

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
Российской академии наук
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Гринева Алина Алексеевна

**МОДИФИКАЦИЯ КООРДИНИРОВАННЫХ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБЕНОВ
В КОМПЛЕКСАХ МАРГАНЦА: ПРИНЦИП И ПРИМЕНЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКОМ
СИНТЕЗЕ И ГОМОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в лаборатории химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН и Лаборатории координационной химии Национального Центра Научных Исследований Франции

Научные руководители: кандидат химических наук

Валяев Дмитрий Александрович

доктор химических наук

Нефедов Сергей Евгеньевич

Официальные оппоненты: **Осипов Сергей Николаевич**, доктор химических наук, заведующий лабораторией экологической химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Нечаев Михаил Сергеевич, профессор РАН, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН)

Защита состоится 20 февраля 2020 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета ИОНХ.02.00.01 по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, ауд. 217.

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский просп., д. 31) и на сайте ИОНХ РАН: <http://www.igic.ras.ru/>

Автореферат разослан « ___ » _____ 20___ г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



А. Ю. Быков

Общая характеристика работы

Актуальность исследования. Дизайн новых лигандов с заданными свойствами играет ключевую роль в координационной химии. Открытие в 1991 году стабильных N-гетероциклических карбенов (N-Heterocyclic Carbene, NHC) дало мощный толчок к развитию металлоорганической химии, гомогенного катализа и многих смежных химических областей. Комбинация уникальных электронных и стерических свойств NHC, позволяющая эффективно стабилизировать электронно- и координационно-ненасыщенные соединения переходных металлов и элементов главных групп, обусловила повсеместное распространение этих соединений с начала 21 века. Помимо наиболее известного применения NHC в гомогенном катализе, как лигандов в высокоэффективных каталитических системах на основе переходных металлов, так и свободных карбенов в органокатализе, данные соединения активно используются для создания функциональных материалов, в том числе фотоактивных систем (OLED), металлоорганических трехмерных каркасных структур и полимеров, а также для селективной модификации поверхности и в медицине в качестве компонентов для новых анти-бактериальных и анти-раковых препаратов.

Хотя химия NHC интенсивно развивается уже почти 30 лет и внесла свой вклад в три Нобелевские премии (2005, метатезис олефинов; 2007, химия поверхности; 2010, реакции кросс-сочетания), эта область исследования все еще очень далека от своего завершения. Стоит отметить, что самыми изученными и практически значимыми NHC до сих пор остаются их первые представители – имидазол-2-илидены (IAr: IMes, Ar = 2,4,6-триметилфенил; IPr, Ar = 2,6-диизопропилфенил), получаемые депротонированием легко доступных имидазольных солей. Тем не менее, как модификация обычных IAr, подчас самая минимальная, так и дизайн новых структурных типов NHC требует, в первую очередь, разработки эффективных методов синтеза их предшественников, представляющей зачастую весьма нелегкую задачу для традиционных методов органического синтеза.

Цели и задачи исследования. Целью диссертационного исследования являлось получение новых NHC лигандов путем модификации имидазол-2-илиденов непосредственно в координационной сфере атома марганца и их дальнейшее использование. В частности, в работе были затронуты следующие аспекты:

1. Изучение реакций биядерных MnLi комплексов с анионными имидазол-2,4-диилиденовыми лигандами происходящих по аномальному карбеновому фрагменту (карбоксилирование, электрофильное фторирование, кросс-сочетание, окислительная димеризация, переметаллирование);
2. Деметаллирование марганцевых комплексов с модифицированными NHC с образованием соответствующих имидазольных солей или катионных карбеновых комплексов с имидазол-4-илиденовыми лигандами;
3. Детальное экспериментальное и теоретическое изучение электронных и стерических свойств полученных IMes^{XY} лигандов;
4. Изучение электронной структуры биядерных комплексов переходных металлов с анионными имидазол-2,4-диилиденовыми лигандами и их сравнение со структурно близкими нейтральными NHC на основе имидазольных производных;
5. Сравнение каталитической активности комплексов Fe(II), содержащих разные типы карбеновых лигандов на основе IMes, в процессах гидросилилирования кетонов и амидов.

