

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

На правах рукописи



Кашин  
Алексей Сергеевич

**Образование связей углерод-углерод и углерод-сера в каталитическом  
присоединении к ацетиленовым углеводородам и реакциях  
кросс-сочетания**

02.00.03 – Органическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
член-корреспондент РАН,  
В.П. Анаников

Москва – 2014

## Содержание

Список использованных сокращений. ....	- 4 -
1. Введение.....	- 5 -
2. Обзор литературы. ....	- 6 -
2.1. Твердофазные реагенты для металл-катализируемых превращений. - 6 -	
2.1.1. Каталитические реакции функционализации молекул на твердых носителях. ....	- 6 -
2.1.2. Каталитические реакции с твердофазными реагентами, сопровождающиеся разрывом связей субстрат – носитель.....	- 11 -
2.2. Реакции с участием 1,4-дийод-1,3-диенов.....	- 15 -
2.2.1. Синтез ациклических соединений.....	- 15 -
2.1.2. Синтез гетероциклических соединений. ....	- 24 -
2.1.3. Синтезы с участием карбонильных и родственных им соединений.....	- 28 -
2.2. Методы синтеза 1,4-дийод-1,3-диенов. ....	- 30 -
2.2.1. Синтез замещенных 1,4-дийод-1,3-диенов. ....	- 30 -
2.2.2. Синтез 1,4-дийодбута-1,3-диена.....	- 34 -
3. Обсуждение результатов. ....	- 36 -
3.1. Использование наноструктурированных халькогенидов никеля в качестве реагентов для C-S кросс-сочетания. ....	- 36 -
3.1.1. Оптимизация условий проведения реакции на примере взаимодействия йодбензола и тиофенолята никеля.....	- 37 -
3.1.2. Формирование металлических покрытий методом магнетронного распыления и их исследование методом СЭМ. ....	- 45 -
3.1.3. Сравнение активности различных субстратов в реакции кросс-сочетания углерод-сера с участием тиолятов никеля. ....	- 50 -
3.2. Получение биссерзамещенных диенов по реакции <i>E,E</i> -1,4-дийодбута-1,3-диена с тиолями никеля. ....	- 58 -

3.2.1. Селективный каталитический синтез <i>E,E</i> -1,4-дийодбута-1,3-диена по атом-эффективной реакции ацетилен и йода. ....	59 -
3.2.2. Изучение изомеризации <i>E,E</i> -1,4-дийодбута-1,3-диена в растворе. ....	66 -
3.2.3. Реакции C-S кросс-сочетания с участием <i>E,E</i> -1,4-дийодбута-1,3-диена. ....	71 -
4. Экспериментальная часть. ....	74 -
4.1. Общие сведения. ....	74 -
4.2. Эксперимент к разделу 3.1.1. ....	75 -
4.3. Эксперимент к разделу 3.1.2. ....	80 -
4.4. Эксперимент к разделу 3.1.3. ....	83 -
4.5. Эксперимент к разделам 3.2.1 и 3.2.2. ....	86 -
4.6. Эксперимент к разделу 3.2.3. ....	90 -
5. Выводы. ....	95 -
6. Благодарности. ....	96 -
7. Список использованной литературы. ....	97 -

### **Список использованных сокращений.**

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

КССВ – константа спин-спинового взаимодействия

ЯЭО – ядерный эффект Оверхаузера

РСА – рентгеноструктурный анализ

COSY – гомоядерная корреляционная спектроскопия ЯМР (COrellation SpectroscopY)

HSQC – гетероядерная корреляционная спектроскопия ЯМР для наблюдения прямых КССВ (Heteronuclear Single-Quantum Coherence)

СЭМ (SEM) – сканирующая электронная микроскопия (Scanning Electron Microscopy)

FE-SEM – сканирующая электронная микроскопия с полевой эмиссией (Field Emission Scanning Electron Microscopy)

ЭДС (EDX) – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy)

TMEDA – N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин

TEEDA – N,N,N',N'-тетраэтилэтилендиамин

drpm - 1,1-бисдифенилфосфинометан

drpe - 1,2-бисдифенилфосфиноэтан

## 1. Введение.

В последние десятилетия реакции образования связей углерод-углерод и углерод-гетероатом, катализируемые комплексами переходных металлов, внесли значительный вклад в область тонкого органического синтеза, производства медицинских препаратов и создания новых материалов [1, 2, 3, 4, 5]. Реакции кросс-сочетания являются в настоящее время мощным и универсальным методом, позволяющим вводить в молекулы органических соединений арильные, алкенильные, диенильные и алкинильные фрагменты. Высокая толерантность данных реакций к различным функциональным группам дает возможность осуществлять превращения с использованием широкого круга субстратов. Удобство и универсальность рассматриваемой методологии синтеза органических соединений привели к значительному росту интереса исследователей к реакциям образования связей углерод-углерод и углерод-гетероатом с участием соединений переходных металлов, что способствовало появлению целого ряда новых каталитических систем. В настоящее время огромное число публикаций посвящено исследованию реакций кросс-сочетания в растворе. Гораздо меньше внимания уделяется превращениям с участием твердофазных реагентов, несмотря на перспективы их использования для расширения методологии современного органического синтеза [6, 7]. Таким образом, поиск новых типов твердофазных реагентов и исследование превращений на их основе остается актуальной задачей. Одним из типов твердофазных реагентов, которые могут участвовать в реакциях образования связей углерод-гетероатом, являются наноструктурированные халькогениды переходных металлов. Эти вещества зарекомендовали себя в электронике и оптике, однако примеры их применения в органическом синтезе достаточно редки, что делает данные соединения интересными объектами для изучения с точки зрения возможного расширения их синтетического потенциала.

## **2. Обзор литературы.**

### **2.1. Твердофазные реагенты для металл-катализируемых превращений.**

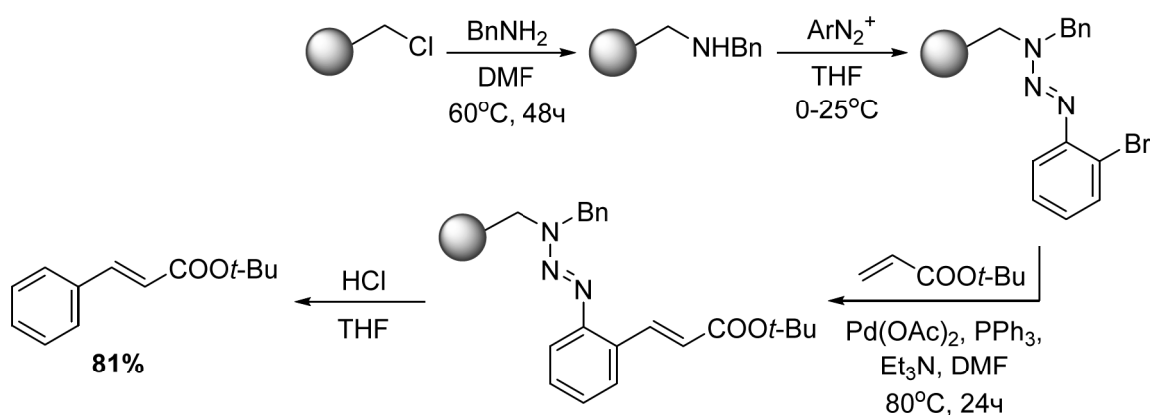
Каталитические реакции образования связей углерод-углерод и углерод-гетероатом с участием твердофазных реагентов вносят значительный вклад в расширение методологии синтетической органической химии. Их большая эффективность, экономичность и экологичность по сравнению с классическими гомогенными превращениями делает данные реакции более привлекательными как для промышленности, так и для академической науки [8, 9, 10, 11, 12]. Все известные каталитические процессы в системе «твердый реагент – раствор» можно условно разделить на две группы. К первой относятся реакции, в которых не происходит отделение субстрата от носителя, ко второй – реакции, сопровождающиеся высвобождением низкомолекулярных фрагментов. Рассмотрим избранные примеры реакций для каждой из групп по отдельности.

#### **2.1.1. Каталитические реакции функционализации молекул на твердых носителях.**

Заметные достижения исследователей в области создания функционализированных полимерных материалов позволили расширить круг реакций, которые могут быть проведены с использованием твердофазных реагентов. Было создано большое число групп-линкеров, прочно удерживающих субстрат на полимерном носителе в условиях превращений, катализируемых комплексами переходных металлов, но, в то же время, позволяющих в дальнейшем легко отделять продукт реакции [13].

Наиболее распространенными субстратами для твердофазных металл-катализируемых реакций являются арилгалогениды, иммобилизованные на твердых носителях. С их участием были успешно проведены реакции Хека [14], Сузуки [15], Соногаширы [16] и Негиши [17].

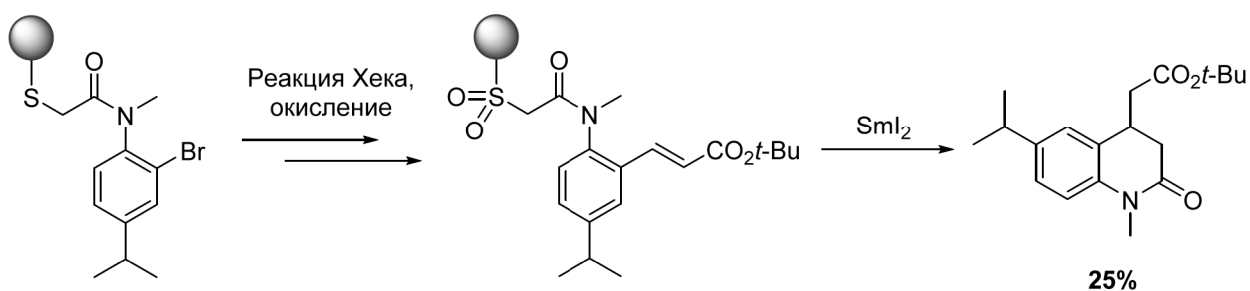
Одним из первых примеров реакции Хека на твердом носителе стала реакция с участием арилгалогенидов, связанных с твердым носителем через триазеновый фрагмент [18]. В качестве исходного полимерного носителя выступала коммерчески доступная смола Меррифилда, которая обрабатывалась бензиламином в диметилформамиде, а затем солью арилдиазония, содержащей атом брома в ароматическом кольце. В результате был получен твердофазный реагент, который вводился в реакцию Хека с *трет*-бутилакрилатом. Полученный *трет*-бутилциннанат отделялся от носителя путем обработки смолы соляной кислотой в тетрагидрофуране или системой  $\text{H}_3\text{PO}_2/\text{Cl}_2\text{HCCO}_2\text{H}$  (Схема 1). Выход продукта составил 81% в расчете на иммобилизованный бромид.



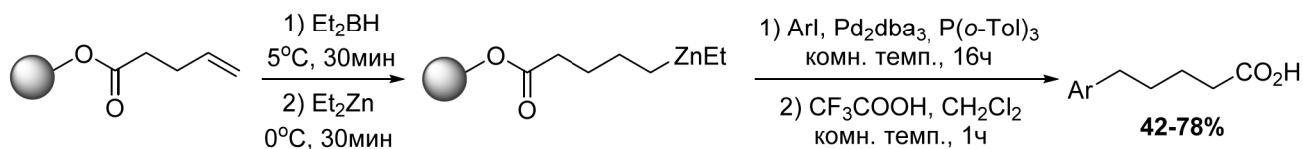
**Схема 1.**

Подобная методология была также успешно использована в ряде других превращений, например, в реакциях Сузуки и Соногаширы [19].

Помимо собственно смолы Меррифилда в металл-катализируемых твердофазных реакциях используется ряд её аналогов. Так, на основе хлорметилированного сополимера полистирола и дивинилбензола был получен носитель, содержащий тиольные функциональные группы [20]. Данный материал был использован в синтезе замещенных тетрагидрохинолонов [21]. Одной из ключевых стадий данного синтеза являлась реакция Хека (Схема 2).

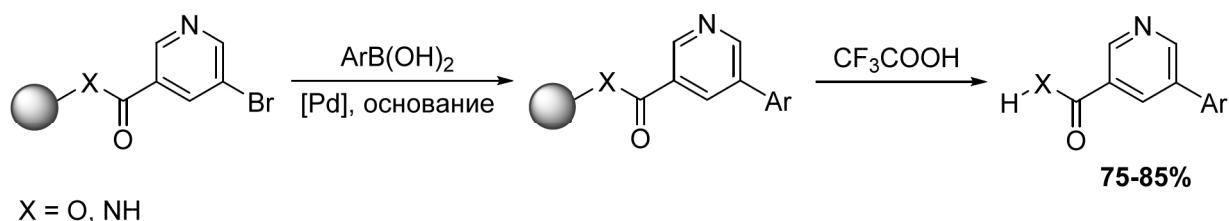


Широко используемая в химической практике смола Ванга также нашла применение для реакций кросс-сочетания. В работе [22] описана методика получения твердофазного цинкорганического реагента для реакции Негиши в качестве исходного соединения использовалась пент-4-еновая кислота на полимерном носителе (смоле Ванга). Последовательность реакций гидроборирования, перметаллирования с участием диэтилцинка, каталитического кросс-сочетания и расщепления продукта под действием трифторуксусной кислоты позволила получить ряд 5-арилпентановых кислот с выходами до 78% при использовании 2.5 мол.% палладиевого катализатора (Схема 3).



С использованием техники твердофазного синтеза на смолах Ванга и Ринка были получены арильные производные никотиновой кислоты и никотинамида, соответственно [23]. В качестве ключевой стадии в данном синтезе выступала реакция Сузуки (Схема 4). Катализатором данной реакции служил  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  в количестве 5 мол.%. Продукты были получены с выходами 75-85% в расчете на исходный полимер.

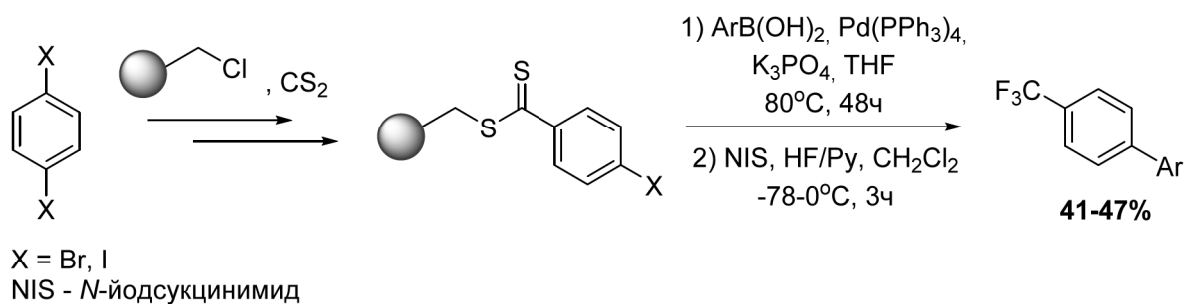




**Схема 4.**

В работе [24] силилированный полистирол был использован в качестве носителя для иммобилизации различных изомерных йодбензойной кислот, которые служили субстратами для твердофазных реакций Хека, Сузуки и Соногаширы. Конверсия исходных соединений во всех случаях была близка к количественной. Продукт реакции Хека с этилакрилатом, был выделен в виде сложного эфира с выходом 70% после обработки смолы тетрабутиламмоний фторидом.

Стратегия, заключающаяся в дополнительной функционализации продукта твердофазной реакции в процессе его отделения от носителя была использована для получения трифторметилзамещенных производных бифенила [25]. На первой стадии данного превращения из смолы Меррифилда, дигалогенбензола и сероуглерода получали галогензамещенный ароматический дитиоат, прикрепленный к полимерному носителю. Целевой продукт образовывался в результате реакции Сузуки и последующего фторирования, приводящего к замещению атомов серы в дитиоатном фрагменте на атомы фтора (Схема 5). Все продукты были получены с выходами порядка 45%.



**Схема 5.**

Помимо задач классической синтетической органической химии, твердофазный синтез с применением каталитических превращений может быть использован для получения новых наноматериалов. Так, добавление реакций кросс-сочетание к хорошо известной методике синтеза пептидов на полимерных носителях позволяет создавать 1D наноструктуры, содержащие полиненасыщенные и пептидные фрагменты [26, 27].

Одна из особенностей твердофазного синтеза, заключающаяся в высокой степени локализации субстрата, делает его мощным инструментом для создания библиотек молекул. В работе [28] была предложена методика параллельного синтеза с применением микроматричной техники. Субстраты для реакции Сузуки и медь-катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения помещались на целлюлозную подложку, покрытую смолой Ринка, затем на подложку наносились растворы катализаторов и других необходимых реагентов (точечно или на всю подложку целиком). После завершения реакции продукты отделялись путем обработки подложки парами трифторуксусной кислоты, что позволило избежать смешивания продуктов после отделения. Конверсия исходных веществ во всех случаях была близка к количественной, а все продукты были получены с чистотой от 95 до >98%. В случае реакции Сузуки был проведен одновременный синтез 70 соединений.

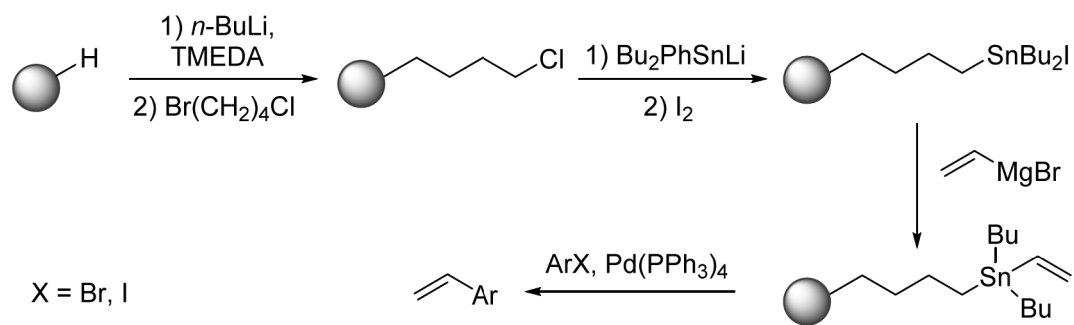
В настоящем разделе литературного обзора были рассмотрены примеры превращений на твердых носителях, в которых в ходе реакции не происходит разрушение связей между полимером и субстратом. Дальнейшее рассмотрение будет сфокусировано на реакциях, сопровождающихся отделением молекулярных фрагментов от носителя.

### **2.1.2. Каталитические реакции с твердофазными реагентами, сопровождающиеся разрывом связей субстрат – носитель.**

Данный раздел литературного обзора будет посвящен твердофазным реагентам, которые выступают в качестве доноров молекулярных фрагментов для реакций в растворе. Использование реагентов такого типа вместо их растворимых аналогов имеет ряд преимуществ, среди которых: возможность подавления побочных процессов за счет подбора специфических условий расщепления реагента, а также простота отделения непрореагировавшего соединения и возможность его повторного использования, делающая рентабельной процессы, использующие большие избытки реагентов; кроме того, твердофазные реагенты в ряде случаев могут служить заменой ядовитых или неудобных в обращении низкомолекулярных соединений.

Наиболее широкое распространение среди всех твердофазных реагентов для реакций кросс-сочетания получили оловосодержащие полимеры. Использование данных соединений существенно повышает потенциал реакции Стилле, делая её более удобной с методической точки зрения.

Так, в работе [29] описана методика получения полимерных материалов, являющихся перспективными реагентами для реакций образования связей углерод-углерод между винильными и арильными фрагментами. В качестве высокомолекулярной основы для данного синтеза использовалась смола Амберлит ХЕ 305. Обработка Амеберлита бутиллитием и 1-бром-4-хлорбутаном, последующее станнирование под действием  $\text{Bu}_2\text{PhSnLi}$  и, наконец, замена фенильного заместителя на атом йода позволили получить промежуточный продукт, который затем был напрямую провинилирован под действием винилмагнийбромида (Схема 6).



**Схема 6.**

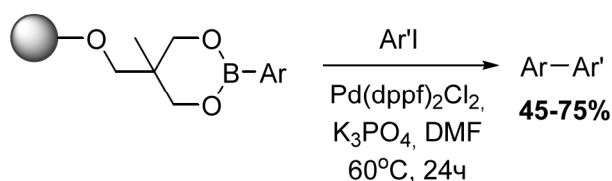
По реакции Стилле с использованием синтезированного твердофазного реагента был получен ряд замещенных стиролов (Схема 6). При использовании 5 мол.% катализатора за 40 часов при 110°C были достигнуты конверсии исходных веществ более 80% вплоть до количественных. Во всех случаях количество олова, вымытого в раствор, не превышало 16.5 м.д.

Помимо прямого винилирования под действием реактива Гриньяра, в рассматриваемой работе был предложен еще один способ получения твердофазного реагента для реакции Стилле. Ключевой стадией данного метода являлась радикальная реакция замещенного оловогидрида с алкином в присутствии динитрила азобисизомаасляной кислоты (AIBN). Основным недостатком данного подхода является низкая селективность радикального превращения [29].

В настоящее время в качестве носителей для оловоорганических реагентов используются различные полимерные материалы. Так, например, для реакции Стилле применяются реагенты на основе полинорборнена [30, 31] и чередующегося сополимера – поли(флуорен-фенилена) [32]. Стоит отметить, что, поскольку в результате реакции кросс-сочетания происходит замена винильного или арильного фрагмента у атома олова на атом галогена, то регенерация полимерного реагента может быть осуществлена путем обработки отработавшего носителя раствором соответствующего литий- или магнийорганического соединения.

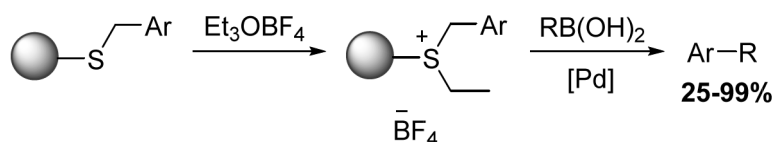
Другим типом полимерных реагентов для металл-катализируемых превращений являются эфиры бороновых кислот, пришитые на

высокомолекулярные носители. Данный класс соединений нашел применение для реакции Сузуки [33, 34]. Так, с использованием ряда циклических эфиров арилбороновых кислот были получены различные замещенные производные дифенила [34]. Реакция с арилйодидами проводилась в присутствии 3 мол.% палладиевого катализатора, выходы выделенных продуктов составили 45-75% в расчете на исходную загрузку полимерного носителя (Схема 7).



**Схема 7.**

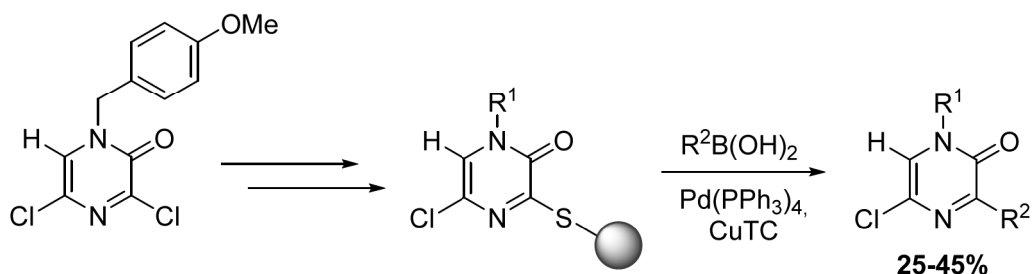
Помимо олово- и борсодержащих полимеров в качестве твердофазных реагентов применяются также серосодержащие соединения. В работе [35] описана стратегия синтеза производных дифенилметана и 2-бензилтиофена с использованием палладий-катализируемой реакции сульфониевых солей, иммобилизованных на твердом носителе, с бороновыми кислотами (Схема 8). Выходы продуктов варьируются от 25% до количественных. Стоит, однако, отметить, что данная реакция требует использования больших количеств палладиевого катализатора (20 мол.% Pd(dppf)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).



**Схема 8.**

Расщепление твердофазного реагента по связи углерод-сера было также использовано в синтезе производных 2(1*H*)-пиперазина [36]. Ключевым каталитическим превращением в данном синтезе являлась реакция Либескинда-Срогла (Схема 9). С использованием данной методики

было получено более 30 различных соединений с выходами 25-45% в расчете на исходный полимер. Загрузка палладиевого катализатора составила 6 мол.%, а количество использованного тиофенкарбоксилата меди – 3 эквивалента. Реакция проводилась в течение 2 дней при 50°C.



**Схема 9.**

На основании проведенного анализа литературы можно сделать вывод о том, что каталитические реакции с участием твердофазных реагентов, протекающие на поверхности носителя или сопровождающиеся отделением низкомолекулярных фрагментов, позволяют существенно повысить потенциал ряда синтетических методик за счет использования физических свойств и особенностей гетерогенных систем. В то же время, каталитические твердофазные реакции, по сравнению со своими классическими гомогенными аналогами, требуют больших количеств катализаторов и более жестких условий проведения реакций. Также стоит отметить, что в рассмотренной литературе отсутствуют примеры использования твердофазных реагентов в качестве источников гетероатомных функциональных групп для реакций кросс-сочетания.

## 2.2. Реакции с участием 1,4-дйод-1,3-диенов.

Первая часть литературного обзора была посвящена твердофазным реагентам, используемым в металл-катализируемых превращениях. Разделы 2.2 и 2.3 будут посвящены реакциям и методам синтеза 1,4-дйод-1,3-диенов – одному из наиболее интересных типов низкомолекулярных реагентов, используемых в реакциях кросс-сочетания и, позволяющих вводить в молекулы органических соединений готовые диеновые фрагменты.

Все описанные в литературе реакции с участием 1,4-дйод-1,3-диенов можно условно разделить на две группы: реакции, приводящие к образованию ациклических соединений (среди них преобладают каталитические реакции сочетания) и реакции приводящие к образованию карбо- и гетероциклов. Далее будут кратко рассмотрены обе группы реакций.

### 2.2.1. Синтез ациклических соединений.

Как было сказано выше, среди реакций данного типа преобладают каталитические реакции сочетания, приводящие к образованию новых связей углерод-углерод и углерод-гетероатом. В работах [37] и [38] представлена серия реакций сочетания *E,E*-1,4-дйодбута-1,3-диена с алкинами, реагентами Гриньяра, фосфор- и серосодержащими органическими соединениями (Схема 10).

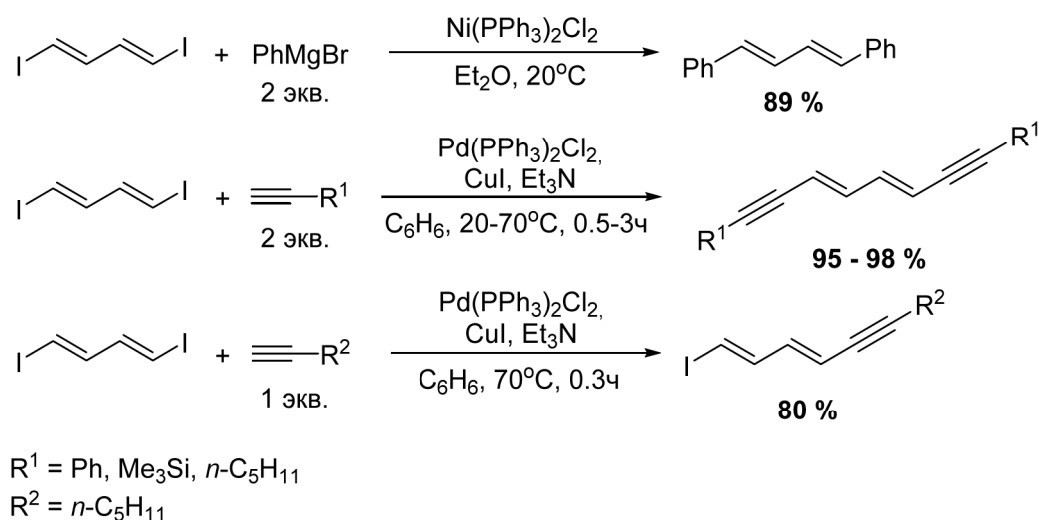
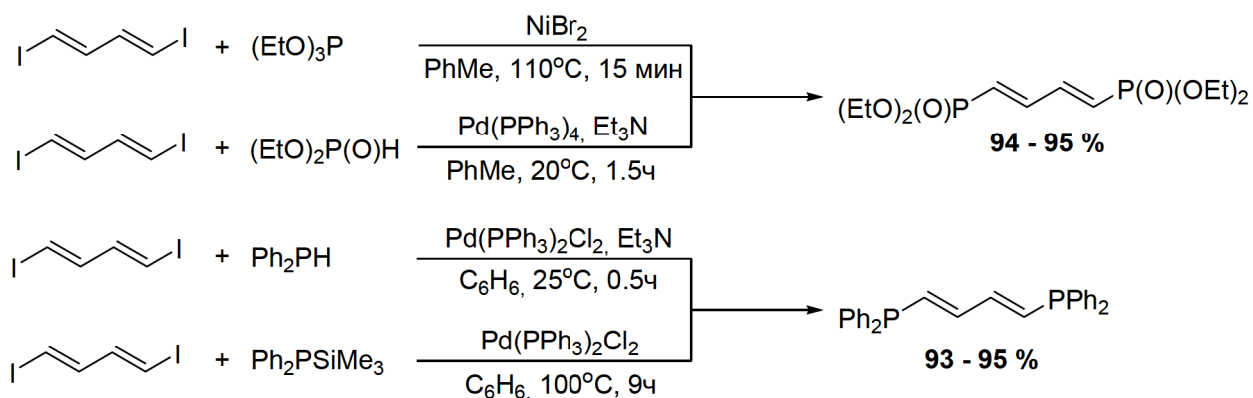


Схема 10.

Реакция *E,E*-1,4-дйодбута-1,3-диена с фенилмагнийбромидом (реакция Кумады-Корью) проводилась в присутствии 5 мол.% комплекса никеля в мягких условиях при температуре 20°C в течение полутора часов. Выход продукта составил 89%. Реакция *E,E*-1,4-дйодбута-1,3-диена с терминальными алкинами (реакция Соногаширы) проводилась в присутствии 4 мол.% палладиевого катализатора, 8 мол.% добавки йодида меди и основания в количестве, необходимом для полного связывания HI, образующегося в ходе реакции (т.е. эквивалентном количеству алкина). Примечательным является тот факт, что, в зависимости от условий реакции, может быть осуществлено присоединение одного или двух эквивалентов алкина. Выходы в случае присоединения двух эквивалентов алкина были близки к количественным (95-98%), а в случае присоединения одного эквивалента гептина-1 выход реакции составил 80%.

Рассмотрим теперь реакции, приводящие к образованию связи углерод-фосфор (Схема 11).



