

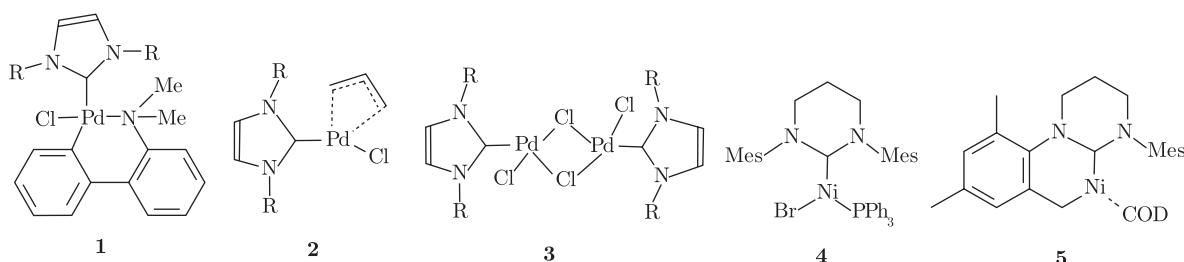
В. Ш. Сабєров, М. І. Короткіх, Н. В. Глиняна, А. В. Кисельов,
Т. М. Пехтерева, Г. Ф. Раєнко, академік НАН України А. Ф. Попов,
О. П. Швайка

Каталіз відновного дехлорування *n*-дихлоробензену карбеновими комплексами паладію

Знайдено високий каталітичний ефект стерично екранованих карбенових комплексів паладію в реакції відновного дехлорування *n*-дихлоробензену, який в оптимальному варіанті значно переважає каталітичний ефект відомих карбенових комплексів перехідних металів. Показано, що найефективнішим є монокарбеновий комплекс йодиду паладію з 1,3-ди(2,6-діізопропілфеніл)імідазол-2-іліденовим лігандом. Виявлено зростання каталітичних ефектів знайдених каталізаторів у присутності катіонів літію й натрію відносно калію.

Галогенароматичні сполуки (галогенарени) широко застосовуються як пестициди, фарм-препарати, пластифікатори, термодомішки тощо. Але для багатьох з них знайдено високу токсичність. Серед таких сполук виділяються пестициди (ДДТ, гексахлоробензен), діоксини (як найтоксичніші органічні сполуки), споріднені поліхлородибензофурані (фурані), поліхлоробіфенілі [1]. Усі ці речовини Стокгольмською конвенцією від 18.05.2002 р. внесені в перелік 12 найнебезпечніших “стійких органічних забруднювачів”.

Одним із шляхів знешкодження галогенаренів можуть бути каталітичні реакції їх відновного дегалогенування (гідродегалогенування). Найкращими каталізаторами цієї реакції на сьогодні є карбенові комплекси паладію. Застосування генерованого *in situ* каталізатора на основі Pd(dba)₂ й 1,3-дизаміщених імідазол-2-іліденів дає змогу отримувати високі виходи продуктів дегалогенування при температурі 100 °С у діоксані (TON до 28–50 год⁻¹, TOF до 28–50 год⁻¹) [2]. Сполука **1** забезпечує помірну ефективність каталізу в реакціях дегалогенування моноклоробензенів навіть при кімнатній температурі [3] (TON 100 год⁻¹, TOF 200 год⁻¹), а комплекс **2** — в перетворенні *n*-дихлоробензену при 60 °С (TON 194 год⁻¹, TOF 111 год⁻¹) [4]. Застосування мікрохвильового випромінювання при 120 °С дає найвищу швидкість реакції, причому майже кількісний вихід продукту досягається всього за 2 хв (TON 4000 год⁻¹, TOF 120000 год⁻¹ для *n*-хлоротолуєну; TON 3800 год⁻¹, TOF 114000 год⁻¹ для *n*-дихлоробензену) [4]. Але цей напрям є енергоємним і пов'язаний з поки нетехнологічним у великих масштабах переробки сировини мікрохвильовим обладнанням.



