивостей  $\text{Ni(XantPhos)Cl}_2$  та  $\text{Co(XantPhos)Cl}_2$  полягає в тому, що відновлення до  $\text{Ni}^{\text{I}}$  відбувається при меншому потенціалі, ніж у випадку комплексу кобальту, і продовжується далі до утворення стабілізованого  $\text{Ni}^0$ . Якщо стабілізація  $\text{Ni}^{\text{I}}$  також пояснюється сильним хелатними ефектом та кутом P-M-P, близьким до ідеального тетраедричного, то більш стійкі частинки імовірного складу  $\text{Ni(XantPhos)}$

за рахунок трикутної координації за участі атому кисню, аналогічно до комплексу Ni(XantPhos)(EtPh)Br.

У циклічній вольтамперограмі Ni(XantPhos)(EtPh)Br (Рис. 12) присутній лише катодний пік відновлення із значенням  $E_k = -1,6$  В. Такий значний зсув більш ніж на 1 вольт в порівнянні з відновленням до  $Ni^I$  пов'язаний з сильними донорними властивостями ортоетилфенільного залишку. Швидкий розклад продукту відновлення Ni(XantPhos)EtPh є причиною необоротності даного окисно-відновного процесу.

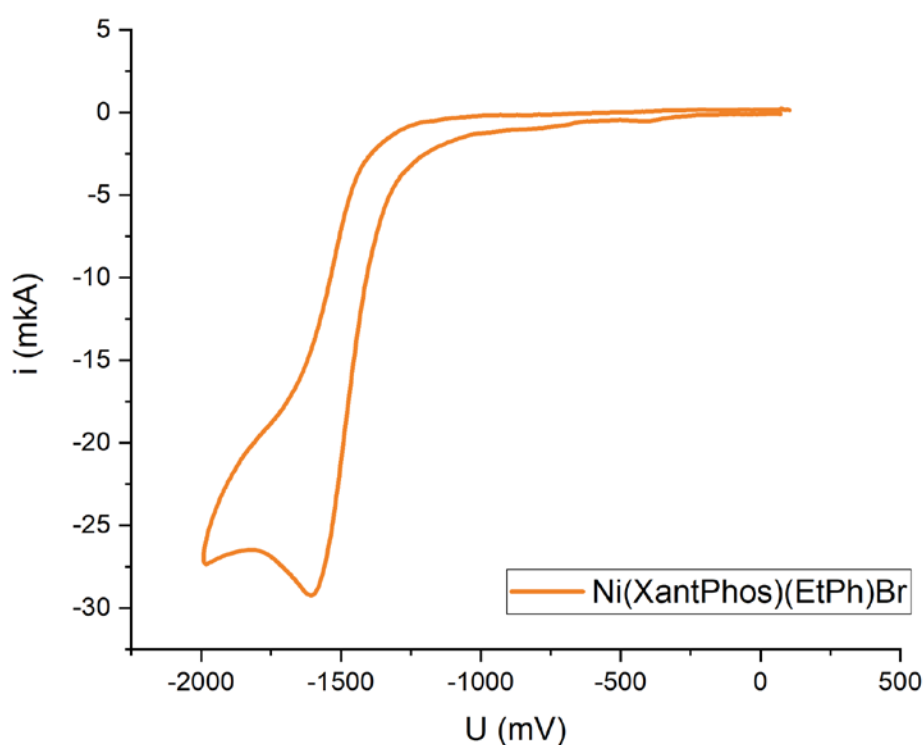


Рис. 12. Циклічна вольтамперограма Ni(XantPhos)(EtPh)Br

### 3.4. Взаємодія відновлених форм комплексів кобальту та нікелю з XantPhos

Для дослідження швидкості реакції з галогенароматичними сполукам були виміряні циклічні вольтамперограми Co(XantPhos)Cl<sub>2</sub> та Ni(XantPhos)Cl<sub>2</sub>. Так, при додаванні 4-йодоанізолу до розчину Co(XantPhos)Cl<sub>2</sub> помітних змін циклічної вольтамперограми не відбулось (Рис. 14). Це вказує на те, що кількість Co(XantPhos)Cl<sub>2</sub>, яка реагує за час запису циклічної вольтамперограмі, менша за величину похибки