**Схема 11.**

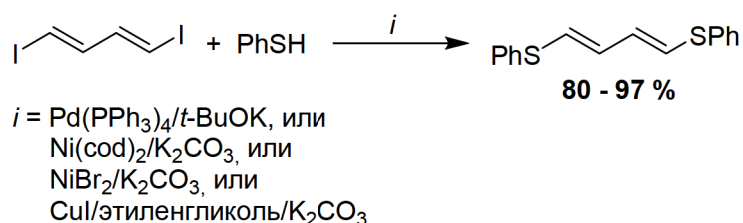
Две первые реакции иллюстрируют подходы к синтезу *E,E*-диенил-1,4-бисфосфонатов из *E,E*-1,4-дйодбута-1,3-диена. Первый подход заключается в использовании в качестве исходных фосфорсодержащих соединений триалкилфосфитов (в данном случае, триэтилфосфита), которые в присутствии никелевого катализатора вступают в реакцию Арбузова с



образованием целевого продукта. Второй подход заключается в проведении реакции кросс-сочетания *E,E*-1,4-дйодбута-1,3-диена с *N*-фосфонатом. Выход в обеих реакциях близок к количественному (94-95%). Катализаторами в данных реакциях являются комплексы нуль-валентных комплексов никеля и палладия с триэтилфосфитом, которые образуются *in situ* в ходе реакции (используется 10 мол.% предшественника катализатора и избыток фосфита или *N*-фосфоната).

Третья и четвертая реакции представляют собой реакции сочетания дифенилфосфина и дифенилтриметилсилилфосфина с *E,E*-1,4-дйодбута-1,3-диеном в присутствии палладиевого катализатора (количество катализатора составляет 4-5 мол.%). Выходы в данных реакциях близки к количественным (93-95%).

В работе [38] была детально рассмотрена реакция образования связи углерод-сера при действии тиофенола на *E,E*-1,4-дйодбута-1,3-диен в присутствии катализатора и основания (Схема 12).

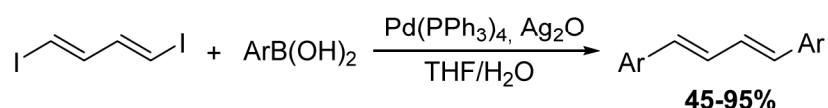


**Схема 12.**

В данной работе была подробно изучена возможность использования различных катализаторов и оснований для осуществления реакции C-S сочетания. В результате работы было показано, что высокие выходы продукта реакции (95-97%) могут быть получены при использовании соединений двухвалентного никеля в качестве катализатора и карбоната калия в качестве основания (растворителем в данной реакции служит диметилформамид). Также в качестве катализатора может быть использована система CuI/этиленгликоль (10 мол.% меди, 2 эквивалента этиленгликоля),

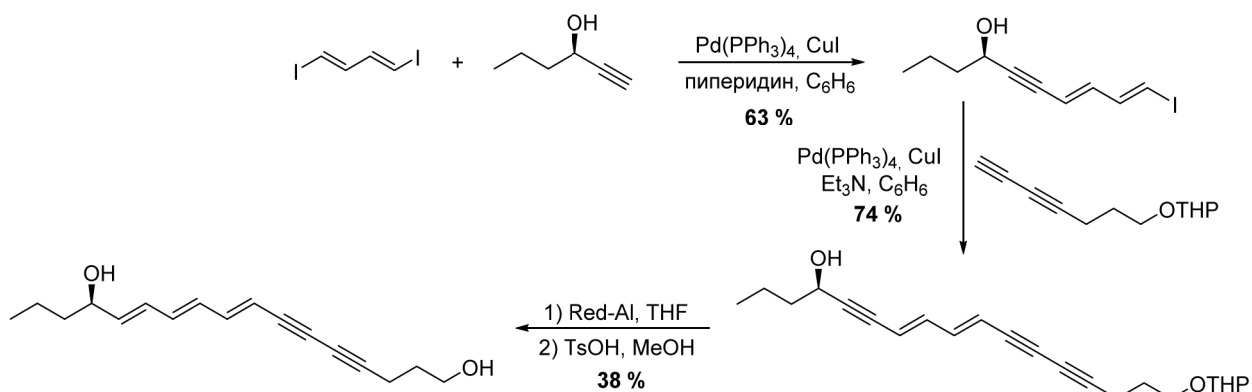
при этом продукт реакции образуется с выходом 90% в течение 9 часов при температуре 120°C.

Помимо уже описанных реакций в литературе существует ряд примеров использования 1,4-дйодбута-1,3-диена и замещенных 1,4-дйод-1,3-диенов в реакциях образования связей углерод-углерод. Так, например, в работе [39] приведен метод синтеза 1,4-диарильных и 1,4-дигетероарильных производных бутадиена по реакции сочетания ароматических или гетероароматических бороновых кислот с *E,E*-1,4-дйодбута-1,3-диеном в присутствии комплекса палладия (реакция Сузуки). Реакция проводится при комнатной температуре в присутствии 2 мол.% палладиевого катализатора и трех эквивалентов оксида серебра (I). Растворителем служила смесь тетрагидрофуран-вода (Схема 13).



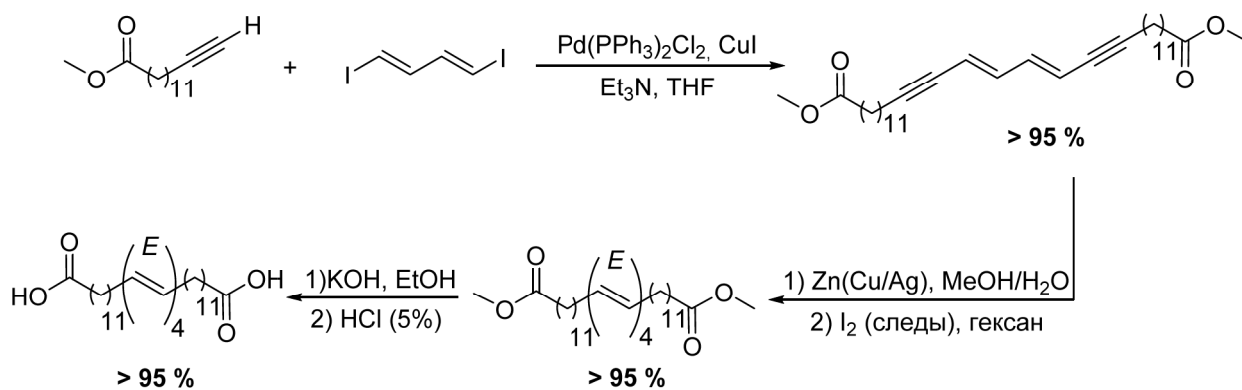
**Схема 13.**

В работе [40] описан синтез действующего начала растительного яда цикуты R-(-)-цикутоксина с использованием двух последовательных реакций сочетания *E,E*-1,4-дйодбута-1,3-диена с двумя терминальными алкинами (реакция Соногаширы). Селективное восстановление одной из тройных связей в полученном соединении с последующим удалением тетрагидропиранильной защитной группы позволило получить целевой продукт – цикутоксин с суммарным выходом по всем стадиям – 18%. Схема синтеза и выходы на промежуточных стадиях приведены ниже (Схема 14).



**Схема 14.**

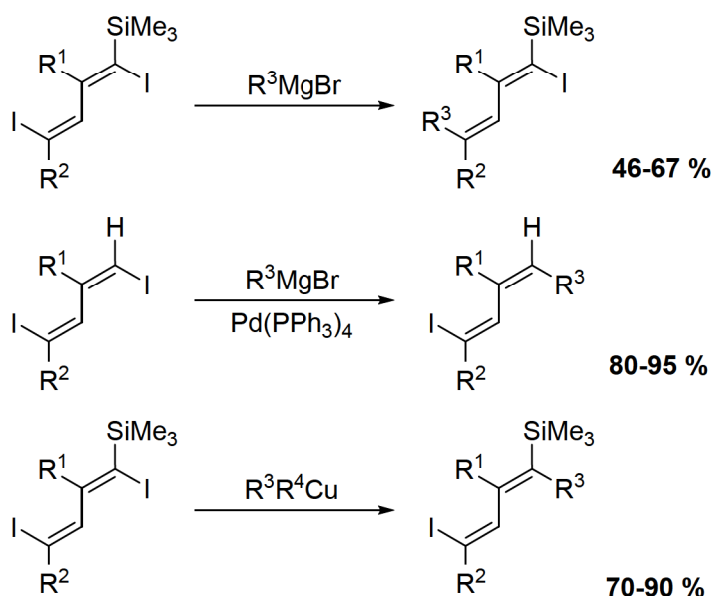
Стратегия синтеза полиенов через сочетание алкинов с *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диеном с последующим селективным восстановлением полученных диенинов встречается и в других работах. Ниже приведена схема синтеза полиенового флуоресцентного зонда, предназначенного для исследования строения липидных бислоев [41, 42] (Схема 15). Все приведенные реакции характеризуются высокими выходами (95% и выше).



**Схема 15.**

Все рассмотренные ранее реакции относились к незамещенному 1,4-дийод-1,3-диену. Реакции с участием такого диена дают возможность получать соединения, молекулы которых содержат дизамещенный диеновый фрагмент. Использование более сложных исходных 1,4-дийод-1,3-диенов

дает возможность получать соединения, содержащие три и более заместителей в диеновом фрагменте. В работах [43, 44, 45] описаны методы синтеза таких соединений по реакции 1,4-дйод-1,3-диенов с реактивами Гриньяра (в присутствии соединений палладия) или медьорганическими соединениями (Схема 16).

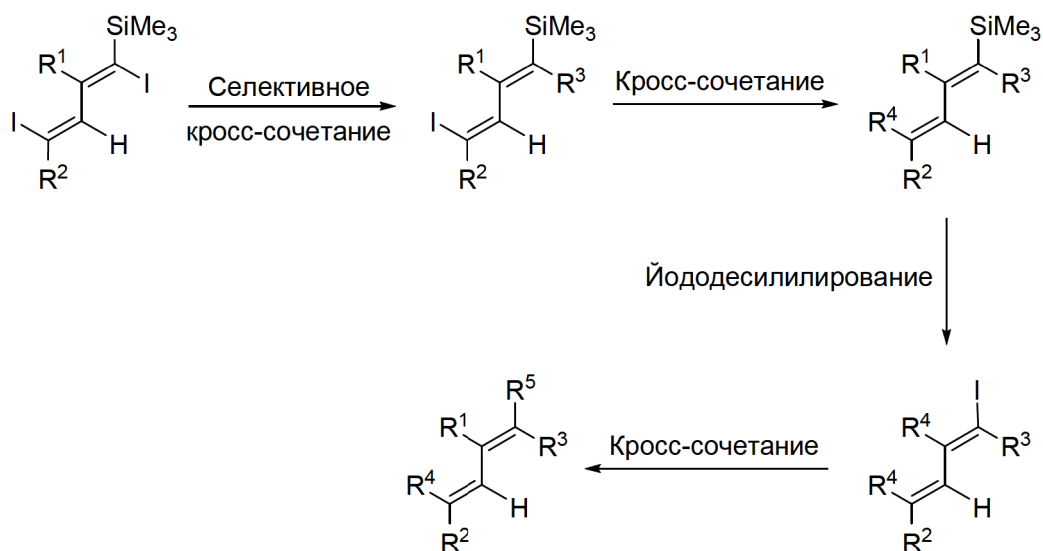


**Схема 16.**

Приведенные выше реакции характеризуются высокими выходами (до 90% в случае медьорганических соединений и до 95% в случае реактивов Гриньяра). Селективность реакций варьируется в широких пределах и определяется строением реагентов и субстратов, достигая 99:1 в ряде случаев (пробочные процессы: моносочетание с образованием другого региоизомера и дисочетание) [45]. Примечательно также, что для данных реакций может быть использован широкий круг металлоорганических соединений с заместителями различной природы: алкильными, винильными, алкинильными и арильными.

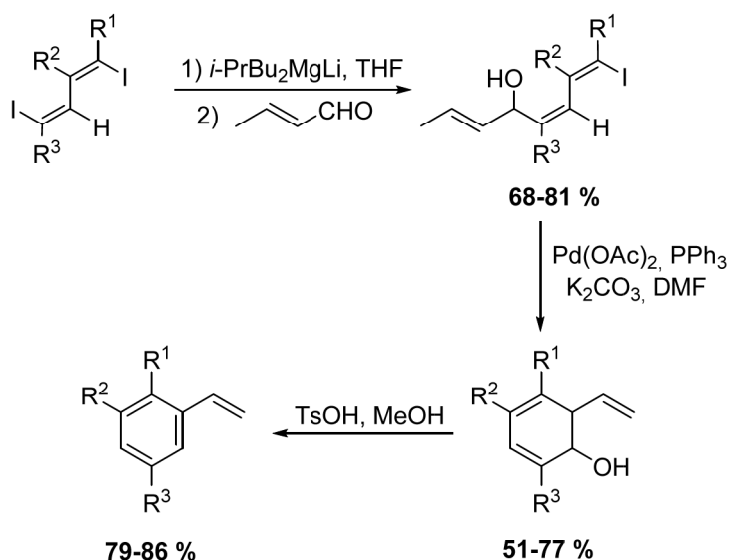
Наряду с этим была показана возможность замещения триметилсилильной группы в полученных соединениях на атом йода при действии  $I_2$  в присутствии нитрата серебра. Эта реакция в совокупности с

описанными выше реакциями создания связи углерод-углерод определяет стратегию синтеза пентазамещенных 1,3-бутадиенов (Схема 17) [43].

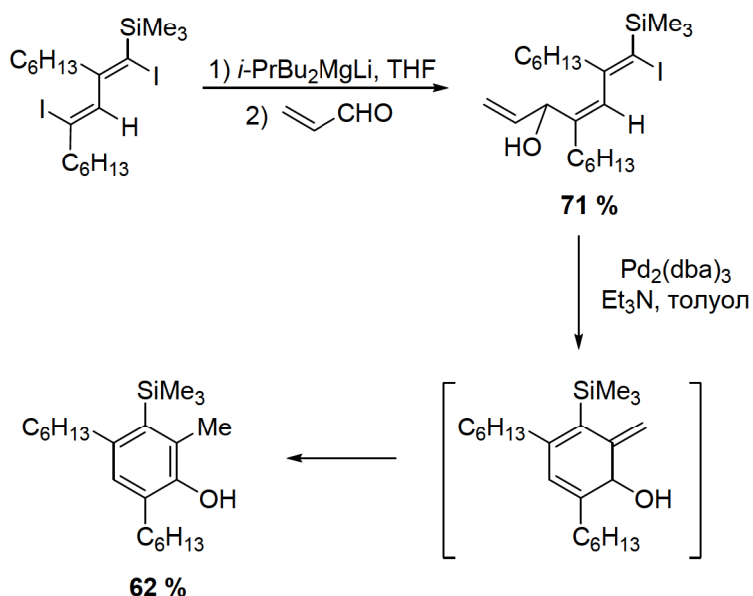


**Схема 17.**

В работе [44] 1,4-дйод-1,3-диены рассматриваются как исходные вещества для синтеза полизамещенных стиролов и фенолов. Ключевой реакцией в рассматриваемых схемах синтеза является реакция обмена йода на магний. Образовавшееся в ходе данной реакции магниевое производное вводят в реакцию с альдегидами, получая непредельные спирты. Дальнейшая внутримолекулярная реакция Хека приводит к образованию циклических соединений, которые превращаются в стиролы или фенолы, соответственно, в результате отщепления воды под действием *n*-толуолсульфокислоты в метаноле или перегруппировки (Схемы 18 и 19).



**Схема 18.**

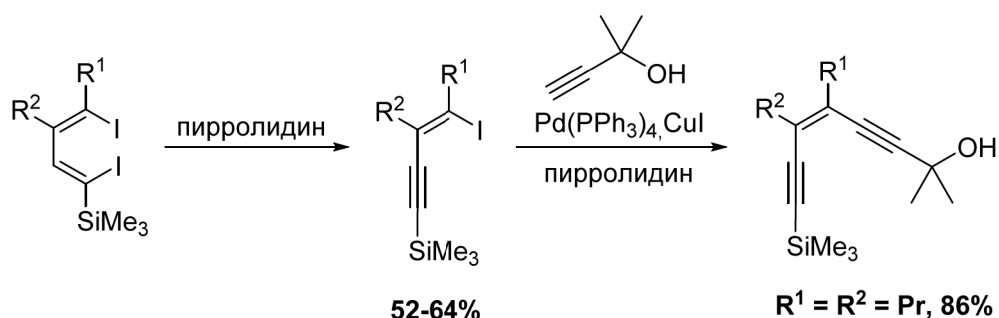


**Схема 19.**

Каждая из реакций в цепочке получения полизамещенных стиролов протекает с выходом порядка 50-85%. В случае получения полизамещенного фенола выход на первой стадии составил 71%, а на второй – 62%.

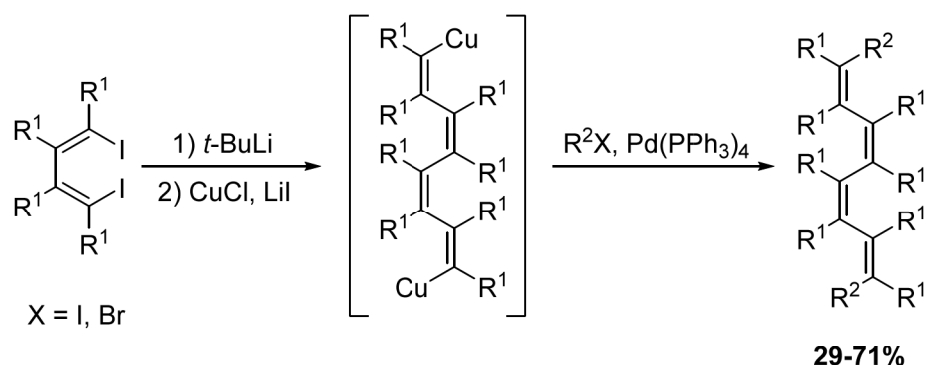
На основе 1,4-дийод-1,3-диенов также могут быть получены соединения, в молекулах которых содержится ениновый фрагмент. В работах [46, 47] описана схема синтеза енинов и ендиенов на основе 1,4-дийод-1,3-диенов. На первой стадии синтеза исходные дийоддиены под действием

пирролидина превращаются в йоденины, которые затем вводятся в реакции сочетания, например, в реакцию Соногашеры с терминальными алкинами (Схема 20).



**Схема 20.**

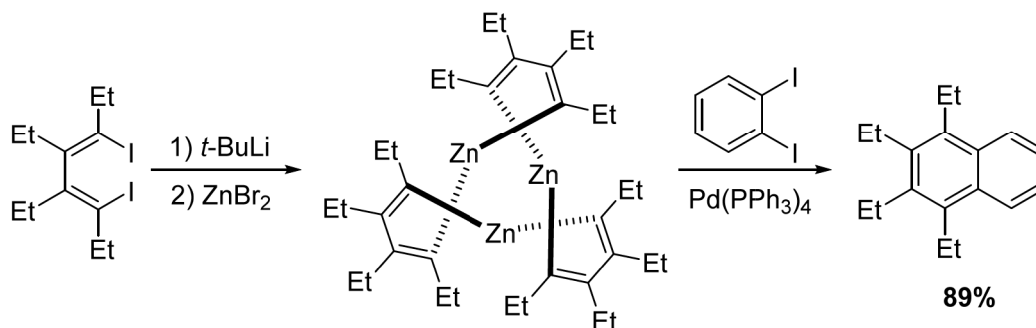
Последовательная обработка замещенных 1,4-дйод-1,3-диенов *tert*-бутиллитием и хлоридом меди в присутствии йодида лития позволяет получать медьсодержащие октотетраены [48]. Данные соединения не выделяются в чистом виде, однако могут быть введены *in situ* в палладий-катализируемую реакцию кросс-сочетания с ненасыщенными галогенопроизводными (Схема 21). С использованием описанной последовательности реакций был получен ряд полиненасыщенных соединений с выходами до 71%.



**Схема 21.**

Схожая схема синтеза с использованием переметаллирования применялась для получения производного нафталина по реакции Негиши [49]. Цинкорганический реагент генерировали при действии

*tert*-бутиллития и бромида цинка на соответствующий 1,4-дйод-1,3-диен. В результате последующего кросс-сочетания с дйодбензолом был получен тетраэтилнафталин с выходом 89% (Схема 22).



**Схема 22.**

### 2.1.2. Синтез гетероциклических соединений.

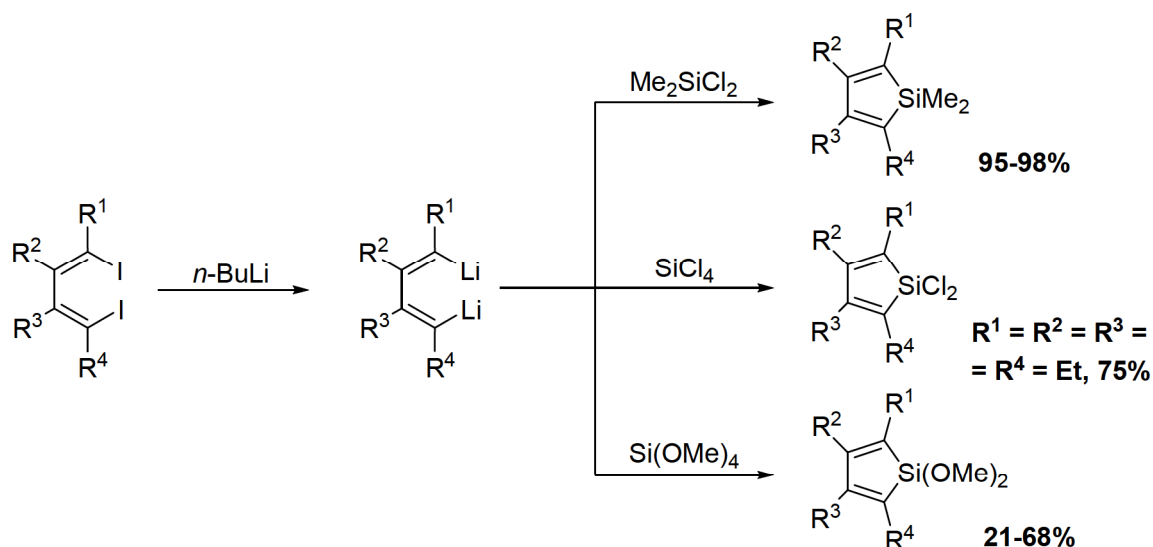
Для синтеза гетероциклических соединений на основе 1,4-дйодбута-1,3-диена и различных замещенных 1,4-дйод-1,3-диенов используется подход (4 + 1). Это означает, что пятичленный гетероцикл создается из двух фрагментов, которые являются источниками, соответственно, четырех атомов углерода и одного гетероатома. В качестве источников атомов углерода могут выступать как 1,4-дйод-1,3-диены, которые вводятся в реакцию с нуклеофилами, например, аминами, так и продукты их литиирования – 1,4-дилитио-1,3-диены, которые вводятся в реакцию с электрофилами, например, галогенидами.

В данном разделе будут рассмотрены примеры получения и использования пятичленных гетероциклов, являющихся аналогами циклопентадиена и пиррола.

К аналогам циклопентадиена относятся кремнийсодержащие гетероциклы - силолы. Метод синтеза таких соединений, включающий превращение 1,4-дйод-1,3-диенов в дилитиевые производные с последующим введением их в качестве нуклеофильного реагента в реакцию с диметилдихлорсиланом, тетрахлорсиланом и тетраметоксисиланом описан в

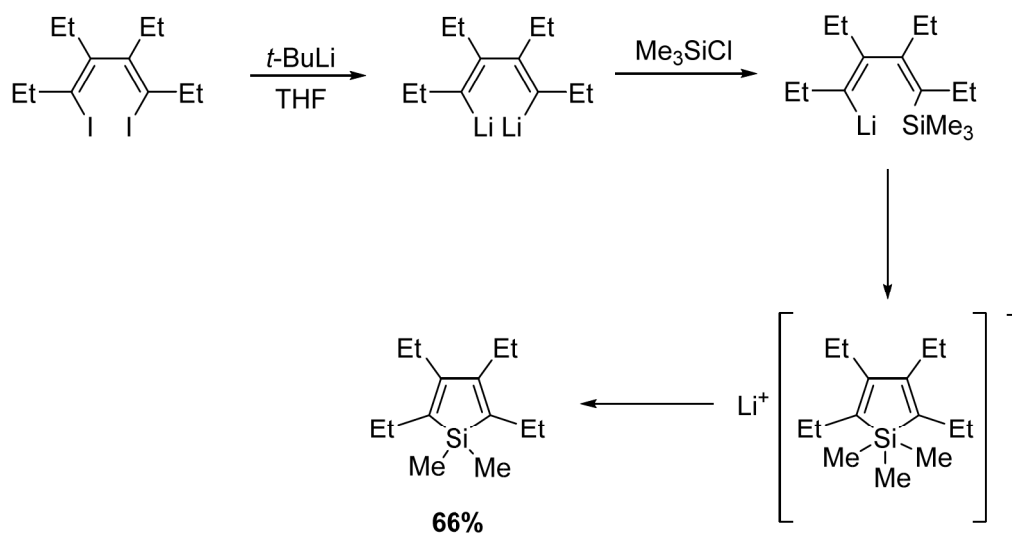


работах [50, 51, 52] (Схема 23). Выходы продуктов реакции варьируются в широких пределах и в ряде случаев достигают количественных (95-98%).



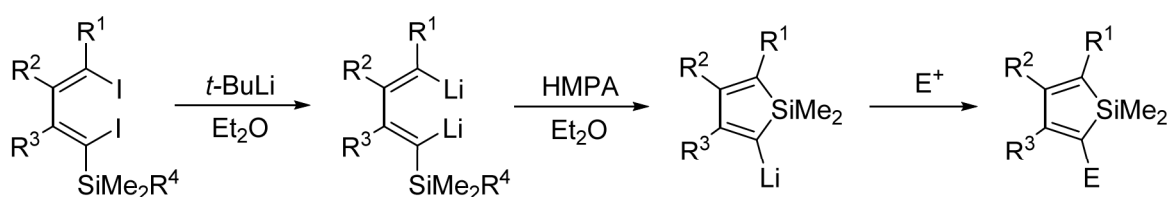
**Схема 23.**

Примечательно, что циклические кремнийсодержащие соединения могут образовываться при обработке 1,4-дилитио-1,3-диенов не только диметилдихлорсиланом, но и триметилхлорсиланом. В данном случае одной из уходящих групп является метильный анион (Схема 24). Пример такой реакции описан в работе [53]. Циклический продукт образуется с выходом 66%.



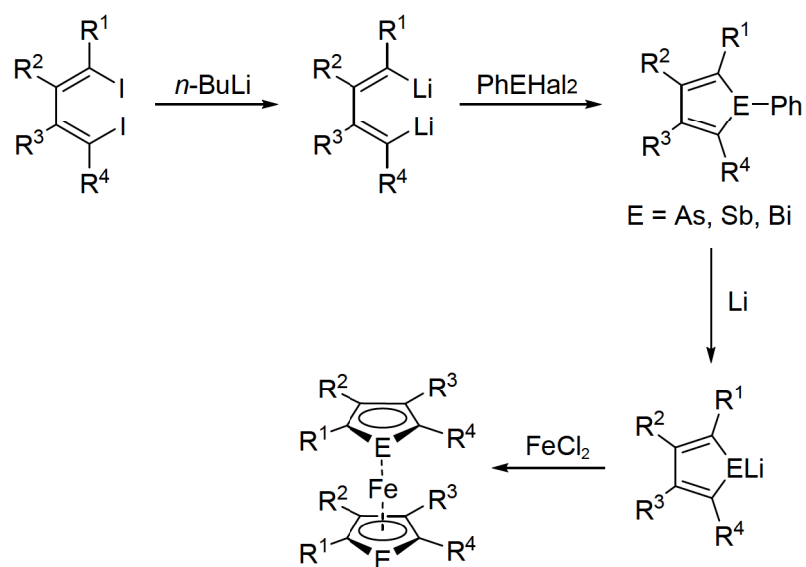
**Схема 24.**

Возможность протекания такой реакции определила стратегию синтеза силолов с использованием кремнийсодержащих 1,4-дйод-1,3-диенов [54, 55]. Исходные соединения как и в предыдущих случаях превращаются вначале в дилитиевые производные, которые впоследствии подвергаются внутримолекулярной циклизации с уходом метильной или алкинильной группы. Одна из двух связей углерод-литий не затрагивается в ходе данной реакции, что позволяет вводить полученные соединения в реакции с различными электрофилами (Схема 25).



**Схема 25.**

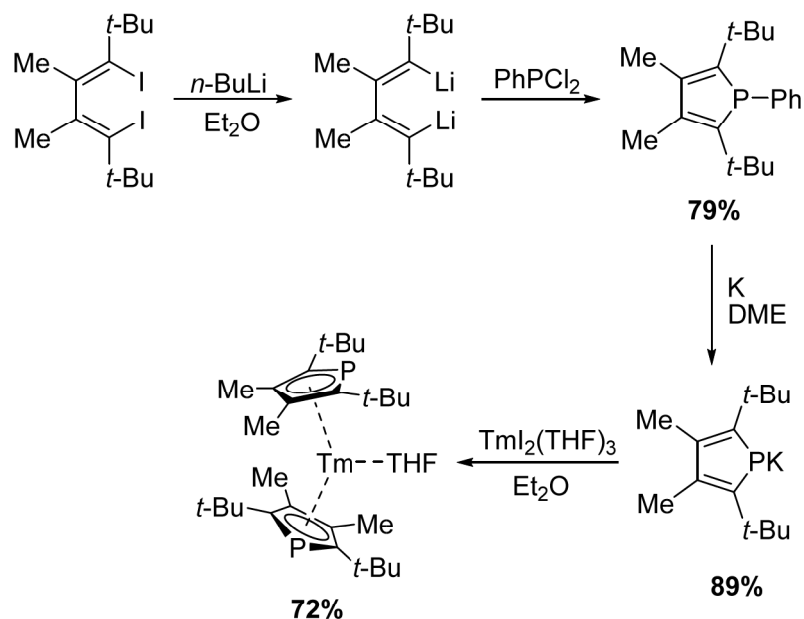
Рассмотрим теперь схемы синтеза аналогов пиррола на основе 1,4-дйод-1,3-диенов. Под аналогами пиррола подразумеваются пятичленные гетероциклические системы, содержащие атомы фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута. Как и в случае кремнийсодержащих гетероциклов, схема синтеза включает в себя превращение исходного 1,4-дйод-1,3-диена в дилитиевое производное с последующим введением его в реакцию с галогенидами соответствующих элементов. Такой подход к синтезу гетероциклов, содержащих атомы мышьяка, сурьмы и висмута, а также сендвичивых комплексов железа на их основе описан в работах [56, 57, 58, 59]. Ниже приведена общая схема синтеза таких соединений (Схема 26).



**Схема 26.**

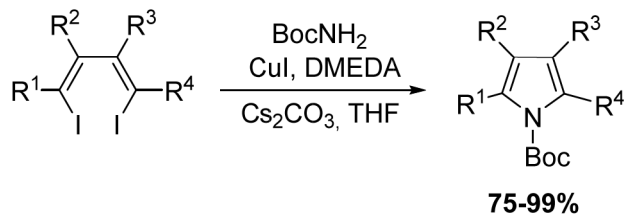
Стоит отметить, что перед проведением последней стадии синтеза сендвичивых комплексов производится обработка реакционной смеси хлоридом алюминия или аммиаком для удаления фениллития, образующегося в ходе предыдущей реакции. Использование ферроцена в качестве источника железа на последней стадии или дополнительное введение в данную реакцию циклопентадиенида лития позволяет получать смешанные сендвичивые комплексы, содержащие циклопентадиеновое кольцо.

