

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО РАН



На правах рукописи



Залесский  
Сергей Сергеевич

Сравнение каталитических систем на основе комплексов Ni, Pd и Au в атом-  
экономичных реакциях образования связи углерод-сера

02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, лаборатория металлокомплексных и наноразмерных катализаторов.

Научный руководитель:

**Ананков Валентин Павлович**

член-корреспондент РАН

Официальные оппоненты:

**Вацадзе Сергей Зурабович**

доктор химических наук, профессор (ФГБОУ высшего профессионального образования Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет)

**Терентьев Александр Олегович**

доктор химических наук (ФГБУН ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН)

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва.

Защита диссертации состоится "25" июня 2013 г. в 11ч. 30м. на заседании Диссертационного совета Д002.222.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН.

Автореферат разослан "25" мая 2013 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета

Д 002.222.01 при ИОХ РАН

доктор химических наук



Родиновская Л.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность проблемы:

Винилхалькогениды, содержащие фрагмент  $C=C-Z$  ( $Z = S, Se$ ), являются ценными реагентами в органическом синтезе и востребованы при создании новых материалов. Комплексы бис-селензамещенных алкенов с переходными металлами активно исследуются как предшественники олоупроводниковых материалов, а винилселениды в последнее время изучаются на предмет их биологической активности и применения в медицине и фармакологии.

Присоединение молекул со связями  $Z-H$  – тиолов и селенолов – к алкинам можно рассматривать как один из наиболее эффективных, практически удобных и безотходных методов: он позволяет олучать гетерофункционализированные алкены с хорошими выходами из простых и доступных реагентов. Его важным преимуществом является 100% атомная эффективность, означающая, что все атомы исходных реагентов переходят в продукт, в отличие от реакций замещения, сопровождающихся образованием других соединений.

Важно отметить, что использование комплексов металлов в качестве катализаторов позволяет осуществить данные процессы с высокими регио- и стереоселективностью. В зависимости от природы используемого металла, лигандного окружения и экспериментальных условий можно контролировать реакцию на молекулярном уровне и добиться желаемой эффективности процесса. В этой связи проведение реакций с использованием каталитических количеств комплексов металлов наилучшим образом удовлетворяет современным требованиям “зеленой химии”.

### Цель работы:

Разработка новых каталитических методов создания связи  $C-S$  на основе каталитической реакции присоединения и создание эффективных инструментов для изучения механизмов каталитических реакций с помощью комплексного физико-химического подхода.

### Научная новизна:

1. Выполнено детальное изучение механизма катализируемого комплексами  $Ni$  присоединения тиолов к алкинам. Впервые установлены структуры получающихся диеновых продуктов и предложен механизм их образования.
2. При помощи спектроскопии  $^1H$  DOSY и набора современных методов двумерной спектроскопии ЯМР охарактеризована природа комплекса  $Pd_2dba_3$  в растворе и установлена его конформация.
3. Обнаружена беспрецедентная селективность наноразмерного палладий-содержащего катализатора в реакции присоединения халькогенидов к алкинам. При помощи комплекса экспериментальных и теоретических методов детально изучен механизм протекающих превращений. Выявлен уникальный эффект адаптивной перестройки катализатора при изменении состава реакционной смеси.

4. Обнаружено образование различных типов упорядоченных наноструктур золота в реакциях  $\text{HAuCl}_4$  с восстановителями. Проанализировано влияние условий реакции на параметры наночастиц Au и выполнено детальное исследование данного процесса методом FE-SEM
5. Выделены в индивидуальном виде устойчивые винильные комплексы золота(I) – ключевые интермедиаты превращений алкинов в системе  $[\text{Au}]/\text{PhSH}$ . Показано, что протонолиз свинцово-С-Аu в полученных комплексах приводит к образованию винилсульфидов.

#### **Практическая ценность:**

1. Усовершенствована каталитическая система на основе  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , позволяющая осуществлять присоединение тиолов к алкинам с высокими выходами и стереоселективностью. 100% атомная эффективность процесса, отсутствие растворителя лигандов в разработанной синтетической процедуре позволили реализовать методику, соответствующую требованиям "зеленой химии".
2. На основании проведенных исследований структуры и стабильности важнейшего предшественника гомогенных катализаторов –  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  – предложен экспресс-метод оценки чистоты комплекса перед его введением в реакцию. Усовершенствованная синтетическая процедура позволяет получать  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  с выходом 95% и чистотой 99%, минимизируя нежелательное загрязнение каталитической системы наночастицами металла.
3. Был создан удобный инструмент для изучения механизмов каталитических реакций с фосфиновыми лигандами на базе спектроскопии  $^{31}\text{P}$  DOSY ЯМР. Разработанный метод воспроизводим на стандартном ЯМР оборудовании, занимает мало времени, а получаемые результаты наглядны и просты в интерпретации.
4. Был получен уникальный наноразмерный катализатор на основе  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , позволивший найти подход для решения трудоемкой задачи селективного извлечения халькогенидов сложных смесей. Катализатор демонстрирует отличную селективность в динамическом диапазоне вплоть до 1:10000, при этом обеспечивая полную конверсию халькогенидов в ценные синтетические полупродукты.
5. На основе простой соли  $\text{HAuCl}_4$  как единственного источника золота был создан "каталитический конструктор", позволяющий синтезировать растворимые комплексы металла и широкий круг гетерогенных систем заданной морфологии. Синтезированные комплексы представляющие собой известные высокоэффективные катализаторы, были выделены с выходами в среднем на 30% выше приведенных в литературе.

#### **Апробация работы:**

Основные результаты работы были представлены на V Молодежной конференции ИОХ Р (Москва, Россия, 2012), Международной конференции European Conference on Magnetic Resonance

UROMAR-2012 (Дублин, Ирландия, 2012), Международной конференции International Conference «Catalysis in Organic Synthesis» ICCOS-2012 (Москва, Россия, 2012), Международной школо-конференции XV International Young Scientists School «Actual Problems of Magnetic Resonance and its Applications» (Казань, Россия, 2012) и Международной конференции XIX European conference on organometallic Chemistry EUCOMC-2011 (Тулуза, Франция, 2011).

### Публикации:

По теме диссертации опубликовано 5 статей, 1 обзор и 5 тезисов конференций.

### Структура и объем работы:

Диссертация изложена на 168 страницах и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы. Библиография насчитывает 160 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В зависимости от условий проведения реакции и природы алкина, присоединение тиолов или селенолов может проходить по разным направлениям (Схема 1). При протекании реакции по свободно-радикальному или нуклеофильному механизмам как правило образуются продукты присоединения против правила Марковникова (**aM-Z** и **aM-E**), в то время как присоединение, катализируемое комплексами переходных металлов, формально подчиняется правилу Марковникова и приводит к продукту **M** (Схема 1).

Ряд отличительных особенностей каталитических реакций с участием алкинов включает в себя образование полиядерных комплексов металлов, связанных мостиковыми халькогенидными группами. Наличие равновесия в растворе между комплексами различной степени агрегации в подобных системах приводит к сложной для изучения механистической картине.



Схема 1. Реакции присоединения халькогенидов к алкинам.

Ранее в нашей лаборатории было показано, что образующиеся при взаимодействии тиолов и селенолов со многими переходными металлами комплексы  $[\text{M}(\text{SR})_2]_n$  способны эффективно

катализировать реакции присоединения халькогенидов к алкинам. Однако, двойственная реакционная способность халькогенидов (присоединение к алкинам и образование полимерных комплексов металла в условиях одной реакции) затрудняла установление истинного механизма протекающих в систем превращений. Другим осложняющим фактором являлось вымывание атомов металла из твердой фаз (leaching) и образование растворимых комплексов, также дающих каталитически активные частицы. Стало очевидным, что для разработки новых эффективных катализаторов необходимо систематическое исследование в этой области и анализ всех вышеперечисленных факторов. В свою очередь, это означает необходимость создания комплекса физико-химических методов для быстрого установления природы состава каталитических систем.

