

На правах рукописи

МИТРОФАНОВ АЛЕКСАНДР ЮРЬЕВИЧ

**ФОСФОНАТЫ ФЕНАНТРОЛИНОВОГО РЯДА В СОЗДАНИИ
РЕГЕНЕРИРУЕМЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ
“ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ”**

02.00.03 – органическая химия
02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2015

Работа выполнена на кафедре органической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова и в Институте молекулярной химии Университета Бургундии

Научные руководители:

академик РАН, профессор
Белецкая Ирина Петровна

кандидат химических наук
Лемен Алла Георгиевна

Официальные оппоненты:

Дильман Александр Давидович
доктор химических наук,
заведующий лабораторией функциональных
органических соединений,
Институт органической химии имени Н.Д.
Зелинского РАН

Сидоров Алексей Анатольевич
доктор химических наук, профессор,
заместитель директора по научной работе,
Институт общей и неорганической химии
имени Н.С. Курнакова РАН

Ведущая организация: Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Защита диссертации состоится __ мая 2015 г. в 11⁰⁰ часов на заседании Диссертационного совета Д.501.001.69 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ, Химический факультет, в аудитории 446.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан __ апреля 2015 года.

Ученый секретарь Диссертационного совета
доктор химических наук, профессор

Магдесиева Т.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Металлокомплексы, ковалентно связанные с органическими и неорганическими полимерами и обладающие каталитическими свойствами, широко исследуются как альтернатива гомогенным металлокомплексным катализаторам, так как они имеют ряд принципиальных преимуществ, важных для создания дешевых и экологически безопасных процессов получения органических соединений. Использование таких катализаторов упрощает выделение и очистку продуктов реакции, позволяет многократно использовать катализатор, дает возможность увеличить селективность реакции за счет топологии гетерогенного катализатора и т. д. Для получения катализаторов этого типа используют различные методологии: 1) пришивку металлокомплексов на функционализированные органические (смола Меррифилда) или неорганические (упорядоченные силикагели, оксиды металлов) подложки; 2) постадийную обработку пор цеолитов; 3) встраивание активных комплексов в полимерную сетку, которая может быть полностью органической (полиуретаны, полиамиды, полистиролы) или неорганической (оксиды кремния, циркония, титана).

В многообразии таких катализаторов особенно интересны материалы, полученные путем ковалентного связывания металлокомплекса с неорганической матрицей, так как такие материалы сочетают каталитические свойства координационного соединения со стабильностью (механической, химической и термической) неорганической матрицы.

Удобными предшественниками для получения гибридных органо-неорганических материалов являются фосфоновые кислоты и их эфиры. Они доступны, стабильны и легко реагируют с широким набором солей и алкоксидов металлов. Это дает возможность получения материалов различных типов путем образования стабильных связей Р-О-Металл.

Несмотря на большое число работ, посвященных получению и изучению материалов на основе органических фосфонатов, их использование в катализе ограничено лишь редкими примерами.

Таким образом, представляется актуальным разработать методы иммобилизации металлокомплексов с лигандами, содержащими фосфорильную группу. Это исследование направлено на иммобилизацию фосфорилзамещенных фенантролинов на оксиде титана и получение комплексов металлов на их основе.

Цель работы. Разработка нового типа высокоэффективных, универсальных и регенерируемых гибридных органо-неорганических катализаторов на основе оксида титана и медных комплексов с фосфорилзамещенными фенантролиновыми лигандами.

Научная новизна и практическая значимость работы.

Получены Pd-катализируемой реакцией фосфонирования ранее неизвестные диэтиловые эфиры моно- и полифосфонатов фенантролинового ряда.

Показано, что полученные комплексы меди(I) этих лигандов являются эффективными катализаторами реакций кросс-сочетания (образование связей С-С и С-гетероатом, гетероатом = N, P).

Получены Ru(II), Pd(II) и Cu(II) комплексы с диэтоксифосфорил-1,10-фенантролинами. Синтезированы и охарактеризованы методом РСА два необычных координационных полимера меди(II), содержащих диэтоксифосфорил-1,10-фенантролиновый лиганд в полимерной цепи.

Изучены различные способы получения гибридных органо-неорганических материалов на основе оксида титана и металлокомплексов Ru(II), Pd(II) и Cu(I) с диэтоксифосфорил-1,10-фенантролиновыми лигандами: 1) иммобилизации металлокомплексов в матрицу оксида титана по золь-гель процессу, проводимому в органических растворителях; 2) модифицированием поверхности мезопористого оксида титана металлокомплексами с фосфонатной якорной группой; 3) пришивкой лиганда с фосфонатной якорной группой на поверхность мезопористого оксида титана и последующее металлизирование лиганда. Найдено, что наиболее эффективным способом иммобилизации медных комплексов является их постадийная сборка на поверхности оксида титана.

Показано, что каталитические свойства полученных материалов зависят от положения якорной группы в лиганде и способа приготовления материала. Наиболее эффективным оказался материал, полученный прививкой 3-(диэтоксифосфорил)фенантролина на поверхность мезопористого оксида титана и последующим комплексообразованием с солью $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$. Данный материал является высокоэффективным и регенерируемым катализатором для реакции арилирования терминальных ацетиленов (медь-катализируемой реакции Соногаширы) и получения эфиров винилборных кислот при присоединении связи В-В к терминальным алкинам.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 8 печатных работ (2 статьи и 6 тезисов докладов на конференциях).

Апробация работы. Основные результаты диссертации были доложены на следующих международных и национальных конференциях: 18th International Symposium on Homogeneous Catalysis (Тулуза, Франция, 2012), XIV^{èmes} Journées de l'École Doctorale Carnot-Pasteur (Дижон, Франция, 2013), Journée de Chimie de Coordination 2014 de la Société Chimique de France (Ренн, Франция, 2014), 247th ACS National Meeting & Exposition (Даллас, США, 2014), 20th International Conference on Phosphorus Chemistry (Дублин, Ирландия, 2014), Международная конференция "Molecular Complexity in Modern Chemistry" (Москва, Россия, 2014).

Объем и структура диссертационной работы. Диссертация изложена на 152 страницах печатного текста, содержит 34 рисунка и 27 таблиц. Состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы.

Работа выполнена в рамках российско-французской лаборатории "LAMREM" при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-93114) и CNRS (Франция, проект LIA LAMREM). Автор диссертации благодарит правительство Франции за предоставление стипендии для выполнения совместного исследования. Автор выражает благодарность д.х.н. Нефедову С. Е., к.х.н. Уваровой М. А. и к.х.н. Гулюкиной Н. С. за участие в выполнении работы и обсуждении полученных результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Синтез диэтоксифосфорил-1,10-фенантролинов

На первом этапе данной работы для получения гибридных органо-неорганических материалов нам было необходимо получить серию диэтоксифосфорил-1,10-фенантролинов. Классические условия реакции Хирао оказались непригодными из-за возможности координирования $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ с фенантролином. Однако, замена трифенилфосфина на бидентатный бис(дифенилфосфино)ферроцен позволила получить серию моно- и дифосфорилированных фенантролинов **2а-2ж** и трифосфорилированный фенантролин **2и** с хорошими выходами (Схема 1).

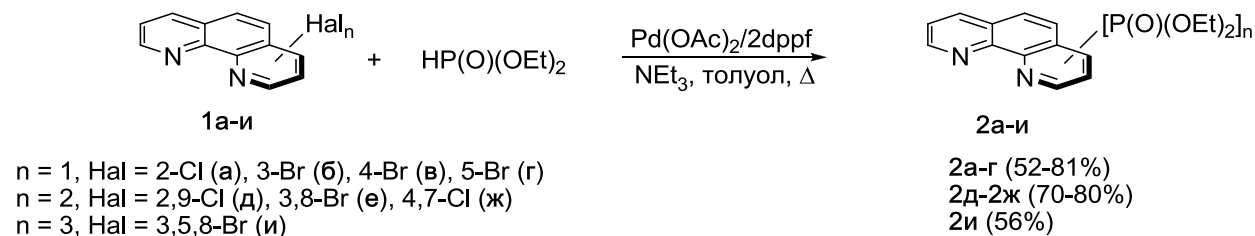
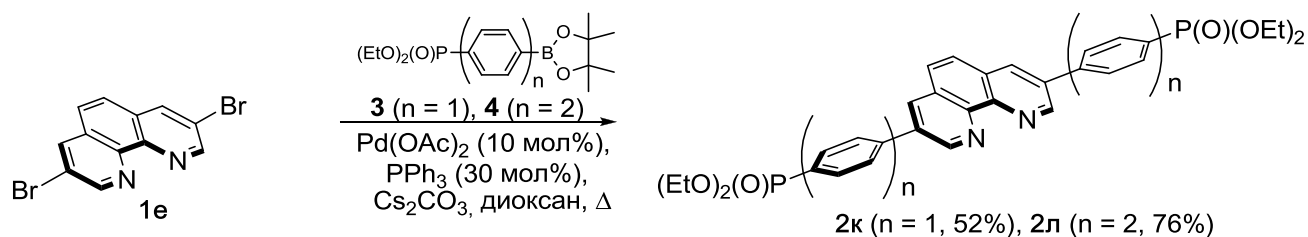


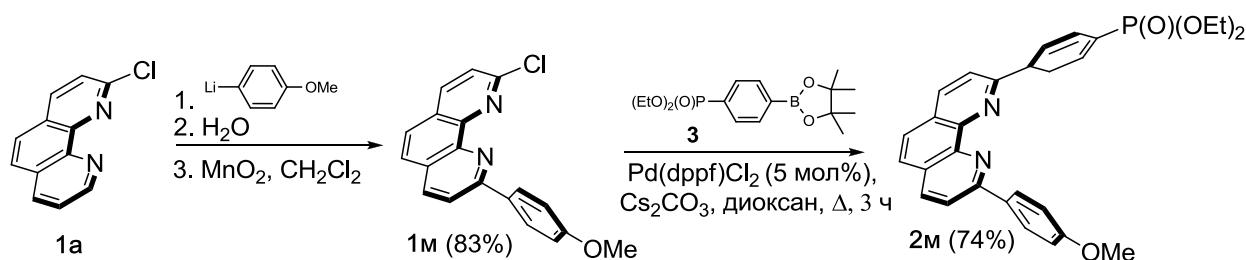
Схема 1.