вимірювання значень струму, що становить близько 5%. Таким чином, якщо прийняти, що дана взаємодія описується кінетикою другого порядку, відповідна константа швидкості становить менше ніж  $6,25 \cdot 10^{-3}$  моль/с. Така повільна взаємодія пояснює необхідність високого рівня стабілізації  $\text{Co}^{\text{I}}$  для ефективного каталізу, оскільки час життя відповідного комплексу має бути більшим за час проходження реакції. Причиною повільної реакції окиснювального приєднання 4-йодоанізолу до сполуки  $\text{Co}^{\text{I}}$  є димерна будова комплексу.

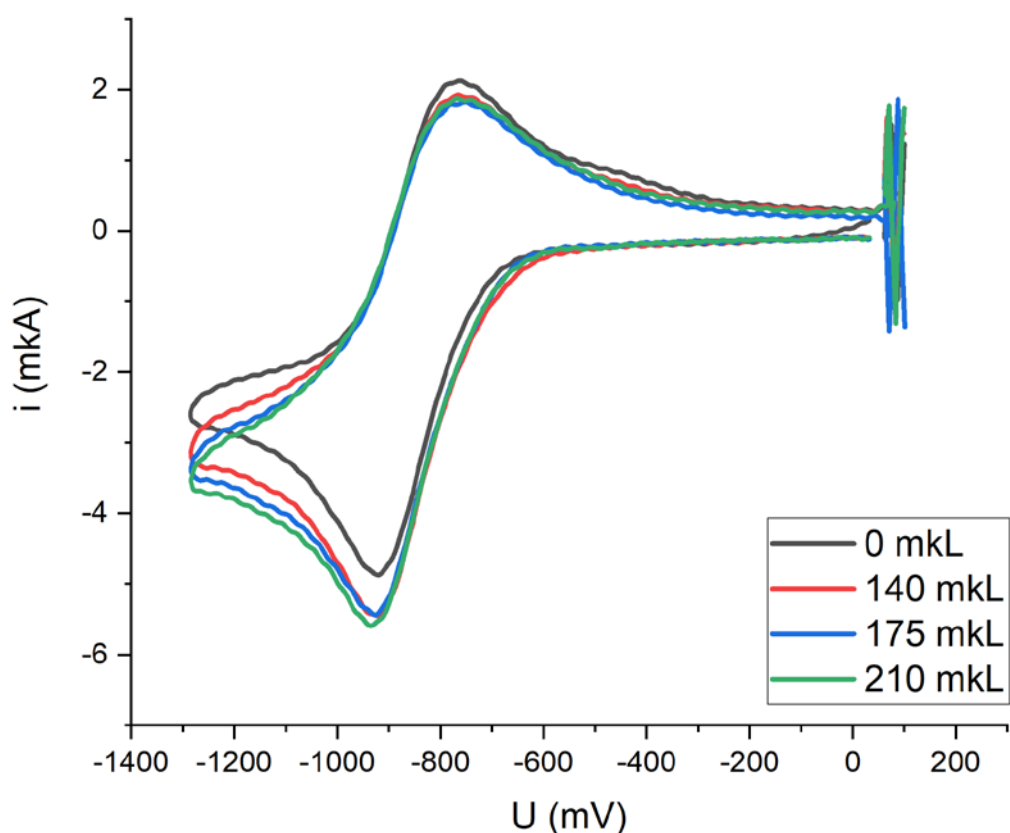


Рис. 13. Дослідження швидкості приєднання 4-йодоанізолу до  $\text{Co(XantPhos)Cl}_2$ .