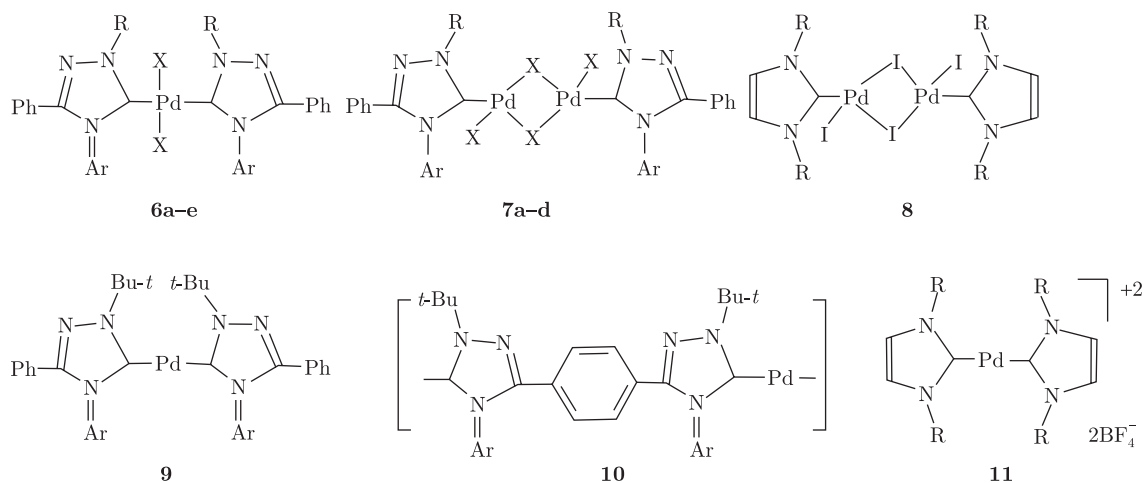
1–3 R = Dipp (2,6-діізопропілфеніл); **4, 5** Mes — мезитил (2,4,6-триметилфеніл).

© В. Ш. Сабєров, М. І. Короткіх, Н. В. Глиняна, А. В. Кисельов, Т. М. Пехтерева, Г. Ф. Раєнко, А. Ф. Попов, О. П. Швайка, 2013

Найвищі показники TON і TOF було досягнуто із застосуванням каталізатора сполуки **3** в реакції дегалогенування поліхлоробіфенілів при 80 °С в ізопропанолі [5] (10000 й 417 год⁻¹ відповідно). Каталітична ефективність комплексу нікелю **4**, що отримана з Ni(PPh₃)₂Br₂ і відповідного карбену [6], в реакції дебромування *n*-бромфлуоробензену та дехлорування *n*-хлорофлуоробензену (активованих галогенаренів) невелика (TON 15–22 год⁻¹, TOF 4–44 год⁻¹ при 25 °С). Комплекси нікелю (0) **5** на основі гетероциклічних карбенів, застосовували для дефлуорування флуоробензенів [7]. Виявлено, що каталізатори типу L₂Ni при дії ізопентоксиду натрію при 100 °С менш ефективні (TON 12 год⁻¹, TOF 4 год⁻¹ для L = Mes), ніж типу LNi (TON 18–31 год⁻¹, TOF 6–10 год⁻¹ відповідно). Як можна бачити, в цілому описаним вище комплексам характерна недостатня ефективність каталізу.

Раніше нами було знайдено ефективні карбенокомплексні каталізатори реакції відновлення кратних зв'язків [8, 9].

Авторами даного повідомлення поставлено за мету дослідити ефективність каталізу ряду карбенових комплексів паладію **6–10** у реакції відновного дегалогенування *n*-дихлоробензену, який може слугувати модельною сполукою для відомих хлоромісних стійких органічних забруднювачів. Дегалогенування проводили під дією алкоксидів лужних металів і гідроксиду натрію:



6a X = Cl, R = *t*-Bu, Ar = *n*-BrC₆H₄; **6b** X = I, R = *t*-Bu, Ar = *n*-BrC₆H₄; **6c** X = I, R = *t*-Bu, Ar = *n*-H₃CC₆H₄; **6d** X = I, R = Ad, Ar = Mes; **6e** X = I, R = *t*-Bu, Ar = Dipp; **7a** X = Cl, R = *t*-Bu, Ar = Dipp; **7b** X = I, R = *t*-Bu, Ar = Dipp; **7c** X = Cl, R = Ad, Ar = Dipp; **7d** X = I, R = Ad, Ar = Dipp; **8** R = Dipp; **9** Ar = *n*-BrC₆H₄; **10** Ar = Ph; **11** R = Dipp, Dipp = 2,6-(*i*-Pr)₂C₆H₃.