Кроме того, были получены фенантролины **2к-2м**, содержащие диэтоксифосфорильные заместители, связанные с фенантролиновым кольцом через фениленовые и бифениленовые группы. Соединения **2к** и **2л** были получены по реакции Сузуки-Мияура с выходами 52% и 76%, соответственно, из дибромидов **1е** и пинаколовых эфиров борных кислот **3** и **4** в

присутствии предкатализатора $\text{Pd}(\text{OAc})_2/3\text{PPh}_3$ и основания Cs_2CO_3 в диоксане при кипячении (Схема 2).



Аналогичным способом с выходом 74% получен фосфонат **2м** из хлорида **1м** и боролана **3** в присутствии $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ и Cs_2CO_3 в диоксане при кипячении (Схема 3).



Фосфонаты **2а-м** охарактеризованы всем комплексом физико-химических методов.

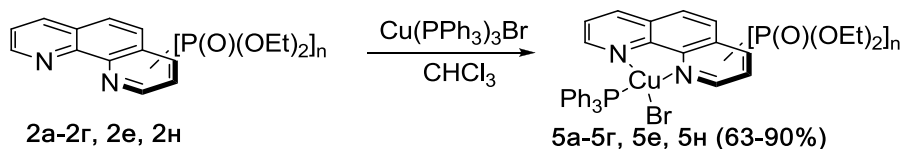
2. Координационные свойства диэтоксифосфорил-1,10-фенантролинов

Изучение координационных свойств фосфорилзамещенных фенантролинов **2а-2ж**, **2м** было проведено на примере их комплексов с ионами $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$ и $\text{Ru}(\text{II})$ - металлов, важных с точки зрения применения в катализе.

2.1. Комплексы $\text{Cu}(\text{I})$ с диэтоксифосфорил-1,10-фенантролинами

Мы показали, что координационная способность 1,10-фенантролинов **2а-2е** практически не зависит от присутствия в молекуле электроноакцепторных диэтоксифосфорильных заместителей (их числа и положения) и весьма похожа на незамещенный 1,10-фенантролин **2н**, для всех соединений, кроме стерически затрудненного 2,9-бисфосфоната **2д**.

Действительно, реакция изомерных фосфонатов **2а-2г** и **2е** с $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$ в хлороформе приводила к комплексам состава $\text{Cu}(\text{L})(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$ ($\text{L} = \mathbf{2а-2г}, \mathbf{2е}$) с выходами 63-82%, сопоставимыми с выходом в реакции с 1,10-фенантролином **2н** (Схема 4). Однако стерически затрудненный бисфосфонат **2д** не реагировал в этих условиях.



Структура смешанно-лигандных комплексов **5** была исследована методом рентгеноструктурного анализа. В комплексах **5а**, **5в**, **5г** и **5е** атом меди имеет координационное число 4, а его координационный полиэдр представляет собой искаженный тетраэдр (рис. 1). Фенантролиновые лиганды связаны с атомом меди двумя атомами азота, и координационная сфера центрального атома металла дополнена атомом брома и атомом фосфора трифенилфосфина.

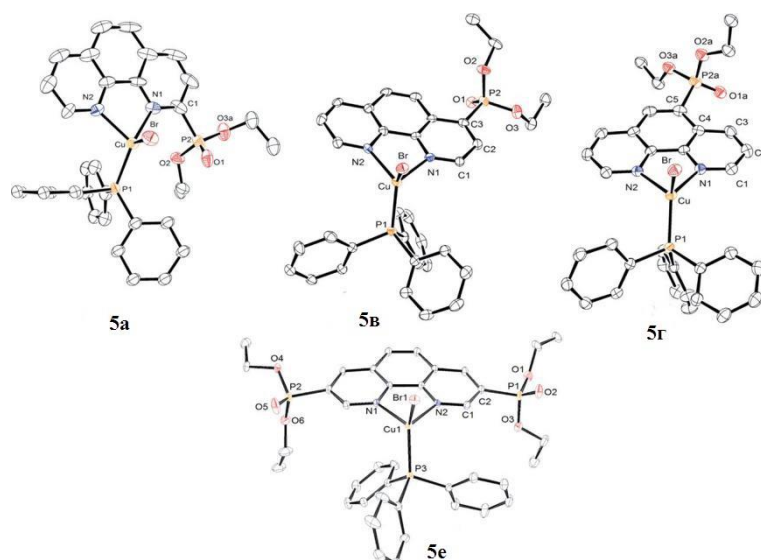


Рисунок 1. Молекулярные структуры комплексов **5a**, **5b**, **5g** и **5e**. Термические эллипсоиды показаны на уровне $p=50\%$. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

Длины связей и валентные углы в молекулах комплексов **5b**, **5g** и **5e** лежат в обычном диапазоне и сравнимы с теми, что наблюдаются для $\text{Cu}(\mathbf{2n})(\text{PPh}_3)\text{Br}$ (**5n**). Напротив, для комплекса **5a**, содержащего объемный диэтоксифосфорильный заместитель в α -положении фенантролинового лиганда, значения валентных углов N1-Cu-P1 и N2-Cu-Br в комплексе значительно отличаются от таковых в других изученных комплексах. Отличие в ориентации атомов фосфора и брома в этих комплексах продемонстрировано на рис. 2 (расстояния между соответствующими гетероатомами фосфора и брома: 0.651 и 0.762 Å для **5a** и **5g** соответственно).

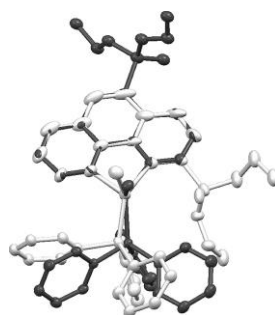
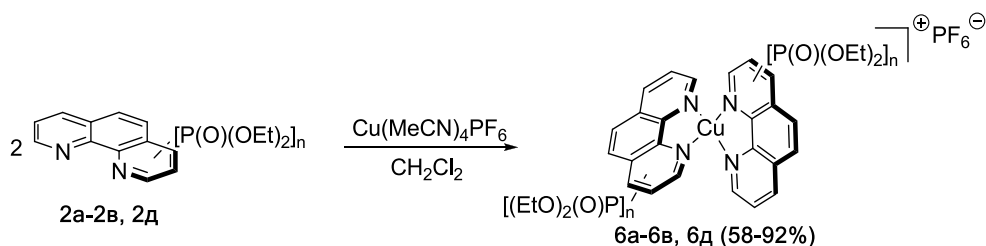


Рисунок 2. Наложение молекул комплексов **5a** (серый) и **5g** (черный).

Гомолептические комплексы $\text{Cu}(\mathbf{2a-2b})_2\text{PF}_6$ (**6a-6b**) были получены при взаимодействии $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ с монозамещенными фосфонатами **2a-2b** в дихлорметане (Схема 4). В этой реакции стерические затруднения в **2a** не оказывают значительного влияния на выход комплекса **6a**. Более того, стерически нагруженные лиганды **2д** и **2м** также легко образуют соответствующие комплексы $\text{Cu}(\mathbf{2д})_2\text{PF}_6$ и $\text{Cu}(\mathbf{2м})_2\text{PF}_6$ (**6д** и **6м**) с выходом 87 и 80%, соответственно.



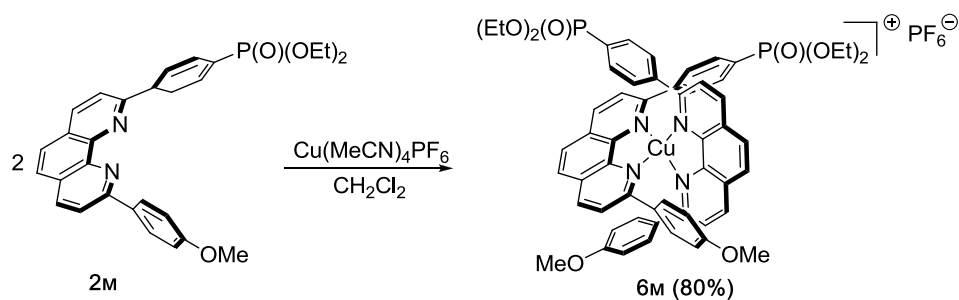


Схема 5.

Молекулярные структуры гомолептических комплексов **6a** и **6д** представлены на рис. 3. И в этом случае объемный заместитель в α -положении значительно влияет на геометрию координационного полиэдра атома металла.

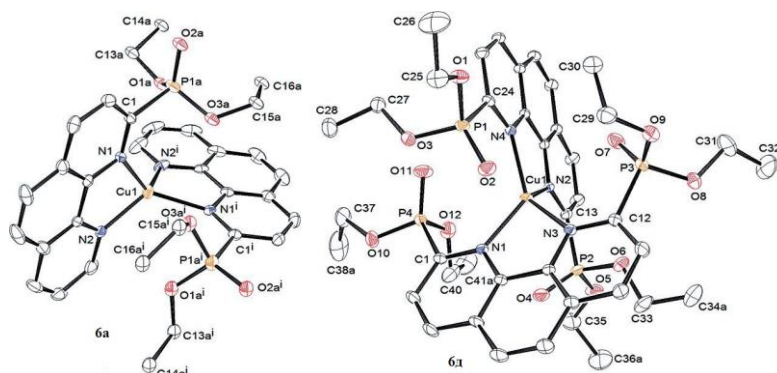


Рисунок 3. Молекулярные структуры комплексов **6a** и **6д**. Термические эллипсоиды представлены на уровне $p=50\%$. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

Координационный полиэдр атома меди представляет собой искаженный тетраэдр, с небольшими отклонениями от T_d симметрии. Такая геометрия необычна для бисфенантролиновых комплексов, где обычно координационный полиэдр имеет искаженную C_{2v} геометрию (Cambridge Structural Database refcodes: CSD-DIGXEW, CSD-LUPSEU).

Изучение поведения смешанно-лигандных **5** и гомолептических комплексов **6** в растворе было проведено с использованием электрохимических, спектроскопических методов (УФ-спектроскопии, флуоресцентной спектроскопии и спектроскопии ЯМР 1H и ^{31}P). Оказалось, что данные комплексы лабильны и в растворе наблюдается обратимая диссоциация лигандов. В смешанно-лигандных комплексах в полярных растворителях наблюдается замена иона брома на молекулу координирующего растворителя (метанола). Диссоциация лигандов облегчается при наличии стерических затруднений как, например, в соединении **5a**, который в растворе некоординирующего дихлорметана при 250 К согласно данным ЯМР 1H образует два комплекса.

Строение минорного соединения $Cu(2a)_2Br$ было установлено путем сопоставления его спектра (около 7%) со спектром комплекса $Cu(2a)_2PF_6$ (**6a**). Этот менее стерически затрудненный комплекс может образовываться в результате обмена лигандов (Уравнение 1).