Інша картина спостерігається при додаванні 4-йодоанізолу до  $\text{Ni(XantPhos)Cl}_2$ . (Рис. 14). Перша крива, яка належить окисно-відновному процесу  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$ , так само не змінюється, ймовірно, внаслідок утворення нереакційноздатних димерних частинок складу  $[\text{Ni(XantPhos)Cl}]_2$ . Проте при розгортці потенціалу після -1,3 В спостерігається зростання значень

струму, яке продовжується навіть після області перетворення  $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^{\text{0}}$ , що є свідченням швидкої взаємодії з 4-йоданізолом в шкалі циклічної вольтамперограми. Також на циклічній вольтамперограмі з'являється третій пік катодного струму, який відповідає процесу відновлення потенційного інтермедіату складу  $\text{Ni}(\text{XantPhos})\text{ArX}$ , а абсолютне значення третього пікового струму збільшується пропорційно до концентрації доданого галогенарену. Для доведення природи даного інтермедіату необхідно було одержати сполуку  $\text{Ni}(\text{XantPhos})\text{ArX}$ , де X = йодид, а Ar = 4-метоксифеніл, паралельним синтезом, проте цього не вдалося зробити.

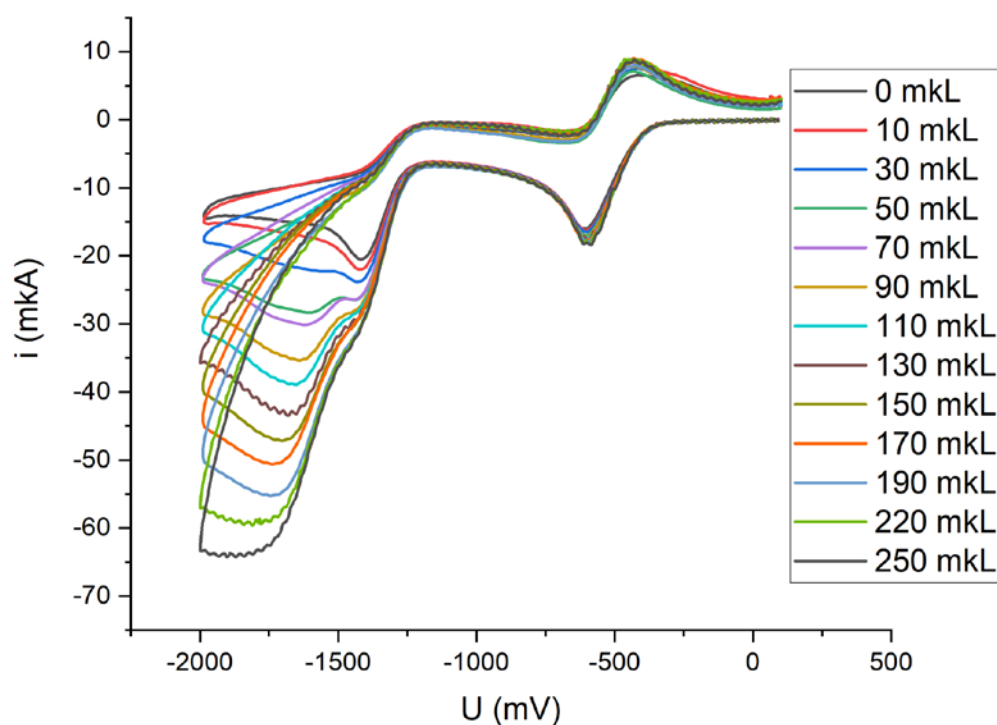


Рис. 14. Дослідження швидкості приєднання 4-йодоанізола до відновлених форм  $\text{Ni}(\text{XantPhos})\text{Cl}_2$ .

Натомість, було отримано  $\text{Ni}(\text{XantPhos})(\text{EtPh})\text{Br}$ , і для доведення гіпотези про існування інтермедіату відповідної будови було проведено електрохімічний експеримент запису циклічної вольтамперограми  $\text{Ni}(\text{XantPhos})\text{Cl}_2$  у присутності 1-бromo-2-етилбензену, та її подальшого порівняння з кривою залежності струму від напруги для

Ni(XantPhos)(EtPh)Br. Так само як і при додаванні 4-йодоанізола, в даному випадку помітні перші два окисно-відновні процеси, пов'язані з переходами  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$  та  $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^0$ , і з'являється третій, абсолютне значення струму якого також пропорційне до концентрації доданого галогенарену. Значення потенціалу, при якому знаходиться третій пік струму, знаходиться в околі - 1,75 В, що дуже близько до значення  $E_{\text{к}} = - 1,6$  В для Ni(XantPhos)(EtPh)Br. Відхилення у значенні абсолютного потенціалу відновлення спричинені впливом концентрації реагентів на значення потенціалів взаємодії за рівнянням Нернста.