Аналогичная схема, использованная для синтеза пятичленных фосфорсодержащих гетероциклов, а также комплексов самария и тулия на их основе описана в работах [60, 61, 62]. Ниже приведена схема синтеза на примере одного из комплексов тулия (Схема 27).



**Схема 27.**

Как было сказано ранее, в синтезе гетероциклов 1,4-дйоддиены-1,3 могут быть использованы напрямую. В этом случае они выступают в качестве электрофильной компоненты реакции. Так, например, в работе [63] приведена схема синтеза замещенных пирролов на основе 1,4-дйод-1,3-диенов при помощи катализируемой соединениями меди реакции образования связей углерод-азот (Схема 28). Выходы продуктов варьировались в пределах 75-99%.



**Схема 28.**

### 2.1.3. Синтезы с участием карбонильных и родственных им соединений.

В этом разделе будут рассмотрены реакции, которые приводят к образованию различных по строению продуктов: карбо-, гетероциклов и соединений с ациклической структурой, однако разделить эти реакции на

группы сложно т.к. в них участвуют сходные по природе реагенты: карбонильные соединения с одной стороны и 1,4-дилитио-1,3-диены, которые получают литиированием 1,4-дийод-1,3-диенов, с другой.

Реакция 1,4-дилитио-1,3-диенов с монооксидом углерода приводит к образованию циклических карбонилдилитиевых соединений, которые после обработки электрофилами превращаются в различные замещенные 3-циклопентен-1-оны [64] (Схема 29, путь I). Обработка исходных дилитиодиенов двумя эквивалентами хлорида одновалентной меди приводит к образованию медьорганических соединений, которые, реагируя с монооксидом углерода, превращаются в циклопентадиеноны и их димеры, причем выход последних возрастает при добавлении в реакционную смесь двух эквивалентов дитретбутилпероксида [65] (Схема 29, путь II).

Также к образованию замещенных циклопентадиенонов с выходами порядка 80-90% приводит реакция 1,4-дилитио-1,3-диенов с диоксидом углерода [66] (Схема 29, путь III).

В работе [67] показано, что аналогичная реакция с сероуглеродом не приводит к образованию соответствующих тиокетонов. Продуктами данной реакции являются замещенные тиофены и тиопиран-2-тионы (Схема 29, путь IV).

Реакция 1,4-дилитиодиенов-1,3 с альдегидами приводит к образованию замещенных 2,5-дигидрофуранов с выходами от 51 до 88%, а также высокой регио- и стереоселективностью. К образованию данных продуктов приводит и циклизация гекса-2,4-диен-1,6-диалкоголятов, образующихся в результате реакции нуклеофильного присоединения дилитиевых производных к альдегидам [68] (Схема 29, путь V).

В качестве электрофильной компоненты в реакциях данного типа могут выступать и нитрилы. 1,4-дилитио-1,3-диены реагируют с нитрилами в присутствии двух эквивалентов гексаметилфосфортриамида с образованием замещенных пиридинов. Выходы продуктов реакции составляют 85-95% [69] (Схема 29, путь VI).

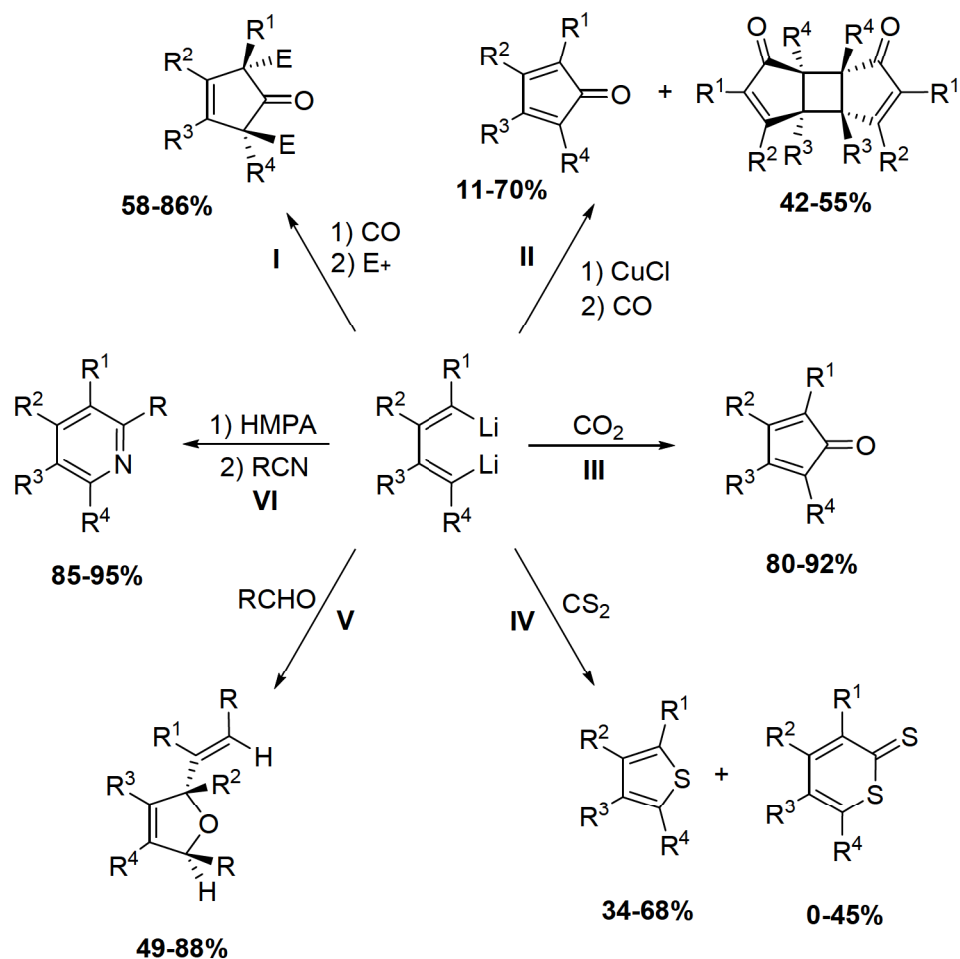


Схема 29.

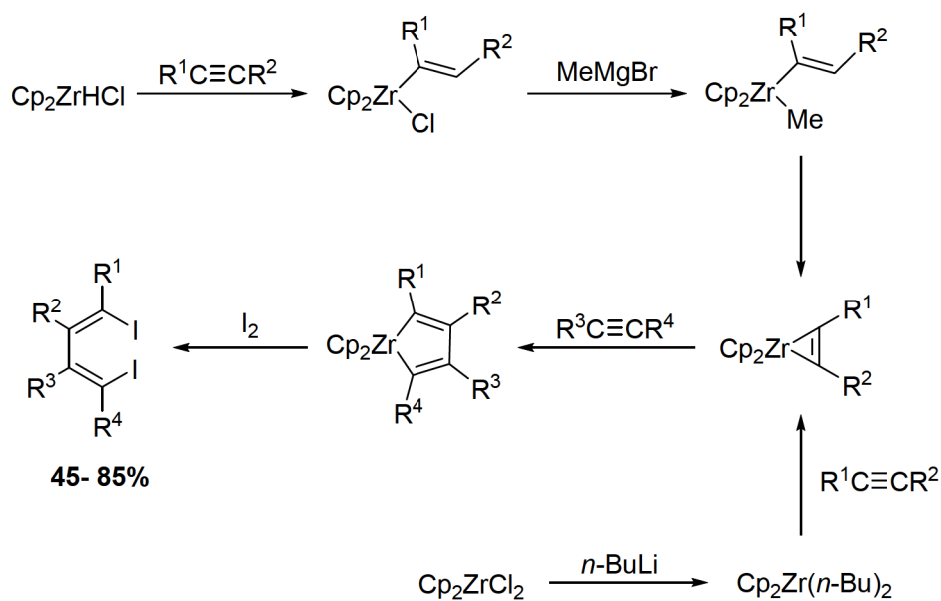
## 2.2. Методы синтеза 1,4-дигидро-1,3-диенов.

### 2.2.1. Синтез замещенных 1,4-дигидро-1,3-диенов.

Основным методом синтеза замещенных дигидродиенов является реакция димеризации алкинов с образованием диенового скелета в присутствии стехиометрических количеств соединений циркония или титана.

Одним из таких соединений является реагент Шварца – цирконоцен гидрохлорид. Он легко вступает с алкинами в реакцию гидроцирконирования с образованием соответствующего винильного комплекса циркония. Обработка полученного соединения метилмагнийбромидом или метиллитием при пониженной температуре приводит к образованию алкилвинильного производного циркония, которое при нагревании до комнатной температуры

распадается с образованием метана и замыканием трехчленного цирконийсодержащего цикла. Внедрение второй молекулы алкина по связи углерод-цирконий приводит к расширению цикла. Обработка полученного соединения йодом позволяет получить целевые 1,4-дийод-1,3-диены [70]. Вместо реагента Шварца в данной реакции могут использоваться диалкильные производные цирконоцена, которые образуются по реакции дихлорцирконоцена с алкильными металлоорганическими реагентами, например бутиллитием, при пониженной температуре. При нагревании до комнатной температуры полученные соединения распадаются, в присутствии двух эквивалентов алкина, как и в предыдущем случае, образуется пятичленный цирконийсодержащий цикл [71]. Схемы описанных реакций представлены ниже (Схема 30).



**Схема 30.**

Использование диенов в качестве алкинильных реагентов в данной реакции позволяет получать полимеры и макроциклические соединения [72] (Схема 31).

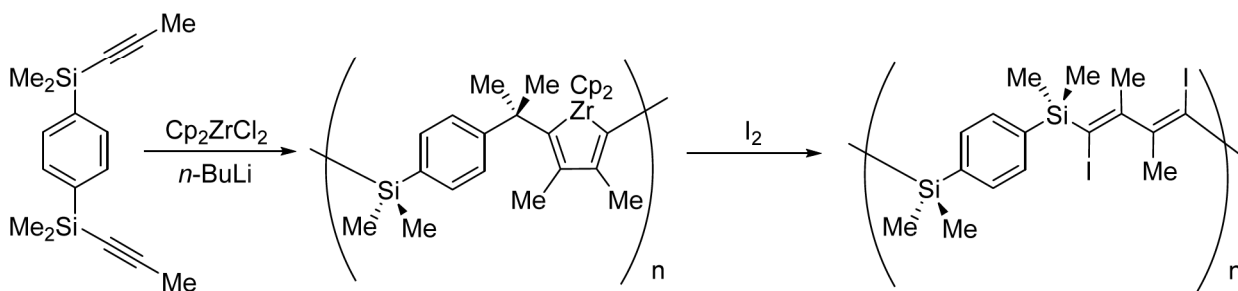


Схема 31.

Схема синтеза фосфорзамещенных 1,4-дигид-1,3-диенов с использованием соединений циркония, описанная в работе [73], приведена ниже (Схема 32).

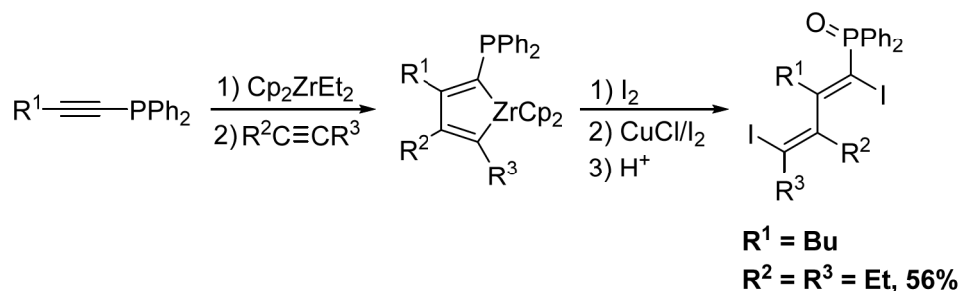


Схема 32.

Вместо соединений циркония для синтеза 1,4-дигид-1,3-диенов могут использоваться соединения титана.  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ , реагируя с двумя эквивалентами  $^i\text{PrMgCl}$ , превращается в неустойчивое высокорекреакционноспособное диалкильное производное, вступающее в реакцию с алкинами аналогично диалкилцирконоцену (Схема 33).

Метод синтеза 1,4-дигид-1,3-диенов с участием соединений титана описан, например, в работах [43, 44, 45, 46, 47].

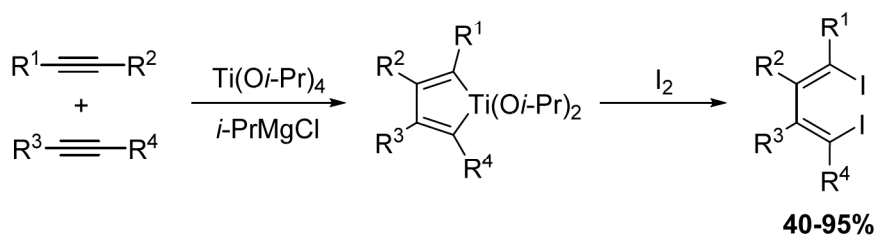
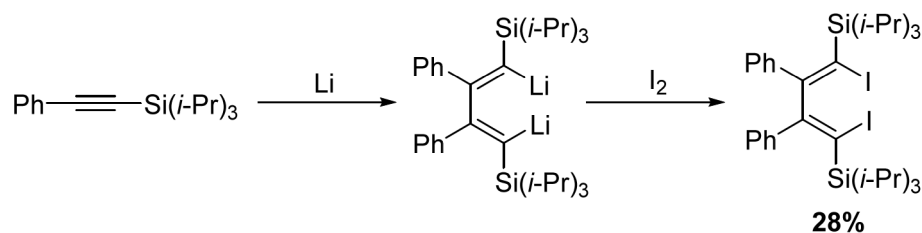


Схема 33.

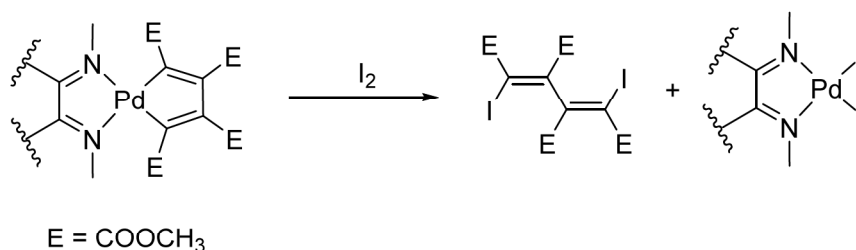


Некоторые алкины могут подвергаться димеризации под действием металлического лития по ион-радикальному механизму с образованием 1,4-дилитио-1,3-диенов, которые превращаются в целевые дийоддиены в результате реакции с йодом. На схеме, представленной ниже (Схема 34), показан пример такой последовательности реакций [74]. Выход целевого продукта в данной реакции составляет 28%.



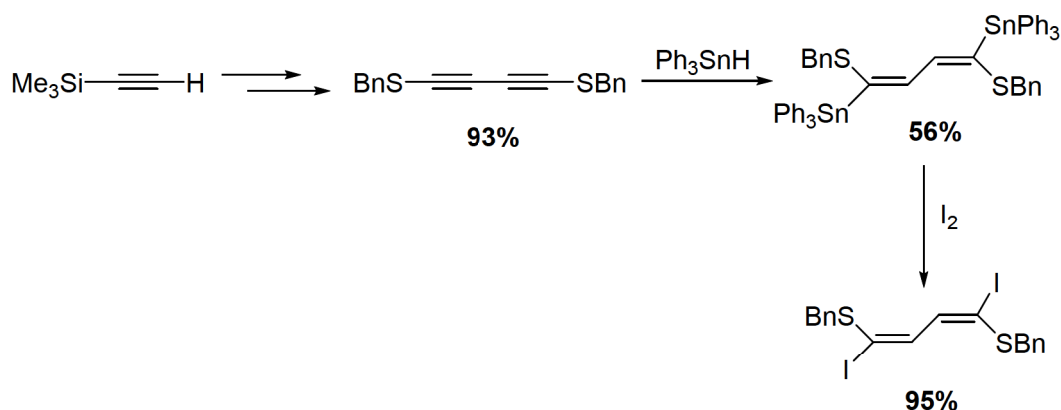
**Схема 34.**

В работах [75, 76, 77] рассматривается димеризация алкина с карбоксиметильными заместителями при участии комплексов палладия с дииминовыми лигандами. Продуктами реакции являются соединения, содержащие пятичленный цикл с одним атомом палладия. Обработка данных веществ йодом приводит к образованию соответствующего 1,4-дийод-1,3-диена и комплексов палладия, которые не вступают заново в реакцию с алкином. Таким образом, данная реакция является не каталитической, а стехиометрической (Схема 35).



**Схема 35.**

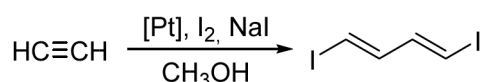
В работах [78, 79] приведен метод синтеза серасодержащего 1,4-дйод-1,3-диена, включающий функционализацию триметилсилилацетилена и последующую димеризацию полученного алкина с образованием диена, который затем в результате последовательных реакций с  $\text{Ph}_3\text{SnH}$  и йодом превращается в целевой продукт (Схема 36).



**Схема 36.**

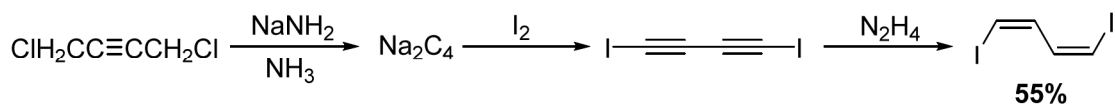
### 2.2.2. Синтез 1,4-дйодбута-1,3-диена.

Как и в случае замещенных дйоддиенов, исходным веществом для синтеза 1,4-дйодбута-1,3-диена является соответствующий алкин – ацетилен. В работах [80, 81] описана реакция между ацетиленом и йодом на платиновом катализаторе в присутствии иодида натрия (Схема 37), сопровождающаяся образованием связи углерод-углерод. Недостатком данного метода синтеза является низкая эффективность используемой каталитической системы. Для образования 1 моль продукта требуется 0.25 моль платинового катализатора.



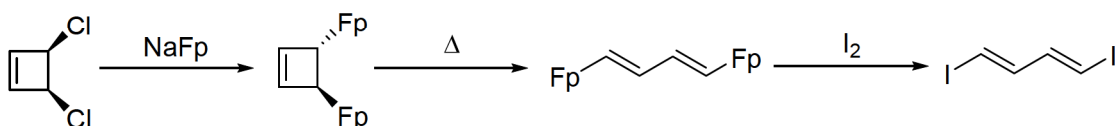
**Схема 37.**

В работе [56] описан трехстадийный метод синтеза 1,4-дйодбута-1,3-диена с *цис*-конфигурацией двойных связей на основе 1,4-дихлор-2-бутина. Выход целевого продукта по всем стадиям составил 55% (Схема 38).



**Схема 38.**

Способ получения 1,4-дйодбута-1,3-диена на основе 3,4-дихлорциклобутена описан в работе [82]. Приведенная цепочка превращений включает в себя замещение каждого из атомов хлора на фрагмент Fp = [Cr(CO)<sub>2</sub>Fe] с последующим проведением реакций раскрытия цикла и иодирования (Схема 39).



**Схема 39.**

Как видно из рассмотренной литературы, 1,4-дйод-1,3-диены обладают высоким синтетическим потенциалом и могут быть использованы для получения различных классов органических соединений. Стоит отметить, что большинство описанных методик позволяют получать соединения с *цис*-геометрией двойных связей. Одним из немногих источников диеновых фрагментов с *транс*-геометрией является *E,E*-1,4-дйодбута-1,3-диен, однако единственный удобный синтез данного соединения на основе ацетилена характеризуется крайне низкой эффективностью используемой каталитической системы. Кроме того, круг известных реакций с участием *E,E*-1,4-дйодбута-1,3-диена достаточно узок.

### 3. Обсуждение результатов.

#### 3.1. Использование наноструктурированных халькогенидов никеля в качестве реагентов для C-S кросс-сочетания.

Наиболее распространенными серосодержащими реагентами для каталитических реакций образования связи углерод-сера являются тиолы, тиоляты металлов и дисульфиды [83, 84, 85, 86]. Два из вышеперечисленных классов соединений теоретически подходят для реализации стратегии синтеза с использованием твердофазных реагентов. Так, дисульфиды могут быть пришиты к полимерному носителю через один из атомов серы, реагирующая частица при этом будет образовываться за счет разрыва S-S связи в присутствии дополнительного реагента – восстановителя. В случае же полимеров на основе тиолятов металлов генерация реагирующей частицы возможна за счет простой диссоциации SR-группы (Схема 40).

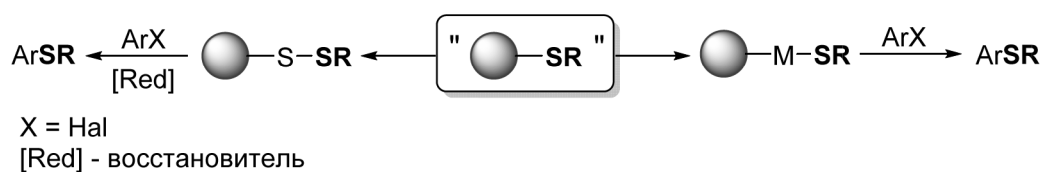
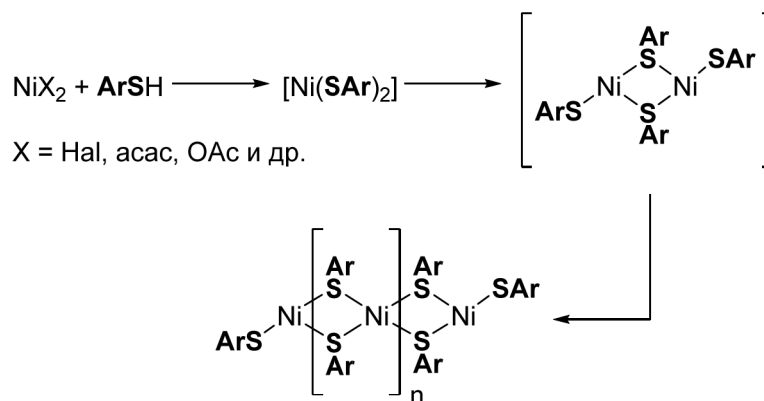


Схема 40.

В качестве твердофазных реагентов для реакций образования связи углерод-сера были выбраны тиоляты никеля. Данные соединения легко синтезируются по реакции обмена между тиолами и солями никеля в растворе. Образование полимерной структуры происходит за счет процесса самоорганизации, движущей силой которого является образование мостиковых тиольных групп, обладающих заметной устойчивостью (Схема 41) [87, 88, 89].



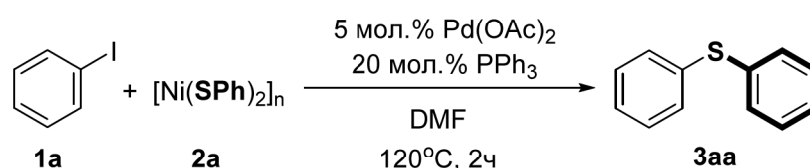
**Схема 41.**

Такие координационные полимеры являются подклассом широко известной группы соединений – наноструктурированных халькогенидов переходных металлов. Данные вещества хорошо зарекомендовали себя в качестве материалов для электроники, оптики и нанотехнологии [90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97], однако их возможные приложения в сфере органического синтеза до сих пор оставались практически неисследованными [98, 99, 100].

### **3.1.1. Оптимизация условий проведения реакции на примере взаимодействия йодбензола и тиофенолята никеля.**

Первым этапом работы стала оптимизация условий проведения реакции кросс-сочетания углерод-сера на примере взаимодействия йодбензола с полимерным тиофенолятом никеля. Наноструктурированный  $[\text{Ni}(\text{SPh})_2]_n$  был синтезирован по литературной методике из ацетилацетоната никеля и тиофенола [88], а затем обработан стехиометрическим количеством йодбензола в диметилформамиде при  $120^\circ\text{C}$ . Спустя 2 часа нагревания в спектре  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР реакционной смеси не наблюдалось заметных изменений. В этих условиях продукт реакции - дифенилсульфид не образовывался. Для промотирования реакции были использованы добавки каталитических количеств трифенилфосфина и ацетата палладия. Помимо того, что соединения палладия способны служить катализатором реакции кросс-сочетания, использование системы  $[\text{Pd}]/\text{PPh}_3$  может способствовать

контролируемому отделению активных фрагментов от никелевого координационного полимера за счет реакций замещения лиганда, переметаллирования или образования гетероядерных металлических кластеров. С использованием 5 мол.% ацетата палладия и 20 мол.% трифенилфосфина реакция прошла за 2 часа при 120°C, а выход продукта, определенный по данным ЯМР, составил 95% (Схема 42). Следует отметить, что в случаях, когда был использован только один из компонентов системы Pd(OAc)<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub>, реакция не протекала.

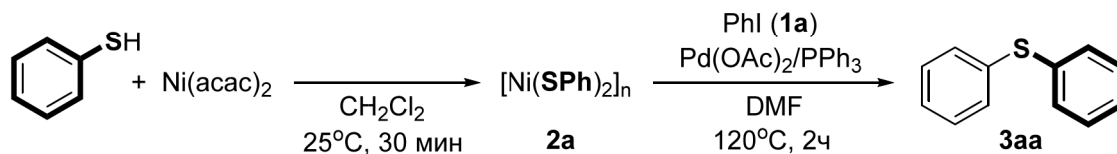


**Схема 42.**

Тиофенолятный комплекс никеля, использованный в качестве реагента для реакции кросс-сочетания был синтезирован по литературной методике из ацетилацетоната никеля и тиофенола с использованием 100-кратного избытка последнего. В ходе оптимизации методики проведения реакции исследовалось влияние соотношения PhSH : Ni(acac)<sub>2</sub>, используемого при синтезе [Ni(SPh)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, на структуру получаемого комплекса и его реакционную способность в реакциях кросс-сочетания углерод-сера. Было получено четыре образца тиофенолята никеля с использованием 2, 10, 20 и 100 эквивалентов тиофенола. Все синтезированные соединения были охарактеризованы методом электронной микроскопии и опробованы в реакции кросс-сочетания с йодбензолом в присутствии ацетата палладия и трифенилфосфина (Таблица 1). Оказалось, что никелевый комплекс, полученный с использованием стехиометрического количества реагентов, обладает низкой реакционной способностью. Так его реакция с йодбензолом приводит к образованию дифенилсульфида с выходом всего 36% (Таблица 1, № 1). Увеличение соотношения PhSH : Ni(acac)<sub>2</sub> до 20 позволяет в конечном итоге получить продукт кросс-сочетания с более высоким выходом – 90%

(Таблица 1, № 3). Дальнейшее увеличение избытка тиола не приводит к существенным изменениям реакционной способности  $[\text{Ni}(\text{SPh})_2]_n$  (Таблица 1, № 4).

**Таблица 1.** Влияние условий синтеза  $[\text{Ni}(\text{SPh})_2]_n$  (избытка тиофенола) на его активность в реакции кросс-сочетания с йодбензолом.

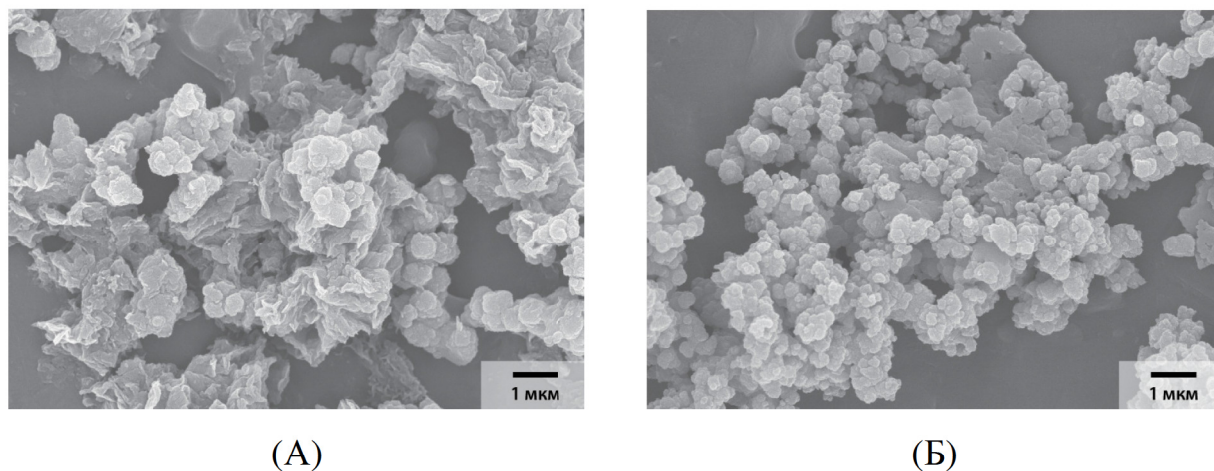


№	Количество тиофенола (экв.)	Выход <b>3aa</b> <sup>[a]</sup> , %
1	2	36
2	10	80
3	20	90
4	100	95

<sup>[a]</sup> По данным  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР.

Исследование полученных никелевых комплексов методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) показало, что избыток тиофенола способствует образованию мелких структурированных частиц с характеристическим диаметром порядка 100-300 нм, объединенных в микроразмерные (порядка нескольких микрон) агрегаты (Рисунок 1Б). Уменьшение количества PhSH приводит к увеличению размера и искажению формы частиц, а использование стехиометрических количеств реагентов позволяет получить только низкоструктурированный материал (Рисунок 1А). Следует отметить, что все исследованные образцы имели одинаковый состав, а различались только по морфологии и размеру частиц. Наиболее вероятно, что движущей силой для образования мелких частиц в случае больших избытков тиофенола служила быстрая нуклеация. Из представленных данных очевидно, что реакционная способность частиц никелевого полимера существенно зависит от их

морфологии. Одним из возможных объяснений наблюдаемого эффекта может быть то, что в случае мелких структурированных частиц обеспечивается высокая величина отношения их поверхности к объему, что является ключевым фактором для гетерогенных реакций в растворе. Другим возможным объяснением может быть увеличение соотношения количества  $\mu^1$ -SAr и  $\mu^2$ -SAr групп при уменьшении размера частиц, и, соответственно, длины цепочек координационного полимера. Ранее на примере реакции с алкинами было показано, что  $\mu^1$ -SAr группы обладают большей реакционной способностью, чем  $\mu^2$ -SAr группы [89]. Все дальнейшие эксперименты проводились с использованием 20-кратного избытка тиофенола. Поскольку оставшийся после реакции тиол может быть легко отделен после реакции и использован снова, применение больших его избытков не является препятствием.