5a

Таким образом, нами установлено, что диэтоксифосфорильные заместители в фенантролиновых лигандах не участвуют в координации с атомом меди(I). Это позволяет использовать данные комплексы в качестве прекурсоров в синтезе гибридных органо-неорганических материалов путем их иммобилизации в матрицу оксидов металлов с помощью фосфонатной группы. Однако, учитывая лабильный характер этих комплексов, их иммобилизация может быть непростой задачей.

2.2. Комплексы Cu(II)

Согласно концепции жестких и мягких кислот и оснований, ион меди(II) является жесткой кислотой и для него характерно образование координационных связей с атомом кислорода. В связи с этим нам было интересно изучить координацию иона меди(II) с дитопными диэтоксифосфорил-1,10-фенантролиновыми лигандами.

Мы изучили взаимодействие нитрата меди(II) с фосфонатами **2б**, **2е** и **2ж**. Реакция нитрата меди с двумя эквивалентами фосфоната **2б** в водно-метанольной среде привела к образованию с выходом 82% молекулярного комплекса $[\text{Cu}(\mathbf{2б})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ (**7б**), в котором гетероциклы связаны с атомом меди двумя атомами азота (рис. 4).

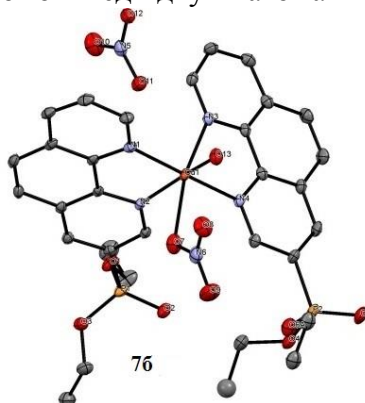


Рисунок 4. Молекулярная структура **7б**. Термические эллипсоиды показаны на уровне $p=50\%$. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

По-видимому, атомы азота хелатного фенантролинового фрагмента координируются с атомом меди(II) легче, чем атомы кислорода фосфорильной группы, поэтому мы повторили реакцию, уменьшив количество взятого в реакцию фенантролинового лиганда.

При проведении реакции нитрата меди(II) с фосфонатом **2б**, взятом в соотношении $M:L = 1:1$ с выходом 72% были получены голубые кристаллы комплекса $[\text{Cu}(\mathbf{2б})(\text{NO}_3)_2]_\infty$ (**8б**). Рентгеноструктурный анализ полученного монокристалла показал, что комплекс $[\text{Cu}(\mathbf{2б})(\text{NO}_3)_2]_\infty$ (**8б**) имеет полимерное строение (рис. 5).

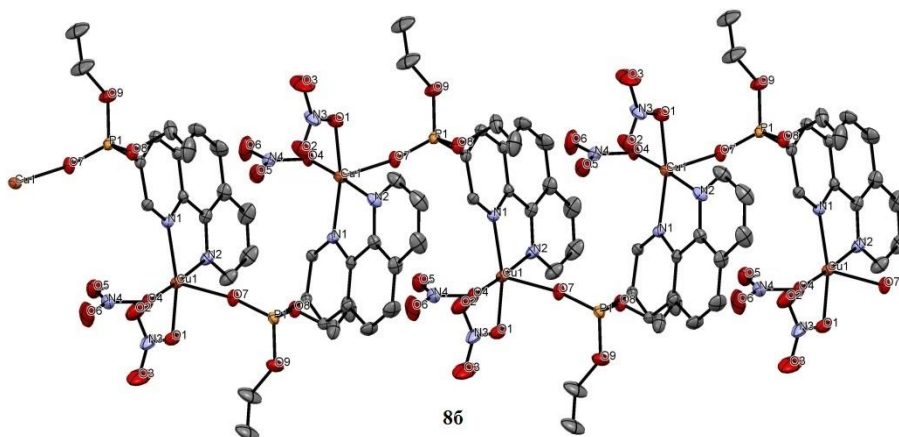


Рисунок 5. Структура полимерной цепи комплекса $[\text{Cu}(\mathbf{2б})(\text{NO}_3)_2]_\infty$ (**8б**). Термические эллипсоиды показаны на уровне $p=50\%$. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

В отличие от комплекса **7б**, в **8б** только одна молекула лиганда **2б** координирована с атомом меди ($\text{Cu}-\text{N} = 1.991(2)-2.0310(19)$), что находится в соответствии с взятым в реакцию соотношением реагентов. Во внутренней координационной сфере меди(II) также присутствуют два нитрат-иона ($\text{Cu}-\text{O} = 1.9681(16)-1.9803(18)$ Å) и атом кислорода фосфорильной группы второго фенантролинового лиганда ($\text{Cu}-\text{O} 2.1807(16)$ Å), что обеспечивает ее квадратно-пирамидальное окружение.

В соответствии с полученными результатами, мы ожидали, что дизамещенные диэтоксифосфорил-1,10-фенантролины **2e** и **2ж**, взятые в эквимольном количестве с комплексом металла, приведут к образованию координационных полимеров. Однако оба полученных комплекса $[\text{Cu}(\mathbf{2e})(\text{NO}_3)_2]_2$ и $[\text{Cu}(\mathbf{2ж})(\text{NO}_3)_2]_2$, выделенные с выходами 81% и 75%, соответственно, имеют димерную структуру (рис. 6).

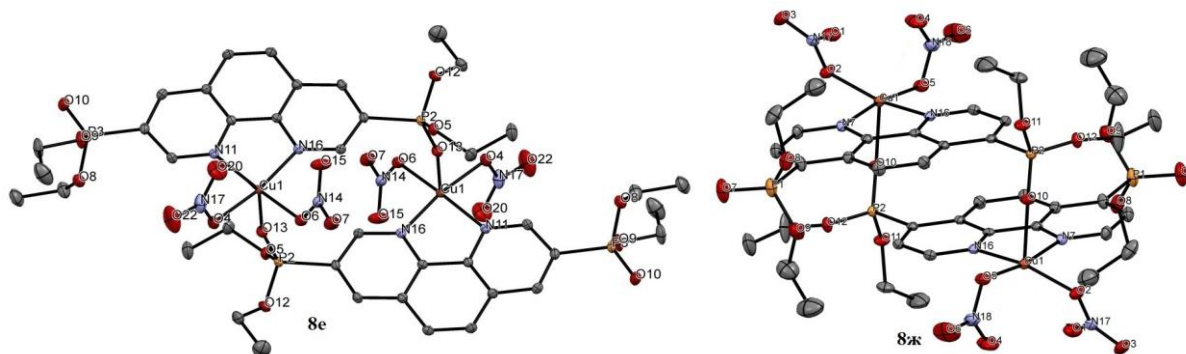


Рисунок 6. Молекулярная структура димерных комплексов **8e** и **8ж**. Термические эллипсоиды показаны на уровне $p=50\%$. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

В обоих комплексах атом меди(II) имеет искаженное квадратно-пирамидальное окружение и координирован двумя атомами азота фенантролинового лиганда, двумя атомами кислорода двух нитратов, а также атомом кислорода фосфорильной группы второго фенантролинового лиганда. Расстояния между атомами меди составляют 7.091 и 7.717 Å для димеров **8e** и **8ж** соответственно.

Состав и структура полученных комплексов была подтверждена методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Описанные выше структурные данные свидетельствуют о том, что нитрат-анион играет определяющую роль в формировании координационного полиэдра меди(II). Поэтому было интересно получить полимерные структуры другого типа и показать, что присутствие нитрата не является обязательным для получения полиядерных и полимерных комплексов. Для этого мы изучили реакции фосфорилзамещенных фенантролинов с биядерным ацетатным комплексом $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$.

Реакция фосфонатов **2e** и **2ж** с $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$ привела к замещению части ацетат-ионов в координационной сфере меди молекулами фенантролина и образованию с выходом 48% моноядерного комплекса **9e** и гексаядерного комплекса **9ж** с выходом 75%, структура которых была изучена методом РСА монокристаллов. В данных комплексах фенантролиновые лиганды связаны с атомом меди только атомами азота фенантролинового кольца (рис. 7).

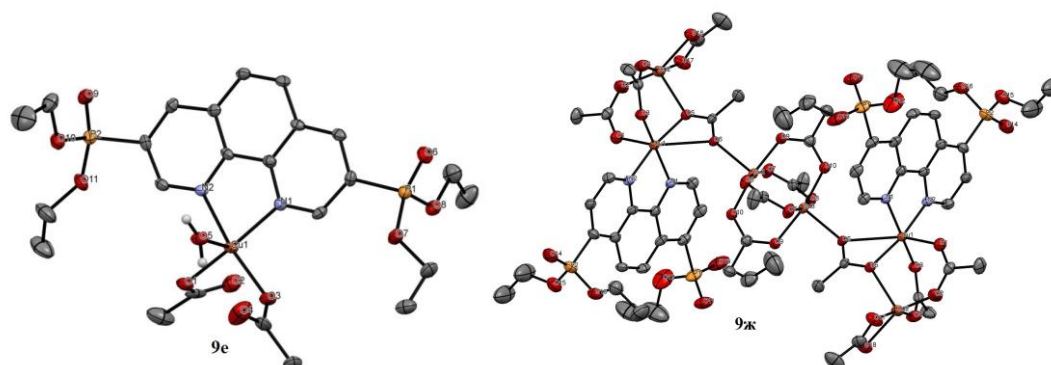


Рисунок 7. Молекулярные структуры моноядерного комплекса **9e** и гексаядерного комплекса **9ж**. Термические эллипсоиды показаны на уровне $p=50\%$. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

При использовании фенантролина с фосфорильными группами в положениях 2 и 9, стерически блокирующими атомы азота гетероцикла, в той же реакции с выходом 82% образуется необычный полимер $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe})_4(\mathbf{2д})]_\infty$ (**9д**, рис. 8). В полученном 1-D полимере, по данным рентгеноструктурного анализа, неподеленные электронные пары атомов азота не участвуют в связывании с металлом, а в сохранившемся медном биядерном фрагменте $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe})_4$ ($\text{Cu}\dots\text{Cu} = 2.6045(6) \text{ \AA}$, $\text{Cu-O} = 1.954(2)\text{-}1.977(2) \text{ \AA}$) обе аксиальные позиции занимают атомы кислорода фосфорильной группы ($\text{Cu-O} = 2.133(2) \text{ \AA}$).