Для разработки новых высокоэффективных катализаторов было проведено комплексное сравнение процессов присоединения тиолов к алкинам в присутствии хорошо зарекомендовавших себя катализаторов на основе никеля и палладия. После детального исследования механизма реакции при помощи спектроскопии ЯМР удалось повысить эффективность каталитической системы на основе  $Ni(acac)_2$ , добившись более высоких выходов продуктов присоединения и уменьшив загрузки основных реагентов до эквимолярных (раздел 1).

Предложенный в настоящей работе метод исследования каталитических систем при помощи спектроскопии DOSY позволил идентифицировать комплексы палладия в реакции присоединения дисульфидов к алкинам. Оказалось, что каталитическую активность проявляют как моноядерные, так биядерные комплексы металла. Проведение ЯМР-мониторинга позволило оценить концентрации комплексов палладия и установить, что вымывание катализатора происходит за счет взаимодействия полимерного комплекса с фосфиновым лигандом (раздел 2.1-2.2).

Изучение свойств нерастворимого полимера  $[Pd(SR)_2]_n$  показало его исключительную селективность в каталитическом извлечении тиолов и селенолов из смесей. При помощи квантового химического моделирования удалось выявить ключевые факторы, ответственные за наблюдаемую селективность – различие в прочности связи металл-халькоген для разных халькогенидов и легкость протекания процессов обмена халькогенида в активном центре катализатора (раздел 2.3).

На основе легкодоступного источника –  $HAuCl_4$  – был разработан "каталитический конструктор" позволяющий синтезировать с высоким выходом комплексы и частицы золота. Были получены различные типы микроразмерных и наноразмерных частиц в зависимости от использованных реагентов. Введение стабилизатора ( $PPh_3$ ) в реакционную массу позволило получить частицы металла с меньшими размерами без существенного изменения морфологии (раздел 3.1).

На примере комплекса  $Ph_3PAuSPh$  была продемонстрирована возможность перехвата реакционноспособных винилиденовых интермедиатов в катализируемых комплексами золота реакция. Промежуточный комплекс был выделен в форме стабильного винильного производного  $Au(I)$  структура которого была установлена методом РСА. Подтверждение существования винилиденов

интерmediатов является важным вкладом в представления о механизмах каталитических реакций  $\text{Au(I)}$  (раздел 3.2).

### 1. Образование связи C-S, катализируемое комплексами никеля

Была проанализирована зависимость выхода основного и побочных продуктов от соотношения алкина и арилхалькогенида. В качестве модельной была выбрана реакция присоединения тиофенола к дешевому и доступному алкину – 2-метил-бут-3-ин-2-олу **1a** (Схема 2).

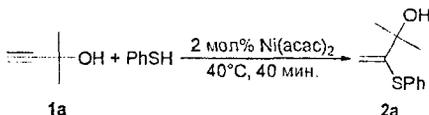


Схема 2. Каталитическое присоединение тиофенола к алкину **1a**.

При помощи ЯМР-экспериментов COSY и NOESY были полностью установлены структуры образовавшихся продуктов (Схема 3). Было показано, что образование смеси продуктов **2-7** в различных соотношениях характерно не только для тиофенола, но и для других халькогенидов ( $\text{CySH}$ ,  $\text{PhSCH}_3$ ).

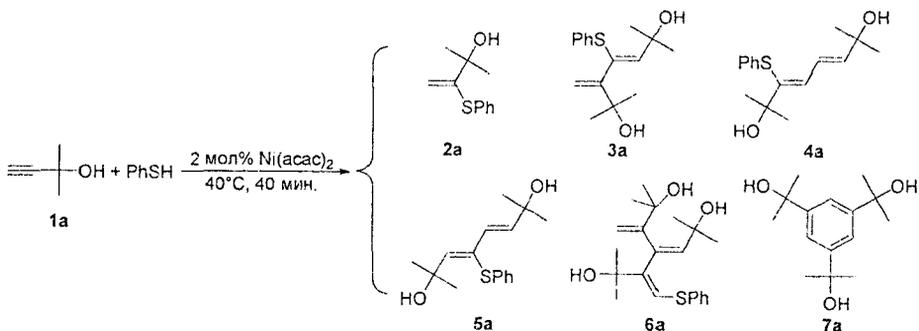


Схема 3. Продукты, образующиеся в реакции каталитического присоединения.

Проведенное исследование механизма реакции позволило предположить, что интермедиаг **A**, образующийся после внедрения алкина по связи Ni-S каталитического комплекса (Схема 4), может быть перехвачен молекулой тиола (при этом образуется винилсульфид **2**), или молекулой алкина, что после протонлиза приводит к образованию диенов **3 – 5**.

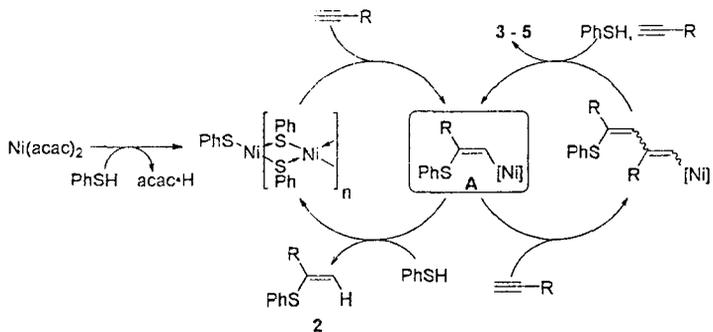


Схема 4. Предполагаемый механизм катализируемого  $[\text{Ni}(\text{SPh})_2]_n$  присоединения тиолов к терминальным алкинам.

На основании полученных данных о пути образования продуктов **2** – **5**, была усовершенствована каталитическая система для получения винилсульфидов **2**. Ключевой особенностью предложенной методики является дробное добавление алкина в реакционную смесь, что позволило поддерживать постоянный избыток  $\text{PhSH}$  в системе при общем эквимолярном соотношении реагентов и тем самым подавить образование диенов. При медленном добавлении алкина выходы **2** в среднем на 18% превышают опубликованные ранее результаты, полученные при соотношении реагентов  $\text{PhSH} : \text{алкин} = 2 : 1$  (Таблица 1)

Таблица 1. Выход продукта **2** (%), в зависимости от соотношения  $\text{PhSH} : \text{алкин}$ .

Алкин	PhSH:алкин			Условия
	2:1 <sup>a</sup>	1:1 <sup>a</sup>	1:1 <sup>b</sup>	
 <b>16</b>	76	46	88	40°C, 30 мин.
 <b>1в</b>	70	30	81	40°C, 2 ч.
 <b>1г</b>	58	32	90	50°C, 30 мин.

<sup>a</sup>Единовременное смешение реагентов; <sup>b</sup>Дробное добавление алкина.

## 2. Образование связи C-S, катализируемое комплексами палладия

### 2.1 Структура и устойчивость Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> в растворе.

Для проведения каталитических реакций с участием комплексов Pd(0) широко известным предшественником является комплекс Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (**8**). Его основными достоинствами считаются стабильность, простота приготовления и легкость диссоциации дибензилиденацетонового лиганда с генерацией каталитически активных частиц Pd(0). На данном этапе была изучена природа палладиевых центров, генерируемых из Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> в растворе.

Несмотря на простую структурную формулу комплекса **8**, его <sup>1</sup>H ЯМР спектр содержит свыше 20 сигналов. Расшифровка такого спектра при помощи традиционных методов спектроскопии ЯМР является достаточно сложной и трудоемкой задачей. Для ее упрощения было решено применить метод диффузионной ЯМР спектроскопии (DOSY). Спектр <sup>1</sup>H DOSY раствора Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> показал наличие двух групп сигналов – искомого комплекса (две формы) и некоординированных молекул dba (Рисунок 1).

Для полного отнесения имеющихся в спектре сигналов было проведено комплексное исследование с применением двумерных методик спектроскопии ЯМР. Анализ спектра COSY позволил разбить 12 основных сигналов на пары H<sub>α</sub>-H<sub>β</sub> в пределах шести олефиновых фрагментов. Величины констант спин-спинового взаимодействия <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> порядка 13 Гц во всех случаях однозначно указывали на *транс*-расположение заместителей относительно двойной связи в олефиновом фрагменте. При помощи эксперимента COSY-LR, оптимизированного для наблюдения дальних гомоядерных констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) H<sub>α</sub><sup>1</sup>-C(O)-H<sub>α</sub><sup>2</sup>, полученные пары сигналов были отнесены к трем молекулам дибензилиденацетонового лиганда.

