

НОВИЙ КОМПЛЕКС ПІВАЛАТУ КОБАЛЬТУ З XANTPHOS: СТРУКТУРА, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Іваниця М. О., Колотілов С. В.

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського Національної Академії Наук України,
м. Київ, Україна

Ivanytsya.mykyta@gmail.com

Комплексні сполуки перехідних металів широко застосовуються в гомогенному каталізі і є незамінними учасниками багатьох хімічних перетворень. Для розширення діапазону умов реакцій часто використовують комплекси на основі карбоксилатів металів завдяки їх високій розчинності у широкому ряді органічних розчинників. Для ілюстрації такого підходу можна згадати ацетат паладію, який, на відміну від хлориду, є основою одержання більшості палладійованих каталітично-активних сполук, таких як каталізатори Германа, Уайта, Бухвальда, тощо. З огляду на високу токсичність металів платинової групи та економічну доцільність, останнім часом все більше уваги приділяється створенню металлокомплексних каталізаторів на основі металів першого перехідного ряду. Таким чином, дослідження нових каталітично-активних комплексів 3d елементів з карбоксилатами є актуальним завданням.

Синтезовано не описаний раніше комплекс кобальту(II) з 4,5-бис(дифенілфосфіно)-9,9-диметилксантеном (XantPhos) складу $\text{Co}(\text{XantPhos})(\text{Piv})_2$, в якому аніоном є півалат (Piv^-). Молекулярну і кристалічну структуру (Рис. 1а) встановлено методом рентгеноструктурного аналізу (РСТА), а методом електронної спектроскопії було доведено, що тетраедрична конфігурація іону кобальту зберігається і при розчиненні сполуки в толуені. Методом циклічної вольтамперометрії показано, що перетворення $\text{Co}^{\text{II/I}}$ в дослідженому комплексі є менш оборотним за електрохімічними критеріями, ніж в подібній сполуці $\text{Co}(\text{XantPhos})\text{Cl}_2$. $\text{Co}(\text{XantPhos})(\text{Piv})_2$ має більш високу розчинність в толуолі та дихлорметані, ніж $\text{Co}(\text{XantPhos})\text{Cl}_2$, що важливо для його застосування в каталітичних перетвореннях органічних сполук.

$\text{Co}(\text{XantPhos})(\text{Piv})_2$ каталізує реакцію утворення ароматичних цинкорганічних сполук, які є важливими реагентами для реакцій кросс-каплінгу Негіші, що було перевірено на прикладі реакції цинку з дифторйодбромбенzenом з подальшою реакцією Негіші (Рис. 2)

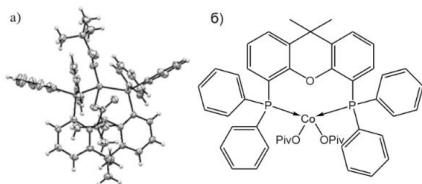


Рис. 1. а) Молекулярна будова $\text{Co}(\text{XantPhos})(\text{Piv})_2$ за даними РСТА; б) структурна формула комплексу

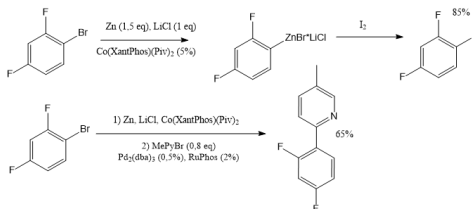


Рис. 2. Реакція отримання цинкорганічної сполуки, каталізована комплексом кобальту з XantPhos, з визначенням кількості отриманої сполуки через взаємодію з йодом та наступною реакцією каплінгу Негіші