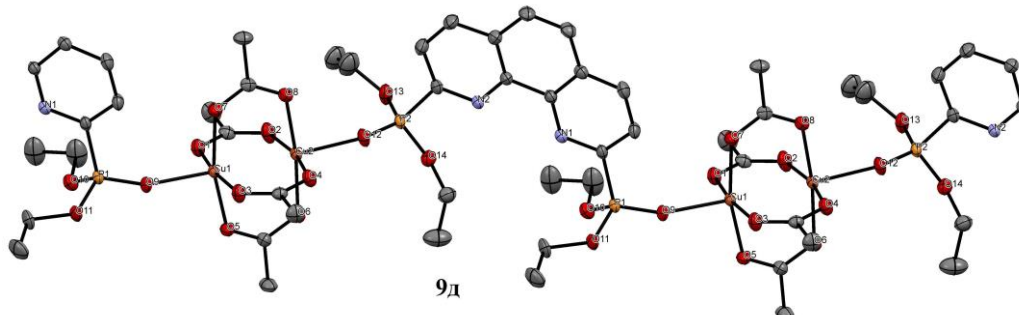


Рисунок 8. Строение комплекса **9д**. Термические эллипсоиды показаны на уровне $p=50\%$. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка

Полученные в работе результаты показывают возможность использования фосфорилзамещенных производных для получения необычных супрамолекулярных архитектур, что может существенным образом расширить область применения металлокомплексов с фенантролиновыми лигандами в производстве магнитоактивных, фотоактивных и проводящих материалов, катализаторов и т.д.

2.3. Комплексы палладия(II) и рутения(II)

Помимо комплексов Cu(I) и Cu(II) нами были получены комплексы палладия(II) и рутения(II) с фосфорилзамещенными 1,10-фенантролинами.

Реакция комплекса палладия(II) с ацетонитрилом $\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2$ с фосфонатами **2б** и **2е** в дихлорметане при комнатной температуре привела к получению комплексов **10б** и **10е** с выходами 81% и 83%, соответственно (Схема 6).

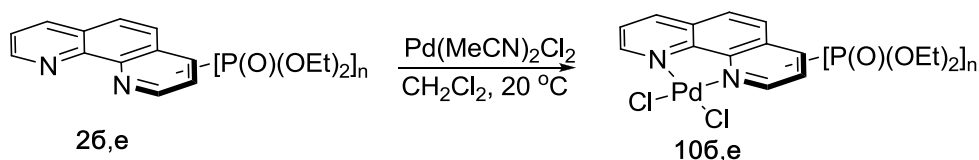


Схема 6.

Комплексы рутения(II) с 2,2'-бипиридином (bpy) и 1,10-фенантролином широко изучаются в фотовольтаике и фотокатализе. Фосфорилзамещенные фенантролины также легко координируются рутением(II). В качестве примера нами был синтезирован комплекс состава $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mathbf{2б})](\text{PF}_6)_2$ (**11б**) (Схема 7). Данный комплекс был получен взаимодействием комплекса $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ с фосфонатом **2б** в метаноле при кипячении с выходом 94%. Состав и структура комплексов **10б**, **10е** и **11б** были установлены методами элементного анализа, ИК и ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P спектроскопии.

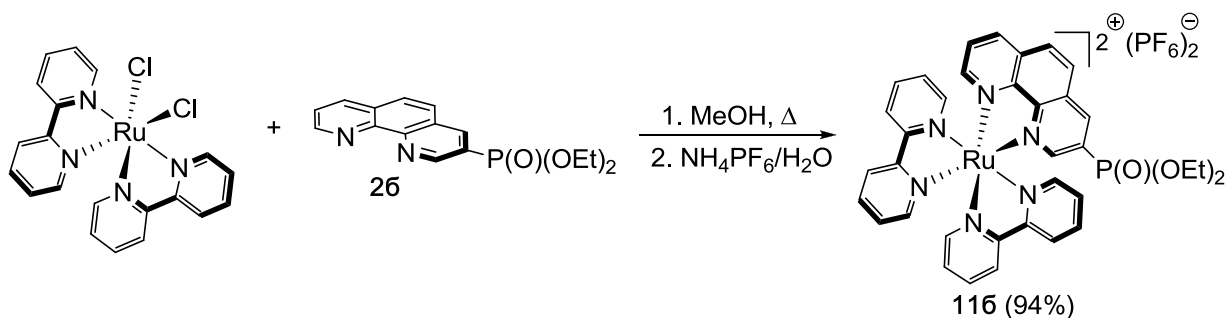


Схема 7.

3. Применение комплексов меди(I) с диэтоксифосфорил-1,10-фенантролинами в катализе

В рамках работы по получению гетерогенных катализаторов на основе комплексов меди(I) перед нами возник вопрос, будут ли фосфорилзамещенные 1,10-фенантролины подходящими для меди(I) лигандами для применения в катализе. В связи с этим, в настоящей работе нами были изучены каталитические свойства комплексов меди(I) с диэтоксифосфорил-1,10-фенантролинами **2a-2г** в реакциях образования связей С-С, С-гетероатом.

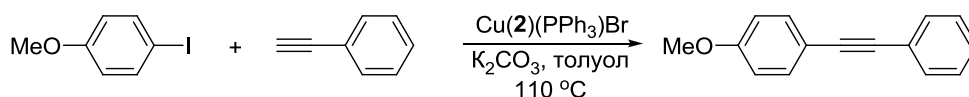
3.1. Реакции образования связи С-С

Каталитическая активность комплексов была исследована в реакциях образования связи углерод-углерод на примерах арилирования ацетиленов и α -арилирования эфиров алкилфосфоновых кислот.

Арилирование ацетиленов. В качестве модельной была выбрана реакция фенилацетилена с *n*-йоданизолом, неактивным арилгалогенидом, содержащим электронодонорный заместитель. Реакцию проводили в присутствии карбоната калия при кипячении в толуоле. Полученные данные приведены в Таблице 1.

Комплекс $\text{Cu}(\mathbf{2н})(\text{PPh}_3)\text{Br}$ (**5н**) катализировал реакцию, однако она протекала медленно и завершалась лишь через 48 ч (оп. 1). В присутствии смешанно-лигандных комплексов меди с диэтоксифосфорильными производными фенантролина $\text{Cu}(\mathbf{2a-2г})(\text{PPh}_3)\text{Br}$ (**5a-5г**) полная конверсия *n*-йоданизола наблюдалась в этих условиях для всех исследуемых комплексов, кроме **5б**, для которого она составила 60% (оп. 2). Было также отмечено значительное влияние природы лиганда на скорость протекания реакции. В то время как введение фосфорильной группы в 4 и 5 положение фенантролина не изменяло каталитических свойств медных металлокомплексов (оп. 3 и 4), более стерически затрудненный комплекс **5a**, содержащий заместитель в α -положении, был более эффективен и в его присутствии реакция заканчивалась уже через 5 ч (оп. 5 и 6).

Таблица 1. Кросс-сочетание фенилацетилена и *n*-йоданизола, катализируемое Cu(2)(PPh₃)Br.^a



№ опыта	Катализатор	Выход ^б , %		
		8 ч	24 ч	48 ч
1	5н	28	67	100
2	5б	19	40	60
3	5в	23	76	100
4	5г	26	82	100
5	5а	100^б	-	-

^aУсловия реакции: 0.55 ммоль фенилацетилена, 0.5 ммоль *n*-йоданизола, 1 ммоль K₂CO₃, 10 мол% катализатора в толуоле при кипячении в атмосфере аргона. ^бВыход определен методом ЯМР ¹H. По данным ЯМР ¹H реакция протекает селективно. ^вРеакция заканчивается за 5 ч.

Гомолептические комплексы меди с диэтоксифосфорил-1,10-фенантролинами Cu(2**а,б,д**)₂PF₆ (**6а**, **6б** и **6д**) также катализируют эту реакцию, но они менее эффективны, чем смешанно-лигандные комплексы **5а**, **5в** и **5г** (Таблица 2). Полной конверсии *n*-йоданизола после 48 ч реакции не наблюдалось ни для одного из изученных комплексов **6**.

Таблица 2. Кросс-сочетание фенилацетилена и *n*-йоданизола, катализируемое Cu(2**а,б,д**)₂PF₆.^a

№ опыта	Катализатор	Выход ^б , %		
		8 ч	24 ч	48 ч
1	6а	-	68	68
2	6б	29	42	50
3	6д	23	52	73

^aУсловия реакции: 0.55 ммоль фенилацетилена, 0.5 ммоль *n*-йоданизола, 1 ммоль K₂CO₃, 10 мол% катализатора в толуоле при кипячении в атмосфере аргона. ^бВыход определен методом ЯМР ¹H.

α-Арилирование СН-кислот по Хартли.

Изучение медь-катализируемого *α*-арилирования мы проводили, взяв в качестве модельного соединения фосфонат **12** (Схема 8).

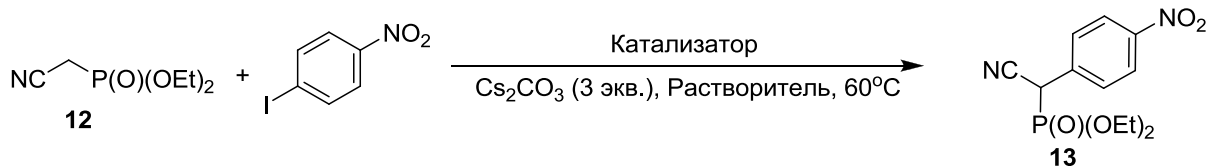


Схема 8.

Оптимизация условий реакции фосфоната **12** с 1-йод-4-нитробензола была проведена при использовании в качестве предкатализатора смеси CuI/**2н**, а также комплексов Cu(2**н**)₂PF₆ и Cu(2**н**)PPh₃Br и карбоната цезия в качестве основания (Таблица 3). Наилучшие результаты были получены в ацетонитриле при использовании 5 мол% каталитической системы CuI/**2н** (оп. 6).

Таблица 3. Оптимизация условий реакции диэтил цианометилфосфоната (**12**) с 1-йод-4-нитробензолом, катализируемой фенантролиновыми комплексами меди(I).^a

№ оп.	Катализатор, мол%	Растворитель	Время, ч	Конверсия 12 ^б , %	Выход 13 ^б , %
1	CuI (5)	MeCN	16	56	23
2	Cu(2н) ₂ PF ₆ (10)	MeCN	24	100	100
3	Cu(2н) ₂ PF ₆ (10)	ТГФ	16	99	99
4	Cu(2н)PPh ₃ Br (10)	ТГФ	16	93	91
5	CuI/ 2н (10)	ТГФ	8	92	92
6	CuI/2н (5)	MeCN	4	100	100
7	CuI/ 2а	MeCN	16	66	66
8	CuI/ 2б	MeCN	4	89	85
9	CuI/ 2в	MeCN	4	91	89

^aУсловия реакции: 0.6 ммоль *n*-йоднитробензола, 0.5 ммоль фосфоната **12**, 1.5 ммоль Cs₂CO₃ и катализатор при 60 °С в растворителе в атмосфере аргона. ^бВыход **13** и конверсия **12** определены методом ЯМР ³¹P.