Для установления геометрического строения комплекса была использована ЯМР-спектроскопия ядерного эффекта Оверхаузера. В спектре NOESY были обнаружены три кросс-пики, отвечающих NOE-контактам. Все NOE кросс-пики показывали взаимодействие между H<sub>α</sub> протонами из разных олефиновых фрагментов в пределах одной молекулы dba. Это означает, что каждый из лигандов комплекса находится в конформации близкой к *s-cis,s-cis* (Рисунок 2, Б). Также в спектре NOESY был зафиксирован ряд сигналов, возникающих за счет NOE взаимодействий H<sub>β</sub>-протонов с *орто*-протонами ароматических колец (Рисунок 2, А). Оставшиеся кросс-пики относятся к обменным взаимодействиям, возникающим за счет конформационной подвижности лигандов в комплексе.

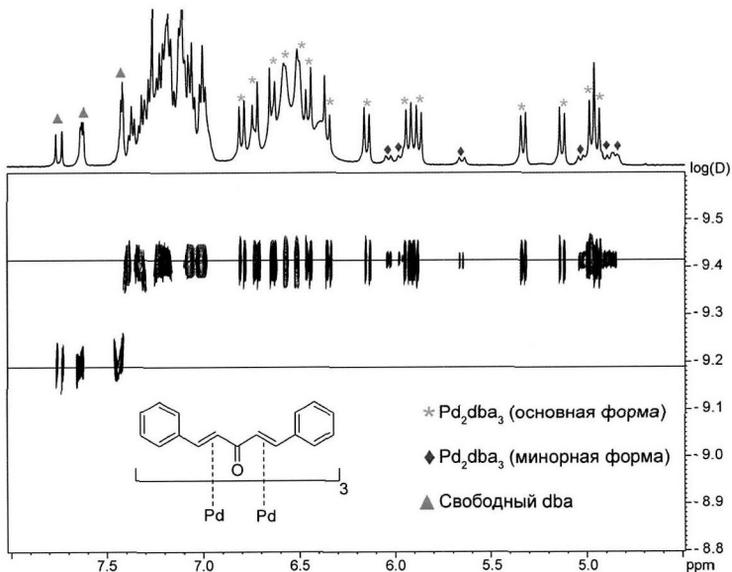


Рисунок 1. Спектр  $^1\text{H}$  DOSY комплекса  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  в  $\text{CDCl}_3$ .

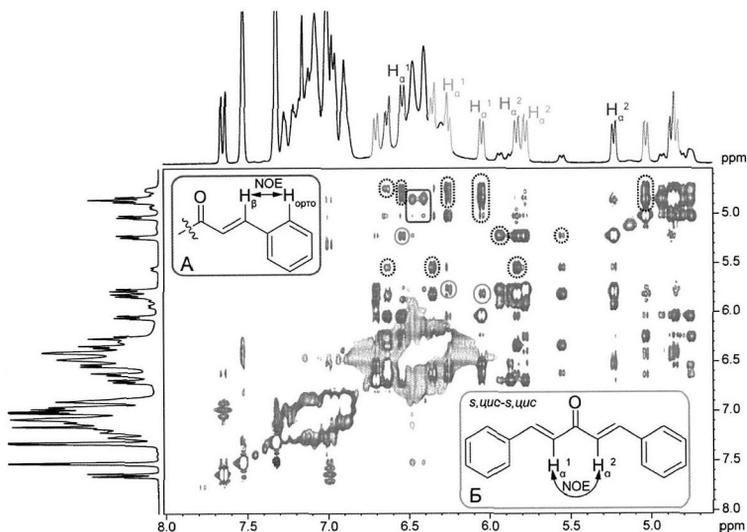


Рисунок 2. Спектр  $^1\text{H}$  NOESY комплекса  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  в  $\text{CDCl}_3$ .

Выполненное ЯМР исследование показало, что растворение комплекса не приводит к процессам его агрегации или диссоциации с образованием других растворимых соединений. В растворе  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  существует в виде химически индивидуального соединения, несмотря на наличие конформационной подвижности. В то же время, присутствие в растворенных образцах сигналов некоординированного

дибензилиденацетона указывало на возможность разложения комплекса с образованием наночастиц палладия. Поэтому были изучены стабильность и пути разложения данного комплекса в растворе и в твердом виде. Имея полные данные о положении резонансных сигналов комплекса и некоординированного дибензилиденацетона был предложен простой метод оценки содержания  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  в анализируемом образце на основании сравнения интегральных интенсивностей сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ .

Анализ образцов  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$ , полученных из различных источников, позволил выявить основные факторы, влияющие на его устойчивость. Оказалось, что в твердом виде время жизни  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  составляет несколько месяцев, в то время как в растворе происходит его достаточно быстрое (несколько часов) разложение с образованием металлического палладия. Было показано, что решающим фактором, влияющим на скорость разложения комплекса является его хранение в растворенном состоянии. При нагревании раствора процесс распада комплекса протекал заметно быстрее. Окисление кислородом воздуха как в твердом виде, так и в растворе протекало медленно, что подтверждает данные об устойчивости данного соединения на воздухе (95% чистота после 1 месяца хранения). Тем не менее, оказалось, что при длительном хранении даже в твердом виде наблюдается процесс разложения комплекса (71% чистота после 6 месяцев хранения).

## 2.2 Идентификация активной формы катализатора в гомогенных реакциях при помощи спектроскопии $^{31}\text{P}$ DOSY ЯМР.

Полученные данные о природе каталитических частиц, образующихся при растворении  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$ , позволили провести изучение реакции халькогенирования алкинов, катализируемой растворимыми комплексами Pd. В подобных системах фосфиновый лиганд препятствует агрегации халькогенидных комплексов металла  $\text{L}_2\text{M}(\text{ZR})_2$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}; \text{Z} = \text{S}, \text{Se}$ ), приводящей к образованию нерастворимого полимера  $[\text{M}(\text{ZR})_2]_n$ . Для установления строения активной формы катализатора был разработан специальный подход, основанный на применении диффузионной спектроскопии. На первом этапе исследования были проведены при помощи специального диффузионного ЯМР датчика Diff30 для устранения влияния аппаратных факторов.

Отработка методики  $^{31}\text{P}$  DOSY на модельной системе  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{-P}(\text{O}^i\text{Pr})_3\text{-Ph}_2\text{S}_2$  показала высокую эффективность предложенного подхода. Химические сдвиги сигналов, отнесенных к моно- и биядерным комплексам 9 и 10 на основе найденных коэффициентов самодиффузии, совпадали с литературными данными  $\delta(^{31}\text{P})$  для аналогичных комплексов, структура которых была установлена методом PCA. Для сравнения аналогичный эксперимент был проведен на стандартном 5-мм Z-градиентном датчике прямого наблюдения в обычной ампуле ЯМР. Оказалось, что мощность градиентного импульса на приборе стандартной конфигурации, оснащенного типовым датчиком, является вполне достаточной для получения корректных диффузионных спектров на ядрах  $^{31}\text{P}$ .

Возможность проведения измерений на ЯМР спектрометрах стандартной конфигурации за умеренное время (30-60 мин) делает данный метод доступным для широкого круга задач.

Отработав методику оценки природы комплексов металлов непосредственно в реакционной смеси, было решено исследовать каталитическую систему  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{-PPh}_3\text{-Ph}_2\text{S}_2$ . В отличие от системы с  $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  в качестве лиганда, в этом случае не удалось выделить образующиеся комплексы в индивидуальном виде и установить их строение методом РСА, поэтому существование аналогичного равновесия между моноядерными и биядерными комплексами не было доказано.

Анализ спектра  $^{31}\text{P}$  DOSY позволил выявить в системе наличие двух групп сигналов, которые были отнесены к моноядерным и биядерным комплексам палладия (Рисунок 3). Найденные значения логарифма коэффициента самодиффузии составили  $-9.21 \pm 0.04$  (моноядерные комплексы) и  $9.31 \pm 0.04$  (биядерные комплексы). Надежная идентификация моноядерных и биядерных комплексов палладия сделала возможным изучение их вклада в наблюдаемый каталитический эффект.