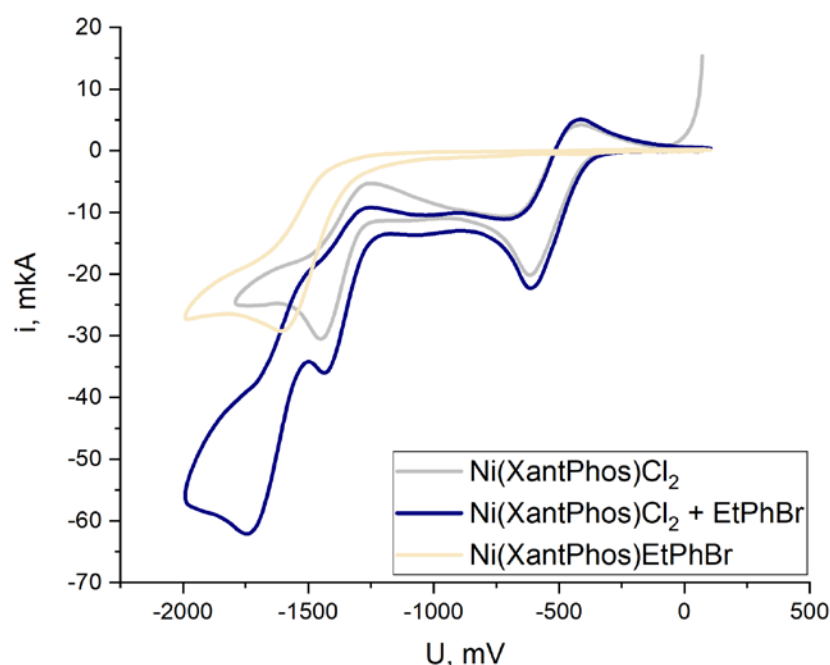


Рис. 15. Порівняння циклічних вольтамперограм розчинів Ni(XantPhos)Cl<sub>2</sub>, Ni(XantPhos)Cl<sub>2</sub> з додаванням 1-бромо-2-етилбензену та Ni(XantPhos)(EtPh)Br

### 3.5. Причини відмінностей у взаємодії з галогенароматичними сполуками відновлених форм комплексів нікелю та кобальту з XantPhos

На основі експериментальних даних, які були проаналізовані вище, запропоновано механізм реакції утворення біарилу з 4-йоданізола та цинку у присутності Ni(XantPhos)Cl<sub>2</sub> (Рис. 16). На першому етапі

відбувається активація прекаталізатору за рахунок відновлення комплексу цинковим пилом, при цьому відновлення не зупиняється на сполуках NiI, а продовжується до утворення Ni<sup>0</sup>. Після цього відбувається швидке окиснювальне приєднання з утворенням комплексу складу Ni(XantPhos)ArX, який матиме квадратно-пірамідальну будову. Швидкість накопичення даного інтермедіату значно більша за швидкість його використання, що виходить із процесу утворення хлороанізоли, який активізується за нестачі активних центрів цинку для подальшого відновлення інтермедіату. Наступною стадією є відновлення сполуки нікелю до реакційноздатної частинки Ni(XantPhos)Ar. Про швидку подальшу взаємодію свідчить незалежність кінетики взаємодії з Ni<sup>0</sup> в циклічній вольтамперограмі від концентрації комплексу нікелю. Тому найбільш імовірним за даних умов є приєднання додаткового еквіваленту 4-йодоанізоли з подальшим вивільненням біарилу шляхом відновлювального елімінування. Нарешті, додатковий еквівалент цинку взаємодіє з Ni(XantPhos)Cl, замикаючи каталітичний цикл.

