

# მეტალორგანული ქიმია და ჰომოგენური კატალიზი: მიღწევები და პერსპექტივები

ავთანდილ ა. კორიძე  
e\_mail: avthandil.koridze@tsu.ge

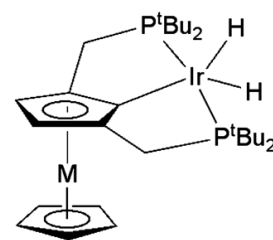
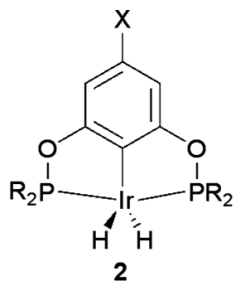
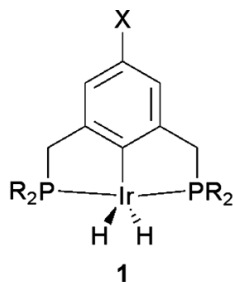
მეტალორგანული ქიმიის ინსტიტუტი, ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტი,  
ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი,  
ჭავჭავაძის გამზირი 3, 0179 თბილისი, საქართველო

ფეროცენის აღმოჩენამ 1950-იანი წლების დასაწყისში და მისი სტრუქტურის დადგენამ, სადაც ორი პარალელური ციკლოპენტადიენილური რგოლი კოორდინირებს რკინა(II)-ს უნიკალური სენდვიჩისებური მოლეკულის წარმოქმნით, შედეგად არა მხოლოდ ახალი სიცოცხლე შესძინა კოორდინაციულ ქიმიას, არამედ ახალი იმპულსი მისცა მეტალორგანული ქიმიის, როგორც განსაკუთრებული და დამოუკიდებელი ქიმიური დისციპლინის დამკვიდრებას.

ფეროცენმა თავიდანვე მიიპყრო უდიდესი ყურადღება და ის მალევე გახდა დარგის გამომხატველი მოლეკულა-მეტალორგანული ქიმიის სიმბოლო, რომელიც აერთიანებს მის განუყოფელ მშვენიერებას და უნიკალურ თვისებებს. კვლევები რომლებიც მიზნად ისახავდნენ ახალი მოლეკულის ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების და რეაქციისუნარიანობის შესწავლას, პირველივე დღეებიდან ტარდებოდა, და შედეგად მიღებული იქნა უამრავი მონაცემები, რომლებიც დღესაც წარმოადგენენ მყარ ფუნდამენტს ფეროცენის და მისი წარმოებულების გამოყენებისათვის სხვადასხვა სფეროში. როგორც გამორჩეული მოტივი, ფეროცენის ერთეული ფართოდ არის გავრცელებული ქიმიის თითქმის ყველა დარგში და ზოგიერთ მომიჯნავე დისციპლინებში. განსაკუთრებული სფეროები წარმოდგენილია ლიგანდების დიზაინით კოორდინაციულ ქიმიაში და კატალიზში, ელექტრონის გადატანის პროცესების და რედოქს-რეაგენტების კვლევებით და გამოყენებით, და სწრაფად განვითარებად ბიომეტალორგანულ ქიმიაში და მასთან კავშირში მყოფ ფარმაცევტულ ქიმიაში. გარდა არსებული კვლევებისა ფეროცენის წარმოებულების სფეროში, ჩვენი კვლევის შედეგებიც ნათლად მიანიშნებენ, რომ ფეროცენის ქიმია ჯერ კიდევ არ არის ამოწურული.