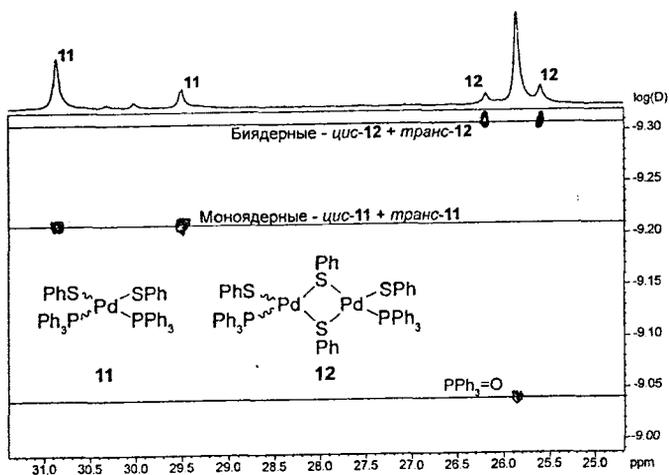


Рисунок 3. Спектр  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  DOSY системы  $\text{Pd}_2\text{dba}_3\text{-PPh}_3\text{-Ph}_2\text{S}_2$ .

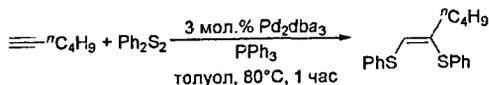


Схема 5. Модельная реакция присоединения дифенилдисульфида к гексину-1.

В качестве модельной реакции было выбрано присоединение дифенилдисульфида к гексину-1 (Схема 5). Была произведена оценка выхода продукта присоединения и концентрации комплексов при различном соотношении  $[\text{Pd}]$ :лиганд. Увеличение соотношения  $\text{Pd}_2\text{dba}_3\text{:PPh}_3$  от 1:1 до 1:4 и далее до 1:32 при одинаковых условиях реакции привело к возрастанию выхода продукта от 10% до 33% и 46% соответственно. Увеличение продолжительности нагрева до 4 часов при соотношениях 1:1, 1:2 и 1:4

привело к увеличению выхода до 29%, 63% и 83%, соответственно. Интересным является то, что в стандартных условиях при увеличении избытка трифенилфосфина до соотношения 1:64 выход продукта каталитической реакции уменьшился и составил 35%.

При анализе концентрации мономерной и димерной форм комплекса в растворе было обнаружено, что в точках 1:2 и 1:4 образцы гетерогенные, но имеющийся в них осадок растворяется при повышении концентрации  $PPh_3$ . Было установлено, что образующиеся нерастворимые полимерные комплексы  $[Pd(SPh)_2]_n$  переходят в раствор благодаря введению в систему фосфинового лиганда. При увеличении количества фосфина вплоть до соотношения 1:12 концентрация моноядерных и биядерных комплексов в системе монотонно росла. В точке  $[Pd]:PPh_3 = 1:12$  на кривой концентрации биядерных комплексов наблюдается перегиб и дальнейшее увеличение количества фосфина приводит к уменьшению содержания биядерных комплексов палладия, в то время как концентрация мономерных комплексов монотонно растет. ЯМР-исследование подтвердило наличие в данной системе равновесия между моноядерными, биядерными и полиядерными комплексами палладия.

Изучение каталитической реакции показало, что максимальный выход в реакции присоединения не совпадает с максимумами концентраций зафиксированных комплексов. В данном случае ни один из обнаруженных комплексов **11** и **12** не вносил определяющего вклада в образование продукта реакции.

### **2.3 Адаптивная перестройка наноразмерного катализатора в реакции гидрохалькогенирования алкинов.**

Важным объектом приложения реакций присоединения тиолов и селенолов к алкинам является извлечение халькогенсодержащих соединений из природного сырья. Известно, что серосодержащие углеводороды широко представлены как примеси в сырой нефти. Существующие методы десульфуризации основаны на предварительном восстановлении сераорганических производных до сероводорода с последующим превращением в элементарную серу. Этот процесс обладает достаточно низкой энергоэффективностью из-за использования нескольких промежуточных стадий, кроме этого, он приводит к образованию значительных количеств отходов.

Безусловно привлекательным является каталитическое превращение серосодержащих соединений непосредственно в синтетические полупродукты, применимые в органическом синтезе. Однако, катализатор для данного процесса должен отвечать ряду важных требований, и, прежде всего, обладать высокой селективностью по отношению к сераорганическим производным, поскольку число веществ в исходной смеси может быть достаточно велико.

Для решения задачи селективного извлечения халькогенидов удобным решением является реакция с алкином приводящая к образованию продуктов присоединения. В качестве модели была выбрана смесь халькогенидов, содержащая фенилселенол, тиофенол и циклогексантиол в соотношении 1:1:1 (Схема 6).

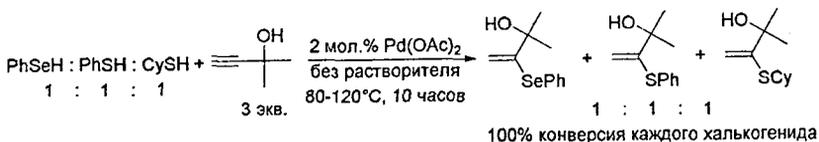


Схема 6. Модельная реакция селективного извлечения халькогенидов из смесей.

Проведение ЯМР-мониторинга присоединения смеси халькогенидов к 2-метил-3-бутин-2-олу показало исключительную селективность разработанного катализатора. Оказалось, что вначале реакция протекает исключительно по пути присоединения фенилселенола (Рисунок 4). После полной конверсии фенилселенола (примерно 40 минут) происходит «переключение» катализатора и реакция продолжается с тиофенолом. После расходования тиофенола (примерно 5 часов), в реакцию вовлекается циклогексантиол и процесс продолжается до полной конверсии последнего. Уникальной особенностью описанной каталитической системы является тот факт, что в каждый момент времени происходит селективное превращение лишь одного халькоген-содержащего компонента в смеси. При проведении опытов с бинарными смесями халькогенидов (PhSeH:PhSH, PhSeH: CySH и PhSH: CySH) во всех случаях наблюдалась аналогичная последовательность вступления в реакцию (PhSeH, затем PhSH, затем CySH).

Для дальнейшего изучения разработанной методики было проведено тестирование катализатора на ряде других алкинов (метилпропаргильовый эфир, *n*-гексин, 3-бутин-2-ол). Для всех изученных алкинов наблюдались аналогичные кинетические кривые и реакции протекали с высокой селективностью. Конечные выходы продуктов присоединения (Схема 6) составили 96-99%.

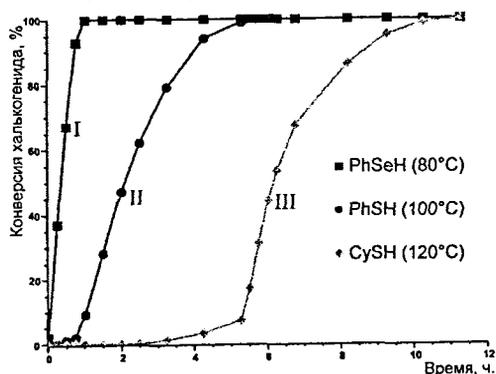


Рисунок 4. Каталитическая конверсия халькогенидов в многокомпонентной реакции присоединения; I, II, III – точки контроля элементного состава катализатора (см. обсуждение в тексте).

Важным параметром является избирательность катализатора по субстрату. Для проверки максимальной и минимальной концентрации халькогенида, при которой он селективно извлекается из смеси, был проведен ряд опытов с нежвимолярными смесями PhSeH:PhSH. Эксперименты показали, что фенилселенол селективно извлекается из смеси в диапазоне концентраций от 2 до  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л на

оне постоянной концентрации PhSH равной 2 моль/л. Даже при концентрации PhSeH  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л он был полностью превращен в соответствующий винилселенид (Схема 6). Таким образом, разработанная система показала превосходные результаты в динамическом диапазоне 1:10000.