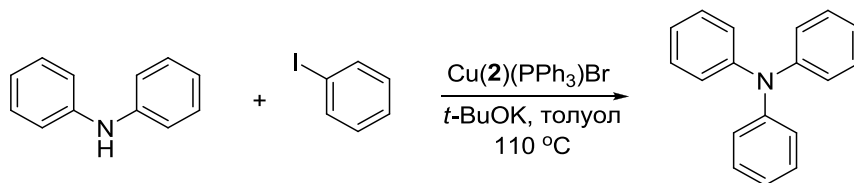
Диэтоксифосфорил-1,10-фенантролины **2а-2в** хотя и эффективны в этих условиях (оп. 7-9), однако уступают незамещенному фенантролину. α -Замещенный лиганд оказался в этой реакции наименее эффективным: конверсия **12** и выход продукта **13** составили 66 % даже после 16 ч реакции.

Таким образом, нами найдены условия для эффективного медь-катализируемого α -ариллирования фосфоната **12** 1-йод-4-нитробензолом. Хотя использование лигандов **2а-2в** менее эффективно, но они могут быть использованы для приготовления регенерируемых гетерогенных катализаторов для этой реакции.

3.2. Реакции образования связи С-гетероатом

Аминирование арилгалогенидов. Модельную реакцию дифениламина и йодбензола проводили в присутствии *трет*-бутилата калия в кипящем толуоле. Полученные результаты приведены в Таблице 4. Комплекс с незамещенным фенантролином был наиболее эффективен и при его использовании реакция завершалась за 3 ч (оп. 1). Три медных комплекса с фенантролиновыми лигандами, содержащими диэтоксифосфорильную группу в положениях 3, 4 и 5, (**5б-5г**) тоже катализировали реакцию, но она протекала медленнее и завершалась за 7 ч для всех катализаторов (оп. 2-4). Комплекс **5а** с фосфорсодержащим заместителем в 2-положении фенантролинового лиганда оказался неэффективным в этой реакции (оп. 5), что, по-видимому, связано со стерическими затруднениями, создаваемыми диэтоксифосфорильной группой у атома металла.

Таблица 4. Аминирование йодбензола дифениламином, катализируемое комплексами Cu(**2**)(PPh₃)Br.^a

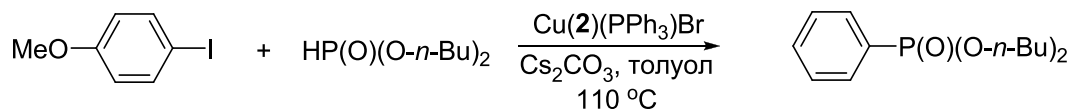


№ опыта	Катализатор	Выход ^б , %		
		3 ч	5 ч	7 ч
1	5н	97	-	-
2	5б	79	82	93
3	5в	67	89	95
4	5г	41	57	92
5	5а	3	4	5

^aУсловия реакции: 0.55 ммоль йодбензола, 0.5 ммоль дифениламина, 1 ммоль *t*-BuOK и 10 мол% катализатора при кипячении в толуоле (4мл) в атмосфере аргона. ^бВыход определен методом ГХ-МС.

Фосфонирование арилгалогенидов. Эта реакция изучалась на примере реакции ди-*n*-бутилфосфита с *n*-йоданизолом, которую проводили с карбонатом цезия в кипящем толуоле и контролировали методом ЯМР ¹H (Таблица 5).

Таблица 5. Оптимизация условий медь-катализируемой реакции ди-*n*-бутилфосфита с *n*-йоданизолом.^a



№ опыта	Катализатор, мол%	HP(O)(O- <i>n</i> -Bu), экв.	Cs ₂ CO ₃ , экв.	Время, ч	Выход ^b , %
1	5н (10)	1.2	1.2	20	35
2	5н (10)	1.2	2	20	35
3	5н (10)	2.4	1.2	20	60
4	5н (10)	4.8	1.2	20	30
5	5н (20)	2.4	1.2	4	64
				8	82
				24	100
6	5а (20)	2.4	1.2	4	10
				8	25
				24	100
7	5б (20)	2.4	1.2	4	10
				8	23
				24	100
8	5в (20)	2.4	1.2	4	42
				8	68
				24	100
9	5в (10)	2.4	1.2	24	100

^aУсловия реакции: 0.5 ммоль *n*-йоданизола, ди-*n*-бутилфосфит, Cs₂CO₃ и катализатор при 110 °C в толуоле в атмосфере аргона. ^bВыход определен методом ЯМР ¹H.

В случае, когда реакция проводилась в присутствии 10 мол% комплекса **5н**, целевой продукт был получен лишь с выходом 35 % (оп. 1). Для оптимизации выхода продукта мы проварьировали количество катализатора, ди-*n*-бутилфосфита и Cs₂CO₃ (оп. 2-5) и нашли, что для полной конверсии исходного *n*-йоданизола требуется 2.4 эквивалента ди-*n*-бутилфосфита и 20 мол% катализатора (оп. 5). В этих условиях полная конверсия исходного галогенида наблюдалась также при катализе комплексами **5а-5в** после 24 ч реакции (оп. 6-8). Следует отметить, что при уменьшении загрузки катализатора до 10 мол% полную конверсию *n*-йоданизола удастся получить только при использовании комплекса **5в** (оп. 9).

Таким образом, смешанно-лигандные медные комплексы с диэтоксифосфорил-1,10-фенантролиновыми лигандами являются эффективными катализаторами различных реакций кросс-сочетания и могут быть использованы для получения гетерогенных катализаторов.

4. Получение гетерогенных катализаторов на основе металлокомплексов с фенантролиновыми лигандами

Центральной частью данной работы являлась разработка способа получения гибридных органо-неорганических материалов, состоящих из оксида титана и иммобилизованного комплекса меди(I) с диэтоксифосфорил-1,10-фенантролинами с целью получения эффективных гетерогенных катализаторов.

В работе было сопоставлено три синтетических подхода:

- 1) включение лиганда или координационного соединения в матрицу оксида титана по золь-гель процессу;
- 2) модификация поверхности мезопористого оксида титана металлокомплексом, содержащим якорную фосфонатную группу;
- 3) поверхностная сборка металлокомплекса после ковалентного связывания фенантролинового лиганда.

4.1. Получение гетерогенных металлокомплексных катализаторов по золь-гель процессу

Мы начали с изучения иммобилизации фенантролиновых лигандов в матрицу оксида титана золь-гель методом с целью получить пористые гибридные материалы для дальнейшего получения привитых металлокомплексов на их основе, а также проверить устойчивость фосфорилзамещенных фенантролинов в условиях данного метода, при этом варьируя объем органического предшественника или вводя несколько якорных групп в фенантролиновый остов лиганда. Структуры изученных лигандов представлены на рис. 9.

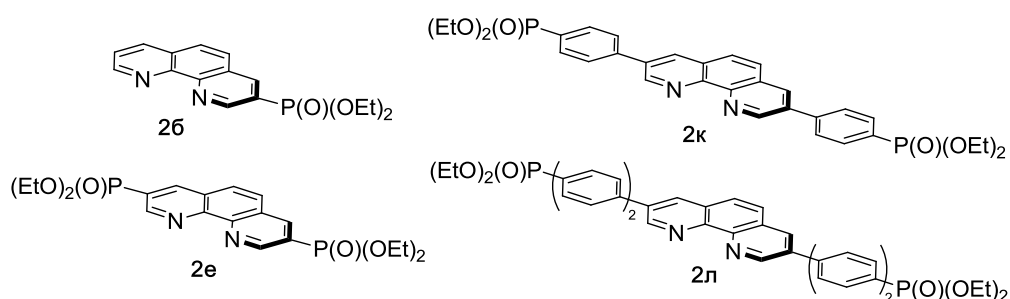


Рисунок 9. Структуры лигандов, использованных для получения материалов по золь-гель процессу.

Для проведения иммобилизации их фосфорильные заместители в **2** необходимо было модифицировать в якорную группу. В качестве якорной группы были использованы бис(триметилсилилокси)фосфорильные группы. Полученные при обработке соединений **26**, **2e**, **2k** и **2l** триметилсилилбромидом соответствующие силиловые эфиры фосфоновых кислот вводились в реакцию с изопропоксидом титана(IV) с образованием фосфонатов титана (Схема 9).

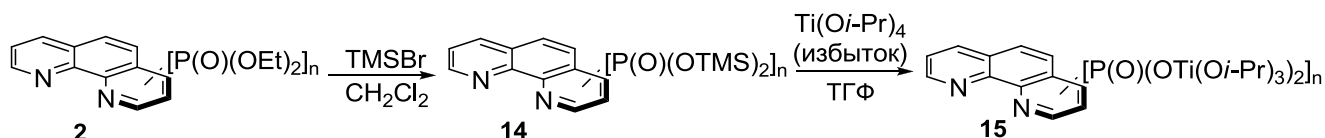


Схема 9.

Дозированное добавление воды в реакционную смесь приводило к гидролизу и соконденсации фосфонатов титана **15** и изопропоксида титана с образованием матрицы оксида титана, в которую включено органическое соединение (Схема 10).

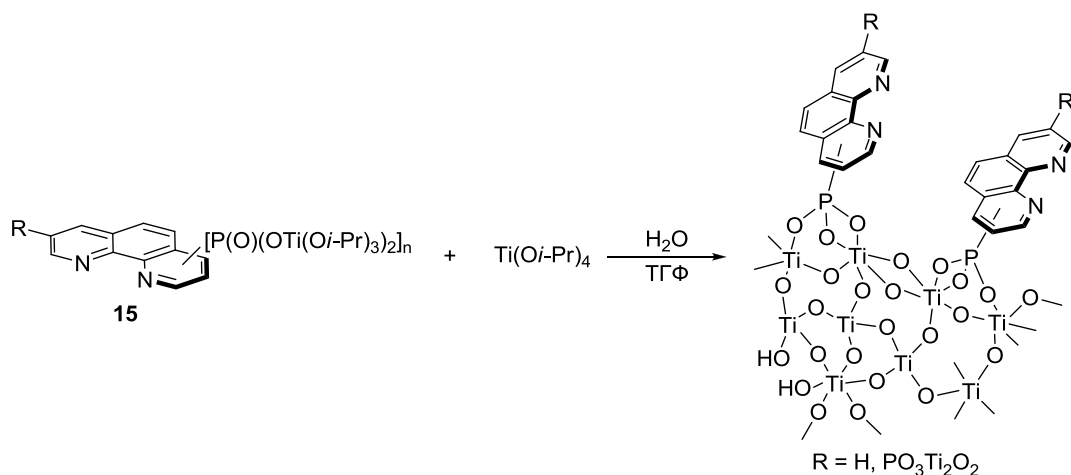


Схема 10.