**Рисунок 1.** Микрофотографии образцов  $[\text{Ni}(\text{SPh})_2]_n$ , синтезированных с использованием 2 экв. (А) и 20 экв. (Б) тиофенола.

Каталитическая система на основе  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  хорошо зарекомендовала себя в реакции кросс-сочетания между йодбензолом и тиофенолятом никеля, однако использование для осуществления данного превращения 5 мол.% относительно дорогого соединения палладия представляется экономически нецелесообразным. Ряд проведенных экспериментов показал, что соединения меди могут быть успешно использованы в данной реакции в качестве



катализаторов вместо соединений палладия. С использованием  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  в качестве предшественника катализатора и широко распространенного диаминового лиганда – TMEDA удалось провести модельную реакцию с выходом 52% (Таблица 2, №5), однако кросс-сочетание в данной каталитической системе сопровождалась образованием побочного продукта – дифенилдисульфида. Наилучшие результаты были получены в случае использования трифенилфосфина в качестве лиганда. Продукт реакции образовывался с выходом 82% (Таблица 2, №7), образование  $\text{Ph}_2\text{S}_2$  не наблюдалось. Таким образом, была найдена каталитическая система на основе соединений меди, сравнимая по активности с системой  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$ .

**Таблица 2.** Сравнение активности каталитических систем на основе палладия и меди в реакции между йодбензолом и  $[\text{Ni}(\text{SPh})_2]_n$ .



№	Катализатор (мол.%)	Лиганд (мол.%)	Условия реакции	Выход <b>3aa</b> <sup>[a]</sup> , %
1	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5)	$\text{PPh}_3$ (20)	120°C, 2 часа	90
2	$\text{CuCl}$ (5)	TEEDA (20)	120°C, 2 часа	19 <sup>[б]</sup>
3	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (5)	TMEDA (20)	120°C, 2 часа	32 <sup>[б]</sup>
4	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (10)	–	120°C, 2 часа	27 <sup>[б]</sup>
5	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (10)	TMEDA (40)	120°C, 2 часа	52 <sup>[б]</sup>
6	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (10)	$\text{PPh}_3$ (40)	120°C, 2 часа	37
7	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (10)	$\text{PPh}_3$ (40)	120°C, 6 часов	82

<sup>[a]</sup> По данным  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР.

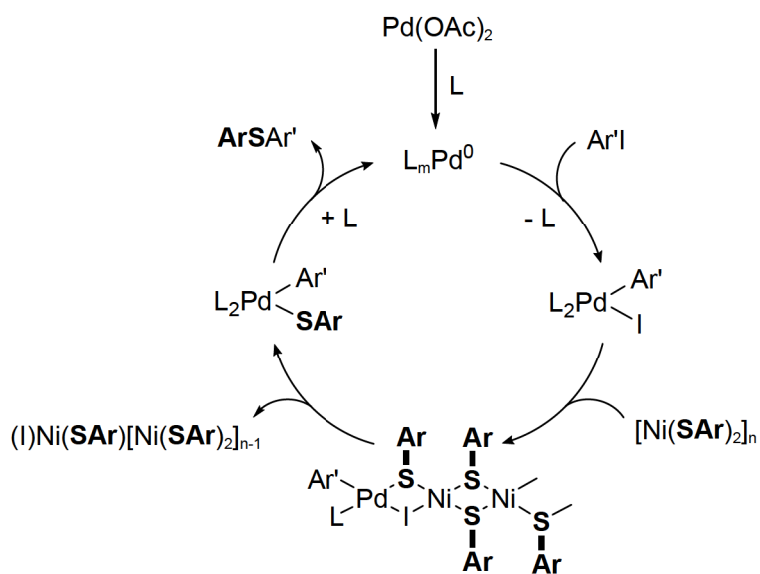
<sup>[б]</sup> В качестве побочного продукта образуется  $\text{Ph}_2\text{S}_2$ .

Кроме  $\text{PPh}_3$  в реакции с участием ацетата меди применялись другие простые фосфиновые лиганды, содержащие алкильные и арильные



Таким образом, для модельной реакции тиофенолята никеля с йодбензолом были найдены каталитические системы на основе палладия и меди, позволяющие получать продукт с выходом более 80%.

Предполагаемый механизм каталитической реакции включает в себя окислительное присоединение йодбензола, переметаллирование с участием  $[\text{Ni}(\text{SPh})_2]_n$  и последующее восстановительное элиминирование продукта. Каталитический цикл для системы  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$  представлен на схеме 43.



**Схема 43.**

С целью более подробного изучения механизма реакции было проведено исследование твердой фазы реакционной смеси при помощи комбинации методов сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа (EDX-SEM). Свежеприготовленный  $[\text{Ni}(\text{SPh})_2]_n$  вводился в реакцию с йодбензолом в присутствии трифенилфосфина и добавок солей металлов (ацетата палладия или меди). Образцы твердой фазы реакционной смеси отбирались при достижении 30% конверсии исходных веществ и после завершения реакции, промывались диметилформамидом и ацетоном, а затем высушивались при пониженном давлении.

В случае палладиевого катализатора EDX-SEM исследование показало, что выделенные из реакции частицы  $[\text{Ni}(\text{SPh})_2]_n$  содержат палладий. Было

установлено, что количество палладия в твердой фазе реакционной смеси постоянно возрастало в ходе реакции вплоть до достижения величины 20 мол.% по отношению к сумме никеля и палладия. Полученные данные могут свидетельствовать о координации соединений палладия к частицам никелевого полимера и протекании каталитической реакции на поверхности этих частиц. Однако, следует отметить, что наряду с координацией палладиевых комплексов возможна их деградация с образованием нерастворимых частиц, которые также могли быть детектированы методом EDX-SEM.

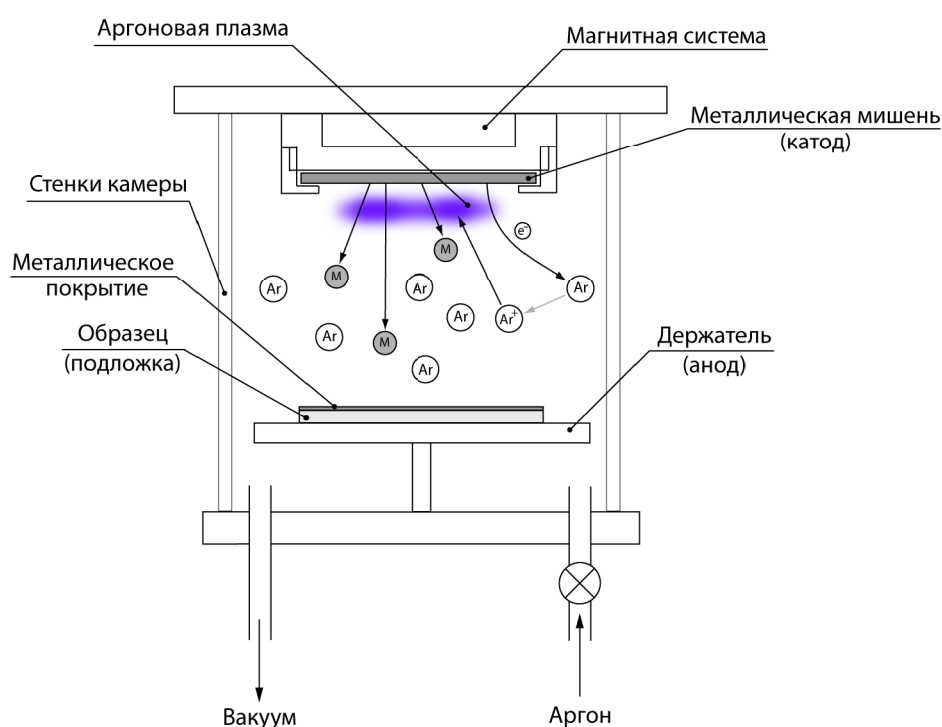
Иная картина наблюдалась в случае использования медного катализатора. В рентгеноэмиссионном спектре выделенного осадка не наблюдались линии меди, поверхность исследуемых частиц содержала никель в качестве единственного металла. Отсюда можно сделать вывод, что соединения меди не образуют устойчивых комплексов на поверхности  $[\text{Ni}(\text{SPh})_2]_n$  ни в процессе реакции, ни после её завершения. Поскольку соединения меди, вероятно, присутствуют только в жидкой фазе, то и каталитическая реакция происходит в растворе и сопровождается вымыванием фрагментов  $[\text{Ni}(\text{SPh})_2]_n$ , содержащих один или несколько атомов никеля.

На следующем этапе работы было проведено сравнение активности различных субстратов в рассматриваемой реакции. Результаты этой части работы будут изложены в разделе 3.1.3. Следующий же раздел диссертации будет посвящен результатам изучения влияния пробоподготовки в методе СЭМ на морфологию исследуемых образцов. Поскольку данный метод является одним из основных способов исследования никелевых полимерных комплексов, то к качеству получаемой информации должны предъявляться строгие требования. Одной из особенностей пробоподготовки является использование металлического напыления, которое улучшает электропроводность образца, но при этом искажает его морфологию [101]. С целью исключения ошибок, вызванных наличием напыления, нами было

проведено исследование структуры металлических пленок на различных поверхностях.

### 3.1.2. Формирование металлических покрытий методом магнетронного распыления и их исследование методом СЭМ.

Напыление металла осуществлялось с использованием метода магнетронного распыления [102, 103, 104]. Схема установки, использованной в данной работе, приведена на рисунке 2.

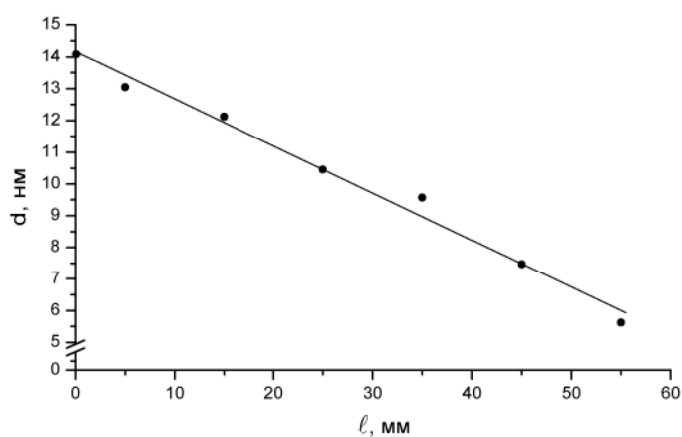


**Рисунок 2.** Схема установки магнетронного распыления.

При магнетронном распылении поток атомов распыляемого вещества создается за счет бомбардировки поверхности данного вещества ионами плазмы разряда, при этом металлические мишени служат катодом, а образец (держатель) – анодом. Плазмаобразование инициируется приложением к системе разности потенциалов 1-2 кВ. В качестве плазмообразующего газа используется тяжелый инертный газ высокой чистоты (в нашем случае использовался аргон) при низком давлении. Столкновение электронов с

нейтральными атомами аргона приводит к их ионизации. Постоянный редкоземельный магнит, находящийся над мишенью, фокусирует плазму на мишени для того, чтобы обеспечить необходимую скорость распыления. Кроме того, еще одна функция постоянного магнита заключается в отражении электронов от образца. Толщина покрытия контролируется при помощи встроенного кварцевого кристалла, разность частот колебания которого до и после напыления определяет массу осевшего на него металла, а через нее и толщину покрытия, пересчитываемую стандартной программой.

Для оценки влияния положения образца в камере на структуру покрытия была исследована зависимость наноструктуры покрытия от расстояния до центра напыления. Данный эксперимент проводили без усреднения за счет планетарного вращения образца в камере устройства для напыления. С одной стороны, усреднение за счет планетарного вращения позволяет сделать покрытие более равномерным. Однако, с другой стороны, образец все время перемещается по камере, тогда как датчик толщины остается неподвижным. Таким образом, важным вопросом является точность измерений внутреннего датчика толщины напыления. На рисунке 3 представлена зависимость среднего размера получаемых частиц металла от положения образца в камере для напыления.

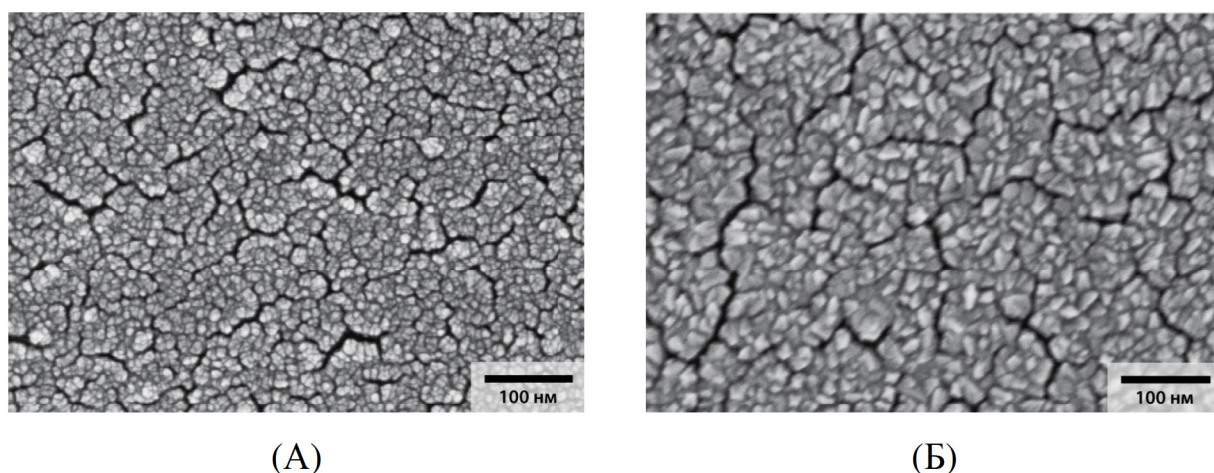


**Рисунок 3.** Зависимость среднего размера частиц металла (Pd/Pt на алюминиевой фольге) от расстояния ( $l$ ) до центра источника напыления.

Видно, что напыление металла в различных частях камеры происходит неравномерно. Данный эффект отражается как на размере частиц металла,

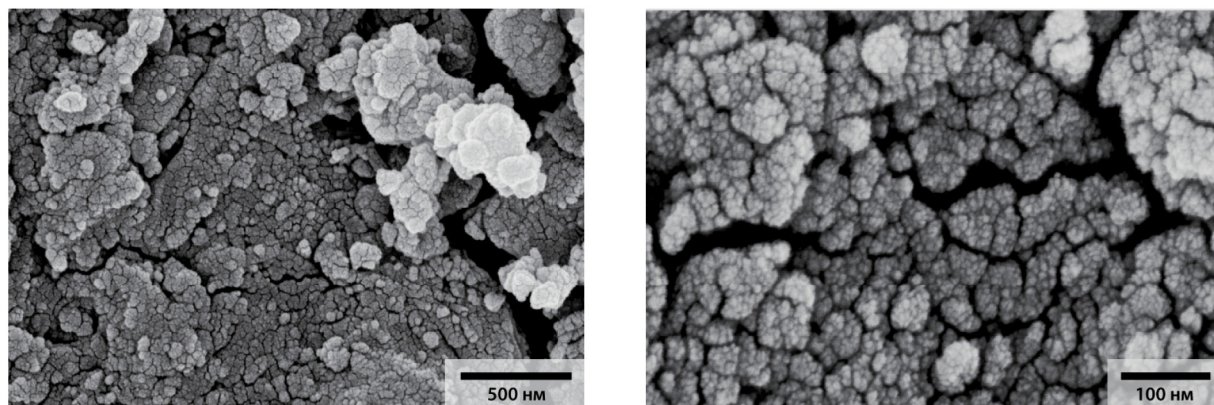
так и, вероятно, на толщине металлического покрытия. Таким образом, внутренний датчик толщины напыления дает лишь приблизительную (оценочную) картину процесса, а реальные характеристики при этом могут меняться более чем в два раза.

На следующем этапе работы была изучена однородность покрытия и морфология наночастиц при напылении платина-палладиевого сплава и хрома на алюминиевую фольгу при «гомогенизации» напыления с помощью планетарного вращения. Исследование методом СЭМ показало, что в случае платина-палладиевого сплава при толщине покрытия 5, 10 и 25 нм частицы металла, средний размер которых составляет 5-9 нм, образуют протяженную двумерную структуру. Промежуточными структурными элементами являются «островки», образующиеся при объединении нескольких десятков частиц. В случае образца с толщиной покрытия 50 нм также наблюдается образование сходной структуры, однако средний размер частиц в этом случае составляет ~17 нм. В качестве примера на рисунке 4 представлены изображения образцов алюминиевой фольги, покрытой слоем платина-палладиевого сплава толщиной 25 и 50 нм. Изображения получены методом СЭМ с полевой эмиссией (FE-SEM).



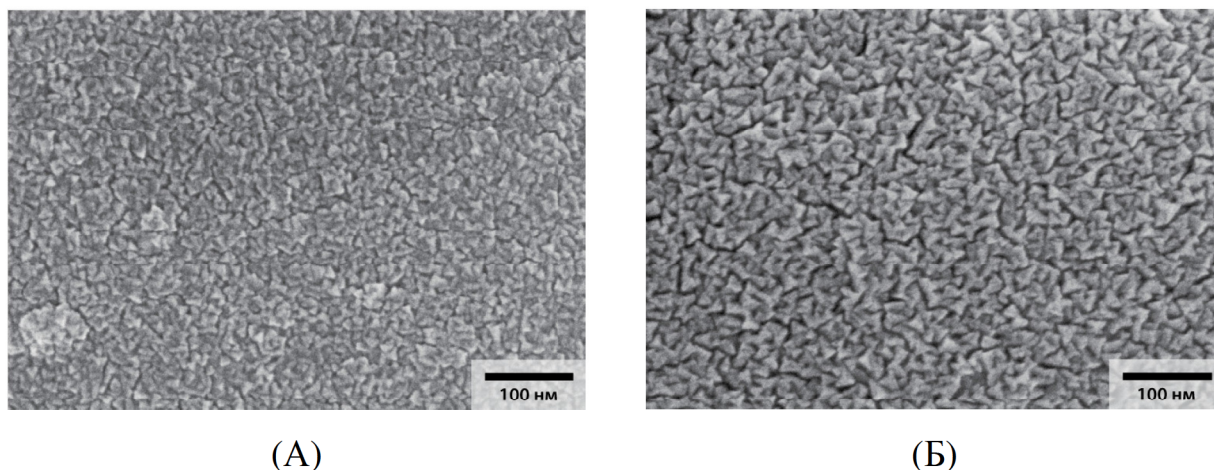
**Рисунок 4.** FE-SEM изображения образцов алюминиевой фольги, покрытой слоем платина-палладиевого сплава толщиной 25 (А) и 50 нм (Б).

Использование образцов с двумерной и трехмерной структурой, таких как силикагель и молекулярные сита, приводит к образованию объемных металлических покрытий, имеющих характерную наноструктуру напыления (Рисунок 5).



**Рисунок 5.** FE-SEM изображения поверхности молекулярных сит, покрытых слоем платина-палладиевого сплава толщиной 25 нм

Иная картина наблюдается в случае напыления хрома. При толщине покрытия 5 и 10 нм не удается различить индивидуальные частицы металла. В случае покрытия толщиной 25 и 50 нм на алюминиевой фольге образуется слой металла со следующей структурой: частицы тетраэдрической формы со средним размером 10 и 17 нм соответственно, объединенные в плоскую протяженную структуру без образования дополнительных надструктур (Рисунок 6).

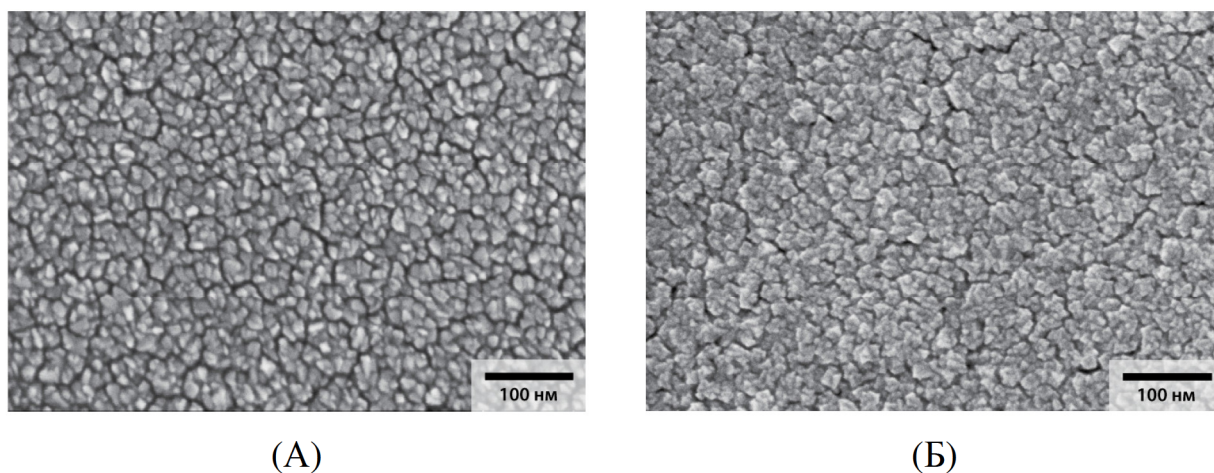


**Рисунок 6.** FE-SEM изображения образцов алюминиевой фольги, покрытой слоем хрома толщиной 25 (А) и 50 нм (Б).



При использовании в качестве образца молекулярных сит и силикагеля при малой толщине хромового покрытия не удалось получить изображения приемлемого качества из-за сильного эффекта заряжения образца.

Дополнительно были изучены смешанные покрытия. На один из образцов алюминиевой фольги были нанесены последовательно 25 нм хрома и 25 нм платина-палладиевого сплава, на другой – в обратной последовательности 25 нм платина-палладиевого сплава и 25 нм хрома. Изображения полученных образцов приведены на рисунке 7.



**Рисунок 7.** FE-SEM изображения образцов алюминиевой фольги со смешанным напылением: Cr + Pt/Pd (A) и Pt/Pd + Cr(Б).

В обоих случаях наноструктура покрытия заметно изменена по сравнению с индивидуальными покрытиями на алюминиевой фольге, при этом для каждого из случаев наблюдается морфология с различно выраженными «островками», которые соответствуют слою платина-палладиевого покрытия. Средний размер частиц в первом и во втором случае составляет 11 и 22 нм соответственно. Некоторое увеличение среднего диаметра частиц по сравнению с чистым покрытием можно объяснить тем, что частицы первичного покрытия являются подложкой, содержащей центры зародышеобразования для верхнего слоя. Проведенные эксперименты показывают существенное влияние предварительной

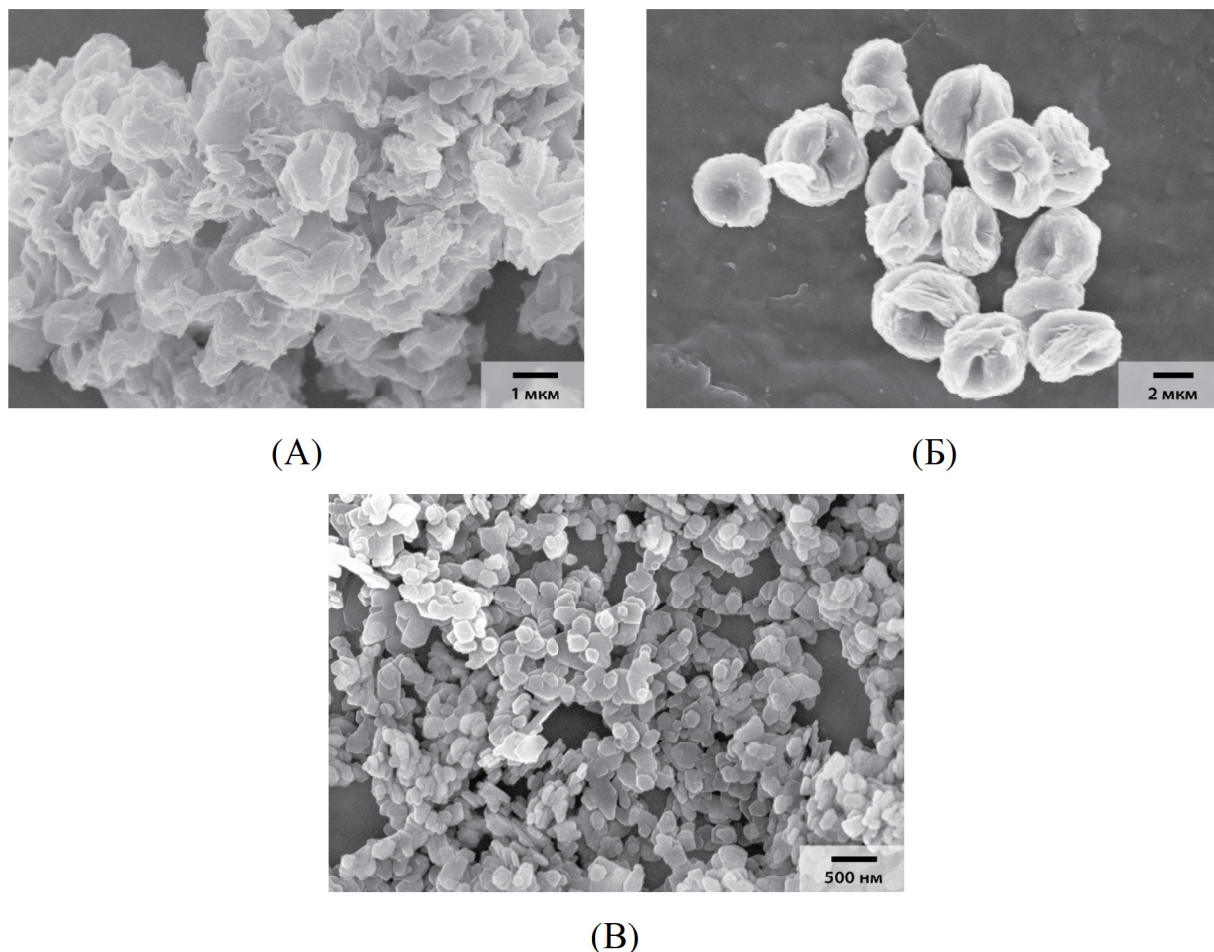
обработки подложки на морфологию получающегося металлического покрытия при использовании магнетронного напыления.

Таким образом, можно отметить, что покрытие сплавом Pt/Pd не обеспечивает равномерной пленки в диапазоне изученных величин толщины покрытия (5-50 нм), поскольку происходит формирование «островков», разделенных трещинами. Однако этот эффект можно значительно снизить при использовании предварительного покрытия хромом. В отличие от сплава Pt/Pd, нанесение слоя Cr методом магнетронного распыления позволяет формировать более равномерное покрытие.

Проведенное исследование выявило характерные структурные компоненты для обоих случаев, что позволяет их идентифицировать при исследовании морфологии методом сканирующей электронной микроскопии.

### **3.1.3. Сравнение активности различных субстратов в реакции кросс-сочетания углерод-сера с участием тиолятов никеля.**

По описанной выше реакции между ацетилацетонатом никеля и различными арилтиолами был синтезирован ряд тиолятов никеля, содержащих заместители в ароматическом кольце. Выход продуктов варьировался в пределах 40-99%. Состав всех полученных соединений был подтвержден методом элементного анализа, а их морфология была изучена с использованием сканирующей электронной микроскопии. СЭМ-исследование показало, что микроструктура  $[\text{Ni}(\text{SAr})_2]_n$  существенно зависит от типа заместителя в ароматическом кольце. Так, например, в случае *n*-CH<sub>3</sub> заместителя (соединение **2b**) синтезированный полимер обладал неупорядоченной структурой, тогда как для *n*-Br заместителя (соединение **2c**) наблюдалось образование частиц, имеющих форму двояковогнутого диска и характеризующихся узким распределением по размерам. Координационный полимер с высокоупорядоченной микроструктурой также образовывался и в случае *o*-NH<sub>2</sub> заместителя (соединение **2d**) (Рисунок 8).



**Рисунок 8.** Микрофотографии образцов  $[\text{Ni}(\text{SAr})_2]_n$ , содержащих  $n\text{-CH}_3$  (А, соединение **2b**),  $n\text{-Br}$  (Б, соединение **2c**) и  $o\text{-NH}_2$  (В, соединение **2d**) заместители в ароматическом кольце.

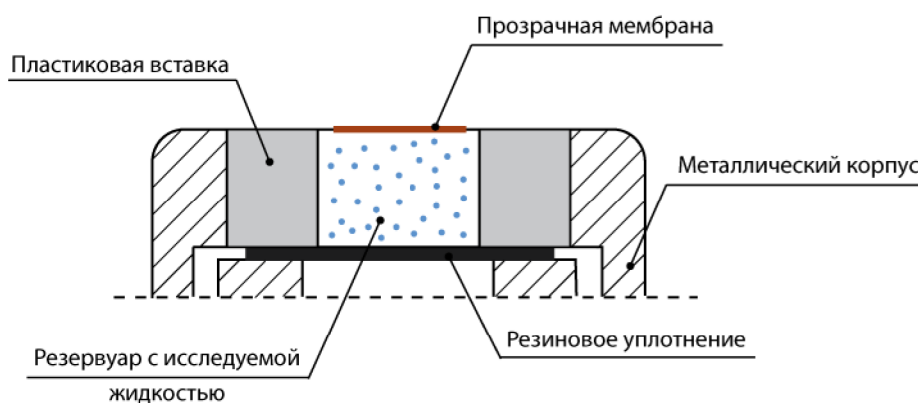
Полученные данные электронной микроскопии позволили охарактеризовать морфологию синтезированных тиолятов никеля в твердой фазе с целью дальнейшего выявления зависимости их активности в реакции образования связей углерод-сера от микроструктуры. Однако, поскольку кросс-сочетание проходит в системе «твердое вещество-раствор», то для получения более достоверных данных исследование морфологии никелевых комплексов должно проводиться в среде органических растворителей.

Исследование жидких образцов (или твердых образцов в жидкой среде) методом электронной микроскопии является на порядок более сложной задачей, чем исследование твердых образцов. Основным ограничивающим фактором является необходимость поддерживать вакуум в рабочей камере

микроскопа в течение всего эксперимента [105]. Все описанные выше исследования методом СЭМ проводились при давлении меньше  $10^{-3}$  Па. В таких условиях большинство жидкостей мгновенно испаряется.

Одним из возможных решений данной проблемы является использование специальных капсул для исследования жидких образцов [106]. Капсула представляет собой резервуар, содержимое которого изолировано от внешней среды тонкой мембраной прозрачной для электронного пучка. Конструкция капсулы позволяет скомпенсировать перепады давления и сохранить жидкий образец в естественном виде. Стоит, однако, отметить, что любая преграда на пути электронного пучка способствует его рассеянию, а, следовательно, изображения, полученные через мембрану, характеризуются гораздо более низкой четкостью и более низким соотношением сигнал/шум, чем в случае стандартной техники исследования.