Для изучения механизма каталитической реакции был установлен элементный состав атализатора в различные моменты времени на протяжении многокомпонентной реакции (Рисунок 4). ледует отметить, что традиционные техники микроанализа представляют информацию лишь о уммарном содержании каждого из элементов во всем объеме образца. Поэтому для изучения элементного состава была также применена техника EDS-SEM, позволяющая анализировать элементный состав поверхности частиц и показывающая изменение поверхности катализатора в ходе еакции.

По данным микроанализа, изначально образующийся катализатор (Рисунок 4, точка I) содержал в своем составе исключительно селен без примеси серы. Карты распределения элементов EDS-SEM оказали равномерное распределение селен-содержащих групп по поверхности катализатора. Иная картина наблюдалась для катализатора, выделенного в точке II: в состав катализатора входило от 3 до 5 % серы, в то время как содержание селена уменьшилось. Это свидетельствует о замещении части SePh групп в исходном комплексе  $[Pd(SePh)_2]_n$  на группы SPh. По данным EDS большая часть серосодержащих групп была локализована на поверхности катализатора. Последующая реакция с CySH привела к незначительному увеличению содержания серы в образце, при этом соотношение S:Se в массе и на поверхности катализатора также оставалось практически неизменным (Рисунок 4, точка III).

Полученные данные свидетельствовали о процессе обмена поверхностных халькогенидных групп в ходе реакции, что приводило к модификации катализатора. Поэтому ключевым вопросом оставалось влияние концевых (на поверхности катализатора) и мостиковых (в ядре катализатора) халькогенидных групп (Рисунок 5) на активность и селективность катализатора.

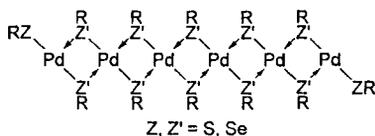


Рисунок 5. Структура координационного полимера  $[Pd(ZR)]_n$ .

Для понимания причин наблюдаемой реакционной способности мостиковых и концевых халькогенидных групп, было проведено детальное теоретическое исследование поверхности потенциальной энергии каталитической реакции. Расчеты велись методом гибридного функционала плотности B3LYP в базе 6-31G(d) для атомов H, C, O, S, Se и с использованием псевдопотенциала Lan12dz для атомов Pd.

Согласно результатам расчетов, на первом этапе происходит реакция предшествующего катализатора –  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  с халькогенидом с образованием каталитически активного полиядерного комплекса. Данный комплекс может иметь как циклическую, так и линейную структуру, причём согласно полученным данным  $\Delta G/n$  (свободная энергия образования комплексов,  $n$  - число звеньев), при  $n \geq 6$  линейная организация является более предпочтительной.

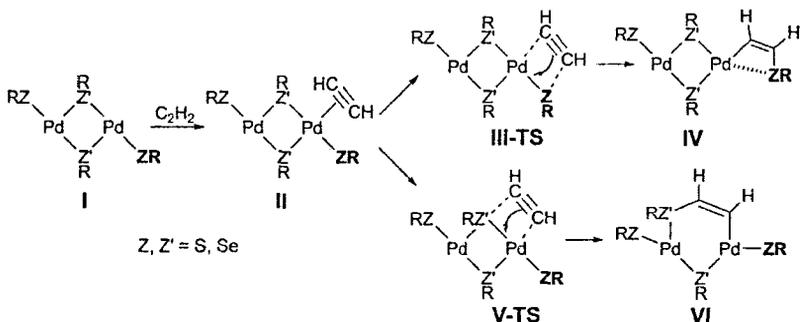


Схема 7. Внедрение алкина в связь Pd-Z и Pd-Z' в модельных биядерных комплексах.

Дальнейший процесс координации и внедрения алкина по связи Pd-Z может протекать по двум различным путям – внедрения в связь мостиковой (II→V-TS) либо концевой (II→III-TS) халькогенидно группы (Схема 7). Квантово-химическое моделирование показало, что величина рассчитанного активационного барьера при внедрении алкина в связь концевой группы Pd-ZR (II→III-TS) составил 5.9-7.3 ккал/моль. Активационный барьер в реакции внедрения по связи Pd-Z' мостиковой группы (II→V-TS) намного превышает это значение и составляет 20.5-22.6 ккал/моль. Процесс внедрения участием концевой группы (II→IV) является экзотермическим и рассчитанное значение  $\Delta G = -15..-2$  ккал/моль для различных комбинаций Z и Z'. Внедрение по связи мостиковой группы (II→VI) протекает эндотермически,  $\Delta G = 5..10$  ккал/моль для различных комбинаций Z и Z'.

В соответствии с полученными расчетными данными комплексы металла, не содержащие концевых  $\mu^1\text{-ZR}$  групп не должны проявлять каталитической активности в изучаемой реакции. Для подтверждения этого факта, был синтезирован циклический комплекс палладия  $[\text{Pd}(\text{S}^n\text{Hex})_2]_6$  (13), котором присутствуют только мостиковые  $\mu^2\text{-Z'R}$  группы. Строение комплекса в твердом виде было определено с помощью рентгеноструктурного анализа (Рисунок 6). Строение и состав комплекса в растворе было подтверждено при помощи спектроскопии ЯМР и ESI-MS, полное отнесение сигнала было выполнено при помощи селективного эксперимента TOCSY и  $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$  HSQC.

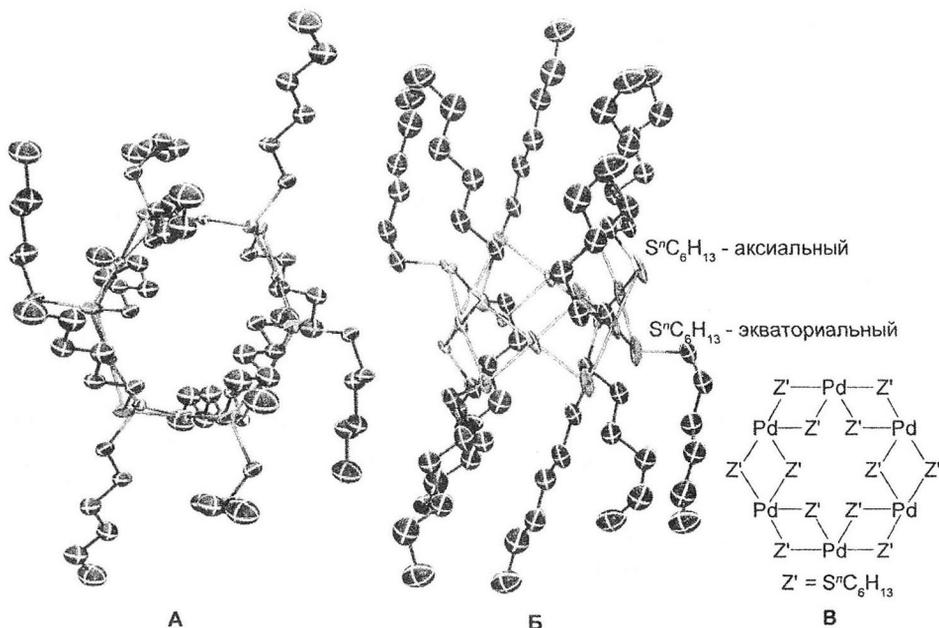


Рисунок 6. Молекулярная структура (А), вид вдоль плоскости цикла (Б), показывающий две различные ориентации "Гекс-групп и формула (В) комплекса [Pd(S<sup>n</sup>Hex)<sub>2</sub>]<sub>6</sub> (13).

Результаты экспериментов показали, что данный комплекс не проявляет каталитической активности в реакции присоединения *n*-гексантиола к 2-метил-3-бутин-2-олу (Схема 8), что полностью подтверждает сделанные выводы.

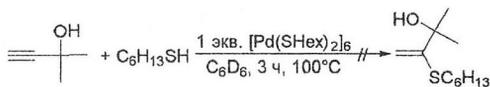


Схема 8. Реакция комплекса 13 с алкином.

Важным фактором, обуславливающим уникальность разработанного катализатора являлась его способность к быстрой модификации активного центра в зависимости от состава реакционной смеси. Для объяснения этого явления был предложен механизм адаптивной перестройки. Согласно данным квантово-химических расчетов, на поверхности катализатора может иметь место процесс обмена концевых халькогенидных групп (Схема 9), что было подтверждено экспериментально методом EDS SEM.

