

ОБРАЗОВАНИЕ СВЯЗЕЙ С-С И С-Е (E = N, P, Si), КАТАЛИЗИРУЕМОЕ КОМПЛЕКСАМИ РЕДКО- И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ. НОВЫЙ ПОДХОД К АКТИВАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СУБСТРАТОВ

А.Н. Селихов¹, М.А. Богачёв¹, И.В. Лапшин¹, А.А. Кисель², А.И. Бабкин²,
А.А. Трифонов^{1, 2}

¹ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тropicина, 49;

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119334,
Россия, г. Москва, ул. Вавилова, 28.

E-mail: trif@iomc.ras.ru

Алкильные и гидридные комплексы редко- и щелочноземельных металлов представляют большой интерес благодаря своему мощному каталитическому потенциалу в превращениях ненасыщенных субстратов, а также способности активировать обычно инертные sp^3 - и sp^2 -гибридизованные СН-связи. На основе алкильных и гидридных комплексов Ln(III), Ln(II) и Ca(II) разработаны эффективные и селективные катализаторы межмолекулярных реакций гидроаминирования, гидрофосфинирования гидроарилирования и гидробензилирования олефинов, а также дегидросочетания аренов с гидросиланами.

Гетеробиметаллические бензгидрильные комплексы $\{[(p\text{-}t\text{BuC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}]_3\text{M}\}\text{K}$ (M = Yb(II), Ca(II)) продемонстрировали беспрецедентную каталитическую активность и 100% региоселективность в межмолекулярном гидроаминировании олефинов, что позволяет вовлекать в реакцию широкий спектр субстратов, включая этилен (1 атм), субстраты с интернальными связями C=C, а также различные первичные и вторичные амины. Комплекс Ca впервые позволил провести каскадное гидроаминирование/гидроаминоалкилирование стирола NH_3 , приводящее к образованию N,N-дифенетил-1,4-дифенилбутан-2-амин.

Катионные бензгидрильные комплексы $[(p\text{-}t\text{Bu-C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}]_2\text{Ln}[(p\text{-}t\text{Bu-C}_6\text{H}_4)_2\text{CHB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (Ln = La, Nd) оказались высокоэффективными, регио- и хемоселективными катализаторами реакций гидроарилирования и гидробензилирования связей C=C различных субстратов замещенными пиридинами – атомэкономного метода образования связей C-C.

Комплекс $(\text{NHC})_2\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (NHC = 1,3-диизопропил-2Н-имидазол-2-илиден) продемонстрировал высокую каталитическую активность в реакции присоединения PH_3 к стиrolу. Превосходная регио- и хемоселективность реакции позволяет селективно и с хорошим выходом синтезировать желаемые органофосфины – первичные, вторичные или третичные. Постадийное алкилирование PH_3 различными замещенными стиrolами может быть эффективно применено в качестве подхода к несимметричным вторичным и третичным фосфинам. Установлено кинетическое уравнение первой стадии гидрофосфинирования стирола PH_3 : $v = k[\text{стирол}]^1[\text{Sm}]^1[\text{PH}_3]^0$.

На основе катионных алкильных комплексов Sc и Y разработан эффективный каталитический метод образования связи C-Si, основанный на дегидросочетании анизолов с первичными, вторичными и третичными гидросиланами. Реакция протекает в мягких условиях, при достаточно низкой загрузке катализатора и в отсутствие поглотителя H_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект РНФ № 23-73-10148.