Объекты и методы исследования. В качестве объектов были выбраны комплексы марганца с имидазол-2-илиденовыми и имидазол-2,4-диилиденовыми NHC лигандами и их производные с другими переходными металлами. В работе были применены современные методы органического и металлоорганического синтеза с использованием техники Шленка. Рентгеноструктурные исследования выполнены доктором Н. Люганом (Лаборатория координационной химии Национального Центра Научных Исследований Франции (LCC CNRS, г. Тулуза, Франция), доктором Д. А. Валяевым (LCC CNRS), д.х.н., проф. С. Е. Нефедовым (ИОНХ РАН) и д.х.н., проф. В. Н. Хрустальевым (РУДН). Значительная часть синтетических и

физико-химических исследований была выполнена автором на базе LCC CNRS в рамках совместной аспирантуры, финансируемой стипендией Вернадского (Посольство Франции в Москве), а также в рамках договора о сотрудничестве ИОНХ РАН / LCC CNRS № 096465. Квантово-химические расчеты методом функционала плотности выполнены д.х.н. О. А. Филипповым (ИНЭОС РАН).

Автор выражает глубокую благодарность докторам Н. Люгану и В. Сезару (LCC CNRS), а также к.х.н. М. А. Уваровой (ИОНХ РАН) за помощь в подготовке этой работы.

Научная новизна и практическая значимость исследования. В рамках диссертационного исследования синтезированы новые ННС карбены посредством непосредственной модификации каркаса координированного IMes лиганда по атому C4 в комплексе $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{IMes})$, доступном в больших количествах из цимантрена $\text{CrMn}(\text{CO})_3$ и свободного IMes карбена.

Показано, что этот комплекс может быть депротонирован $n\text{BuLi}$ в мягких условиях с образованием комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}](\mu\text{IMes})[\text{Li}]$ с анионным имидазол-2,4-диилиденовым лигандом (μIMes), не склонного к характерной для таких соединений миграции переходного металла с обычного карбенового положения C2 в абнормальную позицию C4.

Найдено, что взаимодействие комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}](\mu\text{IMes})[\text{Li}]$ с CO_2 с последующим протонированием HCl ведет к образованию продукта $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{IMes}^{\text{COOH}})$, дальнейшие реакции которого с ацетатными комплексами меди и цинка $(1,10\text{-phen})\text{M}(\text{OAc})_2$ приводят к полиметаллическим комплексам M_3Mn_4 на основе нового амбидентатного ННС-карбоксилатного лиганда.

Показано, что последовательное электрофильное фторирование абнормального карбена в $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}](\mu\text{IMes})[\text{Li}]$ с помощью $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$ ведет к образованию марганцевых комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{IMes}^{\text{F}_{1-2}})$ с ранее неизвестными моно- и бисфторзамещенными $\text{IMes}^{\text{F}_{1-2}}$ лигандами, которые могут быть легко деметаллированы в соответствующие имидазольные соли $\text{IMes}^{\text{F}_{1-2}}\text{HOTf}$ под действием сильной кислоты.

Обнаружено, что карбен IMes^{F_2} является более донорным, чем его бис-хлоро аналог $\text{IMes}^{\text{Cl}_2}$. Систематическое экспериментальное и DFT исследование,

показало, что эти неожиданные свойства являются следствием слабого π -акцепторного характера IMes^{F2} вследствие значительного $+M$ эффекта фторных заместителей, компенсирующего его σ -донорные свойства, наименьшие среди всех известных имидазол-2-илиденов.