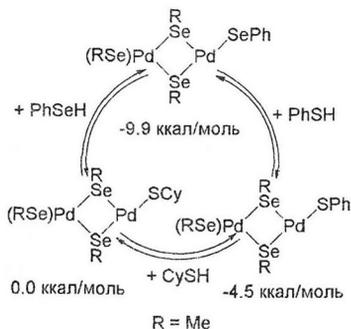


Схема 9. Предполагаемый механизм адаптивной перестройки катализатора.

Для моделирования трехкомпонентной системы, был проведен квантово-химический расчет процесса обмена терминального лиганда в биядерном комплексе  $(RSe)Pd(SeR)_2PdSCy$ . Было показано, что замена  $SCy$  на  $SPh$  является экзотермическим процессом с  $\Delta G = -4.5$  ккал/моль, в то время как  $\Delta G$  для процесса обмена  $SCy \rightarrow SePh$  более чем в два раза превышает это значение и составляет  $-9.9$  ккал/моль (Схема 9). Рассчитанные значения  $\Delta G$  соответствуют наблюдаемой реакционной способности для трех различных халькогенидов:  $PhSeH > PhSH > CySH$ .

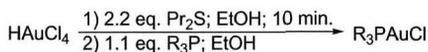
Как и в случае с катализируемым комплексами никеля присоединением тиолов, было интересно сравнить поведение гомогенных и гетерогенных систем в данной каталитической реакции. Для создания гомогенной каталитической системы в качестве предшественника катализатора был использован комплекс  $Pd(PPh_3)_4$ , образующийся *in situ* из  $Pd_2dba_3$  и  $PPh_3$ . В присутствии избытка фосфина методом спектроскопии  $^{31}P$  в данной системе было зафиксировано образование комплексов  $Pd(ZR)_2(PPh_3)_2$  (см. раздел 2.2). Наличие фосфина предотвращало агрегацию комплексов в нерастворимый полимер. Индивидуальная реакция  $PhSH$  или  $PhSeH$  с алкином приводила к образованию смеси продуктов винильного типа, содержащих одну, либо две халькогенидные группы. Еще более низкая селективность наблюдалась в случае введения в реакцию бинарной смеси  $PhSH:PhSeH = 1:1$ . В данной реакции наблюдалось образование смеси более 10 различных продуктов с различными сочетаниями  $SPh$  и  $SePh$  групп в каждой из молекул.

### 3 Образование связи C-S с участием комплексов золота

#### 3.1 Синтез предшественников катализаторов на основе $Au(I)$ .

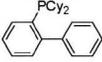
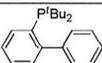
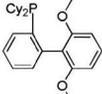
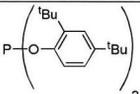
В качестве источника золота было взято соединение  $HAuCl_4$ , поскольку оно более легко доступно и менее гигроскопично по сравнению с  $AuCl_3$ . Задачей данного этапа работы являлась разработка метода, позволяющего синтезировать широкий спектр комплексов и частиц золота из доступных органических предшественников ("каталитический конструктор"). Оптимизация условий проведения реакции и

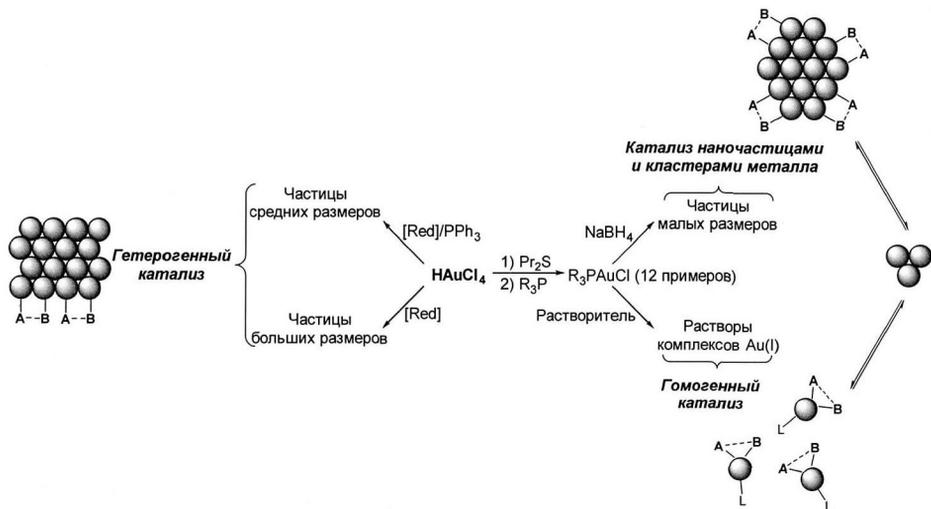
способа выделения продукта позволили повысить выход комплекса золота в расчете на выделенный продукт до 99% в модельной реакции синтеза  $\text{Ph}_3\text{PAuCl}$  (Схема 10). В оптимизированных условиях было синтезировано 12 различных комплексов золота (**14** – **25**, Схема 10) с выходами 90-99%. Полученные значения в среднем на 30% превышают выходы по опубликованным в литературе методикам. Чистота и состав комплексов определены методами ЯМР и масс-спектрометрии высокого разрешения ESI-MS.



**Схема 10. Оптимизированная методика для синтеза комплексов  $\text{R}_3\text{PAuCl}$ .**

**Таблица 2. Выходы комплексов  $\text{R}_3\text{PAuCl}$ , синтезированных по разработанной методике.**

№	$\text{R}_3\text{P}$	Выход выделенного продукта, %	№	$\text{R}_3\text{P}$	Выход выделенного продукта, %
1	$\text{Ph}_3\text{P}$ ( <b>14</b> )	99	9	 ( <b>22</b> )	97
2	$(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ ( <b>15</b> )	99	10	 ( <b>23</b> )	90
3	$(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ ( <b>16</b> )	95			
4	$(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ ( <b>17</b> )	95			
5	$(2\text{-Me-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ ( <b>18</b> )	99	11	 ( <b>24</b> )	97
6	$(2,6\text{-(MeO)}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3\text{P}$ ( <b>19</b> )	95	12	 ( <b>25</b> )	95
7	$(2\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ ( <b>20</b> )	95			
8	$\text{CyPh}_2\text{P}$ ( <b>21</b> )	95			



**Схема 11. Получение комплексов и частиц Au из единого предшественника.**

В рамках предлагаемой концепции "каталитического конструктора" можно синтезировать не только растворимые комплексы, но и потенциальные гетерогенные катализаторы на основе Au(0) (Схема 11). Для селективного синтеза частиц золота без образования примесей соединений Au(I) были использованы доступные восстановители – NaBH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·2HCl и гидрохинон. Во всех случаях наблюдалось образование частиц Au(0) в виде осадка или золотого зеркала. Была обнаружена зависимость морфологии образующихся частиц от типа восстановителя и присутствия лиганда (PPh<sub>3</sub>) в восстановительной среде. Важной особенностью разработанного метода является его хорошая воспроизводимость (известно, что рост частиц является трудно управляемым процессом, зависящим от большого числа внешних факторов). В оптимизированных условиях удалось добиться устойчивого получения одинаковых типов морфологии поверхности и средних размеров частиц в серии независимых экспериментов.