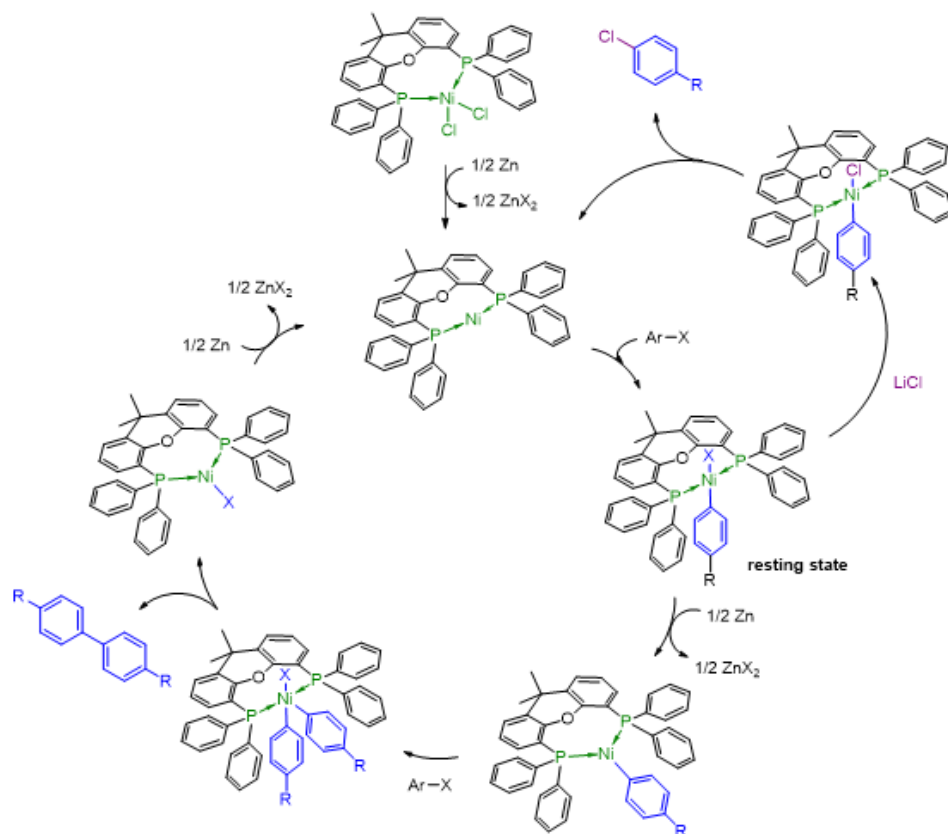


Рис. 16. Механізм утворення біарилу через взаємодію галогенароматичної сполуки з цинком у присутності комплексу нікелю з XantPhos та

Якби єдиною відмінністю між комплексами кобальту та нікелю була лише різниця у швидкості взаємодії з галогенароматичною сполукою, то очікуваною була б вища каталітична активність сполук нікелю в даній реакції, проте реакція спрямовується по іншому напрямку. Пряме порівняння двох каталітичних циклів показує, що ключовим моментом відмінності є взаємодія металорганічного інтермедіату. Так, для комплексів кобальту відбувається реакція лігандного заміщення, в ході якої ареновий замісник заміщується на галогенід аніон від галогеніду цинку, який накопичується в розчині за рахунок постійного каталітичного відновлення комплексів кобальту. За аналогічних умов ця ж реакція не відбувається для Ni(XantPhos)ArX.

