

Сахапов Ильяс Фаридович

**НИКЕЛЬОРГАНИЧЕСКИЕ СИГМА-КОМПЛЕКСЫ:
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ В ПРОЦЕССАХ ОБРАЗОВАНИЯ
С-С И Р-С СВЯЗЕЙ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Казань – 2019

Работа выполнена в Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр Казанский научный центр Российской академии наук»

Научный руководитель: **Яхваров Дмитрий Григорьевич,**
доктор химических наук, профессор РАН

Официальные оппоненты: **Пискунов Александр Владимирович,** доктор химических наук, профессор РАН, Институт металлоорганической химии имени Г.А. Разуваева РАН, заместитель директора по научной работе

Вашурин Артур Сергеевич, кандидат химических наук, доцент, Ивановский государственный химико-технологический университет, и.о. заведующего кафедрой неорганической химии

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

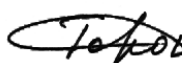
Защита состоится « 2 » октября 2019 года в 14.30 часов на заседании диссертационного совета Д 022.004.02 при ФИЦ КазНЦ РАН по адресу: г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН и на сайте <http://www.iopc.ru/>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах просим направлять по адресу: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, учёному секретарю диссертационного совета.

Автореферат разослан «___» августа 2019 г.

Учёный секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук



Торопчина А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования Одним из приоритетных направлений развития современной химии является поиск новых типов каталитических систем для получения практически значимых соединений и материалов. В этом плане применение электрохимических методов является высокоэффективной альтернативой классическим методам синтеза в силу использования относительно недорогого и самого удобного вида энергии. На настоящий момент развитие данного направления позволило разработать эффективные и экологически безопасные методы получения химических соединений различных классов. Проведенные исследования позволили найти пути стабилизации ключевых интермедиатов электрокаталитических процессов, протекающих под действием комплексов никеля с 2,2'-бипиридилом (bpy) - никельорганических сигма-комплексов типа $[\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$, где Aryl - *орто*-замещенный фенил. Данные соединения были электрохимически синтезированы и исследованы в различных процессах, включая процессы каталитической олигомеризации этилена. Стабильность электрохимически полученных никельорганических сигма-комплексов объясняется наличием *орто*-заместителей в ароматическом фрагменте, что препятствует свободному вращению ароматического фрагмента вокруг сигма-связи никель-углерод и создает стерические препятствия для аксиальной атаки реагентов на металлический центр. Известно, что каталитически активными частицами являются катионные комплексы, образующиеся в ходе элиминирования бромид-аниона из координационной сферы. Данные о строении, свойствах и реакционной способности никельорганических σ -комплексов, их стабилизации и механизме активации в научной литературе представлены очень ограниченно. В настоящее время разработки, связанные с селективным получением металлоорганических σ -комплексов, данные изучения их свойств и реакционной способности, а также результаты использования электрохимических методов в этих процессах практически отсутствуют. В первую очередь, это связано с низкой стабильностью соединений такого типа. Таким образом, разработка подходов синтеза, стабилизации и рассмотрение электрохимических и химических свойств никельорганических σ -комплексов является актуальной практической задачей.

Степень разработанности темы Первый стабильный сигма-комплекс никеля был получен в 1960 году с применением реактивов Гриньяра. Тогда же было отмечено, что комплексы, не содержащие *орто*-заместителей в ароматическом фрагменте, являются нестабильными и не могут быть получены. Основным исходным соединением, для получения никельорганических сигма-комплексов, служат комплексы $\text{Ni}(0)$, однако, наряду с этим методом синтеза данных соединений, также достаточно быстро обрели популярность электрохимические методы, которые имеют целый ряд преимуществ, по сравнению с классическими методами синтеза. Было показано, что дииминные σ -арильные

никельорганические комплексы типа $[\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$, несущие *орто*-заместители в σ -связанном ароматическом кольце, могут быть эффективно синтезированы с использованием электролизёров как с разделением, так и без разделения анодного и катодного пространств. В целом процесс включает катодное *in situ* электрохимическое генерирование высокореакционноспособного комплекса $[\text{Ni}^0(\text{bpy})]$ с последующим окислительным присоединением *орто*-замещённых арилбромидов (ArylBr), в то время как материал анода окисляется. В настоящее время разработки, связанные с селективным получением металлоорганических σ -комплексов, изучением их свойств и реакционной способности, использовании электрохимических методов в этих процессах практически отсутствуют из-за низкой стабильностью соединений такого типа.

В связи с вышеперечисленным, **цель диссертационной работы** заключалась в установлении влияния структуры никельорганических сигма-комплексов на их стабильность, электрохимические свойства и химическое поведение в процессах образования C-C и P-C связей при взаимодействии с органическими и фосфорсодержащими соединениями.

В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

1. Электрохимически синтезировать новые никельорганические сигма-комплексы типа $[\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$, где Aryl – *орто*-замещённый ароматический фрагмент, bpy – 2,2'-бипиридил.
2. Изучить возможность электрохимического генерирования никельорганических сигма-комплексов, содержащих сигма-связанные алкильные и незамещённые ароматические фрагменты.
3. Исследовать влияние структуры на электрохимические свойства полученных никельорганических сигма-комплексов.
4. Исследовать реакционную способность никельорганических сигма-комплексов в реакциях с органическими соединениями (непредельные углеводороды, нитрилы).
5. Исследовать реакционную способность никельорганических сигма-комплексов в реакциях с рядом фосфинов.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования стали никельорганические сигма-комплексы типа $[\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$, где Aryl – фенил; 2-метилфенил; 2,4,6-трициклогексилфенил; 2,6-диметилфенил; 2,4,6-триметилфенил; 2,3,5,6 – тетраметилфенил; 2,6-диизопропилфенил; 2,4,6-триизопропилфенил, bpy – 2,2'-бипиридил. Для синтеза соединений данного класса использовался метод препаративного электролиза. Свойства полученных комплексов изучались методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) и спектроскопии в видимой части спектра.

Научная новизна и практическая значимость работы заключается в следующем:

Впервые показано, что использование метода препаративного электролиза, наряду с сигма-комплексами типа $[\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$, где Aryl – 2,6-диизопропилфенил (Dipp), 2,3,5,6-тетраметилфенил (Tmp), 2,4,6-триизопропилфенил (Tipp), bpy – 2,2'-бипиридил, позволяет также получать более стерически загруженные сигма-комплексы с циклическими заместителями в ароматическом фрагменте типа $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$, Tchp – 2,4,6-трициклогексилфенил. Структура полученных соединений подтверждена различными физико-химическими методами, включая метод рентгеноструктурного анализа.

Впервые методом оптической спектроскопии установлено образование никельорганических сигма-комплексов, содержащих сигма-связанные алкильные и фенильные фрагменты в структуре комплекса. Однако было найдено, что образующиеся комплексы являются неустойчивыми за счет низкой стабильности связи никель-углерод и разлагаются во время электролиза.

Впервые при использовании методов масс-спектрометрии и циклической вольтамперометрии установлено, что образование высокореакционноспособных координационно-ненасыщенных катионных и радикальных форм никельорганических сигма-комплексов протекает в растворе при электрохимическом окислении/восстановлении последних или в результате лигандного обмена бромид-ионов на молекулы растворителя (ДМФА, CH_3CN).

Методом циклической вольтамперометрии установлено, что электрохимическое окисление/восстановление никельорганических сигма-комплексов типа $[\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$, где Aryl – 2,4,6-трициклогексилфенил (Tchp), 2,6-диизопропилфенил (Dipp), 2,3,5,6-тетраметилфенил (Tmp), bpy – 2,2'-бипиридил в присутствии органических субстратов (алкены, ДМФА, тетрагидрофуран) приводит к образованию новых комплексов с данными субстратами, а взаимодействие с нитрилами (ацетонитрил, пропионитрил, хлорацетонитрил, бензонитрил) – к образованию иминов, содержащих ароматический фрагмент исходного никельорганического сигма-комплекса.