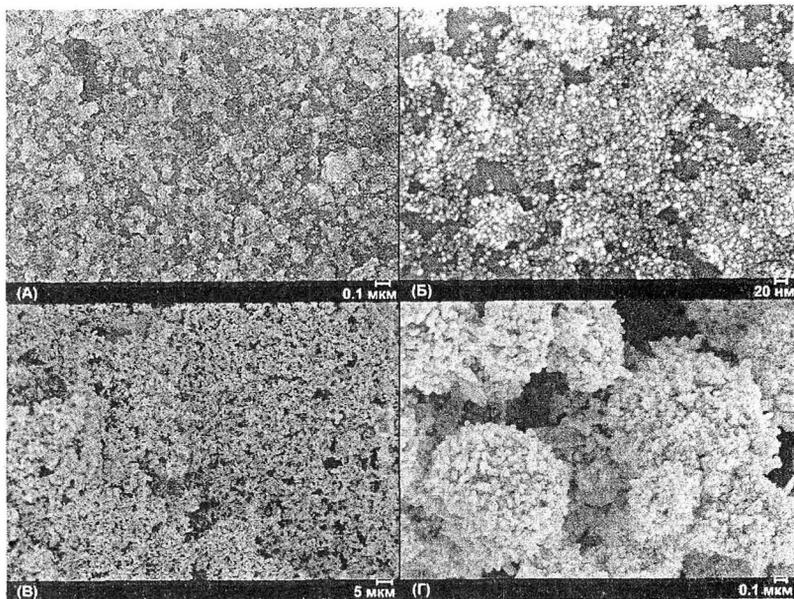


Рисунок 7. SEM изображения полученных частиц золота: А, Б – восстановление  $\text{Ph}_3\text{PAuCl}$  при помощи  $\text{NaBH}_4$ ; В,Г – восстановление  $\text{HAuCl}_4$  гидрохиноном в присутствии  $\text{PPh}_3$ .

Наиболее интересные результаты были получены при восстановлении комплекса  $\text{Ph}_3\text{PAuCl}$  боргидридом натрия (Рисунок 7, А и Б) и при восстановлении  $\text{HAuCl}_4$  гидрохиноном в присутствии  $\text{PPh}_3$  (Рисунок 7, В и Г). В случае восстановления  $\text{Ph}_3\text{PAuCl}$  боргидридом натрия, важной находкой стала структура полученного золотого зеркала. Как показало исследование методом FE-SEM, оно состояло из наночастиц золота диаметром около 5 нм с формой близкой к сферической, при этом границы между отдельными частицами оставались четко видны (Рисунок 7, А и Б). Помимо применений в катализе, подобные ультрадисперсные золотые пленки являются интересными объектами для материаловедения и нанoeлектроники.

FE-SEM анализ осадка, полученного при реакции  $\text{HAuCl}_4$  с гидрохиноном в присутствии  $\text{PPh}_3$  показал его сложную структурную организацию (Рисунок 7, В). Осадок состоял из крупных частиц, образующих сложную трехмерную структуру. При рассмотрении изображения с большим увеличением (Рисунок 7, Г) видно, что каждая макрочастица имеет высокоразвитую поверхность с многочисленными выступами и впадинами. Такой тип структуры является исключительно привлекательным для использования в гетерогенном катализе, поскольку большая поверхность и различные типы центров (вершины и грани частиц) становятся доступны для реакции с субстратом.

### 3.2 Синтез и реакционная способность комплекса Ph<sub>3</sub>PAuSPh

Согласно предполагаемому механизму каталитического присоединения нуклеофилов к кратным связям, ключевыми интермедиатами реакции с участием комплексов золота являются винилиденовые (Схема 12, А) и винильный (Схема 12, Б) комплексы золота.

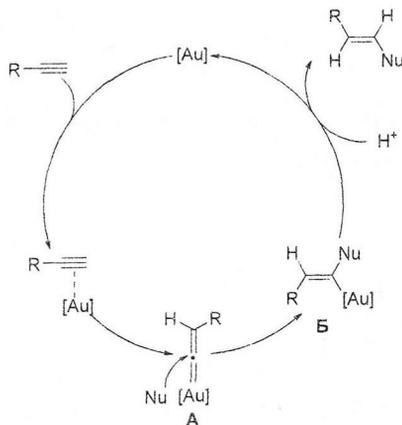
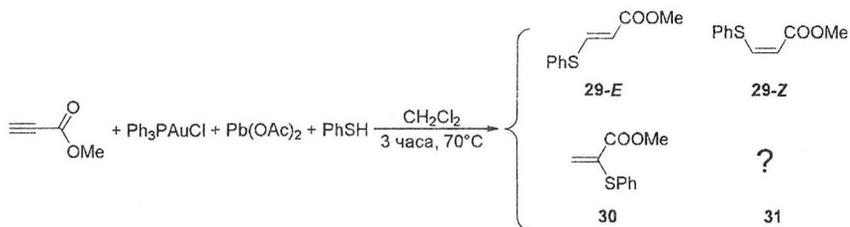


Схема 12. Общий механизм катализируемого комплексами золота нуклеофильного присоединения к алкинам.

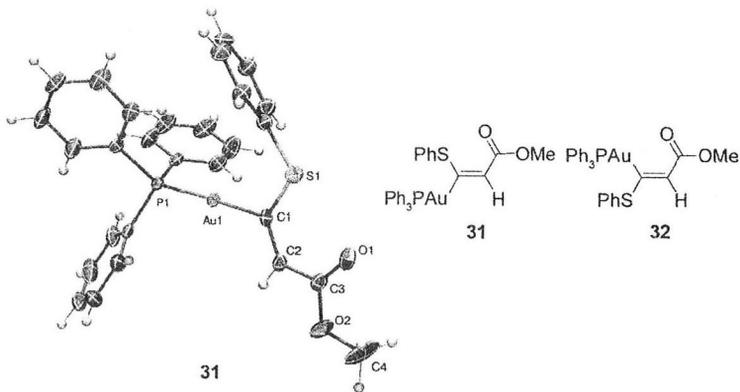
К сожалению, в силу малой стабильности, данные комплексы практически никогда не удавалось выделить в индивидуальном виде. В рамках изучения процесса образования связи C-S было проведено исследование реакции комплексов Ph<sub>3</sub>PAuSPh (27) и Ph<sub>3</sub>PAuSePh (28) с алкинами. Для получения комплексов 27 и 28 мы использовали реакцию Ph<sub>3</sub>PAuMe (26) с PhSH и PhSeH, соответственно.

Комплекс Ph<sub>3</sub>PAuSePh (28) продемонстрировал низкую реакционную способность по отношению к алкинам, поэтому дальнейшие исследования проводились с соединением Ph<sub>3</sub>PAuSPh (27). Было установлено, что синтезированный комплекс Ph<sub>3</sub>PAuSPh не реагирует с *n*-гексином даже при длительном нагревании. Однако в реакции Ph<sub>3</sub>PAuSPh с метилпропиолатом был зафиксирован образований ряда продуктов (Схема 13). Ими оказались винилсульфиды 29 и 30, а также неизвестное соединение 31, дающее в спектре <sup>1</sup>H дублет при 6.0 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия  $J = 6$  Гц. Комплекс Ph<sub>3</sub>PAuSPh в данной реакции получался *in situ* из доступных веществ: Ph<sub>3</sub>PAuCl, Pb(OAc)<sub>2</sub> и PhSH. Выделявшаяся при этом уксусная кислота далее участвовала в реакции в качестве донора протона. Реакция отдельно приготовленного Ph<sub>3</sub>PAuSPh с метилпропиолатом в хлоридном метиле в отсутствие кислоты даже при продолжительном нагревании приводила к образованию лишь продуктов некаталитического присоединения 29.



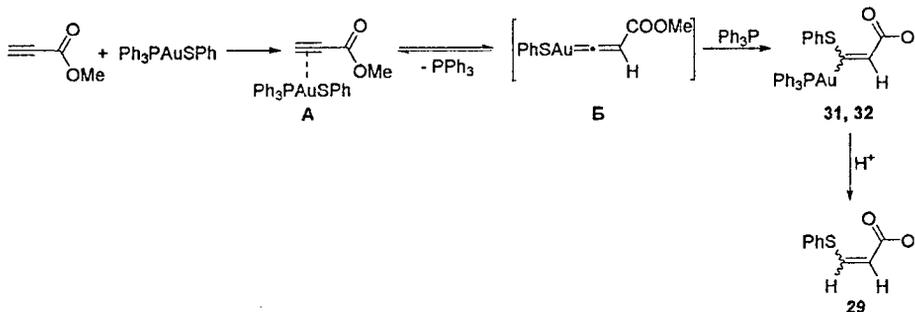
**Схема 13.** Состав продуктов, полученных при реакции комплекса **27** с метилпропиолатом.