Показано, что реакция $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}](\mu\text{IMes})[\text{Li}]$ с ZnCl_2 ведет к дикарбеновому комплексу с предполагаемой структурой $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}](\mu\text{IMes})[\text{ZnCl}]$, способному выступать в качестве партнера в катализируемом $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ кросс-сочетании типа Негиши с 2-бромопиридином. Данная реакция представляет собой первый пример арилирования ННС в позиции С4.

Открыт новый тип реакционной способности для аномальных карбенов – окислительное С–С сочетание $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}](\mu\text{IMes})[\text{Li}]$ под действием CuCl_2 или FeCl_3 , приводящее к биядерным комплексам на основе нового бис-карбенового лиганда $\text{bis}(\text{IMes})$. Показано, что этот карбен может быть выделен в свободном состоянии и пригоден для селективного получения гетеробиметаллических комплексов переходных металлов. Выявлено, что $\text{bis}(\text{IMes})$ в свободном и координированном состоянии находится в необычной плоской конформации, стабилизированной двумя С–Н... π взаимодействиями, приводящей, в частности, к электронному взаимодействию между двумя атомами металла через карбеновый лиганд, наблюдаемому в его $\text{Mn}(\text{I})$ и $\text{Rh}(\text{I})$ комплексах.

Показано, что реакция $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}](\mu\text{-IMes})[\text{Li}]$ с $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeI}$ приводит к биметаллическому дикарбеновому комплексу $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}](\mu\text{-IMes})[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cr}]$. Деметаллирование последнего ведет к образованию катионного комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}(a\text{IMes})]\text{OTf}$ с аномальным карбеном $a\text{IMes}$, который далее может быть превращен в соответствующий бис-железный комплекс $[(\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe})_2(\mu\text{-IMes})]\text{OTf}$ координацией второго атома металла по С2 карбеновому атому. Эта синтетическая последовательность представляет собой первый эффективный метод синтеза имидазол-2,4-диилиденовых комплексов переходных металлов непосредственно из широко распространенных карбенов IAr .

Впервые показано, что оба карбеновых фрагмента в анионном дитопическом μIMes лиганде являются заметно более донорными, чем соответствующие монокарбены IMes и $a\text{IMes}$. Квантово-механическими

расчетами с использованием метода EDA-ETS-NOCV показано, что эти электронные эффекты в имидазол-2,4-дилиденах вызваны одновременным увеличением σ -донирования и уменьшением π -акцепторных свойств вследствие делокализации отрицательного заряда в имидазольном гетероцикле. На примере гидросилилирования карбонильных соединений, катализируемого серией катионных Fe(II) комплексов с IMes, *a*IMes и μ IMes лигандами, наглядно продемонстрировано, что повышенные электронодонорные свойства последних могут приводить к увеличению каталитической активности.

Апробация результатов исследования. Материалы диссертационного исследования были представлены на четырех международных конференциях, в том числе, на коллоквиуме Французского Химического Общества (секция юго-востока Франции, г. Тулуза, 2017 г), 28-ой Международной конференции по металлоорганической химии (г. Флоренция, Италия, 2018 г), Симпозиуме, посвященном выделению первого стабильного карбена (г. Тулуза, Франция, 2018 г) и Международной конференции "Успехи синтеза и комплексообразования" (г. Москва, Россия, 2019 г).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 научных работ включая 3 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК и 4 тезисов в сборниках докладов международных конференций.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 153 страницах текста, содержит введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и список литературы (191 наименований), 97 схем, 23 рисунка и 17 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Диссертационная работа включает в себя три главы. Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором рассмотрены отдельные аспекты химии N-гетероциклических карбенов, непосредственно относящиеся к теме исследования. Во второй главе изложены основные результаты диссертационной работы, дополненные в третьей главе экспериментальной частью.