## 1. ალკანების და სპირტების დეჰიდრირება ირიდიუმის პინსერული კომპლექსებით

ალკანების სელექტიური ჰომოგენური დეჰიდრირება წარმოადგენს ორგანული ქიმიის და კატალიზის უმნიშვნელოვანეს ამოცანას. დღეისათვის ალკანების დეჰიდრირების ყველაზე აქტიური და მყარი კატალიზატორებია ირიდიუმის პინსერული კომპლექსები [1]. კასკამ, ჯენსენმა და სხვ. [2], ასევე გოლდმანმა და სხვ. [3] აჩვენეს, რომ ირიდიუმის ბის(ფოსფინური) პინსერული კომპლექსები **1** წარმოადგენენ ალკანების დეჰიდრირების ეფექტურ კატალიზატორებს. შემდგომში, ბრუკჰარტმა და სხვ.[4] დაადგინეს, რომ ირიდიუმის ბის(ფოსფინიტური) პინსერული კომპლექსები **2** დაახლოებით ერთი ხარისხით უფრო აქტიურებია ვიდრე მათი ბის(ფოსფინური) ანალოგები. ჩვენს ჯგუფში შექმნილმა ირიდიუმის ბის(ფოსფინურმა) კომპლექსებმა მეტალოცენების საფუძველზე **3** და **4**, აჩვენეს შესანიშნავი კატალიზური აქტიურობა ციკლოოქტანის დეჰიდრირებაში, რომელიც კომპლექსის **2** აქტიურობასაც კი აღემატება [5]. მაგალითად, პროდუქტიულობის მნიშვნელობა (TON) 3300, 2571 და 1843 იყო მიღებული ( $180^{\circ}\text{C}$ , 8 საათი), შესაბამისად, კომპლექსებისათვის **3**, **4** და **2a** [5]. თუ გავითვალისწინებთ იმ სასურველ შედეგებს, რომლებიც უკვე არის მიღებული, და შესაძლებლობას გამოვიყენებთ ერთეულის CpM თვისება აწარმოოს გავლენა პინსერული ლიგანდის ელექტრონულ და სტერიულ თვისებებზე, უნდა ველოდოთ რომ ჩვენს, მეტალოცენებზე დაფუძნებულ კატალიზატორებს უნდა ჰქონდეს მნიშვნელოვანი პერსპექტიულობა.



R = *t*Bu, X = H (**1a**), OMe (**1b**),  
COOMe (**1c**), NMe<sub>2</sub> (**1d**)  
R = *i*Pr, X = H (**1e**), OMe (**1f**)

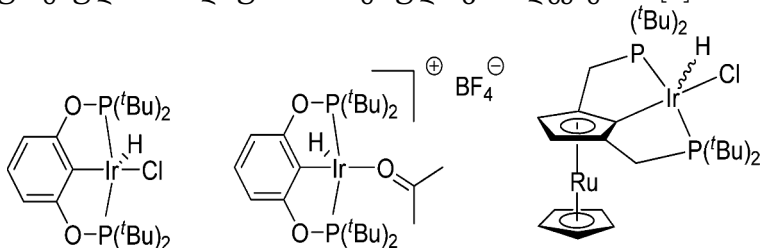
R = *t*Bu, X = OMe (**2a**), Me (**2b**), H (**2c**)  
F (**2d**), C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (**2e**), 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**2f**)

M = Fe, **3**  
M = Ru, **4**

ცხადია, რომ ირიდიუმის პინსერული კომპლექსების კატალიზური აქტიურობა უნდა იყოს დამოკიდებული როგორც სტერიულ ფაქტორზე (კატალიზური ცენტრის მისაწვდომობა სუბსტრატისათვის), ასევე ელექტრონულ ფაქტორზე, ანუ ელექტრონულ სიმკვრივეზე ირიდიუმის ატომზე. ირიდიუმის ატომის სტერიული მისაწვდომობა პინსერულ კომპლექსებში განისაზღვრება ფოსფორის დონორულ ატომებთან არსებული ორგანული ჯგუფების მოცულობით (*t*Bu არის ზოგადი ასეთი ჯგუფი) და კუთხის P-Ir-P მნიშვნელობით [5]. მაშინ, როდესაც პინსერული კომპლექსების გეომეტრიული სხვაობა შეიძლება საკმაოდ მკაფიოდ იყოს განსაზღვრული, მათთვის ელექტრონული ფაქტორის შეფასება უფრო რთული აღმოჩნდა.