Впервые исследована реакционная способность никельорганических сигма-комплексов типа $[\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$, где Aryl – 2,4,6-трициклогексилфенил (Tchp), 2,6-диизопропилфенил (Dipp), 2,3,5,6-тетраметилфенил (Tmp), bpy – 2,2'-бипиридил по отношению к фосфину PH_3 и органическим фосфинам (фенилфосфин, мезитилфосфин, изобутилфосфин, циклогексилфосфин). Установлено, что в зависимости от природы ароматического заместителя в структуре никельорганического сигма-комплекса данное взаимодействие приводит к образованию как первичных, так и вторичных асимметричных фосфинов ароматического и смешанного типа.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Закономерности электрохимического генерирования никельорганических сигма-комплексов *in situ* и их последующие взаимодействия с органическими субстратами (нитрилы, первичные и вторичные фосфины). Влияние условий и строения реагентов на состав и стабильность продуктов, образованных с участием никельорганических сигма-комплексов.
2. Результаты исследования реакционной способности никельорганических сигма-комплексов по отношению к органическим субстратам.
3. Результаты исследования электрохимических свойств никельорганических сигма-комплексов в присутствии органических субстратов.

Личный вклад автора Анализ литературных данных и экспериментальная часть выполнена лично автором. Постановка задач, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ. Интерпретация экспериментов с использованием электрохимических методов и спектроскопии ЯМР и ЭПР проводилась совместно с научным руководителем д.х.н. профессором РАН Яхваровым Д.Г. (ИОФХ им.А.Е.Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).

Степень достоверности и апробация результатов

Результаты проведённых исследований представляются достоверными, поскольку подтверждаются использованием современных физико-химических методов анализа: ЯМР ^1H , ^{31}P , ^{13}C (в том числе двумерной) и масс-спектрометрии (в том числе ГХ/МС), элементного анализа, а также рентгеноструктурного анализа. Основное содержание работы опубликовано в 5 статьях и 10 тезисах докладов. Результаты исследований были представлены на Международной Разуваевской конференции по металлоорганической и координационной химии (Нижний Новгород, 2015г.), на Международной конференции по магнитному резонансу (Казань, 2014 г.), на Всероссийском совещании по электрохимии органических соединений ЭХОС (Тамбов, 2014 г.), на XX Всероссийской школе-конференции по органической химии (Казань, 2017 г.)

Структура диссертации

Диссертация изложена на 122 страницах машинописного текста, включающего 4 таблицы, 24 схемы, 32 иллюстрации, и состоит из введения, 4 глав, выводов, списка условных сокращений и обозначений, списка литературы из 149 наименований.

Соответствие диссертации паспорту специальностей

Изложенный материал и полученные результаты соответствуют пунктам 5. «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений», 9. «Элементарные реакции с участием активных частиц», и 10. «Связь реакционной способности реагентов с их

строением и условиями осуществления химической реакции» паспорта специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Работа выполнена в рамках темы гос. № 0217-2018-0003 «Развитие научных основ молекулярного дизайна биологически активных веществ, разработка средств диагностики и лечения заболеваний растений, животных и человека», а также при поддержке грантов РФФИ №18-33-00177 мол_а и № 15-43-02667 р_поволжье_а.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы. В Главе 1 (литературный обзор) собраны основные сведения о строении и свойствах никельорганических сигма-комплексов. Глава 2 содержит описание и обсуждение полученных результатов. В экспериментальной части представлены методики синтеза новых соединений, данные их анализа, а также основные методы исследования.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НИКЕЛЬОРГАНИЧЕСКИХ СИГМА-КОМПЛЕКСОВ

Синтез комплексов $[\text{NiBr}(\text{Xyl})(\text{bpy})]$, $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$, $[\text{NiBr}(\text{Tipp})(\text{bpy})]$.

Для получения никельорганических сигма-комплексов были использованы ароматические бромиды, которые содержат заместители в *орто*-положении ароматического кольца: 2-метилбромбензол (TolBr), 2,6-диметилбромбензол (XylBr), 2,4,6-триметилбромбензол (MesBr), 2,4,6-триизопропилбромбензол (TippBr). Никельорганические σ -комплексы были синтезированы по реакции окислительного присоединения генерируемых на катоде комплексов никеля(0) с 2,2'-бипиридилом к ароматическим бромидам, как представлено на схеме 1.

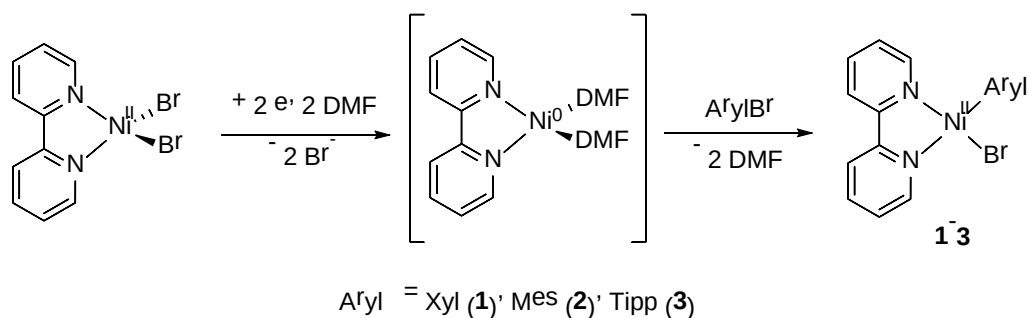


Схема 1

В качестве исходного соединения для получения никельорганических **1-3** комплексов был использован комплекс $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$. Наличие в координационной сфере 2,2'-бипиридила позволяет стабилизировать восстановленную форму комплекса никеля (соединение никеля ноль) в гомогенном состоянии. Восстановление комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ реализуется электрохимически как две последовательные обратимые стадии переноса двух

электронов. На первой стадии осуществляется образование комплекса $[\text{Ni}^0(\text{bpy})]$ путём электрохимического восстановления комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ при потенциале $E_p^{C1} = -1.65 \text{ В}$ (отн. Ag/AgNO_3 , 0.01М в CH_3CN). Стадию анодного окисления комплексов никеля(0) и генерирование окислителей типа молекулярного брома, пероксидов, склонных к окислению как восстановленной формы комплекса никеля с bpy, так и образующихся

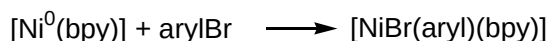
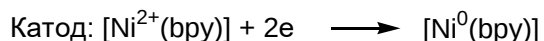
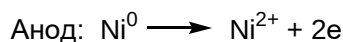
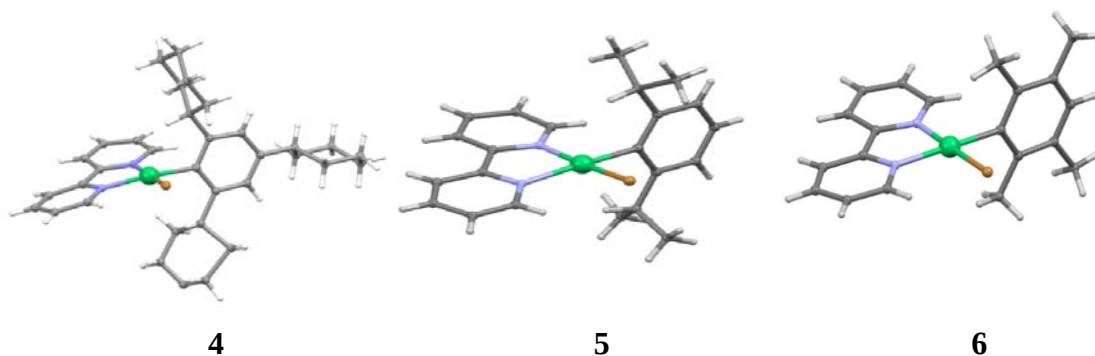


Схема 2

никельорганических
сигма-
комплексов, можно исключить путём
применения растворимого анода
(Схема 2).