1. Модификация IMes лиганда в комплексе $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{IMes})$ и синтез гетерополиметаллических соединений на основе амбидентатного IMes-CO_2^- лиганда

Традиционно модификация структуры имидазол-2-илиденов осуществляется на стадии синтеза соответствующей имидазольной соли. Хотя в литературе известно несколько примеров IAr лигандов, содержащих алкоксидные, ацетилацетонатные, имидатные, амидные, фосфидные, аминные и нитрильные группы, непосредственно связанные с NHC каркасом в 4- или 4,5-положениях имидазольного кольца, классические методы их получения иногда являются достаточно трудоемкими и имеют ряд ограничений. Поэтому было решено разработать альтернативный подход к функционализированным NHC лигандам малодоступными методами органического синтеза с использованием модификации простейших IAr в координационной сфере переходного металла (Схема 1).

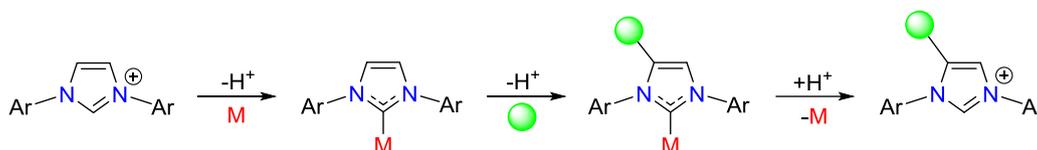


Схема 1. Новый металлоорганический подход к модификации имидазол-2-илиденов

В качестве рабочей модели мы выбрали комплекс марганца **1**, получающийся фотохимическим замещением одной из карбонильных групп в промышленно получаемом цимантрене $\text{CrMn}(\text{CO})_3$ на свободный IMes (Схема 2).

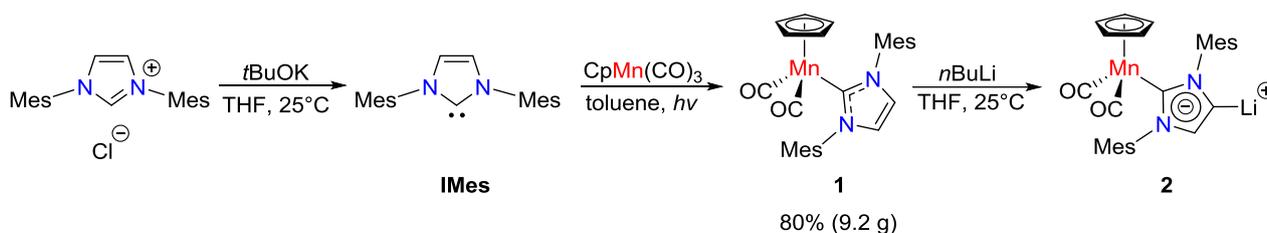


Схема 2. Синтез комплекса Mn(I) **2** с анионным имидазол-2,4-диилиденовым лигандом

Было обнаружено, что данный комплекс может быть депротонирован $n\text{BuLi}$ при комнатной температуре с образованием биядерного соединения **2** с анионным имидазол-2,4-диилиденовым лигандом μIMes (Схема 2) с характерными сигналами в ^{13}C ЯМР спектре для C2 и C4 карбеновых фрагментов координированных с атомами марганца (δ_{C} 192.1 ppm) и лития (δ_{C} 171.2 ppm), соответственно. Хотя депротонирование положения C4 в 2-замещенных имидазольных солях, свободных NHC и их аддуктах с элементами главных групп широко известно, такие процессы для имидазол-2-илиденов координированных с атомом переходного металла в

литературе встречается редко и во всех случаях эти реакции сопровождались переносом металлофрагмента из нормального (C2) в абнормальное (C4) положение ННС каркаса. Стабильность полученного комплекса **2** при комнатной температуре предоставила нам уникальную возможность изучить реакционную способность анионного абнормального карбена в нем с C2 положением, заблокированным $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}]$ группой.