Синтез нових біскарбенових комплексів **6a–e** здійснювали шляхом прямої взаємодії 1-*tert*-бутил-3,4-діарил-1,2,4-триазол-5-іліденів з галогенідами паладію (хлоридом і йодидом) у співвідношенні 2 : 1 у середовищі тетрагідрофурану, згідно з методикою роботи [8]. Для отримання монокарбенових комплексів **7a–d** й **8** застосовували аналогічний метод, але у співвідношенні карбен : паладієгалогенід 1 : 1. У результаті взаємодії 1-*tert*-бутил-3,4-діарил-1,2,4-триазол-5-іліденів або 1,1'-біс(*tert*-бутил-3,4-діарил-1,2,4-триазол-5-іліденів з тетра(трифенілфосфін)паладієм Pd(PPh₃)₄ синтезовано мономерний і полімерний біскарбенові комплекси **9**, **10**. Вихід сполук **6–10** 68–84%. Комплекси

порівняння сполуки **3** отримано в процесі взаємодії відповідного 1,3-діарилімідазол-2-ілідену з хлоридом паладію за методикою, описаною в статті [10]. Будову сполук підтверджено методами елементного аналізу, ^1H і ^{13}C ЯМР спектроскопії. Найхарактернішими сигналами в спектрах ^{13}C ЯМР сполук **6–10** є сигнали карбеноїдного атома вуглецю в області 168–172 м. ч.

Тестову реакцію проводили шляхом нагрівання реакційної суміші *n*-дихлоробензену з ізопропоксидом калію або натрію, які генеруються з *трет*-бутоксиду калію, *трет*-бутоксиду натрію або гідроксиду натрію в ізопропанолі при 80 °С. Повноту проходження реакції аналізували в процесі виділення хлориду натрію або калію, які нерозчинні в ізопропанолі. Ефективність каталізу оцінювали за показниками TON і TOF. Основні результати вивчення каталітичної ефективності карбенових комплексів **3**, **6–10** наведено в табл. 1, з якої видно, що реакція відновного дехлорування *n*-дихлоробензену проходить із більшістю застосованих карбенових комплексів достатньо ефективно. Проте з *трет*-бутоксидом калію та триазоліліденовими комплексами **6**, **7** вона найповільніша (максимальні значення TON й TOF досягають 1400–1440 год⁻¹ й 176–180 год⁻¹ відповідно для стерично екранованих комплексів **6d** й **7c**).

Каталіз комплексом імідазол-2-ілідену сполуки **3** є значно (майже на порядок) ефективнішим: TON до 17600 год⁻¹, TOF до 1560 год⁻¹. Із заміною в ньому хлорид-іона на йодид (новий комплекс **8**) ефективність каталізу додатково зростає (TON до 44000 год⁻¹, TOF до 1830 год⁻¹). Комплекси паладію (0) **9**, **10** виявилися малоефективними (TON 160–320 год⁻¹, TOF 20–40 год⁻¹).

Заміна реагенту на *трет*-бутоксид натрію дозволяє досягти схожого рівня ефективності для імідазол-2-іліденового комплексу **8** (TON 46000 год⁻¹, TOF 1916 год⁻¹) та значного зростання (майже на порядок) показників ефективності триазоліліденових комплексів **6d**, **7b**, **c** (TON 7200 — 15400 год⁻¹, TOF 300–2230 год⁻¹), що перевищують такі навіть для еталонного комплексу **3** (TON 6400 год⁻¹, TOF 266 год⁻¹).

Звертає на себе увагу зниження каталітичної ефективності комплексу **3** в експерименті з *трет*-бутоксидом натрію відносно такого з *трет*-бутоксидом калію (TON 17600 год⁻¹, TOF 734 год⁻¹).

В подальшому нами здійснено перевірку ефективності дії як реагенту гідроксиду натрію в ізопропанолі в присутності карбенокомплексних каталізаторів **3**, **6–10**. Застосування гідроксиду натрію є найперспективнішим з точки зору технології переробки (детоксикації) хлороароматичних відходів виробництва, оскільки він є дешевшим в порівнянні з алкоксидами.