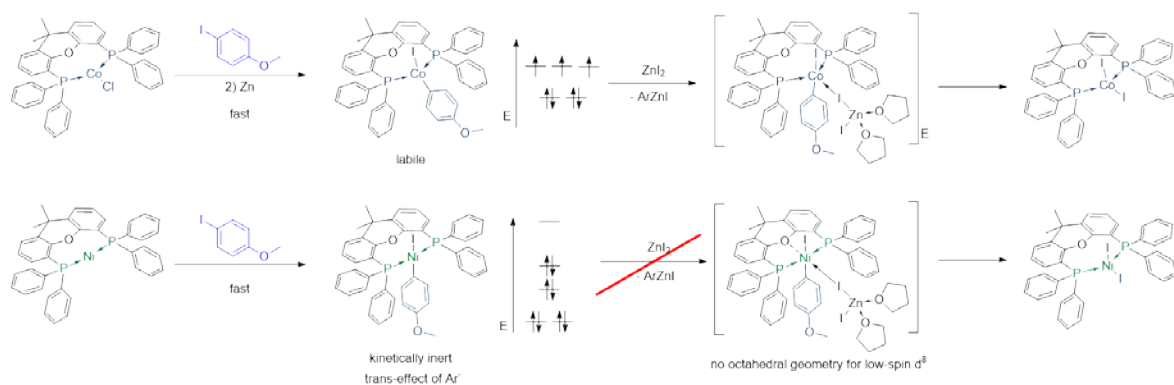


Рис. 17. Відмінності взаємодії металорганічних комплексів нікелю та кобальту з XantPhos

Комплекси складу Ni(XantPhos)ArX та Co(XantPhos)ArX відрізняються геометрією і електронною будовою (Рис. 17). Так, для моноарильованих сполук кобальту з фосфінами було встановлено, що вони є парамагнітними і мають псевдотетраедичну геометрію координаційної сфери металу. Це вказує на збереження високоспінової електронної конфігурації  $d^7$ . Для комплексів кобальту характерне кінетична лабільність в реакціях заміщення за рахунок виграшу в енергії

стабілізації кристалічного поля при утворення п'ятикоординованого перехідного стану, а також незв'язуючого характеру  $t_{2g}$  орбіталей.

Комплекс  $Ni(XantPhos)ArX$  має будову псевдоквадратної піраміди і електронну конфігурацію  $d^8$ . Комплекси з подібною електронною будовою повільно вступають в реакції лігандного заміщення внаслідок невігідності утворення псевдооктаедричного перехідного стану, який є суттєво дестабілізованим через електронне відштовхування ліганду-нуклеофілу з  $d_z^2$ -орбіталлю металу. Проте експериментальні дані вказують на те, що заміщення все ж відбувається на прикладі реакції з  $LiCl$ . Тому важливий вплив має фактор протилежного розсташування лігандів в квадратних та квадратнопірамідальних комплексах. Так, заміщення в  $Ni(XantPhos)ArX$  відбувається не по органічному заміснику, а по атому галогену внаслідок транс-ефекту такого сильного донора електронів, як ортоетилфеніл.

Таким чином, ключовим моментом розходження механізмів одержання цинкорганічних сполук та утворення біарилів є механізми лігандного заміщення псевдотетраедричних кобальторганічних комплексів з конфігурацією  $d^7$  та квадратнопірамідальних нікельорганічних сполук з заповненням  $d$ -оболонки  $d^8$ .

## Висновки

- Встановлено, що кінцевими стабільними продуктами відновлення  $\text{Ni}(\text{XantPhos})\text{Cl}_2$  є сполуки  $\text{Ni}^0$ , в той час у випадку  $\text{Co}(\text{XantPhos})\text{Cl}_2$  утворюються лише сполуки  $\text{Co}^I$ . Відмінність в каталітичній дії комплексів цих металів у присутності цинку може пояснюватися суттєво різною реакційною здатністю комплексів  $\text{M}^I$  і  $\text{M}^0$ , обумовленою відмінністю в нуклеофільності, кінетичній інертності/лабільності та доступності таких іонів.
- Показано, що окиснювальне приєднання галогенароматичних сполук до  $\text{Co}(\text{XantPhos})\text{Cl}$  та  $\text{Ni}(\text{XantPhos})\text{Cl}$  відбувається дуже повільно, що може бути обумовлено утворенням малореакційноздатних димерних комплексів з насиченими координаційними сферами  $\text{M}^I$ . Через повільність такої реакції та швидке відновлення комплексів нікелю до  $\text{Ni}^0$  такі сполуки не каталізують реакцію одержання цинкорганічних сполук.
- Знайдено, що  $\text{Ni}^0(\text{XantPhos})$  - кінцевий продукт відновлення  $\text{Ni}(\text{XantPhos})\text{Cl}_2$  - швидко вступає в реакцію окиснювального приєднання галогенароматичних сполук з утворенням комплексів складу  $\text{Ni}(\text{XantPhos})\text{ArX}$ , що є передумовою утворення диарилів. Утворення диароматичних сполук у присутності комплексів нікелю відбувається за рахунок відновлення кінетично інертних до заміщення ароматичного замісника частинок  $\text{Ni}(\text{XantPhos})\text{ArX}$  до  $\text{Ni}(\text{XantPhos})\text{Ar}$ , який зазнає повторного приєднання  $\text{Ar-X}$  з подальшим вивільненням  $\text{Ar-Ar}$ .
- Утворення цинкорганічних сполук в присутності комплексів кобальту пояснюється кінетичною лабільністю  $\text{Co}(\text{XantPhos})\text{ArX}$  і здатністю таких частинок до переметалювання.