В качестве первого эксперимента, было изучено взаимодействие **2** с CO_2 , приводящее к образованию комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{IMes}^{\text{COOH}})$ (**3**) после протонирования HCl (Схема 3). Для проверки координирующей способности карбоксильной группы в комплексе **3** была проведена его реакция с $(1,10\text{-phen})\text{M}(\text{OAc})_2$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}$). Было показано, что эти обменные реакции быстро происходят в ацетонитриле при комнатной температуре и в результате были выделены с хорошими выходами полиметаллические комплексы **4** и **5** состава M_3Mn_4 (Схема 3 и Рис. 1).

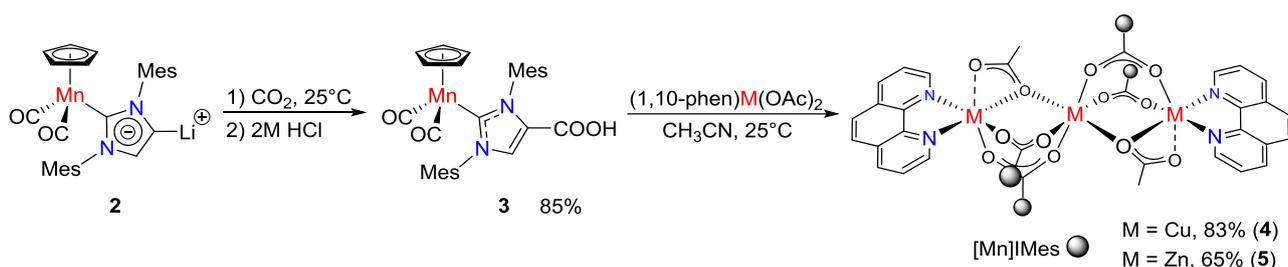


Схема 3. Синтез $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{IMes}^{\text{COOH}})$ и гетерополиметаллических комплексов **4** и **5**

Атомы меди и цинка в полиметаллических комплексах **4** и **5** имеют линейное расположение трех металлоцентров и каждый фрагмент M1-M2^* связан мостиковыми ацетатными лигандами и двумя карбоксилатными группами фрагмента $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{IMes}^{\text{CO}_2^-})$. Стоит отметить, что центральные ионы металлов в комплексах **4** и **5** имеют практически идеальное октаэдрическое окружение (**4**: Cu1-O6 2.187(2), Cu1-O31 2.167(2), Cu1-O32 2.180(2) Å; **5**: Zn1-O6 2.133(3), Zn1-O31 2.177(9), Zn1-O32 2.161(8) Å), что крайне нетипично для $\text{Cu}(\text{II})$ с электронной конфигурацией d^9 , как правило, подверженного эффекту Яна-Теллера. Магнитный момент комплекса **4** (3.93 μB), измеренный методом Эванса и его ЭПР спектры, в которых обнаружены сигналы двух типов ионов $\text{Cu}(\text{II})$ с различным координационным окружением, показывает сохранность этого комплекса в растворе.