Встановлено, що триазоліліденові комплекси **7a–d** показують високу ефективність і в реакції з гідроксидом натрію (TON 2000 — 6800 год⁻¹, TOF 176 — 284 год⁻¹), яка перевищує таку з *трет*-бутоксидом калію в 1,5–5 разів. Відомий комплекс **3** виявився навіть дещо ефективнішим в реакції з гідроксидом натрію (TON 19200 год⁻¹, TOF 800 год⁻¹), ніж з *трет*-бутоксидом калію (TON 17600 год⁻¹, TOF 734 год⁻¹) і *трет*-бутоксидом натрію (TON 6400 год⁻¹, TOF 266 год⁻¹). Але комплекс **8** показує найвищу ефективність (TON 42000 год⁻¹, TOF 1750 год⁻¹), яка мало відрізняється від такої для комплексу в реакціях з *трет*-бутоксидом калію і *трет*-бутоксидом натрію. Для каталізатора сполуки **3** при розведенні до 0,001% (моль) спостерігається зниження каталітичної ефективності (TON 10000 год⁻¹, TOF 416 год⁻¹ проти 19200 і 800 год⁻¹ відповідно при мольній концентрації 0,01%). Імовірно, що в умовах рівноваги гідроксиду натрію і ізопропоксиду натрію, що зміщена в бік гідроксиду, при низькій концентрації комплексу відзначається дезактивація цього каталізатора.

Перебіг реакції з *трет*-бутоксидом калію в присутності комплексу **7c** з додаванням 1% (моль) *трет*-бутоксиду літію відбувається ефективніше, ніж з тим самим реагентом без домішки більше ніж у 5 разів (TON 8000 год⁻¹, TOF 334 год⁻¹). Каталітичний ефект комплексу **8** у присутності 1% (моль) *трет*-бутоксиду літію також збільшується (TON 60000 год⁻¹, TOF 2500 год⁻¹ проти 42000 і 1750 год⁻¹ відповідно для комплексу **8** без домішки).

Іонізований комплекс паладію **11** виявився менш ефективним (TON 8600 год⁻¹, TOF 358 год⁻¹), ніж галогенідні сполуки **3**, **8**, однак при концентрації 0,1% (моль) він ефективно каталізує реакцію, забезпечуючи високий рівень TOF 1000 год⁻¹.

Таблиця 1. Каталітична ефективність карбенових комплексів перехідних металів сполук **6–10** у реакції дегалогенування *n*-дихлоробензену під дією *трет*-бутоксиду калію, *трет*-бутоксиду натрію і гідроксиду натрію в ізопропанолі при 80 °С

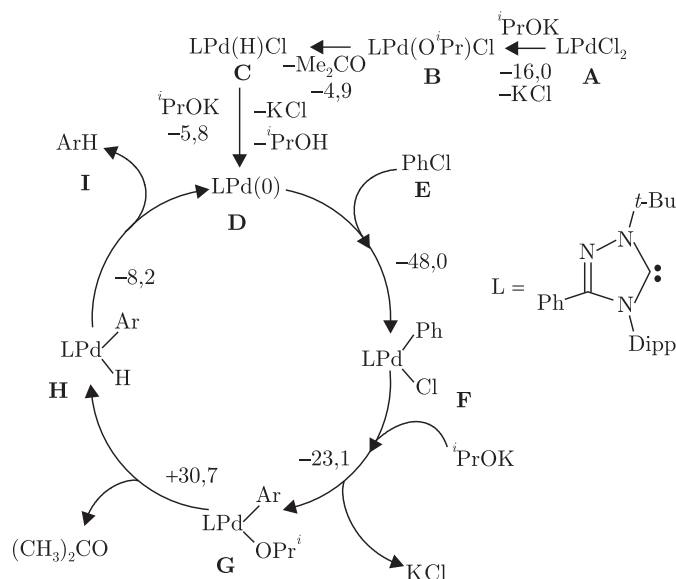
Експеримент	Катализатор	Кількість каталізатора, % (моль)	Тривалість реакції, год	Конверсія, %	TON, год ⁻¹	TOF, год ⁻¹
1	6a	0,1	8	25	500	62
2	6b	0,1	8	11	220	28
3	6c	0,1	8	16	320	40
4	6d	0,1	8	70	1400	175
5	6e	0,1	8	38	760	95
6	7a	0,1	8	66	1320	165
7	7b	0,1	8	58	1160	145
8	7c	0,1	8	72	1140	180
9	7c*	0,01	24	40	8000	334
10	3	0,01	8	63	12600	1560
11	3	0,01	24	88	17600	734
12	8	0,01	24	100	20000	834
13	8	0,001	24	22	44000	1830
14	9	0,1	8	8	160	20
15	10	0,1	8	16	320	40
16	6d	0,01	24	53	10600	440
17	7b	0,01	24	36	7200	300
18	7c	0,01	6	77	15400	2230
19	3	0,01	24	32	6400	266
20	8	0,01	24	100	20000	834
21	8	0,001	24	23	46000	1916
22	6d	0,1	8	11	220	28
23	7a	0,1	8	100	2000	250
24	7b	0,01	24	21	4200	176
25	7c	0,1	8	100	2000	250
26	7c	0,01	24	34	6800	284
27	7d	0,01	24	21	4200	176
28	3	0,01	24	96	19200	800
29	3	0,001	24	5	10000	416
30	8	0,01	24	100	20000	834
31	8	0,001	24	21	42000	1750
32	8*	0,001	24	30	60000	2500
33	11	0,01	24	100	8600	358