Синтез комплексов $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$, $[\text{NiBr}(\text{Dipp})(\text{bpy})]$, $[\text{NiBr}(\text{Tmp})(\text{bpy})]$

По аналогичной методике, при использовании 2,4,6-трициклогексилфенилбромид (TchpBr), 2,6-диизопропилфенилбромид (DippBr), 2,3,5,6-тетраметилфенилбромид (TmpBr) в качестве *орто*-замещенного ароматического галогенида и комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$, в электролизёре без разделения электродных пространств были получены новые никельорганические сигма-комплексы $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$ (4) $[\text{NiBr}(\text{Dipp})(\text{bpy})]$ (5), $[\text{NiBr}(\text{Tmp})(\text{bpy})]$ (6).



Атом никеля в комплексе **4** координируется в искаженной плоско-квадратной геометрии хелатным bpy-лигандом, сигма-связанной группой Tchp и бромидным лигандом в *цис*-расположении. Ароматическое кольцо Tchp перпендикулярно плоскости N, N, Ni, Br, по-видимому, из-за стерического взаимодействия циклогексильных групп с бромидным лигандом и *орто*-водородными атомами bpy-лиганда.

Стоит отметить, что данный комплекс является первым примером никельорганического сигма-комплекса, содержащего циклические заместители в сигма-связанном с никелем ароматическом кольце. Получение данного комплекса классическими методами, то есть с использованием реактивов Гриньяра, является невозможным, ввиду стерических затруднений, которые накладывают циклогексильные фрагменты.

Подобная высокая стабильность данного комплекса делает его потенциально важным регентом для стабилизации и активации таких малых молекул, как элементный (белый)

фосфор (P₄), фосфин PH₃ и фосфиноксид Н₃РО, что является перспективным направлением развития фосфорорганической химии.

Полученный комплекс **5** является перспективным катализатором процесса олигомеризации этилена с ожидаемым высоким показателем активности, так как в литературе проявляется все больший интерес к соединениям переходных металлов, содержащим 2,6-диизопропилфенильный фрагмент. Комплексы, содержащие данный фрагмент, проявляют аномально высокую каталитическую активность в различных процессах, чем и привлекли наше внимание.

Полученный комплекс **6** является первым примером никельорганического сигма-комплекса, содержащего четыре заместителя в сигма-связанном с атомом никеля ароматическом кольце, что предполагает сильное сигма-донирование в данное кольцо и изменение его реакционной способности по сравнению с аналогами.

Генерирование комплексов [NiBr(Ph)(bpy)], [NiBr(Tol)(bpy)], [NiBr(Pr)(bpy)]

При использовании фенилбромида (PhBr), 2-метилфенилбромида (TolBr) и 1-бромпропана (PrBr) в качестве органического галогенида и комплекса [NiBr₂(bpy)], в электролизёре без разделения электродных пространств были сгенерированы новые никельорганические сигма-комплексы [NiBr(Ph)(bpy)] (**7**), [NiBr(Tol)(bpy)] (**8**), [NiBr(Pr)(bpy)] (**9**) (Схема 3).

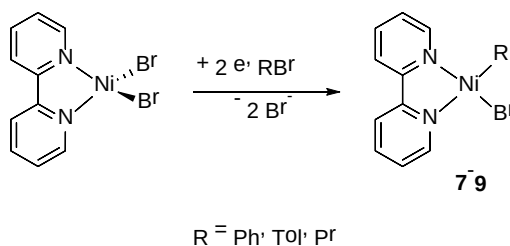
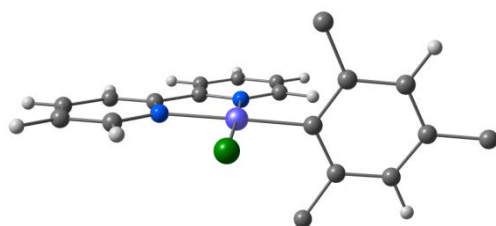


Схема 3

В ходе данных электролизов наблюдается изменение цвета раствора от зеленого до красного, что свидетельствует об образовании желаемых комплексов, однако выделить комплексы **7-9** не удалось ввиду их неустойчивости и быстрого разложения в растворе. Это объясняется отсутствием *орто*-заместителей в сигма-связанном ароматическом фрагменте, что приводит к недостаточному экранированию никелевого центра и, как следствие, разложению комплексов. Все эксперименты, связанные с анализом и изучением реакционной способности данных комплексов, проводились с использованием рабочего раствора после электролиза без промежуточного выделения.

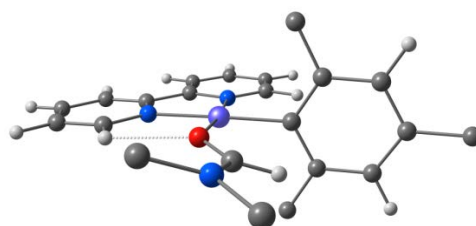
Квантово-химический скрининг возможных форм никельорганических сигма-комплексов в растворе

Чтобы установить, в каких формах никельорганические сигма-комплексы могут существовать в растворе, мы провели квантово-химический скрининг возможных форм с учетом специфических и неспецифических сольватационных эффектов (растворитель – ДМФА). На примере комплекса **2** было показано, что в растворе, наряду с исходной (обнаруживаемой в монокристалле) формой $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ (рисунок 1), может находиться продукт замещения бромид-аниона молекулой растворителя $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})(\text{DMF})]^+$ (рисунок 2).



$[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$

Рисунок 1



$[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})(\text{DMF})]^+$

Рисунок 2

Поиск минимумов на синглетной поверхности потенциальной энергии, соответствующих пятикоординированным аддуктам, образование которых возможно за счет эффектов специфической сольватации, не увенчался успехом. Во всех случаях в ходе оптимизации геометрии молекула растворителя покидает координационную сферу (рисунок 3). Таким образом, максимальное координационное число иона никеля(II) в синглетном состоянии равно четырем, а его координационный полиэдр имеет форму искаженного плоского квадрата.

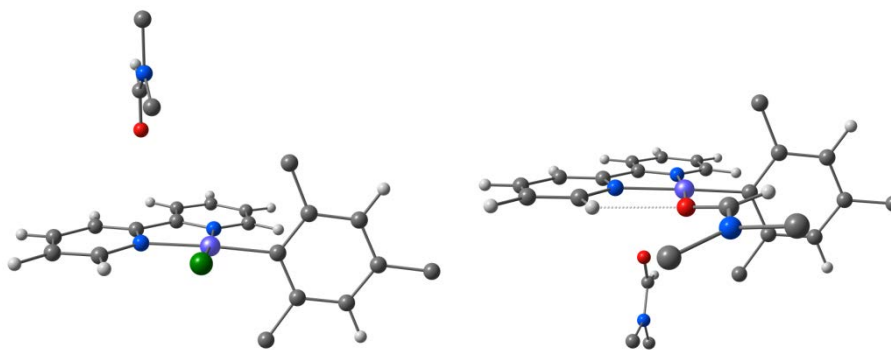
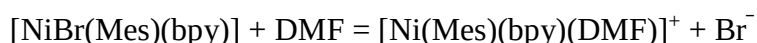


Рисунок 3

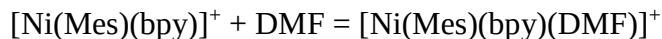
Вычисленные термодинамические параметры реакции



равны $\Delta H^0 = -1.53$ ккал/моль, $\Delta G^0 = 3.76$ ккал/моль, что свидетельствует о ее обратимом характере ($\Delta H^0 < 0$, $\Delta S^0 < 0$). Согласно расчетам, нахождение в растворе форм $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ и $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})(\text{DMF})]^+$ равновероятно ($\Delta G^0 \sim 0$). Отсутствие на синглетной поверхности потенциальной энергии минимума, соответствующего

пятикоординированному интермедиату $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})(\text{DMF})]$, свидетельствует об одностадийном механизме данного превращения.