ჩვენ მივიღეთ სერია ახალი პარა-ფტორფენილპალადიუმ კომპლექსებისა ოთხი განსხვავებული პინსერული ლიგანდით. <sup>19</sup>F ბმრ-ს პარამეტრების და ჟანგვითი პოტენციალების Pd<sup>II</sup>/ Pd<sup>IV</sup> გაზომვამ საშუალება მოგვცა გაგვეკეთებინა დასკვნები შესაბამისი ლიგანდების ელექტრონულ თვისებებზე [6], რომლებიც კარგად კორელირებენ მონაცემებთან, რომლებიც ეყრდნობა იწ სპექტროსკოპიის მეთოდით ვალენტური სიხშირეების νCO გაზომვას კომპლექსებისათვის Ir-CO იმავე პინსერული ლიგანდებით [5]. მიღებული მონაცემები ადასტურებენ ჩვენს ადრინდელ დასკვნას, რომლის თანახმად კომპლექსების **2** და **3,4** უფრო მაღალი კატალიზური აქტიურობა ალკანების დეჰიდრირებაში, ვიდრე კომპლექსისა **1**, უმთავრესად განისაზღვრება სტერიული ფაქტორით [5]. ასე, ნაერთებს **2** და **3** უნდა გააჩნდეს უფრო მახვილი კუთხე P-Ir-P, ვიდრე ნაერთს **1** (Ir-CO ადუქტებისათვის, კუთხეები P-Ir-P არის, შესაბამისად, 157.55, 157.93 და 164.51°), რაც უზრუნველყოფს სუბსტრატის უფრო ადვილ მისაწვდომობას Ir ატომთან, მაშინ როდესაც ელექტრონული თვისებების თვალსაზრისით, მკაფიო მსგავსება აქვს პინსერულ ლიგანდებს კომპლექსებში **1** და **3, 4** [6].

წყალბადი წარმოადგენს პოტენციურად იდეალურ ენერგომატარებელს, რადგან ის არ იწვევს გარემოს დაბინძურებას. ამჟამად მნიშვნელოვანი ძალისხმევა ეთმობა კატალიზატორების შექმნას, რომელთაც შეუძლია დეჰიდრირება ისეთი წყალბადით გამდიდრებული სითხეებისა, როგორცაა ალკანები, ჭიანჭველმჟავა, აზოტშემცვლი ჰეტეროციკლები და სპირტები. ჩვენ შევისწავლეთ სპირტების დეჰიდრირება ბის(ფოსფინიტური) ბენზოლზე დაფუძნებული და ბის (დიფოსფინური) რუთენოცენზე დაფუძნებული ირიდიუმის პინსერული კომპლექსებით [7].



მეორეული სპირტების დეჰიდრირება მიმდინარეობს კატალიზურ რეჟიმში, და 1-ფენილეთანოლის შემთხვევაში TON-ს მნიშვნელობა აღწევს 3420 (85% კონვერსია), წყალბადის აქცეპტორის გამოყენების გარეშე. პირველადი სპირტები ადვილად განიცდიან დეკარბონილებას უკვე ოთახის ტემპერატურაზე ადუქტების Ir-CO წარმოქმნით. ამ ტრანსფორმაციის მექანიზმი დეტალურად იყო შესწავლილი, განსაკუთრებით ეთანოლის შემთხვევაში; გამოყოფილი და დახასიათებულია ახალი ინტერმედიატები. ყველაზე აქტიური კატალიზატორის, კატიონური ბის(ფოსფინიტური) ირიდიუმის პინსერული კომპლექსის მოქმედება შესაბამისობაშია არსებულ ყველაზე აქტიურ კატალიზურ სისტემებთან – თუ გავითვალისწინებთ კონვერსიას და TON. ამავდროულად, ჩვენს მიერ შესწავლილი კატალიზური პროცესის უპირატესობა გამომდინარეობს იმ ფაქტიდან, რომ ის ტარდება გამხსნელის გარეშე.