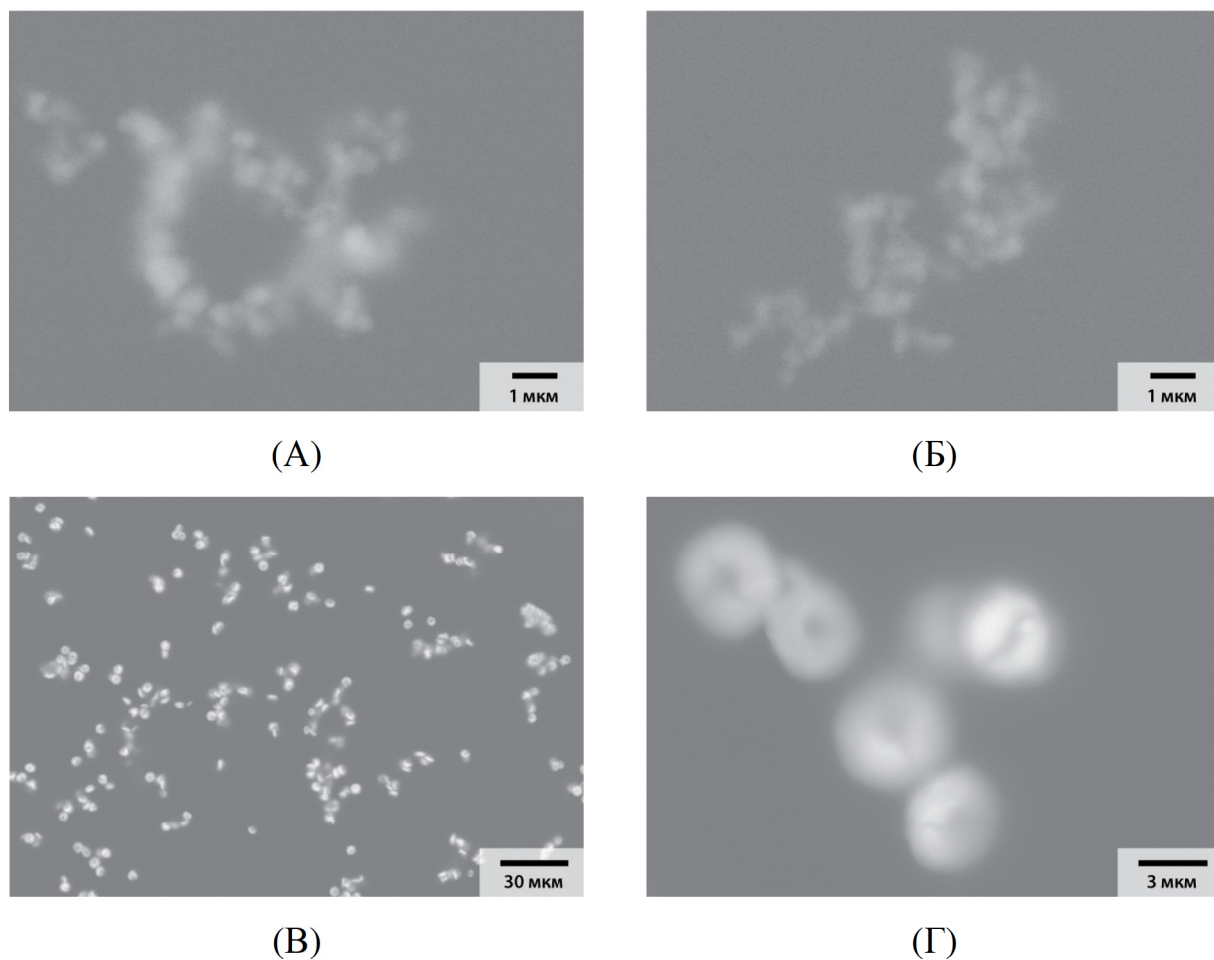
В данной работе для исследования суспензий полимерных тиолятных комплексов никеля использовались коммерчески доступные капсулы QuantomiX QX-102 [107]. Схематичное изображение рабочей части капсулы приведено на рисунке 9.



**Рисунок 9.** Схематичное изображение рабочей части капсулы QuantomiX QX-102.

Жидкие образцы помещали в емкость, образованную пластиковым кольцом-вставкой и закрепленной на нем мембраной. После заполнения

капсулы её герметизировали при помощи заглушки с резиновым уплотнением. Высокая чувствительность материала камеры к химически агрессивным средам потребовала предварительного подбора растворителя для исследования. В качестве среды был выбран изопропиловый спирт.



**Рисунок 10.** Микрофотографии образцов суспензий  $[\text{Ni}(\text{SAr})_2]_n$  в изопропанолe, помещенных в капсулы QX-102.  
Ar = Ph (A и Б, соединение **2a**), *n*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (В и Г, соединение **2c**).

Среди всех исследованных образцов наилучшие результаты были получены для суспензий соединений **2a** и **2c**. В случае данных образцов удалось добиться относительно низкого уровня шума на изображении и разрешения, достаточного для характеристики морфологии (Рисунок 10).

Проведенное исследование показало, что в случае никелевого комплекса, содержащего *n*-Br заместители в ароматическом кольце, не

наблюдается существенного изменения морфологии при помещении его в жидкую среду. Для данного соединения сохраняется форма и размер частиц, а также низкая степени их агрегации (Рисунок 10В и Г). В случае незамещенного полимерного комплекса наблюдалось заметное изменение размеров агрегатов по сравнению с твердым образцом. В суспендированном  $[\text{Ni}(\text{SPh})_2]_n$  маленькие частицы полимера, которые были различимы в случае твердого образца, объединены в крупные агрегаты порядка 500 нм в диаметре, имеющие форму искаженных сфер. Степень агломерации этих крупных образований относительно невелика (Рисунок 10А и Б).

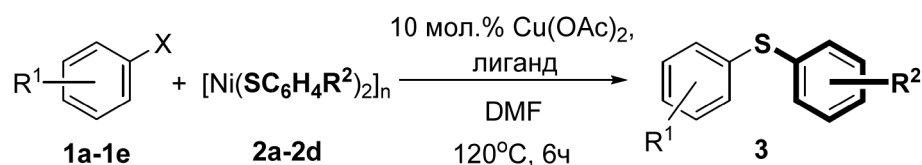
Таким образом, из полученных данных можно сделать вывод, что при помещении полимерных никелевых комплексов в жидкую среду не происходит полного разрушения их иерархической структуры, однако суспендирование данных соединений в органических растворителях может сопровождаться изменением размера и строения агрегатов.

Стоит отметить, что при суспендировании исследуемых соединений не использовались специальные методики измельчения порошков, такие как, например, обработка в шаровой мельнице или ультразвуковой ванне, что, с одной стороны, позволило минимизировать воздействие посторонних факторов на морфологию образца, но, с другой стороны, могло отрицательно сказаться на качестве полученной суспензии. Для оценки влияния данного фактора на форму и размеры частиц исследуемого никелевого полимера был проведен контрольный эксперимент по изучению морфологии  $[\text{Ni}(\text{SAr})_2]_n$  в жидкости сразу после синтеза без выделения из реакционной смеси. Полученные данные показали отсутствие различий в строении частиц свежесинтезированного и твердого суспендированного никелевого полимера и продемонстрировали возможность возврата к исходной морфологии при простом перемешивании в жидкости.

Для определения влияния структуры субстратов на выходы в C-S кросс-сочетании синтезированные тиоляты никеля вводились в реакцию с различными арилидами (йодбензолом, 4-йоданизолом и 2-

йодбензальдегидом) и арилбромидами (бромбензолом и 4-бромацетофеноном). Проведенные наблюдения подтвердили сделанные ранее выводы относительно влияния микроструктуры полимерного тиолята никеля на его активность (Таблица 4).

**Таблица 4.** Сравнение активности различных тиолятов никеля и арилгалогенидов в реакции кросс-сочетания.



№	X, R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Лиганд (мол.%)	Выход <b>3</b> <sup>[a]</sup> , %
1	I, H ( <b>1a</b> )	H ( <b>2a</b> )	PPh <sub>3</sub> (40)	82
2	I, H ( <b>1a</b> )	<i>n</i> -CH <sub>3</sub> ( <b>2b</b> )	PPh <sub>3</sub> (40)	45
3	I, H ( <b>1a</b> )	<i>n</i> -Br ( <b>2c</b> )	PPh <sub>3</sub> (40)	86
4	I, H ( <b>1a</b> )	<i>o</i> -NH <sub>2</sub> ( <b>2d</b> )	PPh <sub>3</sub> (40)	0
5	I, <i>n</i> -OMe ( <b>1b</b> )	H ( <b>2a</b> )	PPh <sub>3</sub> (40)	76
6	I, <i>n</i> -OMe ( <b>1b</b> )	<i>n</i> -CH <sub>3</sub> ( <b>2b</b> )	PPh <sub>3</sub> (40)	42
7	I, <i>n</i> -OMe ( <b>1b</b> )	<i>n</i> -Br ( <b>2c</b> )	PPh <sub>3</sub> (40)	78
8	I, <i>o</i> -C(O)H ( <b>1c</b> )	H ( <b>2a</b> )	PPh <sub>3</sub> (40)	88
9	I, <i>o</i> -C(O)H ( <b>1c</b> )	<i>n</i> -CH <sub>3</sub> ( <b>2b</b> )	PPh <sub>3</sub> (40)	63
10	I, <i>o</i> -C(O)H ( <b>1c</b> )	<i>n</i> -Br ( <b>2c</b> )	PPh <sub>3</sub> (40)	94
11	Br, H ( <b>1d</b> )	H ( <b>2a</b> )	PPh <sub>3</sub> (40)	0
12	Br, H ( <b>1d</b> )	H ( <b>2a</b> )	dppe (20)	22
13	Br, <i>n</i> -Ac ( <b>1e</b> )	H ( <b>2a</b> )	dppe (20)	77
14	Br, <i>n</i> -Ac ( <b>1e</b> )	<i>n</i> -CH <sub>3</sub> ( <b>2b</b> )	dppe (20)	78

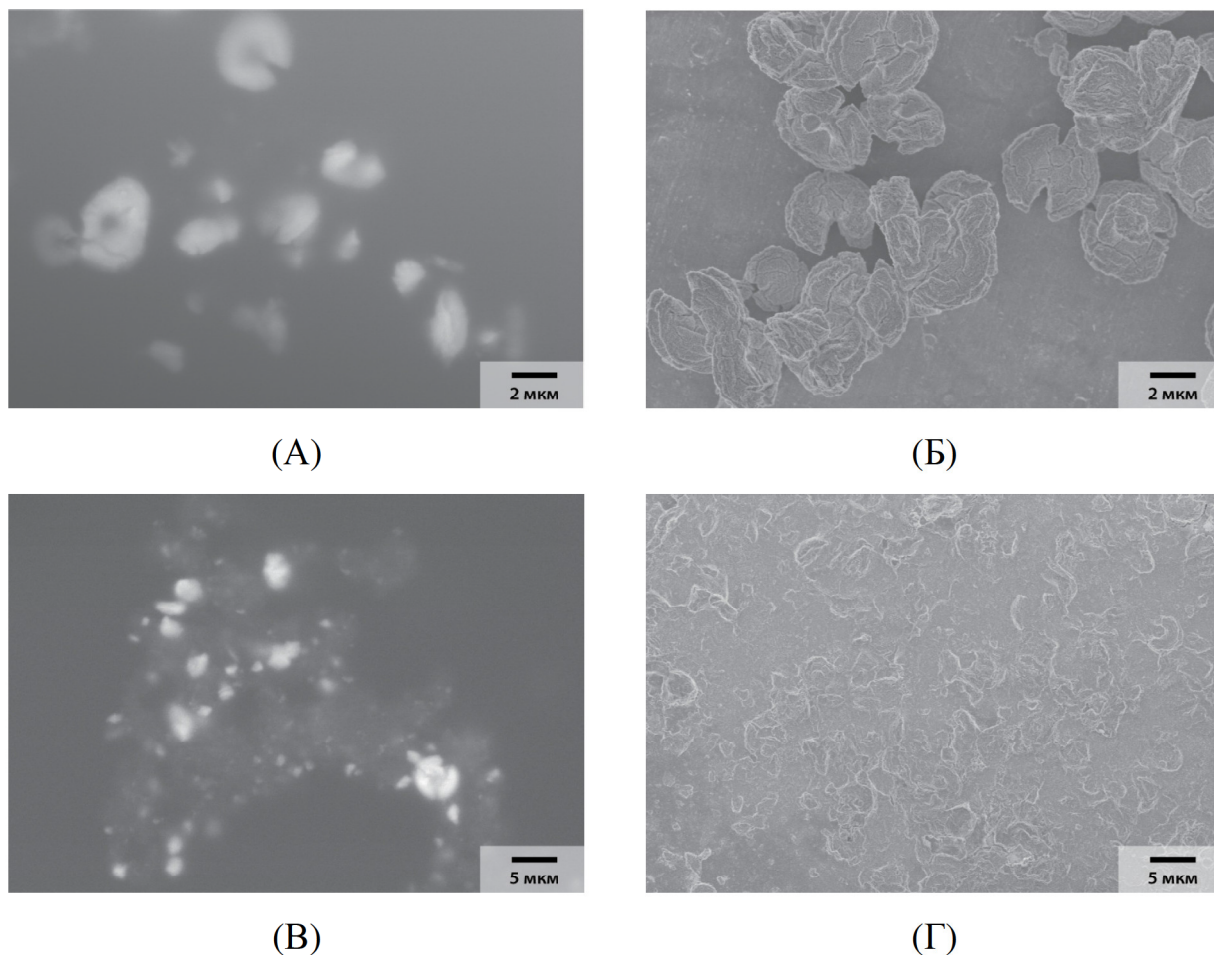
<sup>[a]</sup> По данным <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР.

В случае реакции с производными йодбензола, вне зависимости от типа заместителей в ароматическом кольце арилгалогенида, использование структурированных тиолятов никеля (**2a** и **2c**) позволило получить продукт с

высокими выходами 76-94%. Напротив, в случае низкоструктурированного никелевого полимера (**2b**) выход реакции не превышал 63%. Неожиданное отсутствие реакции в случае использования тиолята никеля с *para*-аминогруппой в бензольном кольце (Таблица 4, №4), вероятно, объясняется образованием каталитически неактивного хелатного комплекса меди. Стоит отметить, что для данной реакции наблюдалась слабая зависимость выхода продукта от электронных эффектов заместителей в арилиодиде. Относительно низкая активность каталитической системы  $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$  не позволила провести реакцию кросс-сочетания с бромбензолом (Таблица 4, №11). Замена трифенилфосфина на *dppe* позволила получить продукт с выходом 22% (Таблица 4, №12). Наличие электроноакцепторного заместителя в ароматическом кольце арилбромида способствовало протеканию реакции, продукт был получен с высоким выходом, при этом в данном случае зависимости реакционной способности тиолята никеля от его структуры не наблюдалось (Таблица 4, №13 и 14).

Для реакции бромзамещенного арилтиолята никеля **2c** с йодбензолом (**1a**) в присутствии каталитической системы  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$  был проведен мониторинг методом электронной микроскопии. Отбор образцов осуществляли через 45 минут и 2 часа после начала реакции. Исследование проводили как в твердой, так и в жидкой фазе. В первом случае образцы высушивали в вакууме, а во втором – разбавляли изопропанолом (использовали 20-кратный избыток спирта) и помещали в капсулу QuantomiX QX-102 (описание см. выше). В качестве контрольного образца использовали реакционную смесь в начальной точке. Микрофотографии исследованных образцов приведены на рисунке 11.





**Рисунок 11.** Микрофотографии образцов реакционной смеси **1a + 2c** (Pd каталитическая система), отобранных через 45 минут (А и Б) и 2 часа (В и Г) после начала реакции. А и В – после разбавления изопропанолом, Б и Г – после высушивания.

В результате проведенных экспериментов было показано, что в процессе реакции происходит дробление частиц исходного никелевого полимерного комплекса. Через 45 минут после начала реакции в реакционной смеси присутствовали крупные осколки частиц (размером порядка 1-2 микрон) и не разрушенные частицы, покрытые трещинами (Рисунок 11А). Ближе к завершению реакции происходило практически полное измельчение исходного реагента, размер наблюдаемых структурных единиц уменьшался до нескольких сотен нанометров (Рисунок 11В). Сравнение полученных изображений для твердых и жидких образцов показало, что в случае достаточно крупных частиц высушивание не

оказывает существенного влияния на морфологию образца (Рисунок 11Б), тогда как при уменьшении размера структурных единиц образца наблюдается их сильная агрегация в твердой фазе (Рисунок 11Г), которая может привести к значительным ошибкам при анализе изображений. Полученные результаты наглядно продемонстрировали преимущество исследования систем «жидкость-твердое вещество» в нативных условиях.

На основании проведенных экспериментов была подтверждена зависимость активности тиолятов никеля от их микроструктуры в случае реакции с арилиодидами. Было показано, что электронные свойства заместителей в ароматическом кольце арилиодида не оказывают значительного влияния на выходы продуктов реакции. Также было установлено, что для активации арилбромидов в C-S кросс-сочетании с никелевыми полимерами требуется использование  $\text{dppf}$  в качестве лиганда. Зависимость активности галогенида от электронных свойств заместителей в случае арилбромидов прослеживалось более явно. На следующем этапе работы изученная реакция была опробована на важном субстрате – *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диене, который является перспективным «строительным блоком» для создания различных молекул, содержащих диеновые фрагменты, однако, отсутствие удобных и одновременно эффективных методик его синтеза потребовало проведения дополнительных исследований в этой области.

### **3.2. Получение биссеразамещенных диенов по реакции *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена с тиолями никеля.**

Как видно из проведенного обзора литературы (глава 2.2), дийоддиены являются удобными и доступными строительными блоками для включения 1,3-диеновых фрагментов в структуры сложных органических молекул, а также для создания различных типов линейных и циклических структур с 1,3-диеновым ядром. В данной части работы будет описан синтез

биссеразамещенных диенов, проведенный с использованием данной стратегии по реакции между полимерными тиолями никеля и *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диеном.

Синтез замещенных дийоддиенов широко представлен в литературе (см. раздел 2.2.2 литературного обзора), тогда как получение незамещенного 1,4-дийодбута-1,3-диена является более сложной задачей. Методики синтеза, разработанные для замещенных алкинов не подходят для ацетилена. Высокая реакционная способность 1,4-дийодбута-1,3-диена способствует появлению большого количества побочных процессов, которые могут протекать даже в отсутствие металла – катализатора (свобондорадикальные превращения, димеризация, фотохимические превращения, полимеризация, дейодирование и т.п.). Кроме того, низкая устойчивость 1,4-дийодбута-1,3-диена может приводить к существенному уменьшению выхода или полной потере продукта при выделении и очистке.

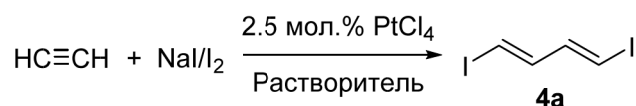
Несмотря на высокий синтетический потенциал, в настоящее время известна только одна методика синтеза *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена [80]. Описанная реакция позволяет получить продукт средней чистоты (90-95%), однако характеризуется крайне низкой эффективностью используемой каталитической системы (для проведения превращения требуется использование 0,25 эквивалентов платинового катализатора) и, несомненно, требует оптимизации.

### **3.2.1. Селективный каталитический синтез *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена по атом-эффективной реакции ацетилена и йода.**

Стратегия оптимизации реакции заключалась в использовании эффектов растворителя и температуры, которые имеют большое значение для превращений в системе «жидкость – газ». В реакции были опробованы растворители, которые способны растворить больше ацетилена по сравнению с метанолом, использовавшимся ранее в реакции. Такими растворителями являются диметилформамид (ДМФА), *N*-метилпирролидон (NMP) и

диметилсульфоксид (ДМСО) (Таблица 5). Реакция в ацетоне проводилась при комнатной температуре (25°C), а также при 10°C и 40°C.

**Таблица 5.** Оптимизация методики синтеза *E,E*-1,4-дйодбута-1,3-диена.



№	Растворитель	Растворимость ацетилена <sup>[a]</sup>	Условия реакции	Выход <b>4a</b> <sup>[б]</sup> , %
1	CH <sub>3</sub> OH	11	25°C, 20ч	31
2	ДМФА	32	25°C, 20ч	22
3	ДМСО	33	25°C, 20ч	0
4	NMP	37	25°C, 20ч	44
5	Ацетон	23	10°C, 20ч	60
6	Ацетон	23	25°C, 20ч	85
7	Ацетон	23	40°C, 20ч	56

<sup>[a]</sup> Объемов ацетилена на один объем растворителя при 20°C и 1 бар [108].

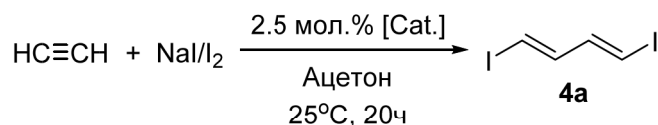
<sup>[б]</sup> По данным <sup>1</sup>H ЯМР.

В результате проведенной работы было установлено, что природа растворителя оказывает значительное влияние на эффективность используемой каталитической системы, при этом прямая зависимость между растворимостью ацетилена и выходом продукта отсутствует (Таблица 5). Этот эффект может быть объяснен влиянием растворителя на устойчивость промежуточных комплексов, а, следовательно, и на кинетические и термодинамические характеристики каталитической реакции.

В ходе оптимизации методики реакции было проведено изучение влияния предшественника катализатора на эффективность используемой каталитической системы. В качестве предшественников были использованы 4 соединения двух- и четырехвалентной платины, а также один комплекс

четырёхвалентного палладия в качестве растворителя использовался ацетон, реакция проводилась при комнатной температуре (Таблица 6).

**Таблица 6.** Варьирование предшественника катализатора.



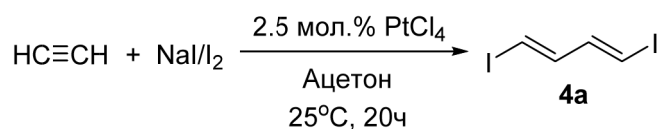
№	Предшественник катализатора	Выход <b>4a</b> <sup>[a]</sup> , %
1	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	66
2	PtCl <sub>4</sub>	85
3	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	55
4	Na <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	84
5	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PdCl <sub>6</sub>	0

<sup>[a]</sup> По данным <sup>1</sup>H ЯМР.

Как видно из представленной таблицы природа предшественника платинового катализатора не оказывает существенного влияния на эффективность каталитической системы (Таблица 6). Некоторое различие результатов для разных соединений платины объясняется их различной растворимостью в ацетоне. В случае PtCl<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> реакционная смесь была гомогенной, а в случае (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> – гетерогенной. Отсутствие реакции в случае использования соединения палладия в качестве катализатора (Таблица 6, № 5), вероятно, объясняется, во-первых, низкой устойчивостью промежуточных палладиевых комплексов по сравнению с аналогичными платиновыми, а во-вторых, возможной низкой степенью окисления палладия в соединениях, находящихся в реакционной смеси, недостаточной для электрофильной активации ацетилена, необходимой для протекания рассматриваемой реакции. В дальнейшем в качестве предшественника катализатора использовался хлорид платины (IV) ввиду его большей доступности.

При сопоставлении количества образовавшегося продукта с количеством йода, использовавшегося в реакции, оказалось, что йод был загружен в четырехкратном избытке по отношению к количеству продукта, поэтому следующим этапом оптимизации условий проведения реакции стало варьирование количества йода. Так как количество иодида натрия в системе оставалось постоянным, то фактически варьировалось соотношение  $\text{NaI/I}_2$ . В процессе оптимизации в реакции был использован полуторократный и двукратный избыток  $\text{NaI}$ , а также его эквимольное количество по отношению к загруженному йоду (Таблица 7).

**Таблица 7.** Варьирование соотношения  $\text{NaI/I}_2$ .

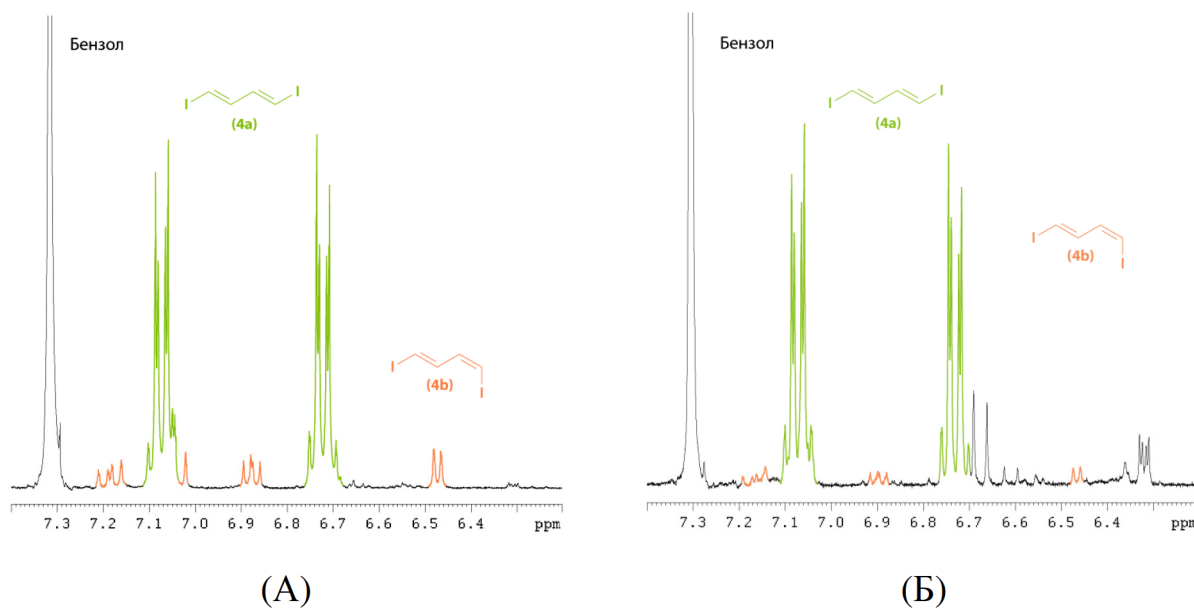


№	Соотношение $\text{NaI/I}_2$	Выход $\mathbf{4a}^{[a]}$ , %
1	2	70
2	1.5	83
3	1	85

<sup>[a]</sup> По данным  $^1\text{H}$  ЯМР.

Как видно из полученных данных, уменьшение количества йода в системе приводит к уменьшению эффективности каталитической системы, хотя и не сильно выраженному (Таблица 7). Более важным является тот факт, что при уменьшении количества йода изменяется количество и характер наблюдаемых примесей. Так, при соотношении  $\text{NaI/I}_2 = 1.5$  количество примеси *Z,E*-1,4-дйодбута-1,3-диена, который был основным побочным продуктом во всех предыдущих случаях, уменьшается, а в случае двукратного избытка иодида натрия по отношению к йоду – примесь данного изомера исчезает. При этом как в первом, так и во втором случае

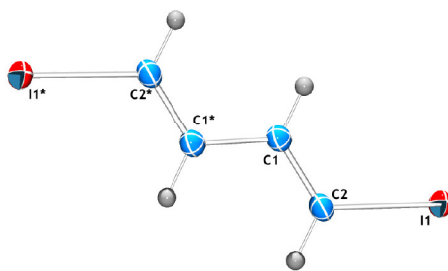
происходит образование побочных соединений неизвестного строения, по-видимому, полиенов (Рисунок 12).



**Рисунок 12.** Фрагменты  $^1\text{H}$  ЯМР спектров реакционных смесей в случае эквимольного количества (А) и полуторократного избытка (Б) иодида натрия по отношению к йоду (бензол – стандарт для  $^1\text{H}$  ЯМР).

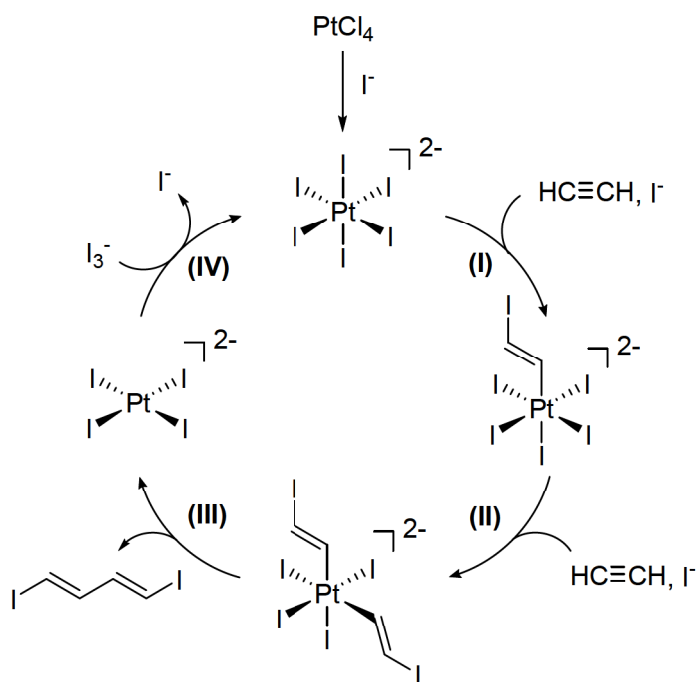
В результате проведения оптимизаций методики была предложена модернизированная процедура синтеза *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена, позволяющая получать целевой продукт в граммовых количествах с выходом более 70% (в расчете на выделенный продукт), что более чем в 5 раз превышает описанный в литературе. В качестве растворителя использовался ацетон, реакция проводилась при комнатной температуре (25°C), в качестве катализатора использовался хлорид платины (IV), соотношение иодида натрия и йода было эквимольным. Чистота выделенного продукта составляла около 95%. Дальнейшая его очистка путем возгонки в вакууме позволила получить целевое соединение с чистотой более 99%.

Полученный продукт был охарактеризован методом спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . *E,E*-конфигурация синтезированного соединения была доказана методом рентгеноструктурного анализа (Рисунок 13).