Аналогичные расчеты для реакции



дают следующие значения: $\Delta H^0 = -27.14$ ккал/моль, $\Delta G^0 = -13.35$ ккал/моль. Таким образом, в случае активации комплекса **2** с образованием его катионной формы $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})]^+$ (рисунок 4) молекула растворителя координируется к никелевому центру, т.е. в растворе находится преимущественно сольват $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})(\text{DMF})]^+$.

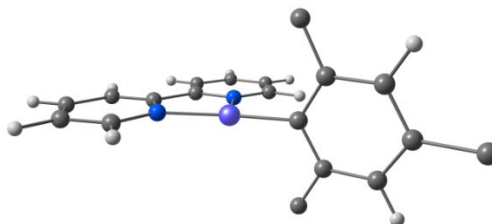


Рисунок 4

Квантово-химические расчеты молекулярной структуры и термодинамических параметров проводили методом функционала плотности B3LYP с использованием псевдопотенциального базисного набора LANL2DZ с помощью программных пакетов ORCA 4.0 и Gaussian 09. Учет влияния неспецифической сольватации проводили в рамках модели поляризуемого диэлектрического континуума (версия PCM). Эффекты специфической сольватации (возможность образования координационных связей между ионом никеля(II) и молекулами растворителя) учитывали путем явного включения в расчет одной или двух молекул растворителя. Результаты термодинамических расчетов соответствуют стандартным условиям (298.15 К, 1 атм, концентрация 1 моль/л).

Мониторинг электрохимического генерирования никельорганических сигма-комплексов

Особенностью представленного процесса электрохимического генерирования никельорганических сигма-комплексов является изменение цвета рабочего раствора в течении электролиза (рисунок 5). При электрохимическом восстановлении данного комплекса с образованием $[\text{Ni}^0(\text{bpy})]$ цвет электролита меняется до черного. Далее при окислительном присоединении органического бромида к комплексу $[\text{Ni}^0(\text{bpy})]$ образуется плоскоквадратный 16-электронный комплекс никеля (II). Благодаря данному изменению цвета раствора электролита было решено использовать метод спектроскопии в видимой области спектра для мониторинга процесса электрохимического генерирования никельорганических сигма-комплексов.



Рисунок 5

Процесс электролиза соли $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ в присутствии мезитилбромида был выбран в качестве модельного процесса для выявления принципиальной возможности использования данного метода для мониторинга данного процесса и для формирования сравнительной базы данных. Таким образом, в процессе электрохимического генерирования комплекса **2** из рабочего раствора были отобраны пробы. Для полученных растворов были зафиксированы спектры в оптическом (видимом) диапазоне, которые представлены на рисунке 6.

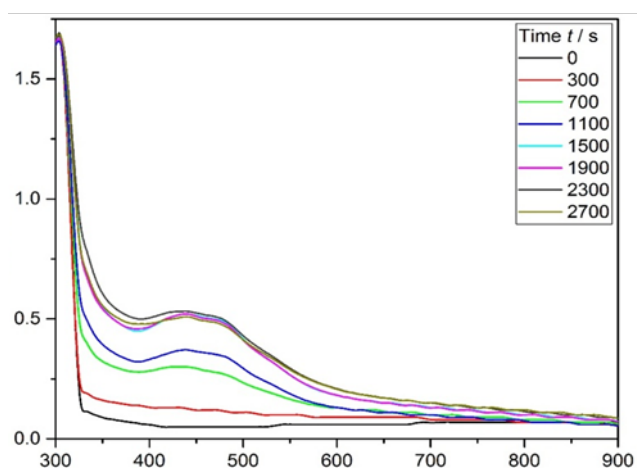


Рисунок 6

Таким образом, полученные спектры позволяют сказать, что в процессе электролиза наблюдается увеличение интенсивности сигнала при длине волны, равной 437 нм, что соответствует поглощению синего цвета и, соответственно испусканию раствором желто-оранжевого цвета.

Проведенный эксперимент позволяет заключить, что мониторинг электрохимического генерирования никельорганических сигма-комплексов методом спектроскопии в видимой области является возможным, а полученные данные дают возможность использовать результаты для сравнительного мониторинга образования комплексов никеля **7-9**, выделить которые из раствора не представилось возможным.

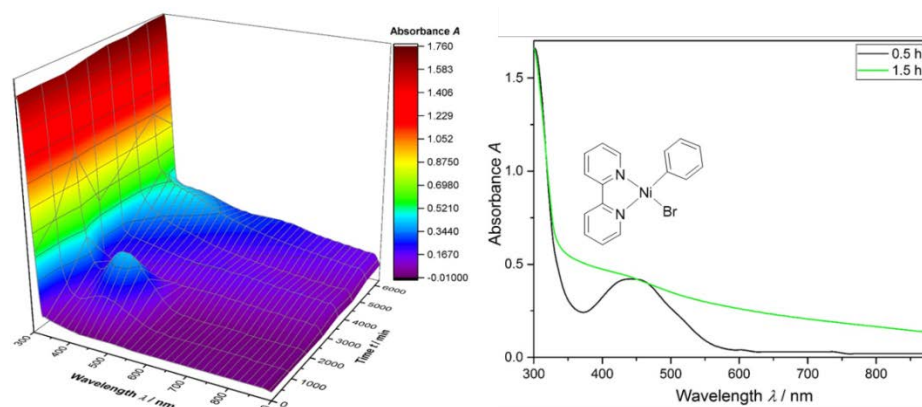


Рисунок 7

На рисунке 8 представлены спектры мониторинга генерирования комплекса **8** в оптическом диапазоне. По полученным результатам, можно сделать вывод, что комплекс **8** образуется в растворе и стабилен в течение 24 часов.

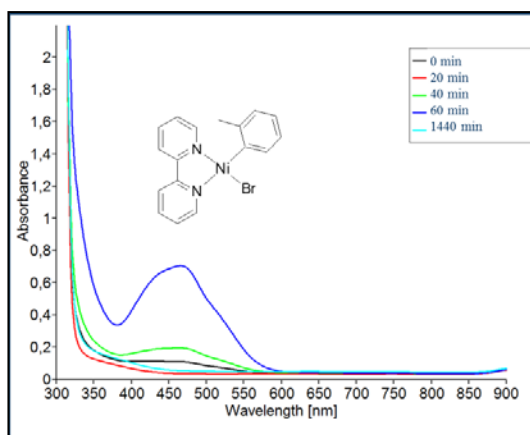


Рисунок 8

Интересно отметить, что в ряду комплексов **7–8–1** (**7** – комплекс, в сигма-связанном с атомом никеля ароматическом фрагменте которого отсутствуют заместители (Ph), **8** – комплекс с 2-метилфенильной группой и **1** – с 2,6-диметилфенильной группой) наблюдается резкое изменение стабильности: если комплекс **1** является стабильным и не разлагается в течение долгого времени, то лишившись одного из *орто*-заместителей в ароматическом фрагменте, комплекс уже теряет свою стабильность, разлагаясь в течении суток, а комплекс без *орто*-заместителей вовсе разлагается в течении часа.