Примітка. В експериментах 1–15 реагент — *трет*-бутоксид калію; 16–21 — *трет*-бутоксид натрію; 22–33 — гідроксид натрію.

*Реагент — *трет*-бутоксид калію, з домішкою 1% (моль) *трет*-бутоксиду літію.

Слід зазначити, що такий моногалогенарен, як 4-бромдифеніл, а також дихлорозаміщений амін 3,3'-дихлор-4,4'-діамінодифенілметан реагують з 0,1% (моль) каталізатора **6b** при кімнатній температурі, даючи після 1–4 год реакції кількісні виходи дифенілу і 4,4'-діамінодифенілметану відповідно. Реакція *n*-дихлоробензену з 0,1% (моль) високоефективного каталізатора **8** після трьох діб процесу при кімнатній температурі дає 20% конверсії. *n*-Хлорнітробензен реагує за тих самих умов з *tert*-бутоксидом калію в присутності комплексу **8** ще ефективніше (конверсія 50%), але за рівних умов з гідроксидом натрію дає виключно азо-*n*-хлоробензен — продукт відновлення нітрогрупи.

Механізм реакції гідродегалогенування галогенаренів, зокрема *n*-дихлоробензену [11], полягає в утворенні спочатку (при взаємодії комплексу паладію (II) **A** з ізопропоксидом металу) комплексу паладію (0) (**D**), який далі реагує з галогенареном **E**, даючи продукт приєднання останнього до паладію (**F**):



Активований комплекс **F** реагує з ізопропоксидом металу з нуклеофільним заміщенням галогену та утворенням, внаслідок розпаду отриманого ізопропокси-комплексу сполуки **G**, аддукту *H*-арену з паладієм **H**. Нарешті розпад останнього дає *H*-арен сполуки **I** і комплекс паладію (0) **D**. Теплові ефекти на стадіях при каталізі комплексом **7a** перетворення хлоробензену, що оцінені нами за методом DFT, B3LYP5, 3-21G, свідчать про сильно екзотермічну взаємодію сполуки паладію (0) **D** з хлоробензеном (ΔH $-48,0$ ккал/моль) та ендотермічне перетворення сполуки **G** у **H** (ΔH $+30,7$ ккал/моль). Можливою найповільнішою стадією процесу за участю алкоксидів є взаємодія вихідної сполуки **A** з ізопропоксидом металу (ΔH $-16,0$ ккал/моль), яка повинна починатися з утворення молекулярного комплексу цих сполук. Стійкість комплексів залежить від стеричних умов в молекулі.

Таким чином, нами було знайдено нові високоефективні каталізатори реакції гідродегалогенування галогенаренів типу сполуки **6–8**, які є перспективними для розв'язання промислової задачі знешкодження галогенароматичних відходів виробництва. Найбільший ефект у реакції виявляє стерично екранований імідазол-2-іліденовий йодидний комплекс **8**. Встановлено значний вплив катіона металу в реагенті на каталітичну ефективність карбе-

нових комплексів, що дозволяє шляхом заміни калію на натрій або літій істотно підвищити ефективність вказаних катализаторів.

Роботу виконано при фінансовій підтримці НАН України (грант № 248, 04.04.2012).