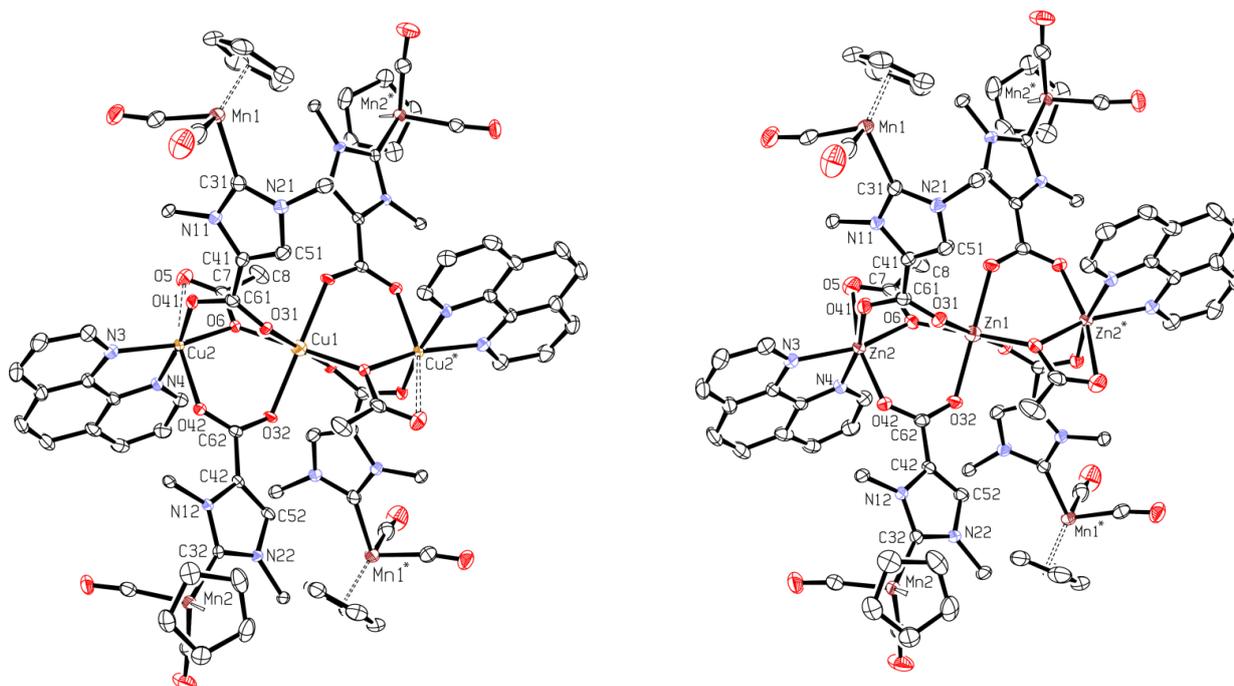


Рисунок 1. Молекулярная структура полиметаллических комплексов **4** (слева) и **5** (справа), атомы водорода и мезитильные группы (кроме C_{ipso} атомов) не показаны для наглядности

2. Получение $IMes^F$ и $IMes^{F2}$ лигандов электрофильным фторированием абнормального карбена в комплексах марганца

Модификация координированного $IMes$ лиганда в $Mn(I)$ комплексе **2** также позволяет получить новые фторированные производные $IMes^F$ и $IMes^{F2}$, представляющие интерес как вследствие их электронных свойств, так и высокой растворимости в неполярных растворителях. Хотя бис-галогенидные аналоги IAr^{Cl2} и IAr^{Br2} могут быть получены взаимодействием свободных карбенов IAr с CCl_4 и CBr_4 соответственно, аналогичный синтез 4,5-бисфторзамещенного продукта невозможен из-за химической инертности фторалканов. Параллельно с нашей работой, в литературе был запатентован синтез $IMes^{F2}$ и IPr^{F2} с использованием $CF_2=CF_2$ (А. Kenji, О. Masato, О. Sensuke, JP 2018145183).

Взаимодействие комплекса **2** с одним эквивалентом классического реагента для электрофильного фторирования $(PhSO_2)_2NF$ (NFSI) приводит к монозамещенному продукту **6**, который может быть повторно подвергнут той же процедуре с образованием комплекса **7** (Схема 4).