Также, был проведен мониторинг электрохимического восстановления комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ в присутствии 1-бромпропана. Следует отметить, что образование связи $\text{Ni}-\text{C}(\text{sp}^3)$ является более сложной и актуальной задачей. Так, на рисунке 9 представлены спектры мониторинг электрохимического генерирования комплекса **9** в оптическом диапазоне. По данным спектрам видно, что данный комплекс образуется, стабилен в течении 2.5 минут, а затем разлагается с образованием никелевой «черни».

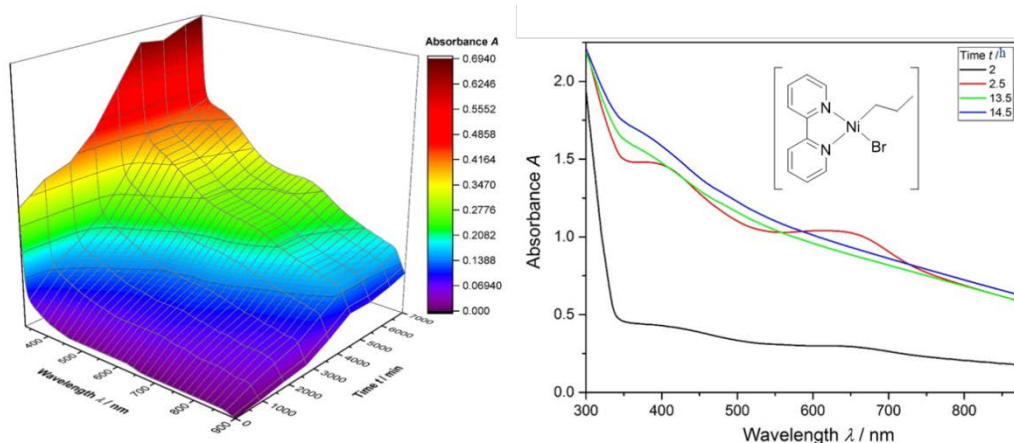


Рисунок 9

Проведенные эксперименты позволяют использовать полученные результаты для электрохимического генерирования нестабильных никельорганических сигма-комплексов (таких как соединения 7-9) с дальнейшим использованием их *in-situ* для проведения реакций кросс-сочетания с образованием практически значимых соединений и материалов.

Электрохимические свойства никельорганических сигма-комплексов

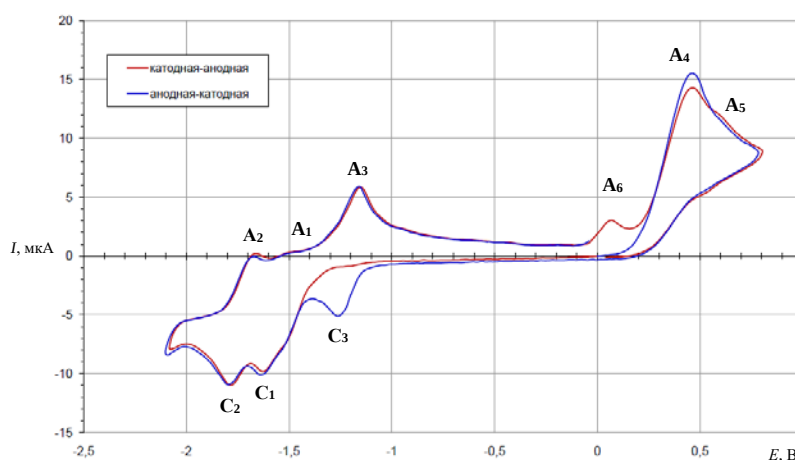


Рисунок 10

Электрохимически полученный никельорганический сигма-комплекс **2** был использован в качестве модельного соединения для изучения электрохимических свойств данного ряда комплексов. Исследование электрохимических свойств и механизма активации комплекса **2** проводилось

при использовании метода циклической вольтамперометрии, препаративного электролиза и масс-спектрометрии.

На ЦВА-кривой комплекса **2** (Рисунок 10) при сканировании потенциала рабочего электрода в сторону катодных значений наблюдается два катодных пика восстановления C_1 и C_2 , имеющие анодные пики реокисления A_1 и A_2 , а также пики окисления A_3 – A_6 . Однако следует отметить, что при развертке потенциала сначала в анодную область на ЦВА-кривой

наблюдается появление нового катодного пика С₃ ($E_p^{\text{red}} = -1.24$ В) (Рисунок 10), который отсутствовал при сканировании потенциала только в катодную область.

Нами установлено, что пик С₃ соответствует восстановлению окисленной формы комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$, представляющей собой катионный комплекс $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})]^+$, образующийся в результате реакции электрохимического окисления комплекса **2** при потенциалах анодного пика А₄ в соответствии с приведенной схемой 4.

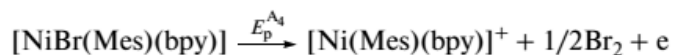


Схема 4

Образование данного комплекса в растворе при препаративном электрохимическом окислении комплекса **2** было также подтверждено методом масс-спектрометрии. Так, в масс-спектре ESI раствора, полученного в результате электролиза комплекса **2** при потенциале А₄, присутствуют пики m/z 333.2 и 406.2, соответствующие ионам состава $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})]^+$ и $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})(\text{DMF})]^+$ соответственно (Рисунок 11).

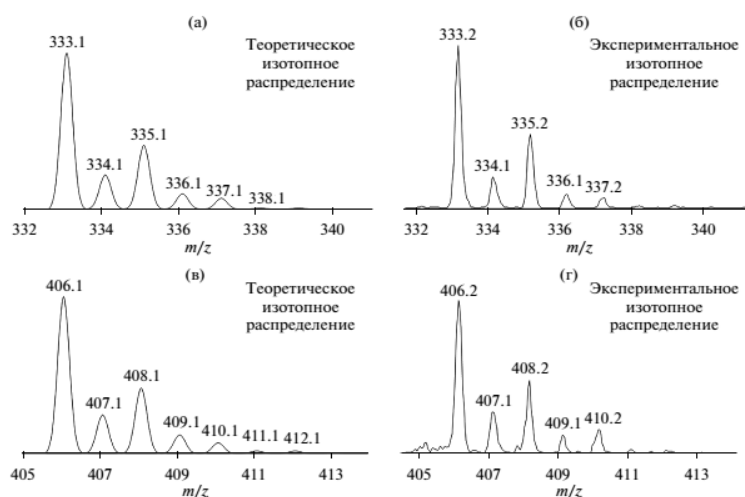


Рисунок 11

Интересно отметить, что появление на ЦВА-кривой (рисунок 10) небольшого анодного пика А₅, соответствующего окислению свободных анионов Br⁻, имеет место только при предварительном сканировании потенциала рабочего электрода в катодную область. Бромид-анионы появляются в растворе в результате электрохимически инициируемой катодным восстановлением реакции диссоциации анион-радикальных комплексов $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]^-$, образующихся при С₁, стабилизация которых происходит в результате элиминирования бромид-аниона (схема 5).

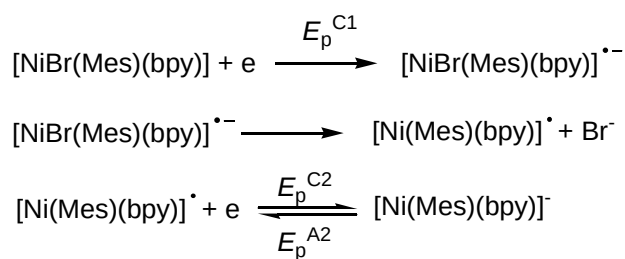


Схема 5.

Такой тип реакционной способности, приводящей к элиминированию бромид аниона, был ранее показан на примере никельорганического сигма-комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{phen})]$, где phen - 1,10-фенантролин, при использовании метода *in situ* ЭПР-спектроскопии.