Условия проведения экспериментов и данные по составу полученных материалов приведены в Таблице 6.

Таблица 6. Состав материалов и удельная поверхность материалов, полученных иммобилизацией лигандов **2**.

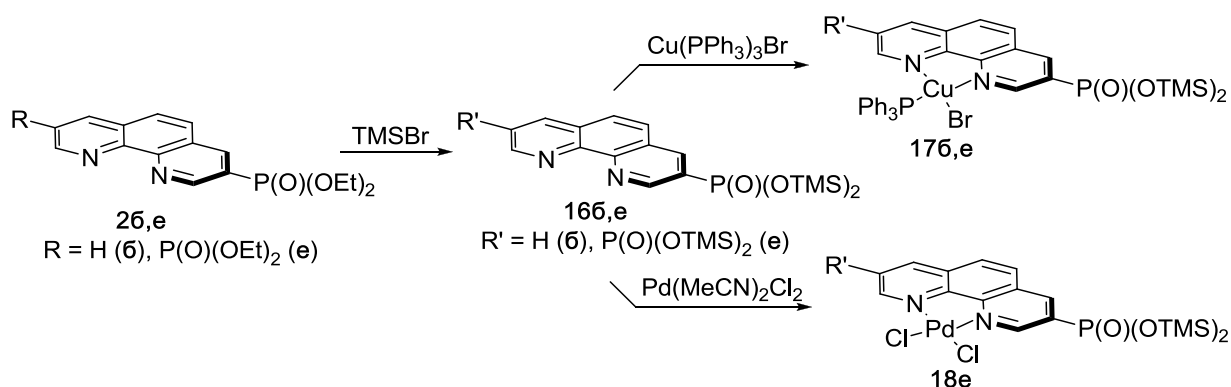
№ опыта	Материал	Орг. соед.	L:Ti (теор.)	Брутто-формула	Удельная поверхность, S _{БЭТ} , м ² /г
1	(2б)TiO₂	2б	1: 9.2 (1:10)	(C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ P)(TiO ₂) _{9.2} (H ₂ O) ₁₂ (C ₃ H ₇ OH) _{1.9}	215
2	(2е)TiO₂	2е	1:10 (1:10)	(C ₁₂ H ₆ N ₂ O ₄ P ₂)(TiO ₂) ₁₀ (H ₂ O) _{19.5} (C ₃ H ₇ OH) _{1.2}	160
3	(2к)TiO₂	2к	1:17.9 (1:20)	(C ₂₄ H ₁₄ N ₂ O ₄ P ₂)(TiO ₂) _{17.9} (H ₂ O) ₂₇ (C ₃ H ₇ OH) _{3.5}	270
4	(2л)TiO₂	2л	1:18.8 (1:20)	(C ₃₆ H ₂₂ N ₂ O ₄ P ₂)(TiO ₂) _{18.8} (H ₂ O) ₃₇ (C ₃ H ₇ OH) _{0.9}	300

Из полученных результатов следует, что во всех экспериментах наблюдалось количественное включение лиганда в матрицу оксида титана. Для всех материалов экспериментально найденные соотношения содержания элементов были близки к теоретическим, что свидетельствует о полноте иммобилизации органического компонента. В спектрах материалов присутствовали характеристические полосы колебаний связей P-O-Ti (1000-1050 см⁻¹) и P-C (1120-1150 см⁻¹). При этом интенсивности полос валентных колебаний P=O (1180-1250 см⁻¹) и P-OH (930-970 см⁻¹) были низкими, а иногда эти полосы совсем отсутствовали. Это свидетельствует о том, что большая часть фосфонатных групп связана с атомами титана тремя атомами кислорода. Данные ИК-спектроскопии позволяют сделать вывод о том, что при иммобилизации лиганда не происходит деструкции органического компонента. Это однозначно следует из анализа спектров в области валентных колебаний C-C и C-N связей фенантролинового фрагмента (1370-1600 см⁻¹).

Свойства поверхности синтезированных материалов анализировались методом низкотемпературной адсорбции азота. К сожалению, площадь удельной поверхности полученных материалов оказалась достаточно низкой (160-300 м²/г) для всех образцов, для того чтобы использовать их в постадийной сборке гетерогенных металлокомплексных катализаторов.

В связи с этим, мы изучили прямую иммобилизацию металлокомплексных соединений, содержащих одну или две якорные группы, в матрицу оксида титана золь-гель процессом.

Высокая реакционная способность комплексов меди(I) **5** и **6** и палладия(II) **10** не позволяет провести реакцию с HCl и TMSBr селективно по фосфорильной группе, поэтому получение металлокомплексов, содержащих якорные группы, проводилось постадийно: сначала производилось получение силиловых эфиров фосфонатов **16б** и **16е**, затем комплексообразование с Cu(PPh₃)₃Br или Pd(MeCN)₂Cl₂ (Схема 11).

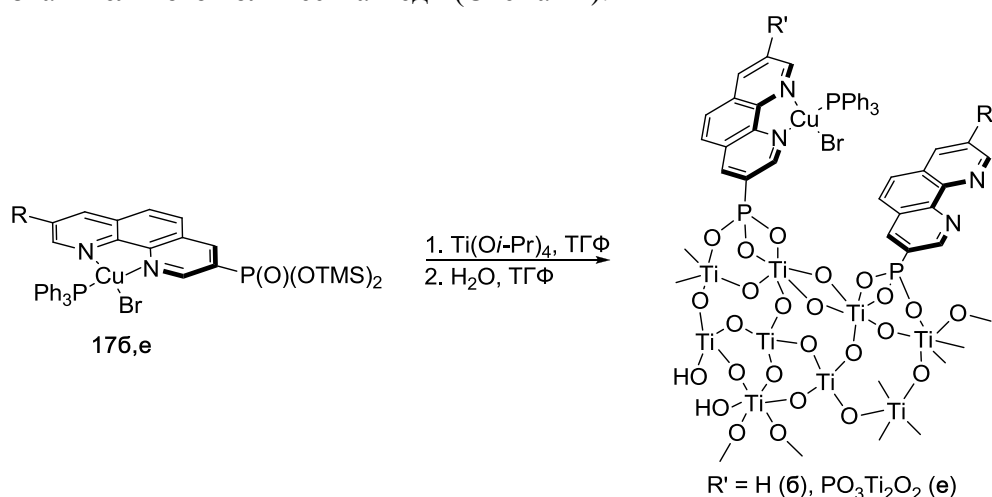


Иммобилизация металлокомплексов **176**, **17e** и **18e** проводилась по двухстадийному методу в условиях, описанных выше для иммобилизации лигандов (Схемы 9 и 10). Условия проведения экспериментов и данные о составе полученных материалов приведены в Таблице 7.

Таблица 7. Состав и удельная поверхность материалов на основе комплексов **176**, **17e** и **18e**.

№ опыта	Материал	Комп-лекс	L:Ti (теор.)	Брутто-формулы	Удельная поверхность, $S_{БЭТ}$, м ² /г
1	(56)TiO₂10	176	1:10 (1:10)	$Cu_{0.34}(C_{12}H_7N_2O_2P)(PPh_3)_{0.34}Br_{0.34}(TiO_2)_{10}(H_2O)_{9.2}(C_3H_7OH)_{3.5}$	10
2	(56)TiO₂3	176	1:3.6 (1:3)	$Cu_{0.65}(C_{12}H_7N_2O_2P)(PPh_3)_{0.65}Br_{0.65}(TiO_2)_{3.6}(H_2O)_8(C_3H_7OH)_{3.5}$	0
3	(5e)TiO₂20	17e	1:18 (1:20)	$Cu_{0.38}(C_{12}H_7N_2O_4P_2)(PPh_3)_{0.38}Br_{0.38}(TiO_2)_{18}(H_2O)_{40}(C_3H_7OH)_5$	270
4	(5e)TiO₂10	17e	1:10 (1:10)	$Cu_{0.4}(C_{12}H_7N_2O_4P_2)(PPh_3)_{0.4}Br_{0.4}(TiO_2)_{10}(H_2O)_{20}(C_3H_7OH)_{3.4}$	145
5	(5e)TiO₂3	17e	1:2.6 (1:3)	$Cu_{0.4}(C_{12}H_7N_2O_4P_2)(PPh_3)_{0.4}Br_{0.4}(TiO_2)_{2.6}(H_2O)_{10.7}(C_3H_7OH)_{1.7}$	0
6	(10e)TiO₂10	18e	1:10.5 (1:10)	$Pd_{0.9}(C_{12}H_7N_2O_4P_2)Cl_{1.8}(TiO_2)_{10.5}(H_2O)_{10}(C_3H_7OH)_{2.4}$	70

В экспериментах по иммобилизации комплексов **176** и **17e** (оп. 1-5) наблюдалась количественная иммобилизация, однако при этом происходило разрушение комплексов и потеря значительного количества меди (Схема 12).



Анализ состава гибридных порошков на содержание шести элементов (C, H, N, P, Ti, Cu) показал, что соответствие результатов эксперимента с теорией можно получить, лишь допуская, что ионы меди в процессе синтеза частично декомплексуются, и в материале содержится

свободный лиганд. По данным ИК-спектроскопии порошков во всех материалах присутствуют как полосы колебаний характеристичные для фенантролинового лиганда ($1370-1600\text{ см}^{-1}$), так и полосы колебаний трифенилфосфина (наиболее характеристичные области $1460-1480\text{ см}^{-1}$, $680-850\text{ см}^{-1}$), что указывает на сохранение трифенилфосфина в координационной сфере атома меди.