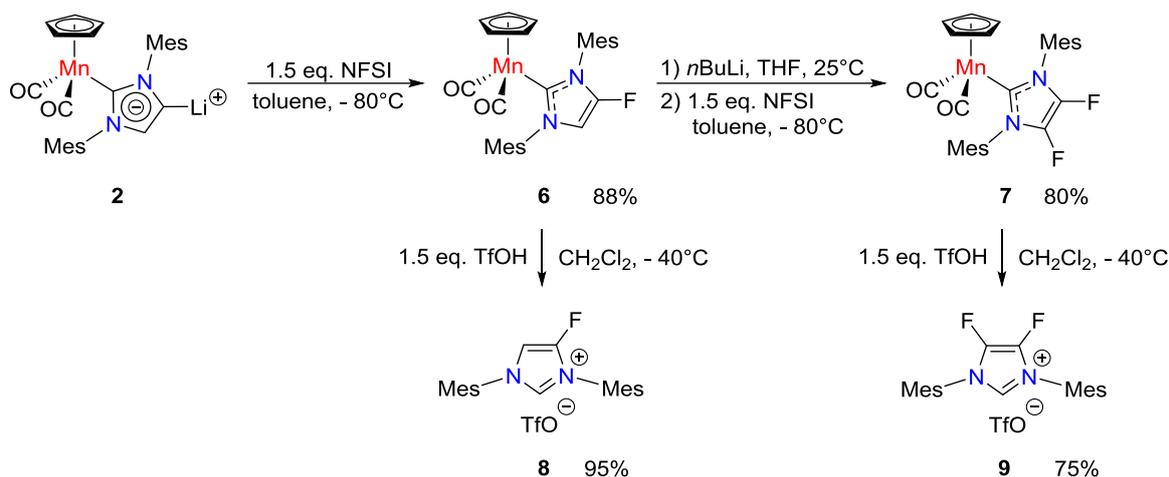


Схема 4. Синтез имидазольных солей $\text{IMes}^{\text{F}} \cdot \text{HOTf}$ и $\text{IMes}^{\text{F}_2} \cdot \text{HOTf}$

Важно отметить, что полученные новые IMes^{F} и IMes^{F_2} производные могут быть легко превращены в соответствующие имидазольные соли **8** и **9** протонированием сильной кислотой $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OH}$ (TfOH) в CH_2Cl_2 при -40°C . Точный механизм этого процесса пока не установлен, но, вероятно, что реакция происходит как последовательность протонирования ННС комплекса по атому металла и восстановительного элиминирования в образующемся катионном гидридном интермедиате $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})(\text{IMes}^{\text{F}_{1-2}})]\text{OTf}$.

Для количественной оценки донорных свойств новых ННС лигандов были получены их карбонильные комплексы родия **12** и **13**, посредством координации свободных карбенов с $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ и последующего замещения $\eta^4\text{-COD}$ лиганда в продуктах **10** и **11** на два CO (Схема 5). Значения Толмановского электронного параметра (ТЕР) для IMes^{F} и IMes^{F_2} (Таблица 1) были оценены экстраполяцией усредненных значений частот ν_{CO} ($\nu_{\text{CO}}^{\text{cp}}$) для $\text{Rh}(\text{I})$ комплексов **12** и **13** в растворе CH_2Cl_2 согласно известной формуле $\text{TER} = 0.8001\nu_{\text{CO}}^{\text{cp}} + 420.0$.

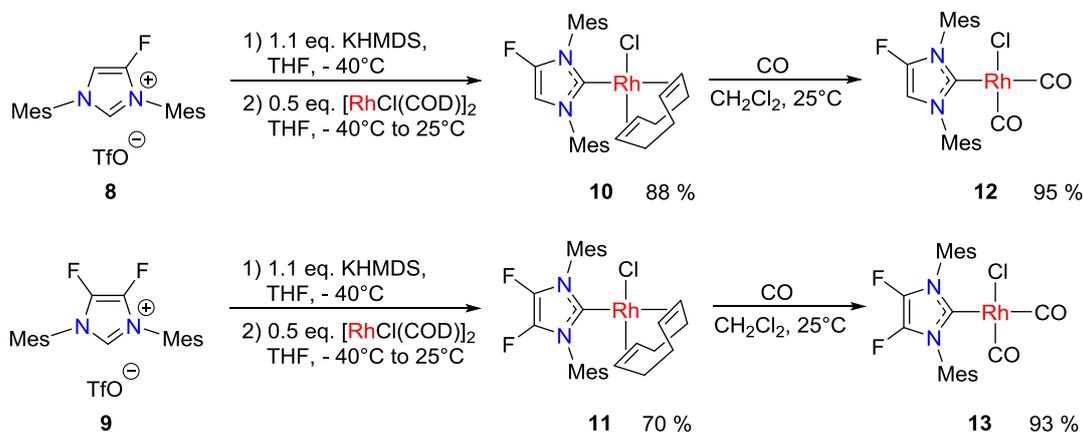


Схема 5. Синтез $\text{Rh}(\text{I})$ комплексов с IMes^{F} и IMes^{F_2} лигандами