Появление на ЦВА-кривой пика окисления A_6 , в случае предварительной катодной поляризации рабочего электрода соответствует окислению димерных форм состава $[\text{Ni}_2(\text{Mes})_2(\text{bpy})_2]$, которые образуются в ходе димеризации координационно-ненасыщенных радикальных комплексов $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})]^{\bullet}$, как было показано ранее (схема 5).

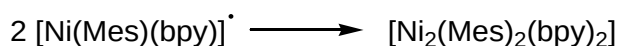


Схема 6

Проведенные электрохимические исследования позволили нам заключить, что анодный пик окисления A_3 соответствует ре-окислению продуктов восстановления, генерируемых при потенциалах как катодного пика C_3 , в случае предварительной развертки потенциала рабочего электрода сначала в анодную область, так и пика C_1 , при развертке потенциала в катодную область. Было установлено, что при потенциале A_3 происходит окисление нейтральной радикальной формы никельорганического комплекса $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})]^{\bullet}$, который образуется в ходе электрохимических процессов восстановления исходного комплекса **2** при потенциале C_1 или при восстановлении катионного комплекса $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})]^+$, образующегося в результате анодного окисления комплекса **2** при потенциале A_4 (схема 7).

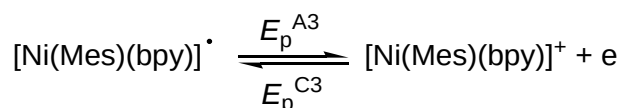


Схема 7

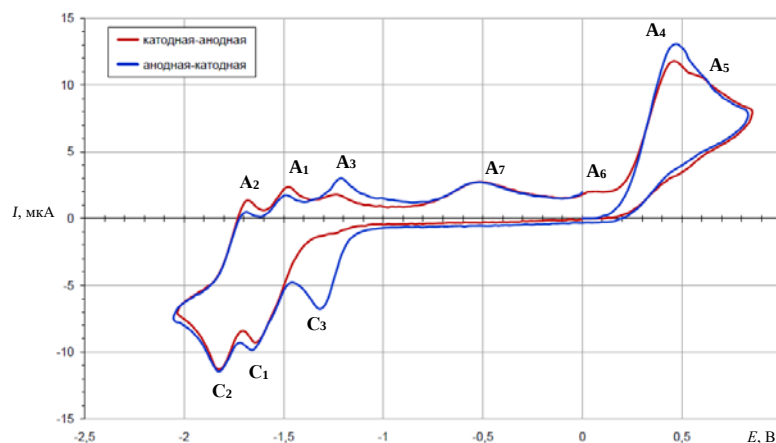


Рисунок 12

Добавление ацетонитрила к раствору никельорганического сигма-комплекса приводит к резкому изменению морфологии ЦВА-кривой. Так, в присутствии CH_3CN на ЦВА кривой комплекса **2** отмечается возникновение нового пика окисления A_7 , соответствующего

окислению нового комплекса никеля, образующегося в реакционной среде, резкое снижение тока пика A_3 и уменьшение тока при потенциалах пика A_6 , отвечающего за окисление продуктов димеризации координационно-ненасыщенных радикальных комплексов $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})]^{\bullet}$ (Рисунок 12). Полученные результаты свидетельствуют о высокой реакционной способности восстановленной формы комплекса **2** по отношению к добавленному субстрату.

Изучение реакционной способности никельорганических сигма-комплексов по отношению к нитрилам

По результатам анализа циклической вольтамперограммы комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ в присутствии ацетонитрила было решено изучить данное взаимодействие подробнее. Были использованы комплексы $[\text{NiBr}(\text{Xyl})(\text{bpy})]$ (**1**), $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ (**2**), $[\text{NiBr}(\text{Tipp})(\text{bpy})]$ (**3**), $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$ (**4**). В качестве исходных нитрилов было решено использовать ацетонитрил (**10**), пропионитрил (**11**), хлорацетонитрил (**12**), бензонитрил (**13**).

В первую очередь, экспериментально было установлено, что при растворении сигма-комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ в ацетонитриле, в отсутствие специально добавленных реагентов, способных декоординировать бромид-анион из координационной сферы никеля, их реакция с молекулами растворителя (MeCN) протекает достаточно медленно (8 часов), о чем можно судить по изменению цвета раствора с интенсивно красного на зеленовато-желтый. Такое изменение цвета связано с отрывом сигма-связанного с атомом никеля арильного фрагмента, являющегося лигандом сильного поля, и обеспечивающего реализацию низкоспинового состояния (16e-комплекс, dsp^2 -гибридизация) металлического центра, с последующим образованием новой связи углерод-углерод между арильным фрагментом и атомом углерода нитрильной группы $\text{C}\equiv\text{N}$.

Установлено, что молекулы ДМФА способны замещать бромид-анион в координационной сфере никельорганических сигма-комплексов с образованием катионных комплексов, которые, в свою очередь, могут вступать в реакцию лигандного обмена с молекулами нитрила. Поэтому далее было решено исследовать взаимодействие комплекса **2** с ацетонитрилом в присутствии небольших количеств ДМФА. Оказалось, что в данном случае изменение цвета раствора происходит значительно быстрее (30 минут), чем при отсутствии ДМФА в сфере реакции (Схема 8). Этот результат интересен тем, что использование ДМФА в качестве растворителя для проведения реакции получения иминов может позволить оптимизировать процесс в целом с переходом к условиям *one-pot* синтеза, так как электрохимическое генерирование самих никельорганических сигма-комплексов успешно осуществляется в ДМФА, что в данном случае не требует их выделения и очистки на промежуточных стадиях.

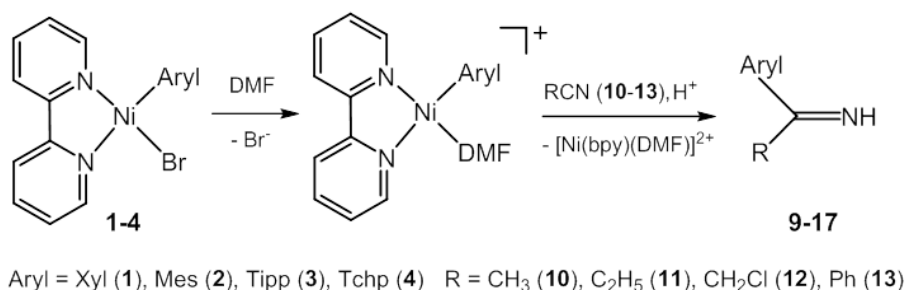


Схема 8 – Взаимодействие комплексов **1-4** с нитрилами **10-13**.

В результате всех проведенных экспериментов было установлено, что взаимодействие данных комплексов никеля с нитрилами в присутствии ДМФА приводит к образованию в растворе иминов (Таблица 1).

Aryl	Xyl	Xyl	Mes	Mes	Mes	Mes	Tipp	Tipp	Tchp
R	CH ₃	Ph	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₂ Cl	Ph	CH ₃	Ph	CH ₃
Имин	14	15	16	17	18	19	20	21	22

Таблица 1

Образование иминов **14-22** в растворе было установлено методом газовой хромато-масс-спектрометрии. Так, например, было найдено, что реакция никельорганического сигма-комплекса **2** со всеми использованными в работе нитрилами приводит к получению соответствующих иминов **16-19** в результате присоединения Mes-фрагмента исходного никельорганического сигма-комплекса по тройной C≡N связи молекулы нитрила. В масс-спектрах серии иминов **16-19**, имеющих одинаковый арильный фрагмент (Mes), но различные заместители R, наряду с сигналами молекулярных ионов *m/z* 161 (**16**), *m/z* 175 (**17**), *m/z* 195 (**18**) и *m/z* 223 (**19**), наблюдаются пики *m/z* 146, отвечающие фрагментным

ионам состава $[\text{MesC}=\text{NH}]^+$ (или $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}]^+$), образующимся при элиминировании групп CH_3 -, C_2H_5 -, CH_2Cl - и Ph - молекулярных ионов соединений **16-19** соответственно. Следует также отметить регистрацию в масс-спектрах соединений **17** и **18** пиков m/z 160, отвечающих ионам $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ и $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ соответственно. Процесс выделения проводили методом колоночной хроматографии при использовании этилацетата в качестве элюента.