**Рисунок 13.** Структура *E,E*-1,4-дйодбута-1,3-диена, определенная методом рентгеноструктурного анализа.

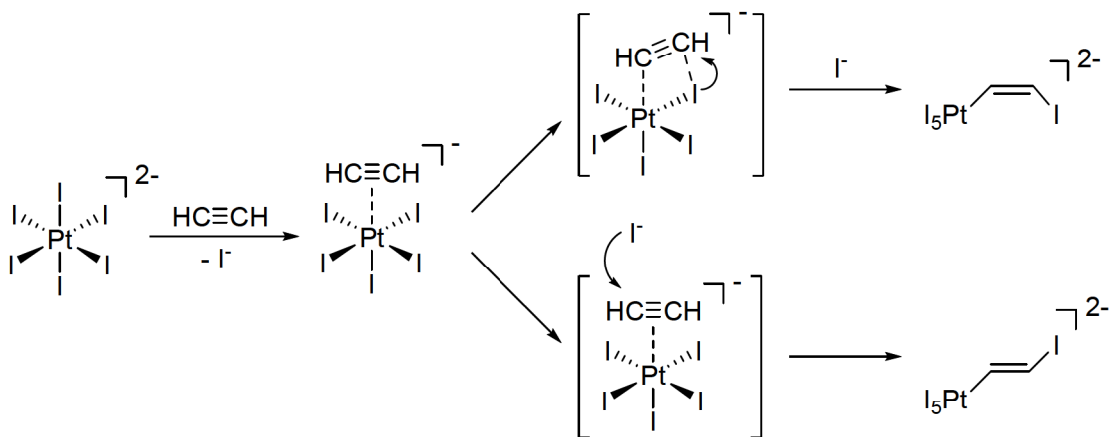
Предполагаемый каталитический цикл, включает в себя координацию ацетилена к иодидному комплексу платины с последующей внешней нуклеофильной атакой иодид-иона, приводящей к образованию соответствующего винильного комплекса платины (**I**). Координация второй молекулы ацетилена с последующей нуклеофильной атакой приводит к образованию платинового комплекса с двумя сигма-винильными лигандами (**II**). 1,4-дйодбута-1,3-диен образуется из данного комплекса в процессе восстановительного элиминирования (**III**), образовавшийся комплекс платины окисляется йодом (присутствует в растворе в виде  $I_3^-$ ), каталитический цикл замыкается (**IV**) (Схема 44).



**Схема 44.**



После координации ацетилена к платине образование комплекса может идти по двум путям: внешняя нуклеофильная атака иодид-ионом по координированной молекуле ацетилена и внедрение молекулы ацетилена по связи Pt-I. При этом образуются комплексы с различной геометрией двойных связей (Схема 45).



**Схема 45.**

В работе [109] при помощи квантово-химических расчетов (уровень теории B3LYP/6-311G(d,p)/SDD) было показано, что при проведении реакции в ацетоне (учёт эффекта растворителя производился с использованием модели PCM) внешняя нуклеофильная атака является более термодинамически выгодной, однако в то же время менее кинетически выгодной. Антибатное влияние кинетического и термодинамического факторов на направление реакции приводит к тому, что в зависимости от условий проведения реакции в данном растворителе (в первую очередь - от концентрации иодид-ионов) могут образовываться продукты с различной геометрией двойной связи. Данные проведенных экспериментов подтверждают результаты расчетов: в случае избытка свободных иодид-ионов в реакционной смеси (реакция с уменьшенным количеством йода) не происходит образование побочного продукта – *Z,E*-1,4-дийодбутадиена-1,3 или количество данного соединения в реакционной смеси существенно уменьшается.

Винильные комплексы платины с транс - геометрией двойной связи (константа спин-спинового взаимодействия  ${}^3J_{\text{H,H}} = 13$  Гц, характерная величина для протонов при двойной связи, находящихся в транс - положении друг к другу) были зарегистрированы методом  ${}^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии (Рисунок 14) в результате проведенного ЯМР-мониторинга. К раствору хлорида платины (IV) и иодида натрия в дейтероацетоне последовательно прибавляли порциями раствор ацетилен в дейтероацетоне и кристаллический йод. Состав реакционной смеси в каждой точке фиксировали при помощи  ${}^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии. Было показано, что для образования винильных комплексов платины в реакционной смеси помимо платины, ацетилен и иодида натрия необходимо присутствие йода. Это, вероятно, связано с превращением в отсутствие йода соединений платины (IV) в соединения платины (II), которые не способны активировать ацетилен для внешней нуклеофильной атаки.

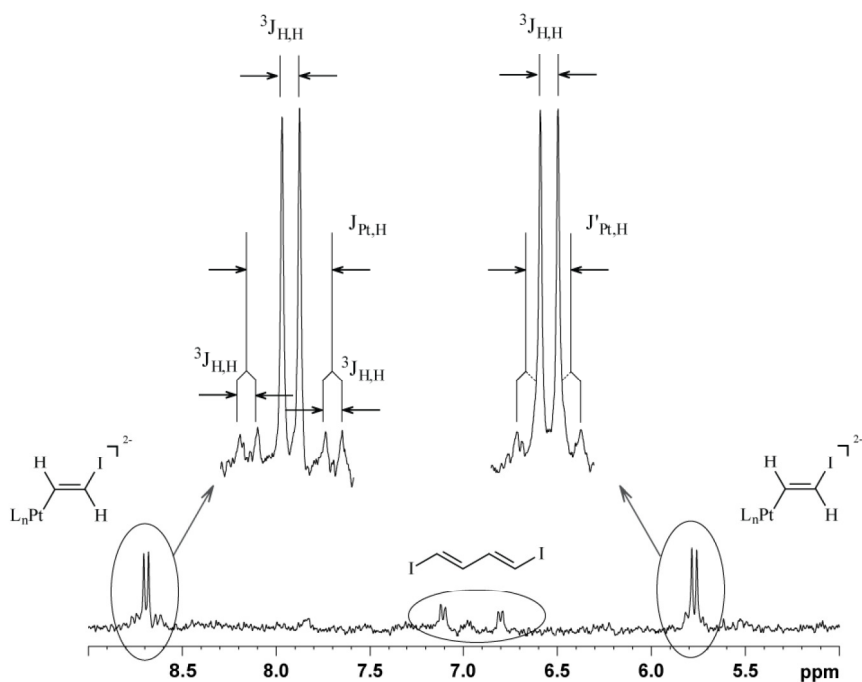
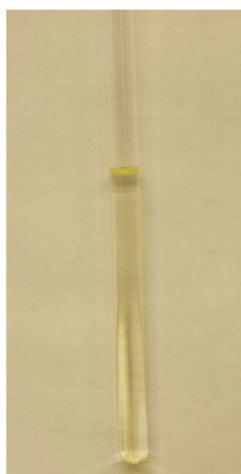


Рисунок 14.  ${}^1\text{H}$  ЯМР спектр винильного комплекса платины.

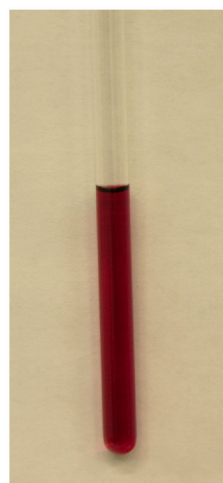
### 3.2.2. Изучение изомеризации *E,E*-1,4-дйодбута-1,3-диена в растворе.

В твердом состоянии *E,E*-1,4-дйодбутадиен-1,3 со временем разлагается, а поэтому требует особых условий хранения (под аргоном при

низкой температуре  $\sim -20^{\circ}\text{C}$ ). Одним из путей стабилизации может быть перевод данного соединения в раствор. Поэтому следующим этапом работы явилось изучение поведения полученного продукта в растворе. Навески *E,E*-1,4-дйодбута-1,3-диена помещали в ампулы для ЯМР-анализа и растворяли в дейтероацетоне, дейтерометаноле, дейтерохлороформе, дейтеробензоле и ДМСО- $d_6$ . Полученные растворы исследовали методами одномерной и двумерной спектроскопии ЯМР. Растворы в ацетоне- $d_6$  и ДМСО- $d_6$  оказались устойчивы при комнатной температуре (в течение недели не было зафиксировано видимых изменений в спектрах ЯМР). Изменение состава растворов со временем наблюдалось в случае  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$  (превращение практически сразу после растворения) и  $\text{CD}_3\text{OD}$  (превращение в течение 1-2 дней). Изменение состава растворов сопровождалось заметным изменением их окраски. Все исходные растворы имели светло-желтую окраску, которая в случае растворов в дейтерохлороформе и дейтеробензоле со временем изменялась на малиновую (Рисунок 15).



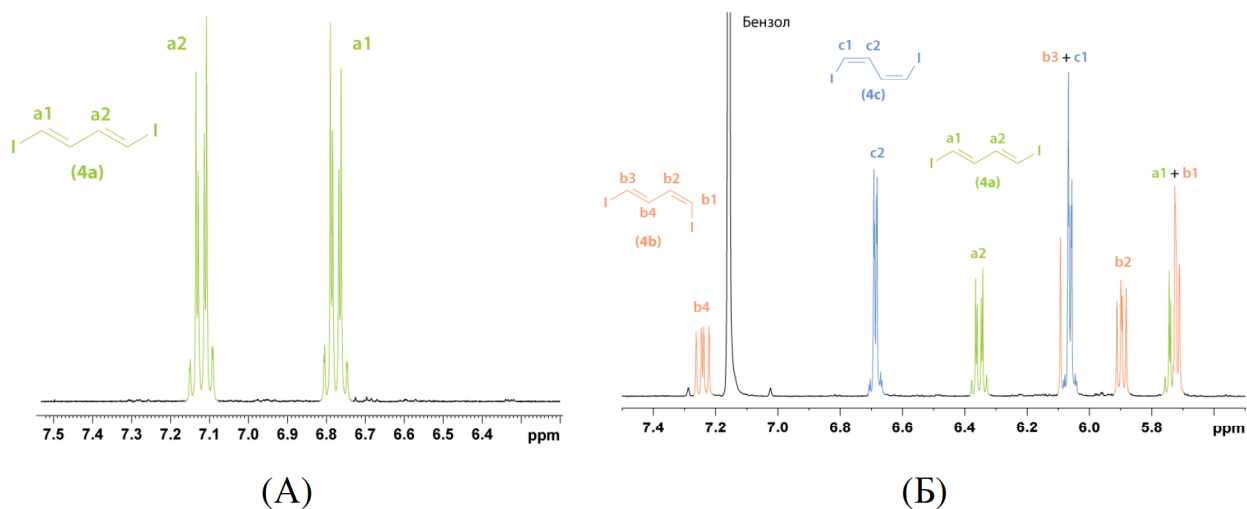
(A)



(B)

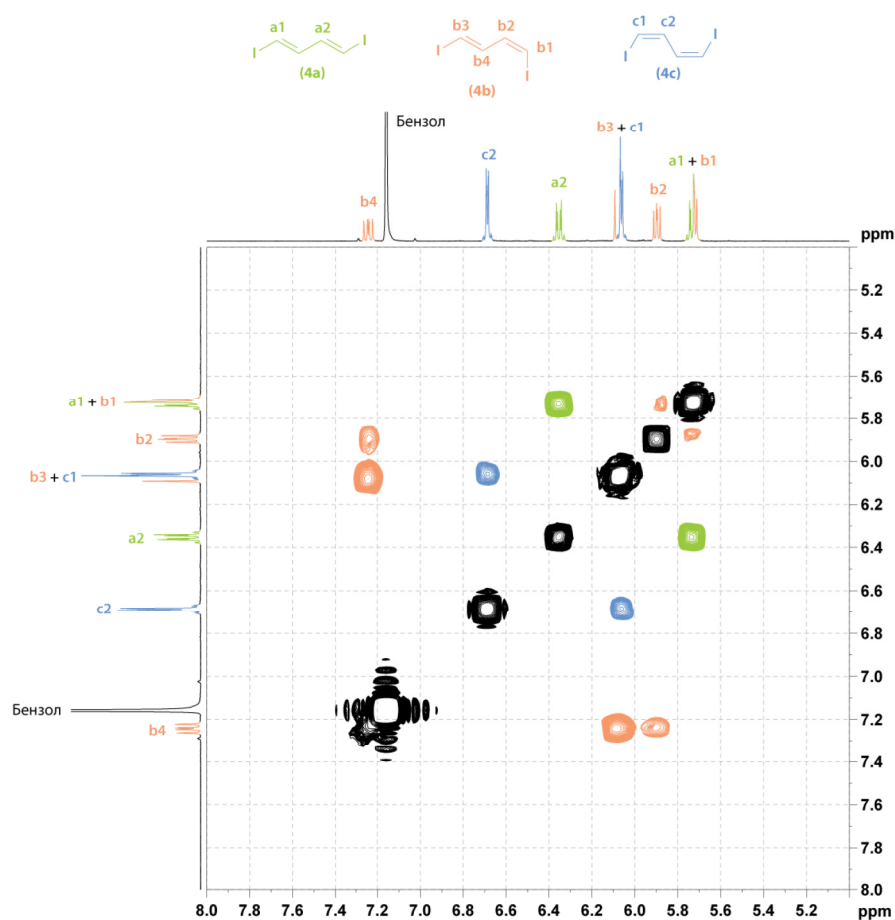
**Рисунок 15.** Образцы растворов *E,E*-1,4-дйодбута-1,3-диена в ацетоне- $d_6$  (A) и  $\text{C}_6\text{D}_6$  (B) спустя 2 дня после приготовления.

На рисунке 16 приведены фрагменты протонных ЯМР спектров растворов *E,E*-1,4-дидодбута-1,3-диена в дейтероацетоне и дейтеробензоле, зарегистрированные спустя 2 дня после приготовления.



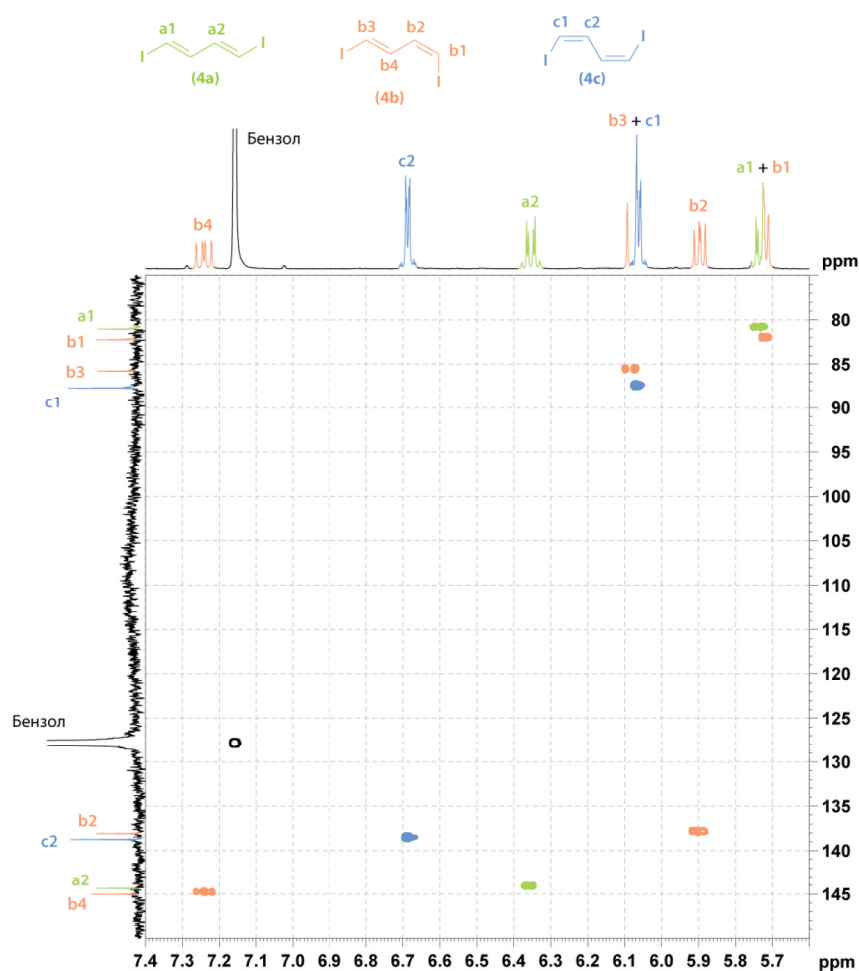
**Рисунок 16.** <sup>1</sup>H ЯМР спектры растворов *E,E*-1,4-дидодбута-1,3-диена в ацетоне-*d*<sub>6</sub> (А) и C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (Б) спустя 2 дня после приготовления.

Для определения строения образовавшихся в дейтеробензоле продуктов были использованы двумерные ЯМР методики <sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H-COSY (сигналы в спектре отражают наличие спин-спинового взаимодействия протон-протон) и <sup>1</sup>H,{<sup>13</sup>C}-HSQC (сигналы в спектре отражают наличие прямого спин-спинового взаимодействия протон-углерод). На рисунке 17 приведен спектр <sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H-COSY раствора *E,E*-1,4-дидодбута-1,3-диена в дейтеробензоле.



**Рисунок 17.**  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY спектр раствора *E,E*-1,4-дйодбута-1,3-диена в  $\text{C}_6\text{D}_6$  спустя 2 дня после приготовления.

На основании спектра COSY и анализа формы линий можно сделать вывод о том, что все сигналы в ароматической области протонного спектра (за исключением сигнала растворителя) можно отнести к трем спиновым системам: а, b и с, причем сигналы a1 и a2 относятся к протонам оставшегося *E,E*-1,4-дйодбута-1,3-диена. Рассмотрим теперь спектр  $^1\text{H}, \{^{13}\text{C}\}$ -HSQC (Рисунок 18).



**Рисунок 18.**  $^1\text{H}, \{^{13}\text{C}\}$ -HSQC спектр раствора *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена в  $\text{C}_6\text{D}_6$  спустя 2 дня после приготовления.

Как видно из приведенного выше рисунка, сигналы в углеродном спектре можно разделить на 2 группы, причем к каждой группе принадлежит половина сигналов (один или два) из каждой спиновой системы. Кроме того, т.к. структура вещества, которому принадлежат сигналы b1 и b2 известна, то можно сказать, что электронное окружение ядер  $^{13}\text{C}$  во всех наблюдаемых соединениях схоже с электронным окружением ядер  $^{13}\text{C}$  в *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диене.

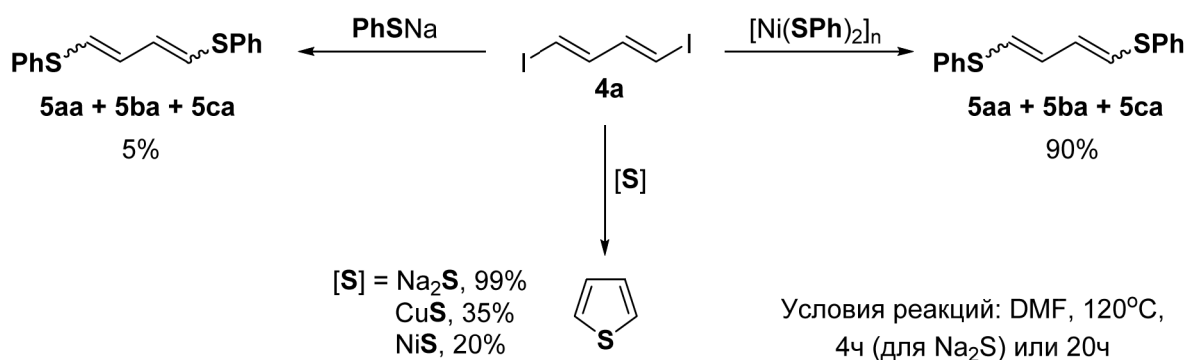
На основании анализа полученных спектров можно сделать вывод о том, что все наблюдаемые в спектрах сигналы относятся к трем геометрическим изомерам 1,4-дийодбутадиена-1,3: (*E,E*)-**4a**, (*E,Z*)-**4b** и (*Z,Z*)-**4c**. Полученная информация будет использована в дальнейшем при

оптимизации условий каталитических реакций с участием *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена.

### 3.2.3. Реакции C-S кросс-сочетания с участием *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена.

На завершающем этапе работы была исследована реакция *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена с тиолятами никеля. Дийоддиен был введен в реакцию с тиофенолятом никеля в присутствии катализаторов на основе меди и палладия, предложенных ранее в данной работе для синтеза диарилсульфидов, однако ни в одном из превращений не удалось получить желаемый продукт с высоким выходом. Выход биссеразамещенного диена составил около 20% в обоих случаях при практически количественной конверсии исходного дийодида. Как было сказано ранее, *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диен является достаточно неустойчивым соединением, а поэтому может подвергаться разложению в присутствии комплексов металлов или под действием высокой температуры. Для исключения влияния катализатора было решено провести реакцию в отсутствие добавок фосфинового лиганда и солей металлов. Полной конверсии исходного дийодбутадиена удалось достичь при использовании двукратного избытка никелевого полимерного комплекса. Продукт был выделен из реакционной смеси и очищен методом флеш-хроматографии. Выход синтезированного соединения после очистки составил 90%. Методом спектроскопии <sup>1</sup>H ЯМР было показано, что продукт реакции выделяется в виде смеси трех геометрических изомеров ((*E,E*)-**5aa**, (*E,Z*)-**5ba** и (*Z,Z*)-**5ca**) близкой по составу к эквимольной (Схема 46). Данный факт существенно понижает синтетическую ценность методики. Как и в предыдущих случаях, был проведен контрольный эксперимент, в котором тиофенолят никеля был заменен на тиофенолят натрия. Полученные результаты подтвердили сделанные ранее наблюдения о гораздо более низкой активности PhSNa по сравнению с [Ni(SPh)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>. Продукт реакции был

зафиксирован в виде трех геометрических изомеров, образовавшихся с суммарным выходом около 5% (Схема 46).



**Схема 46.**

Высокая реакционная способность *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена позволила провести реакцию с различными сульфидами металлов в отсутствие катализатора. Во всех случаях в качестве единственного продукта образовывался тиофен (Схема 46). Примечательно, что данная реакция протекала не только в случае растворимого сульфида натрия, но также и в случае сульфидов меди и никеля, характеризующихся крайне низкой растворимостью.

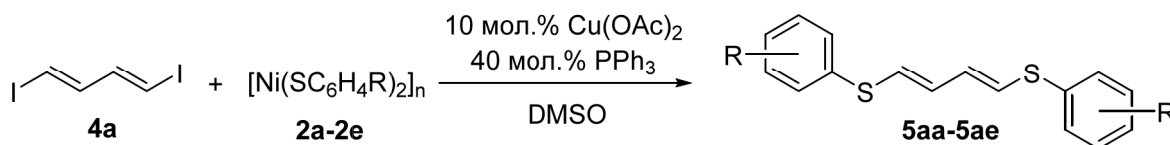
Поскольку некаталитическая методика не позволила осуществить стереоселективный синтез биссеразамещенных диенов, была проведена модификация каталитической системы  $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$  за счет использования эффекта растворителя. На основе данных экспериментов по исследованию изомеризации *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена, в качестве растворителя был предложен диметилсульфоксид, который, с одной стороны, позволил провести реакцию при высокой температуре, а, с другой стороны, обеспечил стабильность дийоддиена.

*E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диен вводился в реакцию с различными тиолятами никеля в присутствии 10 мол.% ацетата меди (II) и 40 мол.% трифенилфосфина в расчете на дийоддиен. Тиоляты никеля брались в



небольшом избытке (1.1 эквивалент). Реакция проводилась при 120°C до прекращения растворения никелевых комплексов (Таблица 8).

**Таблица 8.** Синтез биссеразамещенных диенов из *E,E*-1,4-дидодбута-1,3-диена.



№	R	Условия реакции	Конверсия <b>4a</b> , %	Выход <b>5ax</b> <sup>[a]</sup> , %
1	H ( <b>2a</b> )	120°C, 45 мин	99	95
2	<i>n</i> -CH <sub>3</sub> ( <b>2b</b> )	120°C, 4ч	99	97
3	<i>n</i> -Br ( <b>2c</b> )	120°C, 30 мин	99	93
4	<i>o</i> -NH <sub>2</sub> ( <b>2d</b> )	120°C, 2ч	99	58
5	<i>m</i> -F ( <b>2e</b> )	120°C, 30 мин	99	91

<sup>[a]</sup> Выход выделенного продукта, в случае соединения **2d** – по данным <sup>1</sup>H ЯМР.

Замена растворителя позволила практически полностью подавить побочные процессы и существенно увеличила активность используемой каталитической системы (Таблица 8). Конверсия исходного *E,E*-1,4-дидодбута-1,3-диена была близка к количественной во всех случаях. Выходы выделенных продуктов достигали 97%.

## 4. Экспериментальная часть.

### 4.1. Общие сведения.

Синтезы проводились в пробирках Schott с завинчивающимися крышками с тефлоновыми септами (если не оговорено особо). Нагревание реакционных смесей осуществлялось при помощи термостатируемой масляной бани с магнитной мешалкой. Растворители перед использованием были очищены перегонкой, а чистота их была проверена при помощи ЯМР. Все реагенты были приобретены из коммерческих источников (Aldrich, Acros, Fluka, Реахим) и использованы без дополнительной очистки. Для реакций, описанных в разделе 3.2.1, использовался технический растворенный ацетилен марки Б чистотой 98.8%.

Одномерные ЯМР спектры были зафиксированы на спектрометрах Bruker DRX500 и Bruker AV600 с рабочей частотой для ядер  $^1\text{H}$  равной 500.1 и 600.1 МГц, соответственно. Растворители для ЯМР экспериментов были получены из коммерческих источников (Deutero GmbH). Химические сдвиги приведены в м.д. (по шкале  $\delta$ ). Для спектров  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  в качестве внутреннего стандарта были использованы сигналы растворителя. Форма сигналов описана как s (синглет), d (дублет), dd (дублет дублетов), m (мультиплет). Константы спин-спинового взаимодействия, J, приведены в герцах.

Двумерные спектры были зарегистрированы на спектрометре Bruker AV600 с использованием 5-мм градиентного BBI-датчика. Для спектров COSY и HSQC были использованы стандартные импульсные программы из библиотеки программного пакета Bruker Topspin.

Анализ продуктов реакции методом ГХ/МС проводили с помощью хроматографа Agilent 6890, оснащенного колонкой HP-5MS (30 м) и масс-селективным детектором MSD Agilent 5973.

Для анализа твердых веществ при помощи электронной микроскопии исследуемые образцы помещали на алюминиевый столик диаметром 25 мм и фиксировали при помощи проводящего клея. На поверхность образцов напыляли слой хрома толщиной 20 нм при помощи метода магнетронного

распыления. Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 10 кВ и рабочем расстоянии 8-10 мм. Морфология образцов исследовалась с учетом поправки на поверхностные эффекты напыления проводящего слоя.

Исследование суспензий методом электронной микроскопии проводили при помощи капсул QantomiX QX-102 (подробное описание приведено в разделе 3.1.3). Для одного исследования использовалось 15 мкл суспензии, в качестве жидкой среды выступал изопропиловый спирт. Микроструктуру образцов изучали при помощи метода сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съемку изображений вели в режиме регистрации отраженных электронов с использованием четырехсегментного полупроводникового детектора, настроенного на наблюдение композиционного контраста. Ускоряющее напряжение составляло 30 кВ, а рабочее расстояние 9-11 мм.

Рентгеновский микроанализ проводили с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (EDX) Oxford Instruments X-max. Количественные измерения производили с использованием внутренних стандартов после калибровки. Перед исследованием все образцы были покрыты тонким слоем (10 нм) углерода с использованием устройства для напыления Cressington 208 Carbon.

#### **4.2. Эксперимент к разделу 3.1.1.**

##### ***Анализ реакционных смесей методом $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР.***

Выходы продуктов реакций были определены на основании данных спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Спектры были зарегистрированы с использованием импульсной последовательности с обратной прерываемой протонной развязкой WALTZ-16 для исключения влияния ЯЭО на

интенсивности сигналов в спектре. Релаксационная задержка равнялась 5 секундам. Перед Фурье-преобразованием было проведено умножение сигнала спада свободной индукции на экспоненциальную весовую функцию (LB=3 Hz). Идентификацию продуктов **3** проводили по литературным данным [110, 111, 112, 113, 114, 115].

### ***Синтез $[Ni(SPh)_2]_n$ с использованием 100-кратного избытка тиола.***

В пробирку с закручивающейся крышкой объемом 5 мл, снабженную якорем магнитной мешалки помещали 92 мг (0,36 ммоль) ацетилацетоната никеля и растворяли его в 2 мл хлористого метилена. К полученному раствору при перемешивании добавляли по каплям 3,68 мл (3,94 г, 36 ммоль) тиофенола при этом наблюдали резкое изменение окраски раствора с зеленой на темно-коричневую и выпадение темно-фиолетового осадка. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 минут при 40°C до полного осаждения продукта. Выпавший осадок отделяли центрифугированием, промывали петролейным эфиром (5 раз по 6 мл) и высушивали при пониженном давлении (20 мбар). В результате получали 99 мг (99%) темно-фиолетового твердого вещества. Реакции с использованием других соотношений ацетилацетонат никеля : тиофенол проводили по аналогичной методике.

### ***Реакция $[Ni(SPh)_2]_n$ с йодбензолом.***

В пробирку с закручивающейся крышкой объемом 5 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, помещали 99 мг (0,36 ммоль)  $[Ni(SPh)_2]_n$  и суспендировали его в 2 мл N,N-диметилформамида. К полученной суспензии прибавляли 80 мкл (147 мг, 0,72 ммоль) йодбензола. Реакционную смесь перемешивали при 120°C в течение 2 часов, затем нерастворившийся осадок отделяли центрифугированием, а 600 мкл жидкой фазы реакционной смеси отбирали для анализа методом  $^{13}C\{^1H\}$  спектроскопии ЯМР.

***Реакция  $[Ni(SPh)_2]_n$  с йодбензолом в присутствии добавок.***

В пробирку с закручивающейся крышкой объемом 5 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, помещали 49,5 мг (0,18 ммоль)  $[Ni(SPh)_2]_n$ , 18,8 мг (0,072 ммоль) трифенилфосфина и 4,1 мг (0,018 ммоль) ацетата палладия (аналогичным образом проводились эксперименты с добавлением трифенилфосфина или ацетата палладия по отдельности), после чего добавляли туда 1 мл N,N-диметилформаида. К полученной суспензии прибавляли 40 мкл (74 мг, 0,36 ммоль) йодбензола. Реакционную смесь перемешивали при 120°C в течение 2 часов, затем нерастворившийся осадок отделяли центрифугированием, а 600 мкл жидкой фазы реакционной смеси отбирали для анализа методом  $^{13}C\{^1H\}$  спектроскопии ЯМР.

***Реакция йодбензола с образцами  $[Ni(SPh)_2]_n$ , полученными с использованием различных количеств тиофенола.***

В 4 пробирки с закручивающейся крышкой объемом 5 мл, снабженные якорями магнитной мешалки, помещали по 51,4 мг (0,2 ммоль) ацетилацетоната никеля, 1 мл хлористого метилена и необходимое количество тиофенола (2-, 10-, 20-, и 100-кратный мольный избыток по отношению к ацетилацетонату никеля). Реакционные смеси перемешивали в течение 30 минут при 40°C до полного осаждения продукта. Полученные осадки отделяли центрифугированием, промывали петролейным эфиром (5 раз по 6 мл) и высушивали при пониженном давлении (20 мбар). К синтезированным образцам  $[Ni(SPh)_2]_n$  добавляли по 4,5 мг (0,02 ммоль) ацетата палладия, 21 мг (0,08 ммоль) трифенилфосфина, 45 мкл (82 мг, 0,4 ммоль) йодбензола и 1 мл N,N-диметилформаида. Реакционные смеси перемешивали при 120°C в течение 2 часов, затем нерастворившиеся осадки отделяли центрифугированием, а жидкую фазу реакционных смесей отбирали для анализа методом  $^{13}C\{^1H\}$  спектроскопии ЯМР.