1. Зеленая химия России: Сб. ст. / Под ред. В. В. Лунина, П. Тунло, Е. С. Локтева. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 2004. – 225 с.
2. Viciu M. S., Grasa G. A., Nolan S. P. Catalytic Dehalogenation of Aryl Halides Mediated by a Palladium/Imidazolium Salt System // *Organometallics*. – 2001. – **20**, No 16. – P. 3607–3612.
3. Navarro O., Marion N., Oonishi Y. et al. Suzuki-Miyaura, α -Ketone Arylation and Dehalogenation Reactions Catalyzed by a Versatile *N*-Heterocyclic Carbene-Palladacycle Complex // *J. Org. Chem.* – 2006. – **71**, No 2. – P. 685–692.
4. Navarro O., Kaur H., Mahjoor P., Nolan S. P. Cross-Coupling and Dehalogenation Reactions Catalyzed by (*N*-Heterocyclic carbene)Pd(allyl)Cl Complexes // *Ibid.* – 2004. – **69**, No 9. – P. 3173–3180.
5. Akzinnay S., Bisaro F., Cazin C. S. J. Highly efficient catalytic hydrodehalogenation of polychlorinated biphenyls (PCBs) // *Chem. Commun.* – 2009. – **45**. – P. 5752–5753.
6. Davies C. J. E., Page M. J., Ellul C. E. et al. Ni(I) and Ni(II) ring-expanded *N*-heterocyclic carbene complexes: C-H activation, indole elimination and catalytic hydrodehalogenation // *Ibid.* – 2010. – **46**. – P. 5151–5153.
7. Kuhl S., Schneider R., Fort Y. Catalytic Carbon-Fluorine Bond Activation with Monocoordinated Nickel-Carbene Complexes: Reduction of Fluoroarenes // *Adv. Synth. Catal.* – 2003. – **345**, No 3. – P. 341–344.
8. Коротких Н. И., Саберов В. Ш., Киселев А. В. и др. Карбеновые комплексы никеля, палладия и меди (I) – эффективные катализаторы реакции восстановления кетонов // *Химия гетероцикл. соединений*. – 2011. – № 12. – P. 1854–1864.
9. Пат. 62301A UA. Карбенові комплекси перехідних металів / М. І. Коротких, В. Ш. Саберов, А. В. Кисельов, К. О. Марічев, Н. В. Глиняна, О. П. Швайка / Заяв. 17.01.2011; Опубл. 25.08.2011; Бюл. № 16.
10. Viciu M. S., Kissling R. M., Stevens E. D., Nolan S. P. An Air-Stable Palladium/*N* – Heterocyclic Carbene Complex and Its Reactivity in Aryl Amination // *Org. Lett.* – 2002. – **4**, No 13. – 2229–2231.
11. *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis* / Ed. by S. P. Nolan. – Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2006. – 68 p.

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Донецьк*

Надійшло до редакції 16.07.2012

**В. Ш. Саберов, Н. И. Коротких, Н. В. Глиняная, А. В. Киселев,
Т. М. Пехтерева, Г. Ф. Раенко, академик НАН Украины А. Ф. Попов,
О. П. Швайка**

Катализ восстановительного дехлорирования *n*-дихлоробензола карбеновыми комплексами палладия

*Найден высокий каталитический эффект стерически экранированных карбеновых комплексов палладия в реакции восстановительного дехлорирования *n*-дихлоробензола, который в оптимальном варианте значительно превосходит каталитический эффект известных карбеновых комплексов переходных металлов. Показано, что наиболее эффективным является монокарбеновый комплекс йодида палладия с 1,3-ди(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиденовым лигандом. Обнаружено возрастание каталитических эффектов найденных катализаторов в присутствии катионов лития и натрия относительно калия.*

V. S. Saberov, M. I. Korotkikh, N. V. Glinyanaia, A. V. Kiselyov,
T. M. Pekhtereva, G. F. Rayenko,
Academician of the NAS of Ukraine A. F. Popov, O. P. Shvaika

Reductive dechlorination catalysis of *p*-dichlorobenzene by palladium carbene complexes

*A high catalytic effect of sterically screened carbene complexes of palladium is found for the reductive dechlorination of *p*-dichlorobenzene, which considerably exceeds, in its optimal variant, the effect of the known transition metal carbene complexes. The monocarbene complex of palladium iodide with 1,3-di(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene is shown to be most effective. An additional growth of the catalytic effect is revealed in the presence of lithium and sodium cations relative to potassium cations.*