## Список використаних джерел

- 
- <sup>i</sup> Baduri S., Mukesh D.. *Homogeneous Catalyst: Mechanisms and Industrial Applications*. **2014**, pp.1-21
- <sup>ii</sup> Seechurn, C. C. C. J.; Kitching, M. O.; Colacot, T. J.; Snieckus, V. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling : A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2012**, *51(21)*, 5062–5085.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201107017>.
- <sup>iii</sup> Ruiz-castillo, P.; Buchwald, S. L. Applications of Palladium-Catalyzed C – N Cross-Coupling Reactions. *Chem. Rev.* **2016**, *116(19)*, 12564-12649.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00512>.
- <sup>iv</sup> Suzuki, A., Cross-Coupling Reactions Of Organoboranes: An Easy Way To Construct C–C Bonds (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*: 6722-6737. <https://doi.org/10.1002/anie.201101379>
- <sup>v</sup> Mbah, R. E.; Wasum, D. F. Russian-Ukraine 2022 War: A review of the economic impact of Russian-Ukraine crisis on the USA, UK, Canada, and Europe. *Advances in Social Sciences Research Journal*, **2022**, *9(3)*, 144-153.  
<https://doi.org/10.14738/assrj.93.12005>.
- <sup>vi</sup> Gebbink, R. J. K., Moret, M. E. *Non-Noble Metal Catalysis: Molecular Approaches and Reactions*. John Wiley & Sons. **2019**, pp. 191-209
- <sup>vii</sup> Tobe, Martin L., and John Burgess. *Inorganic reaction mechanisms*. Longman, **1999**.
- <sup>viii</sup> Galabov, B. ; Nalbantova, D.; Schleyer, Paul von R.; Schaefer III, H. F. Electrophilic Aromatic Substitution: New Insights into an Old Class of Reactions *Accounts of Chemical Research* **2016**, *49 (6)*, 1191-1199  
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00120>
- <sup>ix</sup> Zecchina, A., Califano, S. *The Development of Catalysis: A History of Key Processes and Personas in Catalytic Science and Technology*. John Wiley & Sons, **2017**, pp. 155–204.
- <sup>x</sup> Seechurn, C. C. C. J.; Kitching, M. O.; Colacot, T. J.; Snieckus, V. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling : A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2012**, *51(21)*, 5062–5085.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201107017>.
- <sup>xi</sup> Campeau, L. C., & Hazari, N. Cross-coupling and related reactions: connecting past success to the development of new reactions for the future. *Organometallics*, **2018**, *38(1)*, 3-35. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00720>