Интересно отметить, что при длительном выдерживании выделенного имида **16** в растворе хлороформа были получены кристаллы гидрохлорида имида **16**, структура которого была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (рисунок 13).

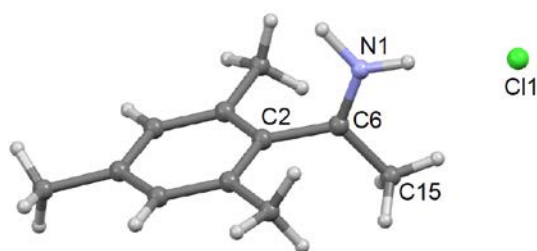


Рисунок 13

Разработанный нами метод получения несимметричных иминов в реакции нитрилов с никельорганическими сигма-комплексами позволяет полностью избежать использования пожароопасных сред, нестабильных и токсичных реагентов.

Изучение реакционной способности никельорганических сигма-комплексов по отношению к первичными фосфинам

Были проведены реакции никельорганического сигма комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ с первичными фосфинами: фенилфосфином (PhPH_2) (**23**), изобутилфосфином ($i\text{-BuPH}_2$) (**24**) и циклогексилфосфином (CyPH_2) (**25**). Во всех проведенных экспериментах наблюдается образование вторичных фосфинов, содержащих в своей структуре ароматический фрагмент исходного никельорганического сигма-комплекса (Mes), что свидетельствует об образовании новой связи фосфор-углерод и разрушении связи никель-углерод в исходном комплексе никеля (Схема 12).

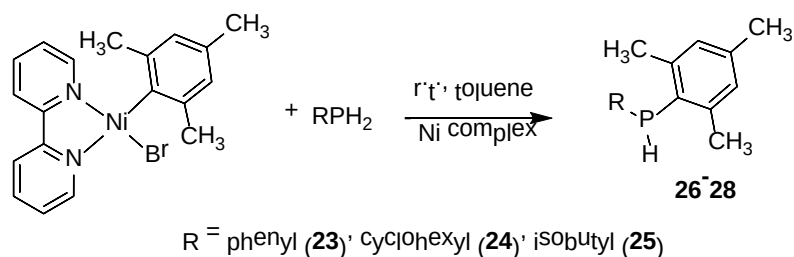


Схема 9

В результате данных взаимодействий были получены несимметричные смешанные (в том числе алкил-арильные) вторичные фосфины, мезитилфенилфосфин ($\text{Ph}(\text{Mes})\text{PH}$) (**26**), циклогексилмезитилфосфин ($\text{Cy}(\text{Mes})\text{PH}$) (**27**) и изобутилмезитилфосфин ($i\text{-Bu}(\text{Mes})\text{PH}$) (**28**), которые были выделены в индивидуальном виде с хорошими выходами (58-72%) и охарактеризованы методами ^1H , ^{13}C , ^{31}P ЯМР-спектроскопии, а также газовой хромато-масс-спектрометрией.

Следует отметить, что в процессе реакции цвет раствора менялся от насыщенного красного (цвет сигма-комплекса **2** в растворе толуола) до черного, свидетельствуя об образовании комплексов никеля (0) в растворе, что может говорить о протекании реакции восстановительного элиминирования с образованием вторичных фосфинов.

Также, в ESI-MS спектре, полученном с реакционной смеси комплекса **2** с фенилфосфином присутствует пик молекулярного иона m/z 561.2, который соответствует составу $[\text{Ni}(\text{bpy})(\text{Mes})(\text{PH}(\text{Ph})\text{Mes})]^+$. Это говорит о том, что образованные вторичные фосфины способны стабилизировать координационно ненасыщенные формы исходного комплекса с образованием новых катионных комплексов.

Изучение реакционной способности никельорганических сигма-комплексов по отношению к фосфину PH_3

Введение первичных фосфинов в реакцию с металлоорганическими соединениями является интересной и важной задачей, однако вовлечение в реакцию и активация газообразного фосфина PH_3 , который является основой большинства процессов получения органофосфинов, является одним из самых перспективных направлений современной фосфорорганической химии.

Так, была проведена реакция никельорганического сигма комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ с фосфином PH_3 (**29**). Сгенерированный из белого фосфора фосфин **29** в смеси с азотом был пропущен через раствор комплекса **2** в толуоле. Реакция растворенного PH_3 с комплексом **2** протекала в течении 50 часов. В результате проведенного взаимодействия было обнаружено образование первичного фосфина **30** (мезитилфосфина), содержащих в своей структуре ароматический фрагмент исходного никельорганического сигма-комплекса (Mes), что свидетельствует об образовании новой связи фосфор-углерод и разрушении связи никель-углерод в исходном комплексе никеля (Схема 10).

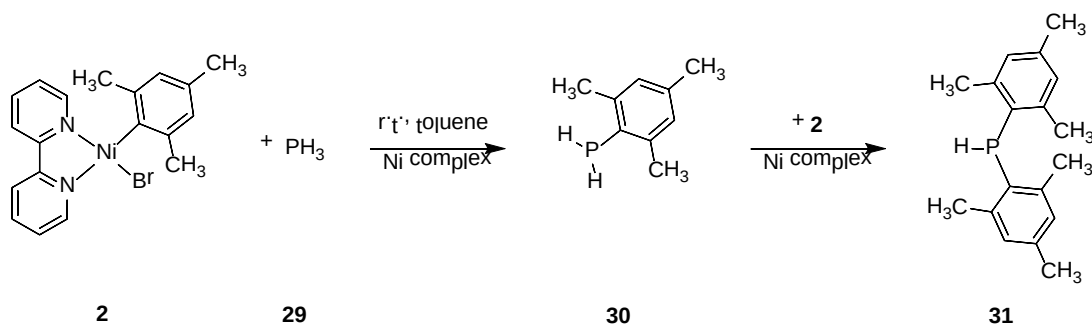


Схема 10

Было обнаружено, что образовавшийся фосфин **30** способен взаимодействовать с избытком комплекса **2** с образованием вторичного димезитилфосфина **31**. Интересно отметить, что образование третичного тримезитилфосфина в данной реакции не наблюдается, видимо ввиду стерической загруженности фосфина **31** двумя мезитильными группами. Фосфины **30** и **31** были выделены из реакционной смеси и охарактеризованы

методом ЯМР- ^{31}P спектроскопии. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с литературными данными для данных фосфинов.

Полученные результаты являются одним из первых примеров использования электрохимически полученных никельорганических сигма-комплексов в качестве субстратов в органическом синтезе и расширяют круг возможностей синтетического применения металлоорганических соединений данного типа.