Для изучения строения образовавшегося продукта **31** он был выделен в индивидуальном виде. При медленном упаривании раствора соединения **31** в хлористом метиле были получены бесцветные кристаллы, для которых был выполнен рентгеноструктурный анализ. Продукт **31** представлял из себя винильный комплекс золота с *гем*-расположением Ph<sub>3</sub>PAu- и PhS- групп (Рисунок 8), при этом группа Ph<sub>3</sub>PAu была ориентирована в *транс*-положение по отношению к карбоксильному заместителю. Расстояние C-Au составило 2.049 Å, угол Au-C-S 119.5°. Состав продукта был подтвержден методом HRMS. Помимо соединения **31**, был выделен также комплекс **32**, для которого была предложена структура изомерного винильного комплекса золота (Рисунок 8). Состав комплекса **32** был также подтвержден методом HRMS (рассчитано для C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>AuO<sub>2</sub>PS [M+H]=653.0911, найдено 653.0934, Δ=3.5 м.д.). Как показала спектроскопия <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P HSQC, расщепление сигналов в протонном спектре обусловлено спин-спиновым взаимодействием с атомом фосфора трифенилфосфинового лиганда. Константа спин-спинового взаимодействия <sup>4</sup>J<sub>P-H</sub> имеет для данных соединений достаточно большие величины: 6.3 и 10 Гц для **31** и **32**, соответственно.



**Рисунок 8.** Молекулярная структура соединения золота **31** по данным РСА и формулы комплексов **31** и **32**.

Образование в системе комплексов **31** и **32** позволяет сделать несколько важных выводов. Во-первых, наличие тиолятного лиганда в комплексе делает его устойчивым по отношению к протонолизу и позволяет выделить его в индивидуальном виде. Во-вторых, образование данных комплексов согласуется с предложенным ранее образованием алленовых интермедиатов в катализируемых золотом реакциях (Схема 12).



**Схема 14. Возможные пути образования комплексов **31** и **32**.**

На первом этапе рассматриваемой реакции происходит координация алкина к  $\text{Ph}_3\text{PAuSPh}$  образованием  $\pi$ -комплекса (Схема 14, А). Дальнейший 1,2-гидридный сдвиг приводит к образованию малостабильного промежуточного соединения – винлиденового комплекса золота Б. Формальная валентность атома золота в соединении Б равна трем. Однако известно, что из-за большого размер атома золота, обратное донирование с  $d$ -орбиталей золота на  $p$ -орбитали углерода затруднено, поэтому в карбеновых комплексах золота связь  $\text{Au}=\text{C}$  имеет в большой степени односвязный характер частичным разделением зарядов. При этом  $d$ -орбиталь атома Au может принимать участие в образовании связи Au-S в соединении Б.

Миграция SPh-группы в промежуточном комплексе приводит к образованию винильны производных **31** и **32**. в данном процессе может происходить образование двух региоизомеров, что и наблюдалось экспериментально. Протонолиз связи C-Au в комплексах **31** и **32** приводит к образованию соответствующих изомеров соединения **29**.

## ВЫВОДЫ

1) Было показано, что определяющую роль в селективности катализируемого комплексами Ni присоединения тиолов к алкинам играет стадия внедрения алкина по связи Ni-S и дальнейшие пути трансформации полученного винильного комплекса. На основании предложенного механизма была разработана методика каталитического присоединения, позволившая получать продукты с высокими выходами при 100% атомной эффективности.

2) Продемонстрировано, что  $^{31}\text{P}$  DOSY ЯМР является быстрым и информативным методом для изучения механизмов каталитических превращений. Данный метод был успешно использован для идентификации моноядерных и биядерных комплексов палладия – ключевых интермедиатов в реакции присоединения дисульфидов к алкинам.

3) Был разработан наноразмерный катализатор на основе палладия для селективного извлечения халькогенидов из смесей. Обнаруженный эффект адаптивной перестройки катализатора позволяет с исключительной селективностью извлекать целевые соединения на фоне высокой концентрации примесей, даже в случае изменяющегося во времени состава реакционной массы.

4) Был предложен и реализован удобный метод для синтеза широкого круга растворимых комплексов золота(I) и наночастиц золота из единого предшественника без использования сложных экспериментальных процедур. В рамках предложенной концепции "каталитического конструктора" были получены соединения Au(I) и частицы Au(0) из простых и доступных предшественников.

5) Впервые выделены уникальные винильные комплексы Au(I), подтверждающие ключевую роль винилиденовых комплексов в каталитических реакциях. Показано, что распад данных комплексов в кислых условиях приводит к образованию линейных винилсульфидов – продуктов присоединения тиолов к алкинам.

### Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. S.S. Zalesskiy, A.E. Sedykh, A.S. Kashin, V.P. Ananikov "Efficient General Procedure To Access a Diversity of Gold(0) Particles and Gold(I) Phosphine Complexes from a Simple  $\text{HAuCl}_4$  Source. Localization of Homogeneous/Heterogeneous System's Interface and Field-Emission Scanning Electron Microscopy Study." *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3550.
2. V.P. Ananikov, N.V. Orlov, S.S. Zalesskiy, I.P. Beletskaya, V.N. Khrustalev, K. Morokuma, D.G. Musaev "Catalytic Adaptive Recognition of Thiol (SH) and Selenol (SeH) Groups Towards Synthesis of Functionalized Vinyl Monomers." *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6637.

3. S.S. Zalesskiy, V.P. Ananikov "Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> as a Precursor of Soluble Metal Complexes and Nanoparticles: Determination of Palladium Active Species for Catalysis and Synthesis." *Organometallics* **2012**, *31*, 2302.
4. V.P. Ananikov, S.S. Zalesskiy, I.P. Beletskaya "Catalytic (Ni, Pd, Pt, Rh and Au) and Non-Catalytic Reactions for Atom-Economic Carbon-Sulfur, Carbon-Selenium and Carbon-Tellurium Bonds Formation." *Curr. Org. Synth.* **2011**, *8*, 2.
5. V.P. Ananikov, S.S. Zalesskiy, V.V. Kachala, I.P. Beletskaya "NMR approach for the identification of dinuclear and mononuclear complexes: The first detection of [Pd(SPh)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and [Pd<sub>2</sub>(SPh)<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] - The intermediate complexes in the catalytic carbon-sulfur bond formation reaction." *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 400.
6. В.П. Анаников, С.С. Залесский, Н.В. Орлов, И.П. Белецкая "Катализируемое комплексами никеля присоединение тиофенола к алкинам: образование связей углерод-сера и углерод-углерод" *Изв. АН сер. хим.* **2006**, *11*, 2030.
7. С.С. Залесский, В.П. Анаников "Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> как предшественник каталитически активных комплексов и наночастиц: строение и стабильность в растворе." *V Молодежная конференция ИОХ РАН, Москва, Россия*, **2012**.
8. S.S. Zalesskiy, V.P. Ananikov "Classification of Pd-based Catalytic System by Modern NMR Techniques." *European Conference on Magnetic Resonance EUROMAR-2012*, Dublin, Ireland, **2012**.
9. S.S. Zalesskiy, V.P. Ananikov "Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> as a Precursor of Soluble Metal Complexes and Nanoparticles: Possibilities for Homogeneous and Heterogeneous Catalysis" *International Conference «Catalysis in Organic Synthesis» ICCOS-2012*, Moscow, Russia, **2012**.
10. S.S. Zalesskiy, V.P. Ananikov "Determination of Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium Structure and Purity in Solution by Modern NMR Techniques" *XV International Young Scientists School «Actual Problems of Magnetic Resonance and its Applications»*, Kazan, Russia, **2012**.
11. S.S. Zalesskiy, I.P. Beletskaya, V.P. Ananikov "DOSY NMR Approach for the Identification of Dinuclear and Mononuclear Palladium Complexes under Catalytic Conditions" *XIX European conference on Organometallic Chemistry (EUCOMC-2011)*, Toulouse, France, **2011**.

Подписано в печать 24.05.2013 г.  
Печать трафаретная  
Печатных листов формат 60\*90/16 - 1,5  
Заказ № 201  
Тираж: 100 экз.  
Типография «Sunprint®»  
119334, Москва, Ленинский пр-т, д. 37А  
(495) 626-42-43  
[www.sunprint.ru](http://www.sunprint.ru)  
[www.sunpromo.ru](http://www.sunpromo.ru)