## 2. ელექტრონ-დეფიციტური ალკინების და ალკენების რეაქციები *N*-ჰეტეროციკლებთან და ამინებთან

ისეთი *N*-ჰეტეროციკლები, როგორც ინდოლები, პიროლები და იმიდაზოლები, წარმოადგენენ აზოტშემცველ ნაერთების ტიპს, რომელიც ხშირად გვხვდება ბიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებებში და ავლენს ფართო სპექტრის ფარმაცევტულ თვისებებს. ამინები ასევე ძალიან გავრცელებულია ბუნებაში. იმის გამო, რომ ამინები ძალიან ხშირად არიან წარმოდგენილი მედიკამენტებში, და ფართოდ გამოიყენება საღებავების, გამხსნელების, აგროდანიშნულების ნაერთებში და ფაქიზ ორგანულ სინთეზში, ბმის ნახშირბად-აზოტი წარმოქმნას აქვს უდიდესი მნიშვნელობა. ჰიდროამინირება, ანუ ამინო ჯგუფის და წყალბადის ატომის მიერთება ნახშირბად-ნახშირბად უჯერ ბმასთან, წარმოადგენს ამინების მიღების პირდაპირ მეთოდს ალკენებისა და ალკინების წინამორბედებიდან.

მეორეს მხრივ, კარგად არის ცნობილი, რომ ფეროცენი არის მნიშვნელოვანი ფარმაცოლოგიური. ჩვენ ვიმედოვნებთ, რომ ფეროცენილის ჯგუფის შეყვანამ ბიოლოგიურად აქტიურ მოლეკულებში, უნდა გააძლიეროს მათი ბიოლოგიური აქტიურობა. ჩვენ შევიმუშავეთ მარტივი, ეფექტური, კატალიზატორის გამოყენების გარეშე მეთოდიკა ინდოლის და პიროლის მიერთებისა ფეროცენილნიტროეთილენთან  $\text{Fc-CH=CH-NO}_2$  (Fc=ფეროცენილი), შესაბამისად 3-(2-ნიტრო-1-ფეროცენილ)-ინდოლის და 2-(2-ნიტრო-1-ფეროცენილ)-პიროლის მიღებით. ნიტრო ჯგუფის არსებობის გამო, ეს პროდუქტები შეიძლება ადვილად გარდაიქმნან სხვადასხვა ფუნქციონალური ჯგუფების მქონე ნაერთებში.

ელექტრონ-დეფიციტური ფეროცენილშემცველი ნიტრილების, ალკინების და ალკენების [8,9] რეაქციების შესწავლის პროცესში *N*-ჰეტეროციკლებთან და ამინებთან ჩვენ დავადგინეთ, რომ ალკინი  $\text{Fc-C}\equiv\text{C-CN}$  რეაგირებს 1-მეთილიმიდაზოლთან შესაბამისი C(2)-ვინილირებული წარმოებულის, 3-(1-მეთილ-იმიდაზოლ-2-ილ)-3-ფეროცენილ-2-პროპენ-ნიტრილის მიღებით.

აცეტილენური ნიტრილი  $\text{Fc-C}\equiv\text{C-CN}$  ადვილად იერთებს ამინებს (დიმეთილამინი, მორფოლინი და სხვ.) შესაბამისი ენამინონიტრილების წარმოქმნით.

### ლიტერატურა

1. J.Choi, A.H.R. MacArthur, M. Brookhart, A.S. Goldman, *Chem.Rev.* **2011**, *111*, 1761-1779.
2. C.M. Jensen, *Chem, Commun.* **1999**, 2443-2449.
3. F.Liu, A.S.Goldman, *Chem. Commun.* **1999**, 655-656.
4. I.Gottker-Schnetmann, P.S. White, M.Brookhart, *Organometallics* **2004**, *23*, 1766-1776.
5. S.A.Kuklin, A.M.Sheloumov, F.M.Dolgushin, M.G.Ezernitskaya, A.S.Peregudov, P.V.Petrovskii, A.A.Koridze. *Organometallics* **2006**, *25*, 5466-5476.

6. A.V.Polukeev, S.A.Kuklin, P.V.Petrovskii, S.M.Peregudova, A.F.Smol'yakov, F.M.Dolgushin, A.A.Koridze. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7201-7209.
7. A.V.Polukeev, P.V.Petrovskii, A.S.Peregudov, M.G.Ezernitskaya, A.A.Koridze. *Organometallics* **2013**, *32*, 1000-1015.
8. A.A. Koridze. *Russ. Chem. Bull.* 20 (1971) 2493.
9. A.A. Koridze, S.P. Gubin. *J. Organomet. Chem.* 22 (1970) 153-156.