- 
- <sup>xii</sup> Jeddi, N., Scott, N. W., Fairlamb, I. J. Well-Defined Pd<sub>n</sub> Clusters for Cross-Coupling and Hydrogenation Catalysis: New Opportunities for Catalyst Design. *ACS Catalysis*, **2022**, *12*(19), 11615-11638. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c03345>
- <sup>xiii</sup> Biscoe, M. R., Barder, T. E., Buchwald, S. L. Electronic Effects on the Selectivity of Pd-Catalyzed C-N Bond-Forming Reactions Using Biarylphosphine Ligands: The Competitive Roles of Amine Binding and Acidity. *Angewandte Chemie International Edition*, **2007**, *46*(38), 7232-7235. <https://doi.org/10.1021/ja8055358>
- <sup>xiv</sup> Diccianni, J. B., Diao, T. Mechanisms of nickel-catalyzed cross-coupling reactions. *Trends in Chemistry*, **2019**, *1*(9), 830-844. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.08.004>
- <sup>xv</sup> Baysinger G. et al. CRC handbook of chemistry and physics //National Institute of Standards and Technology. – 2015.
- <sup>xvi</sup> Schilter, D.; Nickel don't care about no air. *Nat. Rev. Chem.*, **2020**, *4*(4), 171. <https://doi.org/10.1038/s41570-020-0177-0>
- <sup>xvii</sup> Standley, E. A., Smith, S. J., Müller, P., & Jamison, T. F. A broadly applicable strategy for entry into homogeneous nickel (0) catalysts from air-stable nickel (II) complexes. *Organometallics*, *33*(8), **2014**, 2012-2018. <https://doi.org/10.1021/ja3116718>
- <sup>xviii</sup> Cahiez, G., & Meyeux, A. Cobalt-catalyzed cross-coupling reactions. *Chemical reviews*, **2010**, *110*(3), 1435-1462. <https://doi.org/10.1021/cr9000786>
- <sup>xix</sup> Amatore, C., & Jutand, A. (1988). Rates and mechanism of biphenyl synthesis catalyzed by electrogenerated coordinatively unsaturated nickel complexes. *Organometallics*, *7*(10), 2203-2214. <https://doi.org/10.1021/om00100a019>
- <sup>xx</sup> Jin, M. Y., Yoshikai, N.; Cobalt–Xantphos-catalyzed, LiCl-mediated preparation of arylzinc reagents from aryl iodides, bromides, and chlorides. *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*(7), 1972-1978. <https://doi.org/10.1021/jo102417x>
- <sup>xxi</sup> Ivanytsya, M. O., Pariiska, O. O., Mishura, A. M., Rusanov, E. B., Shishkina, S. V., Gorlova, A. O., Kolotilov, S. V. Redox Behavior of Cobalt–Phosphine Complexes vs Their Catalytic Activity in Organozinc Compound Formation: Background for Mechanistic Investigations. *Inorganic Chemistry*, **2023**, *62*(15), 5906-5919. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03816>
- <sup>xxii</sup> Bard, A. J., Faulkner, L. R. *Fundamentals and applications. Electrochemical Methods*, **2001**, pp. 580-632.

---

<sup>xxiii</sup> Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L.; A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.*, **2018**, *95*(2), 197-206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>

<sup>xxiv</sup> Rountree, E. S., McCarthy, B. D., Eisenhart, T. T., Dempsey, J. L. Evaluation of homogeneous electrocatalysts by cyclic voltammetry. *Inorganic chemistry*, **2014**, *53*(19), 9983-10002. <https://doi.org/10.1021/ic500658x>

<sup>xxv</sup> Yang, F., Zhou, Q., Zhang, Y., Zeng, G., Li, G., Shi, Z., Feng, S. Inspiration from old molecules: field-induced slow magnetic relaxation in three air-stable tetrahedral cobalt (II) compounds. *Chem. Commun.*, **2013**, *49*(46), 5289-5291. <https://doi.org/10.1039/C3CC00277B>

<sup>xxvi</sup> Gao, W., Li, K., & Wang, X. L. Preparation and Structure of Nickel Complex Ni(dppe)Cl<sub>2</sub>. *Asian Journal of Chemistry*, **2013**, *25*(14), 7876. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.14667>

<sup>xxvii</sup> Casellato, U., Ajó, D., Valle, G. Heteropolymetallic complexes of 1,1'-bis(diphenylphosphino) ferrocene (dppf). II. Crystal structure of dppf and NiCl<sub>2</sub>(dppf). *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research* **1988**, *18*, 583–590. <https://doi.org/10.1007/BF01161151>

<sup>xxviii</sup> Brammer, L., & Stevens, E. D. Structure of Dichlorobis (triphenylphosphine) nickel (II). *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, **1989**, *45*(3), 400-403. <https://doi.org/10.1107/S0108270188011692>