### ***Реакция $[Ni(SPh)_2]_n$ с йодбензолом в присутствии $CuCl/TEEDA$ .***

В пробирку с закручивающейся крышкой объемом 5 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, помещали 55,4 мг (0,2 ммоль)  $[Ni(SPh)_2]_n$ , синтезированного с использованием 20-кратного избытка тиофенола (см. раздел 4.4), и 2 мг (0,02 ммоль)  $CuCl$ , после чего добавляли туда 1 мл  $N,N$ -диметилформамида. К полученной суспензии прибавляли 45 мкл (82 мг, 0,4 ммоль) йодбензола и 17 мкл (13,8 мг, 0,08 ммоль)  $N,N,N',N'$ -тетраэтилэтилендиамина (TEEDA). Реакционную смесь перемешивали при 120°C в течение 2 часов, затем нерастворившийся осадок отделяли центрифугированием, а 600 мкл жидкой фазы реакционной смеси отбирали для анализа методом  $^{13}C\{^1H\}$  спектроскопии ЯМР.

### ***Реакция $[Ni(SPh)_2]_n$ с йодбензолом в присутствии $Cu(OAc)_2/TMEDA$ .***

В пробирку с закручивающейся крышкой объемом 5 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, помещали 55,4 мг (0,2 ммоль)  $[Ni(SPh)_2]_n$ , синтезированного с использованием 20-кратного избытка тиофенола (см. раздел 4.4), и 3,6 мг (0,02 ммоль)  $Cu(OAc)_2$ , после чего добавляли туда 1 мл  $N,N$ -диметилформамида. К полученной суспензии прибавляли 45 мкл (82 мг, 0,4 ммоль) йодбензола и 12 мкл (9,3 мг, 0,08 ммоль)  $N,N,N',N'$ -тетраметилэтилендиамина (TMEDA). Реакционную смесь перемешивали при 120°C в течение 2 часов, затем нерастворившийся осадок отделяли центрифугированием, а 600 мкл жидкой фазы реакционной смеси отбирали для анализа методом  $^{13}C\{^1H\}$  спектроскопии ЯМР.

### ***Варьирование лиганда в реакции $[Ni(SPh)_2]_n$ с йодбензолом в присутствии $Cu(OAc)_2$ .***

В пробирку с закручивающейся крышкой объемом 5 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, помещали 55,4 мг (0,2 ммоль)  $[Ni(SPh)_2]_n$ , синтезированного с использованием 20-кратного избытка тиофенола (см. раздел 4.4), и 7,3 мг (0,04 ммоль)  $Cu(OAc)_2$ , после чего добавляли туда 1 мл

N,N-диметилформаида. К полученной суспензии прибавляли 45 мкл (82 мг, 0,4 ммоль) йодбензола и 0,16 ммоль лиганда (TMEDA или PPh<sub>3</sub>), если необходимо. Реакционную смесь перемешивали при 120°C в течение 2 или 6 часов, затем нерастворившийся осадок отделяли центрифугированием, а 600 мкл жидкой фазы реакционной смеси отбирали для анализа методом <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} спектроскопии ЯМР.

### ***Варьирование фосфинового лиганда в реакции [Ni(SPh)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> с йодбензолом в присутствии Cu(OAc)<sub>2</sub>.***

В пробирку с закручивающейся крышкой объемом 5 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, помещали 55,4 мг (0,2 ммоль) [Ni(SPh)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, синтезированного с использованием 20-кратного избытка тиофенола (см. раздел 4.4), и 7,3 мг (0,04 ммоль) Cu(OAc)<sub>2</sub>, после чего добавляли туда 1 мл N,N-диметилформаида. К полученной суспензии прибавляли 45 мкл (82 мг, 0,4 ммоль) йодбензола и фосфиновый лиганд (0,08 ммоль для монодентатных лигандов и 0,04 или 0,08 ммоль для бидентатных лигандов). Реакционную смесь перемешивали при 120°C в течение 6 часов, затем нерастворившийся осадок отделяли центрифугированием, а 600 мкл жидкой фазы реакционной смеси отбирали для анализа методом <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} спектроскопии ЯМР.

### ***Реакция PhSNa с йодбензолом в присутствии Pd(OAc)<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub>.***

В пробирку с закручивающейся крышкой объемом 5 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, помещали 53 мг (0,4 ммоль) PhSNa, 21 мг (0,08 ммоль) трифенилфосфина и 4,5 мг (0,02 ммоль) Pd(OAc)<sub>2</sub>, после чего добавляли туда 1 мл N,N-диметилформаида. К полученной суспензии прибавляли 45 мкл (82 мг, 0,4 ммоль) йодбензола. Реакционную смесь перемешивали при 120°C в течение 2 часов, затем нерастворившийся осадок отделяли центрифугированием, а 600 мкл жидкой фазы реакционной смеси отбирали для анализа методом <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} спектроскопии ЯМР.

### ***Реакция PhSNa с йодбензолом в присутствии Cu(OAc)<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub>.***

В пробирку с закручивающейся крышкой объемом 5 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, помещали 53 мг (0,4 ммоль) PhSNa, 42 мг (0,16 ммоль) трифенилфосфина и 7,3 мг (0,04 ммоль) Cu(OAc)<sub>2</sub>, после чего добавляли туда 1 мл N,N-диметилформамида. К полученной суспензии прибавляли 45 мкл (82 мг, 0,4 ммоль) йодбензола. Реакционную смесь перемешивали при 120°C в течение 6 часов, затем нерастворившийся осадок отделяли центрифугированием, а 600 мкл жидкой фазы реакционной смеси отбирали для анализа методом <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} спектроскопии ЯМР.

### **4.3. Эксперимент к разделу 3.1.2.**

#### ***Общие сведения.***

Магнетронное распыление проводили с помощью устройства «High Resolution Sputter Coater Cressington 208HR», оборудованного датчиком толщины распыления. Структуру полученных образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе «Hitachi SU8000». Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 10 кВ. Обработку полученных изображений проводили при помощи программного обеспечения UTHSCSA Image Tool v3.0. Для сравнения размеров частиц использовали величины диаметра Фере. В качестве источника металла для распыления использовали пластины Pt/Pd и Cr 99.99%-ной чистоты, для которых характерна разная морфология наноразмерных частиц после распыления. В качестве проводящего образца применяли алюминиевую фольгу толщиной 6 мкм, на поверхности которой в пределах разрешения использованного электронного микроскопа (1-3 нм) наночастицы не наблюдались. В качестве двумерного непроводящего образца применяли силикагель на пластинах для ТСХ, а в качестве образца с развитой трехмерной морфологией поверхности – молекулярные сита 4Å.



Данные образцы служили подложкой для нанесения металла при магнетронном напылении.

***Изучение влияния расстояния от центра источника магнетронного распыления на наблюдаемую морфологию наночастиц.***

На полоску алюминиевой фольги шириной около 10 мм наносили разметку через каждые 5 мм, начиная от края полоски, и приклеивали на предварительно очищенную поверхность круглого алюминиевого столика при помощи двустороннего углеродного скотча. Полоску фольги помещали в камеру устройства магнетронного напыления таким образом, что нулевая отметка шкалы на полоске фольги соответствовала центру камеры для напыления, а отметка 55 мм – ее краю. Камеру вакуумировали, образец выдерживали 30 мин при комнатной температуре и давлении ~0.005 мбар. Затем проводили напыление металла (Pt/Pd, 80/20) в атмосфере инертного газа (аргон; 0.02 мбар) при силе тока 40 мА. Напыление проводили до тех пор, пока значение толщины покрытия, измеренное при помощи датчика устройства для напыления, не достигло 25 нм. Напыление проводили при выключенном планетарном вращении образца в рабочей камере устройства. Для определения удаленности области съемки образца от края столика использовали нанесенную ранее разметку и внутренние координаты столика в камере микроскопа.

***Изучение влияния толщины напыления на наблюдаемую морфологию наночастиц.***

На предварительно очищенной поверхности круглого алюминиевого столика диаметром 15 мм размещали кусок тонкой алюминиевой фольги, край которой приклеивали к поверхности столика полоской двустороннего углеродного скотча. Четыре образца, приготовленные описанным выше способом, последовательно помещали в камеру магнетронного устройства

для напыления. В каждом случае камеру вакуумировали, образец выдерживали 20 мин при комнатной температуре и давлении  $\sim 0.005$  мбар. Затем проводили напыление металла (Cr) в атмосфере инертного газа (аргон; 0.02 мбар) при силе тока 80 мА с использованием планетарного вращения образца. Напыление проводили до тех пор, пока значение толщины покрытия, измеренное при помощи датчика устройства для напыления, не достигало 5, 10, 25 и 50 нм соответственно. Все четыре полученных образца фольги отделяли от столиков диаметром 15 мм и переносили на один столик диаметром 25 мм, закрепляя образцы при помощи полоски углеродного скотча. Напыление образцов для сплава Pt/Pd (80/20) проводили аналогичным образом при силе тока 40 мА.

### ***Изучение влияния типа образца на наблюдаемую морфологию наночастиц.***

На предварительно очищенную поверхность круглого алюминиевого столика диаметром 25 мм при помощи трех полосок двустороннего углеродного скотча приклеивали кусок алюминиевой фольги, кусок пластины для тонкослойной хроматографии (по краям пластины силикагель был предварительно счищен), молекулярные сита  $4\text{\AA}$  (ситам предварительно придавали форму полусферы, счищая лишнее вещество острием скальпеля). Полученный образец помещали в камеру магнетронного устройства для напыления. Камеру вакуумировали, образец выдерживали 30 мин при комнатной температуре и давлении  $\sim 0.005$  мбар. Затем проводили напыление металла на образец (Pt/Pd,80/20) в атмосфере инертного газа (аргон; 0.02 мбар) при силе тока 40 мА с использованием планетарного вращения образца. Напыление проводили до тех пор, пока значение толщины покрытия, измеренное при помощи датчика устройства для напыления, не достигло 25 нм. Напыление образцов хромом проводили аналогичным образом при силе тока 80 мА.

### ***Нанесение биметаллических пленок.***

Последовательное нанесение металлических пленок выполнялось согласно процедуре, описанной выше.

### **4.4. Эксперимент к разделу 3.1.3.**

#### ***Синтез тиолятов никеля 2a, 2c, 2d и 2e.***

В пробирку с закручивающейся крышкой объемом 20 мл, снабженную якорем магнитной мешалки помещали 385,4 мг (1,5 ммоль) ацетилацетоната никеля и растворяли его в 6 мл хлористого метилена. К полученному раствору при перемешивании добавляли 30 ммоль тиола (в чистом виде в случае жидких тиолов или в виде насыщенного раствора в хлористом метилена в случае твердых тиолов). Реакционную смесь перемешивали в течение 10 минут при комнатной температуре до прекращения осаждения продукта. Выпавший осадок отделяли центрифугированием, промывали ацетоном (5 раз по 10 мл) и высушивали при пониженном давлении (20 мбар). Оценка состава полученного полимера проводилась при помощи элементного анализа.

$[Ni(SPh)_2]_n$  (**2a**): Темно-фиолетовый порошок. Выход: 415 мг (99%). Элементный анализ. Определено (%): C – 51.75, H – 3.79, Ni – 21.01, S – 22.70. Рассчитано для  $C_{12}H_{10}NiS_2$  (%): C – 52.03, H – 3.64, Ni – 21.19, S – 23.15.

$[Ni(Sn-BrC_6H_4)_2]_n$  (**2c**): Черный порошок. Выход: 609 мг (93%). Элементный анализ. Определено (%): C – 32.71, H – 1.90, Br – 35.48, Ni – 14.45, S – 14.23. Рассчитано для  $C_{12}H_8Br_2NiS_2$  (%): C – 33.15, H – 1.85, Br – 36.75, Ni – 13.50, S – 14.75.

$[Ni(So-NH_2C_6H_4)_2]_n$  (**2d**): Желто-зеленый порошок. Выход: 431 мг (93%). Элементный анализ. Определено (%): C – 47.21, H – 3.90, N – 9.24, Ni – 18.90,

S – 20.63. Рассчитано для  $C_{12}H_{12}N_2NiS_2$  (%): C – 46.94, H – 3.94, N – 9.12, Ni – 19.11, S – 20.88.

$[Ni(SM-FC_6H_4)_2]_n$  (**2e**): Коричневый порошок. Выход: 291 мг (62%). Элементный анализ. Определено (%): C – 45.88, H – 2.52. Рассчитано для  $C_{12}H_8F_2NiS_2$  (%): C – 46.05, H – 2.58.

### ***Синтез тиолята никеля 2b.***

В пробирку с закручивающейся крышкой объемом 20 мл, снабженную якорем магнитной мешалки помещали 385,4 мг (1,5 ммоль) ацетилацетоната никеля и растворяли его в смеси 2 мл хлористого метилена и 6 мл ацетона. К полученному раствору при перемешивании добавляли раствор 30 ммоль тиола в 3 мл ацетона. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 минут при комнатной температуре до прекращения осаждения продукта. Выпавший осадок отделяли центрифугированием, промывали ацетоном (5 раз по 10 мл) и высушивали при пониженном давлении (20 мбар). Оценка состава полученного полимера проводилась при помощи элементного анализа.

$[Ni(Sn-CH_3C_6H_4)_2]_n$  (**2b**): Темно-коричневый порошок. Выход: 225 мг (50%). Элементный анализ. Определено (%): C – 54,66, H – 4,57, Ni – 19,40, S – 19,71. Рассчитано для  $C_{14}H_{14}NiS_2$  (%): C – 55,12, H – 4,63, Ni – 19,24, S – 21,02.

### ***Реакция тиолятов никеля с арилгалогенидами в присутствии $Cu(OAc)_2/PPh_3$ .***

В пробирку с закручивающейся крышкой объемом 5 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, помещали 0,4 ммоль тиолята никеля, 42 мг (0,16 ммоль) трифенилфосфина и 7,3 мг (0,04 ммоль)  $Cu(OAc)_2$ , после чего добавляли туда 1 мл N,N-диметилформамида. К полученной суспензии прибавляли 0,4 ммоль арилгалогенида. Реакционную смесь перемешивали

при 120°C в течение 6 часов, затем нерастворившийся осадок отделяли центрифугированием, а 600 мкл жидкой фазы реакционной смеси отбирали для анализа методом  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  спектроскопии ЯМР.

***Реакция тиолятов никеля с арилбромидами в присутствии  $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{dppe}$ .***

В пробирку с закручивающейся крышкой объемом 5 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, помещали 0,4 ммоль тиолята никеля, 32 мг (0,08 ммоль) 1,2-бис(дифенлфосфино)этана (dppe) и 7,3 мг (0,04 ммоль)  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ , после чего добавляли туда 1 мл N,N-диметилформамида. К полученной суспензии прибавляли 0,4 ммоль арилбромида. Реакционную смесь перемешивали при 120°C в течение 6 часов, затем нерастворившийся осадок отделяли центрифугированием, а 600 мкл жидкой фазы реакционной смеси отбирали для анализа методом  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  спектроскопии ЯМР.

***Мониторинг Pd-катализируемой реакции йодбензола с  $[\text{Ni}(\text{Sn-BrPh})_2]_n$  методом электронной микроскопии.***

В пробирку с закручивающейся крышкой объемом 5 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, помещали 4,5 мг (0,02 ммоль)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  и 21 мг (0,08 ммоль)  $\text{PPh}_3$ , после чего добавляли туда 1 мл N,N-диметилформамида. К полученной суспензии прибавляли 45 мкл (82 мг, 0,4 ммоль) йодбензола и перемешивали её при небольшом нагревании (30°C) до полного растворения осадка. 17 мг (0,04 ммоль)  $[\text{Ni}(\text{Sn-BrC}_6\text{H}_4)_2]_n$  суспендировали в 200 мкл полученного раствора. Суспензию нагревали при 120°C и перемешивании. Через 45 минут и 2 часа после начала реакции отбирали по 50 мкл реакционной смеси. Образцы разбавляли 1 мл изопропанола и исследовали методом СЭМ в жидкой фазе в капсуле QuantomiX QX-102 и твердой фазе после высушивания в вакууме.

#### **4.5. Эксперимент к разделам 3.2.1 и 3.2.2.**

##### ***Приготовление насыщенного раствора ацетилена.***

В пробирку емкостью 20 мл (для приготовления 5 мл раствора) или 5 мл (для приготовления 0,6 мл или 1 мл раствора) помещают соответствующее количество растворителя. К резиновой камере с краном, наполненной ацетиленом, присоединяют стеклянную пипетку Пастера, которую опускают в пробирку с растворителем так, чтобы её конец находился на расстоянии нескольких миллиметров от дна пробирки. Кран на камере открывают и продувают ацетилен через растворитель со скоростью 2-3 пузырька в секунду в течение 20 минут в случае 5 мл растворителя или 5 минут в случае 0,6 мл и 1 мл растворителя.

##### ***Реакция ацетилена с системой $I_2/NaI$ в различных растворителях.***

В пробирку емкостью 5 мл с закручивающейся крышкой, снабженную якорем магнитной мешалки, помещали 2,4 мг (0,007 ммоль)  $PtCl_4$ , 120 мг (0,8 ммоль) иодида натрия и 203 мг (0,8 ммоль) йода. Затем в пробирку прибавляли 1 мл насыщенного раствора ацетилена в соответствующем растворителе (диметилформамиде, N-метилпирролидоне, диметилсульфоксиде, ацетоне), при этом наблюдалось кратковременное интенсивное выделение газа. Реакционную смесь перемешивали в пробирке с плотно закрытой крышкой в течение 20 часов при комнатной температуре (20°C), после чего 200 мкл реакционной смеси помещали в ампулу для ЯМР – анализа, куда затем добавляли 400 мкл дейтероацетона и 5 мкл бензола. Полученные образцы анализировали сразу после приготовления методом  $^1H$  спектроскопии ЯМР.

##### ***Реакция ацетилена с системой $I_2/NaI$ в ацетоне при различных температурах.***

В пробирку емкостью 5 мл с закручивающейся крышкой, снабженную якорем магнитной мешалки, помещали 2,4 мг (0,007 ммоль)  $PtCl_4$ , 120 мг (0,8

ммоль) иодида натрия и 203 мг (0,8 ммоль) йода. Затем в пробирку прибавляли 1 мл насыщенного раствора ацетилен в ацетоне, при этом наблюдалось кратковременное интенсивное выделение газа. Реакционную смесь перемешивали в пробирке с плотно закрытой крышкой в течение 20 часов при соответствующей температуре (10°C, 20°C, 40°C), после чего 200 мкл реакционной смеси помещали в ампулу для ЯМР – анализа, куда затем добавляли 400 мкл дейтероацетона и 5 мкл бензола. Полученные образцы анализировали сразу после приготовления методом  $^1\text{H}$  спектроскопии ЯМР.

***Реакция ацетилена с системой  $\text{I}_2/\text{NaI}$  в ацетоне с использованием различных предшественников катализатора.***

В пробирку емкостью 5 мл с закручивающейся крышкой, снабженную якорем магнитной мешалки, помещали 0,007 ммоль предшественника катализатора, 120 мг (0,8 ммоль) иодида натрия и 203 мг (0,8 ммоль) йода. Затем в пробирку прибавляли 1 мл насыщенного раствора ацетилен в ацетоне, при этом наблюдалось кратковременное интенсивное выделение газа. Реакционную смесь перемешивали в пробирке с плотно закрытой крышкой в течение 20 часов при комнатной температуре (20°C), после чего 200 мкл реакционной смеси помещали в ампулу для ЯМР – анализа, куда затем добавляли 400 мкл дейтероацетона и 5 мкл бензола. Полученные образцы анализировали сразу после приготовления методом  $^1\text{H}$  спектроскопии ЯМР.

***Реакция ацетилена с системой  $\text{I}_2/\text{NaI}$  в ацетоне. Варьирование количества йода.***

В пробирку емкостью 5 мл с закручивающейся крышкой, снабженную якорем магнитной мешалки, помещали 2,4 мг (0,007 ммоль)  $\text{PtCl}_4$ , 120 мг (0,8 ммоль) иодида натрия и необходимое количество йода (0,4 ммоль, 0,6 ммоль или 0,8 ммоль). Затем в пробирку прибавляли 1 мл насыщенного раствора ацетилен в ацетоне, при этом наблюдалось кратковременное интенсивное

выделение газа. Реакционную смесь перемешивали в пробирке с плотно закрытой крышкой в течение 20 часов при комнатной температуре (20°C), после чего 200 мкл реакционной смеси помещали в ампулу для ЯМР – анализа, куда затем добавляли 400 мкл дейтероацетона и 5 мкл бензола. Полученные образцы анализировали сразу после приготовления методом  $^1\text{H}$  спектроскопии ЯМР.

### ***Синтез E,E-1,4-дидодбута-1,3-диена.***

В пробирку емкостью 20 мл с закручивающейся крышкой, снабженную якорем магнитной мешалки помещали 0.0118 г (0,035 ммоль)  $\text{PtCl}_4$ , 0.6 г (4 ммоль) иодида натрия и 1.015 г (4 ммоль) йода. Затем в пробирку прибавляли 5 мл насыщенного раствора ацетилен в ацетоне (при этом наблюдалось кратковременное интенсивное выделение газа) и плотно закрывали её крышкой. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре (20°C) в течение 20 часов. После окончания реакции реакционную смесь переносили в колбу емкостью 50 мл и прибавляли 30 мл дистиллированной воды. При этом наблюдалось помутнение раствора и выпадение осадка. Полученную суспензию с осадком центрифугировали (порциями по 5 мл, сливая между центрифугированиями оставшийся водно-ацетоновый раствор). Твердый остаток после центрифугирования промывали дистиллированной водой (5 мл), 2 раза по 5 мл насыщенным водным раствором  $\text{NaI}$ , который готовили растворением 15 г  $\text{NaI}$  в 10 мл воды, и еще 2 раза дистиллированной водой (по 5 мл). Промывание проводили в пробирке с промежуточным центрифугированием и сливом промывных вод. Пробирку и твердый остаток после промывки и центрифугирования высушивали от воды (крупные капли и впитавшаяся в осадок вода) при помощи фильтровальной бумаги. Затем содержимое пробирки растворяли в 10 мл метанола (порциями по 5 мл с промежуточным центрифугированием). Метанольный раствор переносили в колбу емкостью 25 мл и упаривали растворитель на ротонном испарителе при температуре 30 °C на



водоструйном насосе, получая при этом 0.35 г твердого желто-коричневого вещества. Полученный продукт очищали возгонкой в вакууме при температуре 30-35°C и давлении 0.06-0.07 мбар. При этом получили 0.2 г очищенного продукта желтого цвета (выход 70% от первоначального).

*E,E-1,4-дийодбута-1,3-диен (4a)*: ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц, дейтероацетон,  $\delta$ ): 7.08-7.16 (m, 2H), 6.74-6.82 (m, 2H). ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 МГц, дейтероацетон,  $\delta$ ): 145.9 (s), 82.3 (s).

### ***Изучение структуры промежуточных соединений методом ЯМР.***

В ампулу для ЯМР – анализа помещали 8 мг (0,024 ммоль)  $\text{PtCl}_4$ , 90 мг (0,6 ммоль) иодида натрия и 600 мкл дейтероацетона. Содержимое ампулы тщательно перемешивали в течение 1-2 минут. Образовавшуюся суспензию центрифугировали. Полученный образец анализировали методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Затем в ту же ампулу прибавляли 50 мкл насыщенного раствора ацетилена в дейтероацетоне, содержимое ампулы тщательно перемешивали и центрифугировали, после чего анализировали методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Последний образец готовили прибавлением к вышеуказанной смеси 25,4 мг (0,1 ммоль) йода также с последующим перемешиванием и центрифугированием. Анализ производили при помощи спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ .

### ***Исследование поведения E,E-1,4-дийодбута-1,3-диена в различных растворителях.***

В 5 ампул для ЯМР-анализа помещали навески *E,E-1,4-дийодбута-1,3-диена* по 15 мг каждая. Затем в ампулы вносили по 600 мкл различных дейтерорастворителей (дейтероацетон, дейтерометанол, дейтерохлороформ, дейтеробензол,  $\text{DMCO-d}_6$ ). Во всех случаях наблюдалось полное растворение дийодбутадиена. Образовавшиеся растворы имели различную окраску: растворы в дейтероацетоне и  $\text{DMCO-d}_6$  были бесцветными, раствор в дейтерометаноле имел светло-желтую окраску, а растворы в

дейтеробензоле и дейтерохлороформе – малиновую. Готовые образцы выдерживали при комнатной температуре (20°C) и подвергали анализу методами одномерной и двумерной спектроскопии ЯМР спустя определенные промежутки времени после приготовления (1 час, 2 дня, 5 дней).

*E,E-1,4-дйодбута-1,3-диен (4a)*: ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц, дейтеробензол,  $\delta$ ): 6.31-6.39 (m, 2H), 5.69-5.77 (m, 2H). ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (150 МГц, дейтеробензол,  $\delta$ ): 144.6 (s), 81.3 (s).

*Z,E-1,4-дйодбута-1,3-диен (4b)*: ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц, дейтеробензол,  $\delta$ ): 7.20-7.28 (dd, 14.5 Hz, 10 Hz, 1H), 6.06-6.11 (m, 1H), 5.87-5.93 (dd, 10 Hz, 8 Hz, 1H), 5.69-5.73 (m, 1H). ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (150 МГц, дейтеробензол,  $\delta$ ): 145.3 (s), 138.3 (s), 86.0 (s), 82.5 (s).

*Z,Z-1,4-дйодбута-1,3-диен (4c)*: ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц, дейтеробензол,  $\delta$ ): 6.65-6.72 (m, 2H), 6.03-6.09 (m, 2H). ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (150 МГц, дейтеробензол,  $\delta$ ): 139.0 (s), 87.9 (s).

#### 4.6. Эксперимент к разделу 3.2.3.

***Реакция E,E-1,4-дйодбута-1,3-диена с  $[\text{Ni}(\text{SPh})_2]_n$  в присутствии  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$ .***

В пробирку с закручивающейся крышкой объемом 5 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, помещали 55,4 мг (0,2 ммоль)  $[\text{Ni}(\text{SPh})_2]_n$ , синтезированного с использованием 20-кратного избытка тиофенола (см. раздел 4.4), 61,2 мг (0,2 ммоль) *E,E-1,4-дйодбута-1,3-диена*, 21 мг (0,08 ммоль) трифенилфосфина и 4,5 мг (0,02 ммоль)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , после чего добавляли туда 1 мл *N,N*-диметилформаида. Реакционную смесь перемешивали при 120°C в течение 2 часов. 50 мкл жидкой фазы

реакционной смеси помещали в ампулу для ЯМР-анализа, куда затем добавляли 600 мкл ДМСО-d<sub>6</sub>. Полученные образцы анализировали сразу после приготовления методом <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии.

***Реакция E,E-1,4-дйодбута-1,3-диена с [Ni(SPh)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> в присутствии Cu(OAc)<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub>.***

В пробирку с закручивающейся крышкой объемом 5 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, помещали 55,4 мг (0,2 ммоль) [Ni(SPh)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, синтезированного с использованием 20-кратного избытка тиофенола (см. раздел 4.4), 61,2 мг (0,2 ммоль) E,E-1,4-дйодбута-1,3-диена, 42 мг (0,16 ммоль) трифенилфосфина и 7,3 мг (0,04 ммоль) Cu(OAc)<sub>2</sub>, после чего добавляли туда 1 мл N,N-диметилформаида. Реакционную смесь перемешивали при 120°C в течение 2 часов. 50 мкл жидкой фазы реакционной смеси помещали в ампулу для ЯМР-анализа, куда затем добавляли 600 мкл ДМСО-d<sub>6</sub>. Полученные образцы анализировали сразу после приготовления методом <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии.

***Реакция E,E-1,4-дйодбута-1,3-диена с [Ni(SPh)<sub>2</sub>].***

В пробирку с закручивающейся крышкой объемом 20 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, помещали 166 мг (0,6 ммоль) [Ni(SPh)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, синтезированного с использованием 20-кратного избытка тиофенола (см. раздел 4.4) и 92 мг (0,3 ммоль) E,E-1,4-дйодбута-1,3-диена, после чего добавляли туда 2 мл N,N-диметилформаида. Реакционную смесь перемешивали при 120°C в течение 24 часов. После завершения реакции реакционную смесь разбавляли 50 мл диэтилового эфира, а полученную суспензию фильтровали через слой диатомита. Эфирный раствор промывали водой (3 раза по 50 мл) и насыщенным водным раствором хлорида натрия (50 мл), а затем сушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель удаляли на роторном испарителе. Полученный продукт очищали методом флеш-

хроматографии на колонке с неподвижной фазой Silica 60 (0,04-0,063 мм). В качестве элюента использовали смесь петролейный эфир/бензол (95/5).

***Реакция E,E-1,4-дйодбута-1,3-диена с PhSNa.***

В пробирку с закручивающейся крышкой объемом 5 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, помещали 52 мг (0,4 ммоль) PhSNa и 61,2 мг (0,2 ммоль) E,E-1,4-дйодбута-1,3-диена, после чего добавляли туда 1 мл N,N-диметилформаида. Реакционную смесь перемешивали при 120°C в течение 20 часов. 50 мкл жидкой фазы реакционной смеси помещали в ампулу для ЯМР-анализа, куда затем добавляли 600 мкл ДМСО-d<sub>6</sub>. Полученные образцы анализировали сразу после приготовления методом <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии.

***Реакция E,E-1,4-дйодбута-1,3-диена с сульфидами металлов.***

В пробирку с закручивающейся крышкой объемом 5 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, помещали 0,6 ммоль сульфида металла (Na<sub>2</sub>S, CuS или NiS) и 61,2 мг (0,2 ммоль) E,E-1,4-дйодбута-1,3-диена, после чего добавляли туда 1 мл N,N-диметилформаида. Реакционную смесь перемешивали при 120°C в течение 20 часов. 50 мкл жидкой фазы реакционной смеси помещали в ампулу для ЯМР-анализа, куда затем добавляли 600 мкл ДМСО-d<sub>6</sub>. Полученные образцы анализировали сразу после приготовления методом <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии.

***Реакция E,E-1,4-дйодбута-1,3-диена с тиолятами никеля в присутствии Cu(OAc)<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub> в ДМСО.***

В пробирку с закручивающейся крышкой объемом 20 мл, снабженную якорем магнитной мешалки, помещали 0,33 ммоль тиолята никеля, синтезированного с использованием 20-кратного избытка тиофенола (см. раздел 4.4), 92 мг (0,3 ммоль) E,E-1,4-дйодбута-1,3-диена, 31 мг (0,12 ммоль) трифенилфосфина и 5,4 мг (0,03 ммоль) Cu(OAc)<sub>2</sub>, после чего

добавляли туда 1,5 мл диметилсульфоксида. Реакционную смесь перемешивали при 120°C до прекращения растворения осадка. После завершения реакции реакцию смесь разбавляли 50 мл диэтилового эфира, а полученную суспензию фильтровали через слой диатомита. Эфирный раствор промывали водой (3 раза по 50 мл) и насыщенным водным раствором хлорида натрия (50 мл), а затем сушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель удаляли на ротормном испарителе. Полученный остаток суспендировали в 10 мл петролейного эфира и переносили на колонку с оксидом алюминия. Продукт смывали петролейным эфиром (60-80 мл). Собранные фракции высушивали на ротормном испарителе при температуре 30°C и давлении 20 мбар.