В отличие от медных комплексов **17б** и **17е**, иммобилизация комплекса палладия(II) **18е** привела к получению материала, в котором соотношение металл – лиганд близко к ожидаемому (1:1), что говорит о том, что декомплексация палладия в процессе иммобилизации не происходит. Данные элементного анализа хорошо согласуются с теоретическими величинами, ожидаемыми для материала, содержащего 90% комплекса и 10% свободного лиганда. В спектре ЯМР ^{31}P MAS (рис. 10) материала наблюдается один уширенный сигнал. Его несимметричная форма указывает на наличие в изучаемом образце неэквивалентных ядер фосфора. Это может быть вызвано незначительным изменением структуры комплекса при иммобилизации (например, обменом хлорида на гидроксиды или триметилсилоксильные лиганды и т.д.).

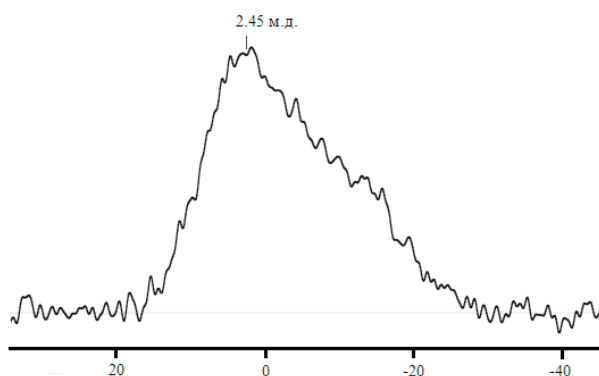
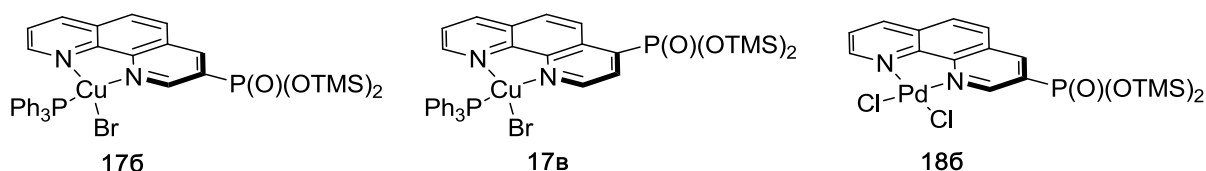


Рисунок 10. Спектр ЯМР ^{31}P MAS (**10е**) TiO_2 .

Эти результаты привели нас к рассмотрению еще одного способа иммобилизации комплексов.

4.2. Модификация поверхности мезопористого оксида титана металлокомплексами, содержащими фосфорильную группу

Для того чтобы избежать потери меди при иммобилизации смешанно-лигандных комплексов был использован другой подход, а именно, модификация поверхности оксида титана, предварительно полученного золь-гель процессом, металлокомплексами, содержащими якорные группы. Удельная площадь поверхности используемого оксида титана составила примерно $600\text{ м}^2/\text{г}$. Устойчивость комплексов **17б** и **17в** при иммобилизации была сопоставлена с менее лабильными в растворе комплексами **18б**, **19б**, **19м** и **20б** (рис. 11). Все комплексы были получены путем перевода в комплексное соединение фенантролиновых лигандов, несущих группу $\text{P}(\text{O})(\text{OTMS})_2$ как было показано на Схеме 11.



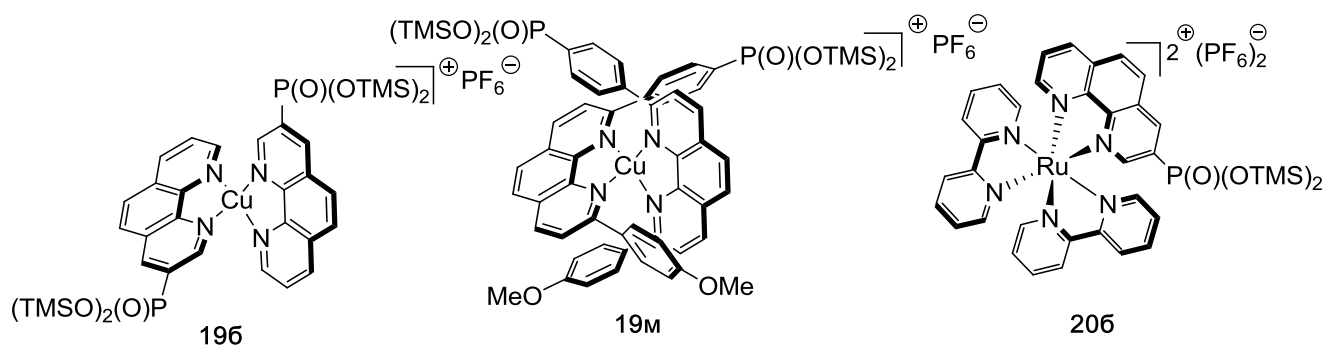


Рисунок 4. Структуры комплексов, использованных для прививки на поверхность оксида титана.

Полученные гибридные материалы анализировали методами элементного анализа, ЯМР ^{31}P MAS и ИК-спектроскопии. Условия проведения экспериментов и данные о составе полученных материалов приведены в Таблице 8.

Таблица 8. Результаты элементного анализа и измерений удельной поверхности материалов, полученных пришивкой комплексов на поверхность TiO_2 .

№ опыта	Материал	Комплекс	L:Ti (теор.)	Брутто-формула	Удельная поверхность, $S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$
1	(116) TiO_2^{a}	206	1:52 (1:40)	$\text{Ru}(\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{N}_6\text{O}_2\text{P})\text{PF}_6\text{Br}(\text{TiO}_2)_{52}(\text{H}_2\text{O})_{41}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_3$	390
2	(106) TiO_2	186	1:18 (1:20)	$\text{Pd}(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{P})\text{Cl}_2(\text{TiO}_2)_{18}(\text{H}_2\text{O})_{16,5}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_{0,7}$	360
3	(106) $\text{TiO}_2^{\text{б}}$	186	1:20 (1:20)	$\text{Pd}(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{P})\text{Cl}_2(\text{TiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_{1,8}$	-
4	(56) $\text{TiO}_2\text{S}^{\text{ж}}$	176	1:9.7 (1:10)	$\text{Cu}_{0,18}(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{P})(\text{PPh}_3)_{0,18}\text{Br}_{0,18}(\text{TiO}_2)_{9,7}(\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_{0,8}$	380
5	(5в) $\text{TiO}_2^{\text{з}}$	17в	1:9.5 (1:10)	$\text{Cu}_{0,14}(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{P})(\text{PPh}_3)_{0,14}\text{Br}_{0,14}(\text{TiO}_2)_{9,5}(\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})$	320
6	(66) $\text{TiO}_2^{\text{и}}$	196	1:11 (1:10)	$\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{P})_2\text{PF}_6(\text{TiO}_2)_{11}(\text{H}_2\text{O})_{18}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_{0,6}$	290
7	(6м) $\text{TiO}_2^{\text{к}}$	19м	1:19 (1:20)	$\text{Cu}(\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{P})_2\text{PF}_6(\text{TiO}_2)_{19}(\text{H}_2\text{O})_{22}$	270

^аПо данным элементного анализа в привитом комплексе заменяется на Br 50% противоиона PF_6^- ; ^б повторение опыта 2 с увеличением загрузки оксида титана до 2 г.

К сожалению, для смешанно-лигандных комплексов меди **176** и **17в** это процесс также не привел к успеху (оп. 4,5). Наблюдалась полная иммобилизация лиганда с частичным разрушением комплексов и потерей меди, что было подтверждено данными элементного анализа этих материалов. Однако, прививка менее лабильных комплексов меди **196,м** (оп. 6-7), а также комплексов рутения **206** и палладия **186** прошла количественно и без деструктивных изменений состава комплексов (оп. 1-3).

Таким образом, мы показали, что объемные и лабильные смешанно-лигандные комплексы меди состава $\text{Cu}(2)(\text{PPh}_3)\text{Br}$ не могут быть иммобилизованы без деструктивного разрушения и в этих условиях.

Учитывая, что именно эти комплексы являются наиболее эффективными катализаторами реакций кросс-сочетания в гомогенной среде, мы попробовали иммобилизовать их, используя поэтапную сборку металлокомплексов из материала с поверхностно привитым лигандом.

4.3. Поэтапная сборка медных гетерогенных катализаторов на мезопористом оксиде титана

Для поэтапной сборки медных гетерогенных катализаторов мы использовали материал, полученный прививкой лиганда **26** на мезопористый оксид титана с удельной

площадью поверхности 590 м²/г. Данный материал обрабатывался комплексами меди Cu(PPh₃)₃Br или Cu(MeCN)₄PF₆, используемых для получения комплексов состава Cu(2)(PPh₃)Br и Cu(2)₂PF₆, соответственно, в дихлорметане и нитратом меди(II) в метаноле. Условия экспериментов и результаты элементного анализа материалов приведены в Таблице 9.

Таблица 9. Результаты элементного анализа материалов.

№ опыта	Материал	Комплекс	L:Ti (теор)	Брутто-формулы
1 ^a	Cu/26/TiO₂-I^a	Cu(PPh₃)₃Br	1:8.8 (1:10)	Cu _{0.16} (C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ P)(PPh ₃) _{0.16} Br _{0.16} (TiO ₂) _{8.8} (H ₂ O) ₁₀ (C ₃ H ₇ OH) _{0.5}
2 ^b	Cu/26/TiO₂-I^c	Cu(PPh₃)₃Br	1:12 (1:10)	Cu _{0.29} (C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ P)(PPh ₃) _{0.29} Br _{0.29} (TiO ₂) ₁₂ (H ₂ O) _{17.5}
3	Cu/26/TiO₂-II^ж	Cu(MeCN)₄PF₆	1:11 (1:10)	Cu _{1.1} (C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ P)(PF ₆) _{1.1} (TiO ₂) ₁₁ (H ₂ O) ₁₆ (C ₃ H ₇ OH) _{0.25}
4 ^в	Cu/26/TiO₂-II^з	Cu(MeCN)₄PF₆	1:14 (1:12)	Cu(C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ P)(PF ₆)(TiO ₂) ₁₄ (H ₂ O) ₄ (C ₃ H ₇ OH) _{1.5}
5 ^г	Cu/26/TiO₂-III^и	Cu(NO₃)₂	1:18 (1:10)	Cu _{0.9} (C ₁₂ H ₇ N ₂ O ₂ P)(NO ₃) _{1.8} (TiO ₂) ₁₈ (H ₂ O) ₁₅ (C ₃ H ₇ OH) ₂

^a 1.1 экв. Cu(PPh₃)₃Br; ^b 2 экв. Cu(PPh₃)₃Br; ^в воспроизведение опыта 3; ^г координирование проводилось в метаноле.