Заключение

1. Впервые показано, что использование метода препаративного электролиза, наряду с новыми никельорганическими сигма-комплексами типа $[\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$, где Aryl – 2,6-диизопропилфенил (Dipp), 2,3,5,6-тетраметилфенил (Tmp), bpy – 2,2'-бипиридил, позволяет также получать более стерически загруженные сигма-комплексы с циклическими заместителями в ароматическом фрагменте типа $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$, Tchp – 2,4,6-трициклогексилфенил. Структура полученных соединений подтверждена различными физико-химическими методами, включая метод рентгеноструктурного анализа.
2. Впервые методом оптической спектроскопии установлено образование в реакционной среде никельорганических сигма-комплексов, содержащих сигма-связанные алкильный и фенильный фрагменты в структуре комплекса, при электрохимическом генерировании комплексов никеля(0) в присутствии органических бромидов. Однако было найдено, что образующиеся комплексы являются неустойчивыми за счет низкой стабильности связи никель-углерод и разлагаются во время электролиза.
3. Впервые при использовании методов масс-спектрометрии и циклической вольтамперометрии установлено, что образование высокореакционноспособных координационно-ненасыщенных катионных и радикальных форм никельорганических сигма-комплексов протекает в растворе при электрохимическом окислении/восстановлении последних или в результате лигандного обмена бромид-ионов на молекулы растворителя (ДМФА, CH_3CN).
4. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что электрохимическое окисление/восстановление никельорганических сигма-комплексов типа $[\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$, где Aryl – 2,4,6-триметилфенил (Mes), 2,6-диизопропилфенил (Dipp), 2,4,6-триизопропилфенил (Tipp), 2,3,5,6-тетраметилфенил (Tmp), 2,4,6-трициклогексилфенил (Tchp), bpy – 2,2'-бипиридил в присутствии органических субстратов (алкены, ДМФА, тетрагидрофуран) приводит к образованию новых комплексов с данными субстратами, а взаимодействие с нитрилами (ацетонитрил, пропионитрил, хлорацетонитрил, бензонитрил) – к образованию иминов, содержащих ароматический фрагмент исходного никельорганического сигма-комплекса.

5. Исследована реакционная способность никельорганических сигма-комплексов типа $[\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$, где Aryl – 2,4,6-триметилфенил (Mes), 2,3,5,6-тетраметилфенил (Tmr), 2,4,6-трициклогексилфенил (Tchp), bpy – 2,2'-бипиридил по отношению к фосфину PH_3 и органическим фосфинам (фенилфосфин, мезитилфосфин, изобутилфосфин, циклогексилфосфин). Впервые показано, что в зависимости от природы ароматического заместителя в структуре никельорганического сигма-комплекса данное взаимодействие приводит к образованию первичных и вторичных асимметричных фосфинов ароматического и смешанного типа.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. **И.Ф. Сахапов**, З.Н. Гафуров, В.М. Бабаев, В.А. Курмаз, Р.Р. Мухаметбареев, И.Х. Ризванов, О.Г. Синяшин, Д.Г. Яхваров Электрохимические свойства и реакционная способность никельорганического сигма-комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ (Mes = 2,4,6-триметилфенил, bpy = 2,2'-бипиридил) // Электрохимия. – **2015**. – Т.51. – С.1197-1205.
2. **I.F. Sakhapov**, Z.N. Gafurov, V.M. Babaev, I.Kh. Rizvanov, A.B. Dobrynin, D.B. Krivolapov, Kh.R. Khayarov, O. G. Sinyashin, D. G. Yakhvarov First example of organonickel complex bearing three cyclic substituents in the σ -bonded Aromatic ring: bromo[(2,2'-bipyridine)-2,4,6-tricyclohexylphenylnickel] // Mendeleev Communications. – **2016**. – V.26. – P.131-133.
3. З.Н. Гафуров, **И.Ф. Сахапов**, В.М. Бабаев, А.Б. Добрынин, Д.Г. Яхваров Электрохимический синтез и структура нового никельорганического сигма-комплекса $[\text{NiBr}(\text{Dipp})(\text{bpy})]$, где Dipp – 2,6-диизопропилфенил, bpy – 2,2'-бипиридил // Бутлеровские сообщения. – **2016**. – Т.46. – №4. С.145-146.
4. Z.N. Gafurov, L.I. Musin, **I.F. Sakhapov**, V.M. Babaev, E.I. Musina, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov The formation of secondary arylphosphines in the reaction of organonickel sigma-complex $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$, where Mes = 2,4,6-trimethylphenyl, bpy = 2,2'-bipyridine, with phenylphosphine // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. – **2016**. – V.191. – P.1475-1477.
5. З.Н. Гафуров, **И.Ф. Сахапов**, В.М. Бабаев, А.Б. Добрынин, В.А. Курмаз, К.Е. Метлушка, И.Х. Ризванов, Г.Р. Шайхутдинова, О.Г. Синяшин, Д.Г. Яхваров Исследование реакционной способности никельорганических сигма-комплексов по отношению к нитрилам // Известия Академии наук. Серия химическая. – **2017**. – Т.66. – С.254-259.
6. Яхваров Д.Г., **Сахапов И.Ф.**, Бабаев В.М., Ризванов И.Х., Синяшин О.Г. Электрохимические реакции никельорганических сигма-комплексов // XVIII Всероссийское совещание с международным участием по электрохимии органических соединений (ЭХОС – 2014), Тамбов, 15-20 сентября 2014, С. 49-50.
7. D.G. Yakhvarov, A. Petr, V. Kataev, B. Buchner, **I.F. Sakhapov**, O.G. Sinyashin Electrochemical properties and activation of organonickel sigma-bonded complexes of type

- [NiBr(aryl)(N-N)] // International Conference Magnetic Resonance: fundamental research and pioneering applications (MR-70), Kazan, 23-27 June, 2014, P. 155.
8. **I. Sakhapov**, Z. Gafurov, O. Sinyashin, D. Yakhvarov Electrochemical properties and reactivity of organonickel sigma-complexes // International conference "Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges." – September 18-23, 2015, N. Novgorod, Russia – P.Y20.
 9. Шайхутдинова Г.Р., Гафуров З.Н., **Сахапов И.Ф.**, Бабаев В.М., Добрынин А.Б., Метлушка К.Е., Ризванов И.Х., Синяшин О.Г., Яхваров Д.Г. Исследование реакционной способности никельорганических сигма-комплексов по отношению к нитрилам // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии «Фундаментальные проблемы химической науки». 26-30 сентября Екатеринбург 2016. С. 370.
 10. **И. Ф. Сахапов**, З. Н. Гафуров, О. Г. Синяшин, Д. Г. Яхваров Электрохимический синтез, структура и свойства новых никельорганических сигма-комплексов // XX Всероссийская молодежная школа-конференция по органической химии, 18-21 сентября, 2017, Казань. – С.60.
 11. **И.Ф. Сахапов**, З. Н. Гафуров, Д. Г. Яхваров Новые никельорганические сигма-комплексы: структура, свойства и реакционная способность // Научная конференция "Динамические процессы в химии элементоорганических соединений". 6-9 ноября 2018 г., Казань. Сборник тезисов. - С.45.
 12. Гафуров З.Н., **Сахапов И.Ф.**, Добрынин А.Б., Синяшин О.Г., Яхваров Д.Г. Новые фосфаты никеля (II) на основе 2,2'-бипиридила и 1,10-фенантролина // Научная конференция грантодержателей РНФ «От молекулы к лекарству». 26-28 ноября 2018 г., Казань. Сборник тезисов – С. 75.
 13. **Сахапов И.Ф.**, Гафуров З.Н., Бабаев В.М., Ризванов И.Х., Синяшин О.Г., Яхваров Д.Г. Электрохимические свойства и реакционная способность никельорганических сигма-комплексов // Ежегодная конференция института Органической и физической химии имени А.Е. Арбузова КазНЦ РАН 2016.
 14. **Сахапов И.Ф.**, Гафуров З.Н., Бабаев В.М., Ризванов И.Х., Синяшин О.Г., Яхваров Д.Г. Электрохимические свойства и реакционная способность никельорганических сигма-комплексов // Ежегодная конференция института Органической и физической химии имени А.Е. Арбузова КазНЦ РАН 2017.
 15. **Сахапов И.Ф.**, Гафуров З.Н., Яхваров Д.Г. Никельорганические сигма-комплексы: синтез, свойства и реакционная способность // Открытый конкурс научных работ по химии и наукам о материалах 15-16 апреля 2019 г., Москва, Сборник тезисов – С.87.