*E,E-1,4-бис(фенилтио)бута-1,3-диен (5aa)*: Белое кристаллическое вещество, быстро желтеющее на воздухе. Выход: 77 мг (95%). ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, дейтероацетон, δ): 7.33-7.42 (m, 8H), 7.25-7.32 (m, 2H), 6.48-6.60 (m, 4H). ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (150 МГц, дейтероацетон, δ): 135.9 (s), 131.7 (s), 130.3 (s), 130.2 (s), 127.9 (s), 126.4 (s). Масс-спектрометрия (электронный удар, 70 eV), m/z: 270 (M<sup>+</sup>), 161 (M<sup>+</sup> – PhS), 128 (M<sup>+</sup> – PhS – SH).

*E,E-1,4-бис((4-метилфенил)тио)бута-1,3-диен (5ab)*: Белое кристаллическое вещество, быстро желтеющее на воздухе. Выход: 86 мг (97%). ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, дейтероацетон, δ): 7.24-7.31 (m, 4H), 7.17-7.23 (m, 4H), 6.38-6.51 (m, 4H), 2.32 (s, 6H). ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (150 МГц, дейтероацетон, δ): 138.1 (s), 131.9 (s), 131.0 (s), 130.9 (s), 130.8 (s), 126.8 (s), 21.1 (s). Масс-спектрометрия (электронный удар, 70 eV), m/z: 298 (M<sup>+</sup>), 175 (M<sup>+</sup> – ArS), 142 (M<sup>+</sup> – ArS – SH).

*E,E-1,4-бис((4-бромфенил)тио)бута-1,3-диен (5ac)*: Белое кристаллическое вещество, быстро желтеющее на воздухе. Выход: 118 мг (93%). ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, дейтероацетон, δ): 7.53-7.57 (m, 4H), 7.31-7.36 (m,

4H), 6.52-6.63 (m, 4H). ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (150 МГц, дейтероацетон,  $\delta$ ): 135.6 (s), 133.3 (s), 132.4 (s), 131.9 (s), 126.0 (s), 121.3 (s). Масс-спектрометрия (электронный удар, 70 eV), m/z: 426 ( $\text{M}^+$ ), 239 ( $\text{M}^+ - \text{ArS}$ ), 160 ( $\text{M}^+ - \text{ArS} - \text{Br}$ ).

*E,E-1,4-бис((3-фторфенил)тио)бута-1,3-диен* (**5ae**): Белое кристаллическое вещество, быстро желтеющее на воздухе. Выход: 85 мг (91%). ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц, дейтероацетон,  $\delta$ ): 7.37-7.47 (m, 2H), 7.19-7.23 (m, 2H), 7.13-7.19 (m, 2H), 7.01-7.07 (m, 2H), 6.61-6.70 (m, 4H). ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (150 МГц, дейтероацетон,  $\delta$ ): 163.9 (d, 247.1 Hz), 138.8 (d, 7.7 Hz), 133.0 (s), 131.9 (d, 8.6 Hz), 125.6 (s), 125.4 (br. s), 116.0 (d, 23.4 Hz), 144.4 (d, 21.7 Hz). Масс-спектрометрия (электронный удар, 70 eV), m/z: 306 ( $\text{M}^+$ ), 179 ( $\text{M}^+ - \text{ArS}$ ), 146 ( $\text{M}^+ - \text{ArS} - \text{SH}$ ).

## 5. Выводы.

1. Разработан новый подход к созданию связей углерод-сера в реакциях кросс-сочетания с использованием арилсульфидов никеля в качестве источников SAr групп.
2. Синтезирован ряд арилсульфидов никеля, полученные соединения охарактеризованы методом сканирующей электронной микроскопии, как в твердой фазе, так и в среде органических растворителей. Показано, что морфология полученных соединений определяет их реакционную способность в реакциях C-S кросс-сочетания.
3. Разработана новая селективная методика получения *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена из ацетилена и йода, характеризующаяся высокой эффективностью используемой каталитической системы, позволяющая получать продукт реакции с высоким выходом и чистотой 99+%.
4. Впервые обнаружен процесс изомеризации *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена в растворе.
5. При помощи каталитической реакции между *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диеном и арилсульфидами никеля был получен ряд биссерзамещенных 1,3-диенов, в том числе не описанных ранее в литературе, с выходами до 97%.

## **6. Благодарности**

В заключение я хотел бы выразить глубокую признательность моим коллегам:

Хемчяну Л.Л.,  
Бурыкиной Ю.В.,  
Залесскому С.С.,  
Ромашову Л.В.,  
Орлову Н.В.,  
Хазипову О.В.,

за плодотворное сотрудничество, оживленные дискуссии, ценные советы и поддержку.

Также я выражаю благодарность:

Шулишову Е.В. – за техническую поддержку,  
Стариковой З.А. (ИНЭОС РАН) – за проведение рентгеноструктурных исследований.

Отдельно я говорю спасибо:

своему научному руководителю Ананикову В.П. за всестороннюю помощь в научно-исследовательской деятельности и аспирантской жизни,

Белякову П.А. за обучение работе на ЯМР-спектрометре, а также за его весомый вклад в развитие моих профессиональных и личностных качеств.



## 7. Список использованной литературы.

[1] E.-i. Negishi E.-i., *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, John Wiley and Sons, **2002**.

[2] F. Diederich, P.J. Stang, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, **2004**.

[3] M. Beller, C. Bolm, *Transition Metals for Organic Synthesis*; Wiley-VCH, **1998**.

[4] N. Miyaura, *Cross-Coupling Reactions: A Practical Guide in Topics in Current Chemistry*, Springer, **2002**.

[5] M. Beller, "Preface for the themed issue of Chemical Society Reviews: Cross coupling reactions in organic synthesis", *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4891.

[6] P.H. Toy, Y. Lam, *Solid-Phase Organic Synthesis: Concepts, Strategies, and Applications*, John Wiley & Sons, **2012**.

[7] F.Z. Dörwald, *Organic Synthesis on Solid Phase*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2002**.

[8] A.C. Albéniz, N. Carrera, "Polymers for Green C-C Couplings", *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2347.

[9] S.A. Testero, E.G. Mata, "Prospect of Metal-Catalyzed C-C Forming Cross-Coupling Reactions in Modern Solid-Phase Organic Synthesis", *Journal of Combinatorial Chemistry* **2008**, *10*, 487.

[10] N. Ljungdahl, K. Bromfield, N. Kann, "Solid Phase Organometallic Chemistry", *Top. Curr. Chem.* **2007**, *278*, 89.

[11] A. Solinas, M. Taddei, "Solid-Supported Reagents and Catch-and-Release Techniques in Organic Synthesis", *Synthesis* **2007**, *16*, 2409.

[12] S. Bräse, J.H. Kirchhoff, J. Köbberling, "Palladium-catalysed reactions in solid phase organic synthesis", *Tetrahedron* **2003**, *59*, 885.

[13] P.J.H. Scott, P.G. Steel, "Diversity Linker Units for Solid-Phase Organic Synthesis", *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2251.

[14] F. Alonso, I.P. Beletskaya, M. Yus, “Non-conventional methodologies for transition-metal catalysed carbon-carbon coupling: a critical overview. Part 1: The Heck reaction”, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 11771.

[15] F. Alonso, I.P. Beletskaya, M. Yus, “Non-conventional methodologies for transition-metal catalysed carbon-carbon coupling: a critical overview. Part 2: The Suzuki reaction”, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 3047.

[16] L.-P. Sun, W.-M. Dai, “An Engineered Linker Capable of Promoting On-Resin Reactions for Microwave-Assisted Solid-Phase Organic Synthesis”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7255.

[17] S. Marquals, M. Arlt, “Aryl-Aryl Cross Coupling on a Solid Support using Zinc Organic Reagents and Palladium Catalysis”, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5491.

[18] S. Bräse, D. Enders, J. Köbberling, F. Avemaria, “A Surprising Solid-Phase Effect: Development of a Recyclable “Traceless” Linker System for Reactions on Solid Support”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3413.

[19] K. Knepper, S. Vanderheiden, S. Bräse, “Nitrogen Functionalities in Palladium-Catalyzed Reactions on Solid Supports: A Case Study”, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1886.

[20] S. Kobayashi, I. Hachiya, S. Suzuki, M. Moriwaki, “Polymer-Supported Silyl Enol Ethers. Synthesis and Reactions with Imines for the Preparation of an Amino Alcohol Library”, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2809.

[21] K.L. Turner, T.M. Baker, S. Islam, D.J. Procter, M. Stefaniak, “Solid-Phase Approach to Tetrahydroquinolones Using a Sulfur Linker Cleaved by  $\text{SmI}_2$ ”, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 329.

[22] R.F.W. Jackson, L.J. Oates, M.H. Block, “Synthesis and cross-coupling reactions of solid-supported alkylzinc reagents”, *Chem. Commun.* **2000**, 1401.

[23] J.-C. Fernández, L. Solé-Feu, D. Fernández-Forner, N. de la Figuera, P. Forns, F. Albericio, “Suzuki coupling reaction for the solid-phase preparation of 5-substituted nicotinic acid derivatives”, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 581.

[24] R. Duboc, M. Savignac, J.-P. Genêt, “Palladium cross-coupling reactions on solid support using a new silylated linker”, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643-644*, 512.

[25] M. Döbele, M.S. Wiehn, S. Bräse, “Traceless Solid-Phase Synthesis of Trifluoromethylarenes”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11533.

[26] A.M. Sanders, J.D. Tovar, “Solid-phase Pd-catalysed cross-coupling methods for the construction of  $\pi$ -conjugated peptide nanomaterials”, *Supramol. Chem.* **2014**, *26*, 259.

[27] A.M. Sanders, T.J. Dawidczyk, H.E. Katz, J.D. Tovar, “Peptide-Based Supramolecular Semiconductor Nanomaterials via Pd-Catalyzed Solid-Phase “Dimerizations””, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 1326.

[28] R. Frei, A.S. Breitbach, H.E. Blackwell, “Expedient construction of small molecule macroarrays via sequential palladium- and copper-mediated reactions and their ex situ biological testing”, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1555.

[29] J.-M. Chrétien, A. Mallinger, F. Zammattio, E. Le Grogneq, M. Paris, G. Montavon, J.-P. Quintarda, “Evaluation of polymer-supported vinyltin reagents in the Stille cross-coupling reaction”, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 1781.

[30] S. Martínez-Arranz, N. Carrera, A.C. Albéniz, P. Espinet, A. Vidal-Moya, “Batch Stille Coupling with Insoluble and Recyclable Stannylated Polynorbornenes”, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 3551.

[31] N. Carrera, E. Gutiérrez, R. Benavente, M.M. Villavieja, A.C. Albéniz, P. Espinet, “Stannylated Polynorbornenes as New Reagents for a Clean Stille Reaction”, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10141.

[32] N. Carrera, A. Salinas-Castillo, A.C. Albéniz, P. Espinet, R. Mallavia, “Fluorene-based stannylated polymers and their use as recyclable reagents in the Stille reaction”, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3316.

[33] W. Li, K. Burgess, “A new solid-phase linker for Suzuki coupling with concomitant macrocyclization: synthesis of  $\beta$ -turn mimics”, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6527.

[34] C. Pourbaix, F. Carreaux, B. Carboni, “Metal-Catalyzed Release of Supported Boronic Acids for C-C Bond Formation”, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 803.

[35] C. Vanier, F. Lorgé, A. Wagner, C. Mioskowski, “Traceless, Solid-Phase Synthesis of Biarylmethane Structures through Pd-Catalyzed Release of Supported Benzylium Salts”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1679.

[36] N. Kaval, B.K. Singh, D.S. Ermolat'ev, S. Claerhout, V.S. Parmar, J. Van der Eycken, E. Van der Eycken, “Transition Metal-Catalyzed Orthogonal Solid-Phase Decoration of the 2(1*H*)-Pyrazinone Scaffold Using a Sulfur Linker”, *J. Comb. Chem.* **2007**, *9*, 446.

[37] И.Г. Тростянская, Д.Ю. Тицкий, Е.А. Ануфриева, А.А. Борисенко, М.А. Казанкова, И.П. Белецкая, “Катализируемые комплексами Pd и Ni реакции кросс-сочетания *E,E*-1,4-дийодбута-1,3-диена с нуклеофилами – новый путь к функционально замещенным диенам”, *Изв. АН Сер. Хим.* **2001**, 2003.

[38] И.Г. Тростянская, Е.Н. Маслова, М.А. Казанкова, И.П. Белецкая, “Катализируемая комплексами переходных металлов реакция кросс-сочетания 1,4-дийодбутадиенов с тиолами – новый путь к диенилдисульфидам”, *ЖОрХ* **2008**, *44*, 32.

[39] F. Babudri, G.M. Farinola, F. Naso, R. Ragni, G. Spina, “A Novel Stereoselective Synthesis of Symmetrical (1*E*,3*E*)-1,4-Diarylbuta-1,3-dienes”, *Synthesis* **2007**, *19*, 3088.

[40] B.W. Gung, A.O. Omollo, “A Concise Synthesis of R-(-)-Cicutoxin, a Natural 17-Carbon Polyenyne”, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1136.

[41] E. Quesada, A.U. Acuña, F. Amat-Guerri, “New Transmembrane Polyene Bolaamphiphiles as Fluorescent Probes in Lipid Bilayers”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2095.

[42] E. Quesada, A.U. Acuña, F. Amat-Guerri, “Synthesis of Carboxyl-Tethered Symmetric Conjugated Polyenes as Fluorescent Transmembrane Probes of Lipid Bilayers”, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1308.

[43] R. Nakajima, C. Delas, Y. Takayama, F. Sato, “Efficient and General Synthetic Approach to Pentasubstituted Conjugated Dienes Using Site-Selective Coupling of Cuprates with 1,4-Diiodo-1,3-alkadienes as the Key Reaction”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3023.

[44] K. Fukuhara, Y. Takayama, F. Sato, “Site-Selective Iodine-Magnesium Exchange Reaction of 1,4-Diiodo-1,3-Alkadienes by an Organomagnesium Ate Complex, and Its Application to Synthesis of Polysubstituted Styrenes and Phenols”, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6884.

[45] M. Uemura, Y. Takayama, F. Sato, “Site-Selective Pd-Catalyzed Coupling of 1,4-Diiodo-1,3-alkadienes with Grignard Reagents and Its Application to the Synthesis of Fulvenes”, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 5001.

[46] Y. Takayama, C. Delas, K. Muraoka, M. Uemura, F. Sato, “Highly Practical and General Synthesis of Monodisperse Linear  $\pi$ -Conjugated Oligoenynes and Oligoenediynes with Either *trans*- or *cis*-Olefin Configuration”, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14163.

[47] Y. Nakano, K. Ishizuka, K. Muraoka, H. Ohtani, Y. Takayama, F. Sato, “Synthesis of Conjugated Oligomers Having Aromatic and Eneidyne Units Alternately in the Backbone that Show Intense Fluorescence Emission”, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2373.

[48] J. Wei, Z. Wang, W.-X. Zhang, Z. Xi, “Construction of Octaalkyl-Substituted and Decasubstituted all-*cis*-Octatetraenes via Linear Dimerization of 1,4-Dicopper-1,3-butadienes and Subsequent Cross-Coupling with Halides”, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1222.

[49] Y. Zhou, W.-X. Zhang, Z. Xi, “1,3-Butadienylzinc Trimer Formed via Transmetalation from 1,4-Dilithio-1,3-butadienes: Synthesis, Structural

Characterization, and Application in Negishi Cross-Coupling”, *Organometallics* **2012**, 31, 5546.

[50] W.P. Freeman, T.D. Tilley, L.M. Liable-Sands, A.L. Rheingold, “Synthesis and Study of Cyclic  $\pi$ -Systems Containing Silicon and Germanium. The Question of Aromaticity in Cyclopentadienyl Analogues”, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10457.

[51] C. Xi, S. Huo, T.H. Afifi, R. Hara, T. Takahashi, “Remarkable Effect of Copper Chloride on Diiodination of Zirconacyclopentadienes”, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 4099.

[52] S. Yamaguchi, R.-Z. Jin, K. Tamao, F. Sato, “A Convenient One-Pot Synthesis of 1,4-Dihalobutadienes from Alkynes via Titanacyclopentadienes and Their Transformation to a Series of Silole Derivatives”, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 10060.

[53] P.F. Hudrlik, D. Dai, A.M. Hudrlik, “Reactions of dilithiobutadienes with monochlorosilanes: Observation of facile loss of organic groups from silicon”, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 1257.

[54] C. Wang, Q. Luo, H. Sun, X. Guo, Z. Xi, “Lithio Siloles: Facile Synthesis and Applications”, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3094.

[55] Q. Luo, L. Gu, C. Wang, J. Liu, W. Zhang, Z. Xi, “Synthesis of functionalized siloles from Si-tethered diynes”, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 3213.

[56] A.J. Ashe III, F.J. Drone, “Synthesis of 1-Phenyliarsoie and 1-Phenylstiboie”, *Organometallics* **1985**, 4, 1478.

[57] A.J. Ashe III, J.W. Kampf, “Synthesis and Crystal and Molecular Structure of 2,5-Bis(trimethylsilyl)-3,4-dimethyl-1-bis(ferrocene): An Aromatic Heterocycle Containing Bismuth”, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 372.

[58] A.J. Ashe III, J.W. Kampf, “Conformations of Heteroferrocenes. Synthesis and Crystal and Dynamic Solution Behavior of 2,2',5,5'-Tetrakis(trimethylsilyl)-3,3',4,4'-tetramethyl-1,1'-distibaferrocene” *Organometallics* **1992**, 11, 1491.

[59] A.J. Ashe III, J.W. Kampf, S. Pilotek, R. Rousseau, "Secondary Bonding in Organopnictogen Compounds. Comparison of the Structures of Octamethyl-1,1'-distibaferrocene and Octamethyl-1,1'-diarsaferrocene" *Organometallics* **1994**, *13*, 4067.

[60] F. Nief, D. Turcitu, L. Ricard, "Synthesis and structure of phospholyl- and arsolythulium(II) complexes", *Chem. Commun.* **2002**, 1646.

[61] D. Turcitu, F. Nief, L. Ricard, "Structure and Reactivity of Homoleptic Samarium(II) and Thulium(II) Phospholyl Complexes", *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4916.

[62] F. Nief, B.T. de Borms, L. Ricard, D. Carmichael, "New Complexes of Divalent Thulium with Substituted Phospholyl and Cyclopentadienyl Ligands", *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 637.

[63] R. Martin, C.H. Larsen, A. Cuenca, S.L. Buchwald, "Cu-Catalyzed Tandem C-N Bond Formation for the Synthesis of Pyrroles and Heteroarylpyrroles", *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3379.

[64] Q. Song, J. Chen, X. Jin, Z. Xi, "Highly Regio- and Stereoselective 1,1-Cycloaddition of Carbon Monoxide with 1,4-Dilithio-1,3-dienes. Novel Synthetic Methods for 3-Cyclopenten-1-one Derivatives", *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10419.

[65] Q. Luo, C. Wang, W.-X. Zhang, Z. Xi, "CuCl-mediated tandem CO insertion and annulation of 1,4-dilithio-1,3-dienes: formation of multiply substituted cyclopentadienones and/or their head-to-head dimers", *Chem. Commun.* **2008**, 1593.

[66] Z. Xi, Q. Song, "Efficient Synthesis of Cyclopentadienone Derivatives by the Reaction of Carbon Dioxide with 1,4-Dilithio-1,3-dienes", *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 9157.

[67] C. Wang, J. Chen, Q. Song, Z. Li, Z. Xi, "Preparation of S-containing heterocycles via novel reaction patterns of carbon disulfide with 1-lithiobutadienes and 1,4-dilithiobutadienes", *ARKIVOC* **2003**, 155.

[68] J. Chen, Q. Song, P. Li, H. Guan, X. Jin, Z. Xi, "Stereoselective Synthesis of Polysubstituted 2,5-Dihydrofurans from Reaction of 1,4-Dilithio-1,3-dienes with Aldehydes", *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2269.

[69] J. Chen, Q. Song, C. Wang, Z. Xi, "Novel Cycloaddition of Nitriles with Monolithio- and Dilithiobutadienes" *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6238.

[70] S.L. Buchwald, R.B. Nielsen, " Selective, Zirconium-Mediated Cross-Coupling of Alkynes: Synthesis of Isomerically Pure 1,3-Dienes and 1,4-Diiodo-1,3-Dienes" *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2870.

[71] E.-i. Negishi, S.J. Holmes, J.M. Tour, J.A. Miller, F.E. Cederbaum, D.R. Swanson, T. Takahashi, " Novel Bicyclization of Enynes and Diynes Promoted by Zirconocene Derivatives and Conversion of Zirconabicycles into Bicyclic Enones via Carbonylation" *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3336.

[72] S.S.H. Mao, F.-Q. Liu, T.D. Tilley, "Efficient Zirconocene-Coupling of Silicon-Substituted Diynes to Polymers and Macrocycles" *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1193.

[73] Z. Xi, W. Zang, T. Takahashi, "Selective preparation of 1,3-butadienyl phosphines, 1-iodo- and 1,4-diiodo-butadienyl phosphine oxides via zirconocene-mediated cross-coupling of alkynylphosphines", *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2427.

[74] M. Saito, M. Nakamura, T. Tajima, M. Yoshioka, " Reduction of Phenyl Silyl Acetylenes with Lithium: Unexpected Formation of a Dilithium Dibenzopentalenide", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1504.

[75] R. van Belzen, H. Hoffmann, C.J. Elsevier, "Catalytic Three-Component Synthesis of Conjugated Dienes from Alkynes via Pd<sup>0</sup>, Pd<sup>II</sup>, and Pd<sup>IV</sup> Intermediates Containing 1,2-Diimine", *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1743.

[76] R. van Belzen, R.A. Klein, H. Kooijman, N. Veldman, A.L. Spek, C.J. Elsevier, " Stoichiometric and Catalytic Conversion of Alkynes to Conjugated (Z,Z)-Dienes and Cyclopentadienes via Palladacyclopentadienes and 1,3-Dienylpalladium(II) Halide and Triorganopalladium(IV) Halide Compounds Containing Chelating Nitrogen Ligands", *Organometallics* **1998**, *17*, 1812.



[77] R. van Belzen, C.J. Elsevier, A. Dedieu, N. Veldman, A.L. Spek, “Stereospecific Reaction of Molecular Halogens with Palladacyclopentadienes Containing Bidentate Nitrogen Ligands To Give 1,4-Dihalo-1,3-dienes via Palladium(IV) Intermediates”, *Organometallics* **2003**, 22, 722.

[78] E. Block, C. Guo, M. Thiruvazhi, P.J. Toscano, “ Total Synthesis of Thiarubrine B [3-(3-Buten-1-ynyl) -6-(1,3-pentadiynyl)- 1,2-dithiin], the Antibiotic Principle of Giant Ragweed (*Ambrosia trifida*)”, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9403.

[79] X. Zhang et al., “Synthesis, Properties, Oxidation, and Electrochemistry of 1,2-Dichalcogenins”, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5052.

[80] S.A. Mitchenko, V.P. Ananikov, I.P. Beletskaya, Y.A. Ystynyk, “ A novel stereoselective and catalytic C-C coupling reaction: acetylene dimerization accompanied by addition of iodine to yield (*E,E*)-1,4-diiodobuta-1,3-diene in the Pt<sup>IV</sup>-I<sup>-</sup>-I<sub>2</sub>-MeOH system”, *Mend. Comm.* **1997**, 4, 130.

[81] В.П. Анаников, С.А. Митченко, И.П. Белецкая, “Стере- и региоселективная функционализация алкинов, катализируемая комплексами платины (IV) и палладия (II) в системе I-I<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O/MeOH”, *ЖОрХ* **2002**, 38, 672.

[82] A. Sanders, W.P. Giering, “Complexes of η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyldicarbonyliron Derived From *cis*-3,4-Dichlorocyclobutene”, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 104, 67.

[83] C.C. Eichman, P. Stambuli, “Transition Metal Catalyzed Synthesis of Aryl Sulfides”, *Molecules* **2011**, 16, 590.

[84] P. Bichler, J.A. Love, “Organometallic Approaches to Carbon-Sulfur Bond Formation”, *Top. Organomet. Chem.* **2010**, 31, 39.

[85] I.P. Beletskaya, V.P. Ananikov, “Transition-Metal-Catalyzed C-S, C-Se, and C-Te Bond Formation via Cross-Coupling and Atom-Economic Addition Reactions”, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1596.

[86] J.F. Hartwig, “Evolution of a Fourth Generation Catalyst for the Amination and Thioetherification of Aryl Halides”, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1534.

[87] V.P. Ananikov, I.P. Beletskaya, “Preparation of metal “nanosalts” and their application in catalysis: heterogeneous and homogeneous pathways”, *Dalton. Trans.* **2011**, *40*, 4011.

[88] V.P. Ananikov, N.V. Orlov, I.P. Beletskaya, “Efficient and Convenient Synthesis of  $\beta$ -Vinyl Sulfides in Nickel-Catalyzed Regioselective Addition of Thiols to Terminal Alkynes under Solvent-Free Conditions”, *Organometallics* **2006**, *25*, 1970.

[89] 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 Toward Synthesis of Functionalized Vinyl Monomers”, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6637.

[90] L. Wang, Y. Zhu, H. Li, Q. Li, Y. Qian, “Hydrothermal synthesis of NiS nanobelts and NiS<sub>2</sub> microspheres constructed of cuboids architectures”, *J. Solid. State. Chem.* **2010**, *183*, 223.

[91] L. Barry, J.D. Holmes, D.J. Otway, M.P. Copley, O. Kazakova, M.A. Morris, “Unusual magnetism in templated NiS nanoparticles”, *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, *22*, 076001.

[92] S. Huang, K.D.M. Harris, E. Lopez-Capel, D.A.K. Manning, D. Rickard, ““Amorphous Nickel Sulfide” Is Hydrated Nanocrystalline NiS with a Core–Shell Structure”, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11486.

[93] P. Diaz-Chao, I.J. Ferrer, J.R. Ares, C. Sanchez, “Cubic Pd<sub>16</sub>S<sub>7</sub> as a Precursor Phase in the Formation of Tetragonal PdS by Sulfuration of Pd Thin Films”, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 5329.

[94] Y. Shemesh, J.E. Macdonald, G. Menagen, U. Banin, “Synthesis and Photocatalytic Properties of a Family of CdS-PdX Hybrid Nanoparticles”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1185.

[95] I.T. Sines, R.E. Schaak, “Phase-Selective Chemical Extraction of Selenium and Sulfur from Nanoscale Metal Chalcogenides: A General Strategy for Synthesis, Purification, and Phase Targeting”, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1294.

[96] M.-R. Gao, J. Jiang, S.-H. Yu, “Solution-Based Synthesis and Design of Late Transition Metal Chalcogenide Materials for Oxygen Reduction Reaction (ORR)”, *Small* **2012**, *8*, 13.

[97] M.N. Sokolov, P.A. Abramov, “Chalcogenide clusters of Groups 8–10 noble metals”, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1972.

[98] S.L.-F. Chan, K.-H. Low, G.K.-M. So, S.S.-Y. Chui, C.-M. Che, “Homoleptic ruthenium(III) chalcogenolates: a single precursor to metal chalcogenide nanoparticles catalyst”, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8808.

[99] V.K. Jain, L. Jain, “The chemistry of tri- and high-nuclearity palladium(II) and platinum(II) complexes”, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2848.

[100] S. Dey, V.K. Jain, “Platinum Group Metal Chalcogenides”, *Platinum Metals Rev.* **2004**, *48*, 16.

[101] P. Echlin, *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X Ray Microanalysis*, Springer Science + Business Media, LLC, **2009**.

[102] S. Rossnagel, “Sputtering and Sputter Deposition” in K.Seshan, *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques Principles, Methods, Equipment and Applications, Second Edition*, Noyes Publications/William Andrew Publishing, **2002**.

[103] K. Wasa, S. Hayakawa, *Handbook of Sputter Deposition Technology; Principles, Technology and Applications*, Noyes Publications, **1992**.

[104] P.J. Kelly, R.D. Arnell, “Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications”, *Vacuum* **2000**, *56*, 159.

[105] J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Third Edition*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, **2003**.

- [106] N. de Jong, F.M. Ross, "Electron microscopy of specimens in liquid", *Nat. Nanotechnol.* **2011**, 6, 695.
- [107] V. Behar, "Applications of a Novel SEM Technique for the Analysis of Hydrated Samples", *Microscopy and Analysis* **2005**, 19, 21.
- [108] P.G.T. Fogg, S.-wan A. Bligh, M. E. Derrick, Y.P. Yampol'skii, H. L. Clever, A. Skrzecz, C.L. Young, P.G.T. Fogg, "IUPAC-NIST Solubility Data Series. 76. Solubility of Ethyne in Liquids", *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2001**, 30, 1693.
- [109] V.P. Ananikov, D.G. Musaev and K. Morokuma, "Catalytic Triple Bond Activation and Vinyl-Vinyl Reductive Coupling by Pt(IV) Complexes. A Density Functional Study", *Organometallics* **2001**, 20, 1652.
- [110] H. Rao, X.Ma, Q. Liu, Z. Li, S. Cao, C.-J. Li, "Metal-Free Oxidative Coupling: Xanthone Formation via Direct Annulation of 2-Aryloxybenzaldehyde using Tetrabutylammonium Bromide as a Promoter in Aqueous Medium", *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 2191.
- [111] H. Naeimi, M. Moradian, "Facile and Mild Displacement of Nitrite Ions in Electron-Deficient Nitroarenes by Alkyl or Aryl Thiols in the Presence of Magnesium Methoxide as a Solid Base Catalyst", *Synlett* **2012**, 23, 2223.
- [112] H.-L. Kao, C.-K. Chen, Y.-J. Wang, C.-F. Lee, "An Efficient Copper-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Thiols with Aryl Iodides", *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 1776.
- [113] D.J.C. Prasad, G. Sekar, "Cu-Catalyzed One-Pot Synthesis of Unsymmetrical Diaryl Thioethers by Coupling of Aryl Halides Using a Thiol Precursor", *Org. Lett.* **2011**, 13, 1008.
- [114] N. Taniguchi, "Convenient Synthesis of Unsymmetrical Organochalcogenides Using Organoboronic Acids with Dichalcogenides via Cleavage of the S-S, Se-Se, or Te-Te Bond by a Copper Catalyst", *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 1241.

[115] W. Lin, I. Sapountzis, P. Knochel, "Preparation of Functionalized Aryl Magnesium Reagents by the Addition of Magnesium Aryl Thiolates and Amides to Arynes", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4258.