Используя данный метод, нам удалось получить материал, в котором привитый лиганд количественно координирован с ионом меди, путем использования комплекса меди с ацетонитрилом Cu(CH₃CN)₄PF₆ для комплексации с привитым лигандом (материал **Cu/26/TiO₂-II**, оп. 3,4). Использование Cu(PPh₃)₃Br для комплексообразования, как и в случае прививки смешанно-лигандных комплексов, привело к получению материалов с низкой степенью комплексообразования (29%). Для поверхностной сборки металлокомплекса также был использован и нитрат меди (II) (оп. 5). Однако в этом случае реакцию приходится проводить в метаноле из-за низкой растворимости соли меди в CH₂Cl₂. В этих условиях наблюдается значительное уменьшение количества органического компонента в привитом слое, что может быть вызвано метанолизом иммобилизованного лиганда. ИК спектры материалов полученных в этой серии экспериментов были сходны с таковыми для материалов, полученных прививкой металлокомплексов. Это позволяет заключить, что характер связывания лиганда с поверхностью не изменяется в процессе образования комплекса.

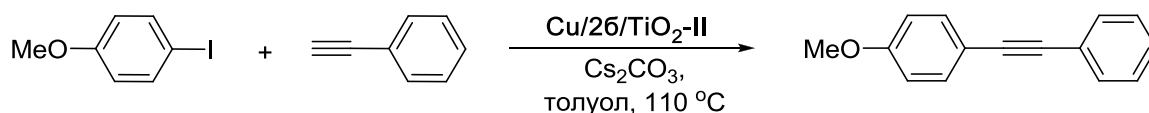
5. Применение медьсодержащих гибридных органо-неорганических материалов в катализе

В последней части настоящей работы были изучены каталитические свойства комплексов меди с фенантролиновыми лигандами, ковалентно связанными с мезопористым оксидом титана.

Арирование ацетиленов. Наиболее эффективным из всех исследованных катализаторов оказался материал **Cu/26/TiO₂-II**, полученный ковалентной прививкой фенантролинового лиганда на TiO₂ (Таблица 9). При проведении реакции фенилацетилена с *n*-йоданизолом в присутствии этого катализатора спектральный выход продукта составил 77% после 72 часов реакции (Таблица 10, оп. 1.). Однако, добавление в реакционную смесь трифенилфосфина (2 экв., в расчете на пришитый медный комплекс) привело к значительному увеличению скорости реакции и в этих условиях она заканчивалась за 16 часов (оп. 3).

После окончания реакции и отделения материала от реакционной среды он использовался повторно (оп. 3-7). Катализатор был использован в пяти каталитических циклах и полностью сохранял свою каталитическую эффективность. Фильтраты после окончания реакции в различных циклах были проанализированы на содержание меди методом ААС. Содержание меди в каждом из трех проанализированных фильтратов не превышало 0.05%.

Таблица 10. Арилирование фенилацетилена *n*-йоданизолом, катализируемое материалами **Cu/26/TiO₂-II** и **Cu/TiO₂**.^a

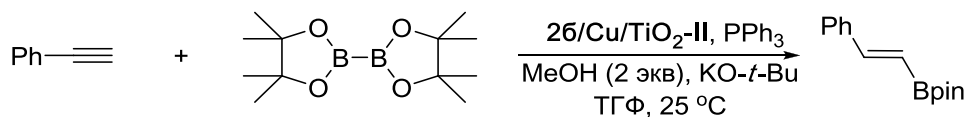


№ опыта	Катализатор	PPh ₃ , мол%	Время, ч	Выход ^б , %
1	Cu/26/TiO₂-II	-	24	27
			48	55
			72	77
2	Cu/TiO₂	-	16	0
3 (1 цикл)	Cu/26/TiO₂-II	10	16	98
4 (2 цикл)	Cu/26/TiO₂-II	10	16	99
5 (3 цикл)	Cu/26/TiO₂-II	10	16	98
6 (4 цикл)	Cu/26/TiO₂-II	10	16	99
7 (5 цикл)	Cu/26/TiO₂-II	10	16	99

^aУсловия реакции: 0.75 ммоль фенилацетилена, 0.5 ммоль *n*-йоданизола, 1 ммоль Cs₂CO₃, 5 мол% катализатора в толуоле при кипячении в атмосфере аргона. ^бВыход определен методом ЯМР ¹H.

Получение эфиров алкенилборных кислот из ацетиленов. Бис(пинакол)дидоборан присоединяется к тройной связи фенилацетилена в присутствии **26/Cu/TiO₂-II** и метанола с получением пинаколинового эфира *транс*-стирилборной кислоты (Таблица 11) с близким к количественному выходом. В этом случае реакция происходит быстрее при добавлении трифенилфосфина (оп. 1, 2). Катализатор может быть использован пять раз без значительной потери активности (оп. 2-6). Фильтраты после окончания реакции в различных циклах были проанализированы на содержание меди методом ААС. Содержание меди в каждом из трех проанализированных фильтратов не превышало 0.1%.

Таблица 11. Получение эфира *транс*-стирилборной кислоты из фенилацетилена в присутствии катализатора **Cu/26/TiO₂-II**.



№ опыта	PPh ₃ , мол%	Время, ч	Выход ^б , %
1	-	16	67
2 (1 цикл)	6	16	95
3 (2 цикл)	6	16	98
4 (3 цикл)	6	16	92
5 (4 цикл)	6	16	93
6 (5 цикл)	6	16	95

^aУсловия реакции: 0.5 ммоль фенилацетилена, 0.75 ммоль дипинаколилдидборана, 1 ммоль MeOH, 3 мол% катализатора, 10 мол% *трет*-бутилата калия при комн. т. в атмосфере аргона. ^бВыход определен методом ЯМР ¹H.

Таким образом, нам удалось приготовить **эффективный, универсальный и регенерируемый** гетерогенный катализатор (**Cu/26/TiO₂-II**) на основе оксида титана и ковалентно пришитого медного комплекса с фенантролиновым лигандом, функционизированным фосфонатной группой. Он может использоваться для проведения реакций различного типа, как, например, арилирование терминальных ацетиленов или получение эфиров винилборных кислот.

Эти результаты демонстрируют перспективность органо-неорганических гибридных материалов на основе металлокомплексов с фосфонатными лигандами и пористого оксида титана для разработки гетерогенных катализаторов нового поколения.

ВЫВОДЫ

1. Фосфорилированные моно- и ди- производные фенантролина получены по модифицированной реакции Хирао. На их основе синтезированы комплексы Cu(I), Cu(II), Pd(II) и Ru(II) и изучен их состав и свойства методами РСА и ЯМР-спектроскопии.
2. Показано, что смешанно-лигандные комплексы меди(I) обладают хорошей каталитической активностью, иногда превосходящей активность комплекса с незамещенным фенантролином в различных реакциях образования связей C-C и C-гетероатом.
3. Исследованы различные пути иммобилизации комплексов Cu(I), Pd(II) и Ru(II) с фосфонатами фенантролинового ряда на оксид титана и показано, что использовании золь-гель метода и метода модификации поверхности комплексы Pd(II) и Ru(II) иммобилизуются количественно, а в случае смешанно-лигандных комплексов Cu(I) не удается избежать декоординации. Найдено, что наиболее эффективным способом иммобилизации медных комплексов является метод постадийной сборки металлокомплексов на поверхности оксида титана.
4. Показано, что полученный новый медный гетерогенный катализатор эффективен в реакциях замещения (медь-катализируемой реакции Соногаширы) и присоединения (присоединения связи В-В к терминальным алкинам) и не теряют своей активности при рециклизации в 5 циклах.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

1. Mitrofanov, A. Yu., Bessmertnykh-Lemeune, A. G., Stern, C., Guilard, R., Gulyukina, N. S., Beletskaya, I. P. Palladium-Catalyzed Synthesis of Mono- and Diphosphorylated 1,10-Phenanthrolines. // *Synthesis*, 2012, 44, 3805-3810.
2. Mitrofanov, A. Yu., Manowong, M., Rousselin Y., Brandes S., Guilard, R., Bessmertnykh-Lemeune, A. G., Chen, P., Kadish, K. M., Goulioukina, N. S., Beletskaya, I.P. Structural and Electrochemical Studies of Copper(I) Complexes with Diethoxyphosphoryl-1,10-phenanthrolines. // *Eur J. Inorg. Chem.*, 2014, 21, 3370-3386.
3. Mitrofanov A. Yu., Lemeune A., Gulyukina N. S., Guilard R., Beletskaya I. P. Efficient access to versatile phosphonylated 1,10-phenanthrolines and corresponding complexes, 18th International Symposium on Homogeneous Catalysis, Toulouse, France. 9-13.07.2012
4. Mitrofanov A. Yu. Diethoxyphosphoryl-1,10-phenanthrolines and their copper complexes: from synthesis to catalysts and materials, XIVèmes Journées de l'Ecole Doctorale Carnot-Pasteur, Dijon, France. 30-31.05.2013.
5. Mitrofanov A. Yu., Lemeune A., Rousselin Y., Brandès S., Guilard R., Uvarova M. A., Nefedov S. E, Gulyukina N. S., Beletskaya I. P. Copper diethoxyphosphoryl-1,10-phenanthroline complexes: synthesis, characterization and catalytic properties, Journée de Chimie de Coordination 2014 de la Société Chimique de France, Rennes, France. 30-31.01.2014.
6. Manowong M., Mitrofanov A. Yu, Bessmertnykh-Lemeune A. G., Brandès S., Rousselin Y., Guilard R., Chen P., Goulioukina N. S., Beletskaya I. P., Kadish K. M. Copper(I) complexes with diethoxyphosphoryl-1,10-phenanthrolines: Electrochemistry and spectroscopy, 247th ACS National Meeting & Exposition, Dallas, TX, United States. 16-20.05.2014.
7. Lemeune A., Mitrofanov A. Yu., Rousselin Y., Guilard, R., Enakieva Yu. Yu., Gorbunova Yu. G., Nefedof S. E. Supramolecular architectures based on organophosphonatediesters, 20th International Conference on Phosphorus Chemistry, Dublin, Ireland. 28.06-2.07.2014.
8. Mitrofanov A. Yu., Bessmertnykh-Lemeune A. G., Guilard R., Goulioukina N. S., Beletskaya I. P. Hybrid materials based on copper and palladium complexes with (1,10-phenanthrolyl)phosphonates for catalysis. International conference "Molecular Complexity in Modern Chemistry", Moscow, Russia. 13-19.09.2014.