

КОМПЛЕКСЫ s- и f-ЭЛЕМЕНТОВ В АКТИВАЦИИ СВЯЗЕЙ C=C и C-H

А. Н. Селихов¹, М. А. Богачёв,¹ И. В. Кошелев,¹ И. В. Лапшин,¹
 А. Кисель,² А. И. Бабкин,² А. А. Трифонов^{1,2}

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

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

E-mail: trif@iomc.ras.ru

В докладе сообщается о развитии новых подходов к активации кратных связей C-C, sp³- и sp²-C-H, E-H соединениями s- и f-элементов. Алкильные и гидридные комплексы редко- и щелочноземельных металлов продемонстрировали мощный каталитический потенциал в превращениях ненасыщенных субстратов, а также активации обычно инертных sp³- и sp²-гибридизованных СН-связей. На основе алкильных и гидридных комплексов Ln(III), Ln(II) и Ca(II) разработаны эффективные и селективные катализаторы межмолекулярных реакций гидросилилирования/деароматизации азотсодержащих гетероциклов пиридинового ряда, стереоселективной миграции двойной связи C=C в α-олефинах и аллилбензолах, гидрофосфинирования, гидроаминирования олефинов и ацетиленов, а также дегидросочетания гидросилов с аренами, аминами и фосфинами.

Синтезированы координационно ненасыщенные гидриды {[tBu₂CarbAr₂]Mn(THF)}₂ и {[tBu₂CarbAr₂]Mn(η⁶-C₇H₈)}₂ (M = Ca, Yb), оказавшиеся эффективными катализаторами присоединения гидросилонов к азотсодержащим гетероциклам пиридинового типа при комнатной T. Деароматизация пиридинов и хинолинов легко протекает с исключительной региоселективностью и дает продукт 1,2-присоединения. Хемоселективность реакции сильно зависит от стерических свойств гетероциклического субстрата. Реакции PhSiH₃ с пиридинами и изохинолином приводят к продуктам двойного присоединения, тогда как для хинолина и его производных наблюдалось только однократное присоединение. Однако при повышении T реакции до 90°C тот же комплекс катализирует обратную реакцию: выделение исходного силана и восстановление ароматичности пиридиновой системы. На основе расчетов методом DFT предложен возможный механизм процесса деароматизации, который также предсказывает смещение равновесия в сторону обратной реакции с повышением температуры. Из-за энтропийного вклада как весь процесс, так и образование ключевых промежуточных продуктов становятся менее благоприятными при более высоких температурах.

На основе гетробиметаллических алкильных ate-комплексов {[p-tBuC₆H₄)₂CH]₃M¹}M² (M¹ = Ca, Sr, Ba, Yb; M² = Li, Na, K) разработаны эффективные катализаторы миграции терминальной двойной связи аллилбензолов и α-олефинов, позволяющие при комнатной T проводить реакцию с высокими скоростями и количественными конверсиями, достигая высокой E-стереоселективности (90–98%). При исследовании реакций межмолекулярного гидроаминирования олефинов, катализируемых теми же соединениями, обнаружен синергический эффект ионов двух металлов, вызывающий согласованную активацию каждого из субстратов на разных металлических центрах.

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