Таблица 1. Экспериментальные характеристики электронных свойств IMes^{XY} лигандов и энергии расчетных $n^{\text{C}}(\sigma)$ и $2p^{\text{C}}(\pi^*)$ орбиталей для оптимизированных свободных карбенов

IMes^{XY}	IMes	IMes^{F}	IMes^{F_2}	$\text{IMes}^{\text{Cl}_2}$
$\nu_{\text{CO}}^{\text{CP}}$ для $(\text{IMes}^{\text{XY}})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}$ (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	2038	2040	2042.5	2043
TEP (cm^{-1})	2051	2052	2054	2055
$^1J_{\text{CH}}$ (Hz) для $\text{IMes}^{\text{XY}}\cdot\text{HOTf}$	225	230	235	232
$\delta(^{77}\text{Se})$ для $\text{IMes}^{\text{XY}}=\text{Se}$ (ppm)	35.0	55.3	60.9	114.0
$\varepsilon(n^{\text{C}}(\sigma))$ (eV)	-5.87	-6.05	-6.25	-6.24
$\varepsilon(2p^{\text{C}}(\pi^*))$ (eV)	0.19	0.09	0.06	0.08

Анализ полученных данных показывает, что фторирование положений C4 и C5 ожидаемо уменьшает донорную способность ННС по сравнению с их незамещенным IMes аналогом. Тем не менее, было неожиданно обнаружено, что IMes^{F_2} оказался чуть более донорным чем $\text{IMes}^{\text{Cl}_2}$, несмотря на то, что электроотрицательность фтора является наивысшей среди всех химических элементов. Для объяснения этого явления были проведены дальнейшие исследования ЯМР маркеров σ -донорной и π -акцепторной способности для всех этих ННС производных, а также DFT расчеты.

Согласно методу Гантера σ -дониrowание имидазол-2-илиденов коррелирует со значениями константы спин-спинового взаимодействия $^1J_{\text{CH}}$ между атомами углерода и водорода в C2 позиции в соответствующих имидазольных солях, при этом, чем ниже донорная способность рассматриваемого ННС лиганда, тем больше ее величина. Изучение серии имидазольных солей с трифлат анионом, показало что IMes^{F_2} является не только менее σ -донорным чем $\text{IMes}^{\text{Cl}_2}$, но и вообще среди всех известных имидазол-2-илиденов (Таблица 1). Для определения π -акцепторной способности ННС лигандов был использован метод, основанный на измерении химического сдвига ^{77}Se в соответствующих селеномочевинах, полученных взаимодействием свободных карбенов с селеном. Установлено, что хотя π -акцепторная способность фторзамещенных IMes^{F} (δ_{Se} 55.3 ppm) и IMes^{F_2} (δ_{Se} 60.2 ppm) лигандов выше, чем для их незамещенного аналога IMes (δ_{Se} 35.0 ppm), значение данного параметра существенно больше в случае $\text{IMes}^{\text{Cl}_2}$ (δ_{Se} 114.0

ppm), показывая таким образом его гораздо более заметный π -акцепторный характер (Таблица 1). Данные расчетов методом функционала плотности B3LYP/6-31+G** для свободных карбенов показывают, что их нуклеофильность убывает в ряду $\text{IMes} > \text{IMes}^{\text{F}} > \text{IMes}^{\text{Cl}_2} > \text{IMes}^{\text{F}_2}$, что находит отражение в энергиях соответствующих НОМО $n^{\text{C}}(\sigma)$ орбиталей. Расчетные значения энергий вакантных $2p^{\text{C}}(\pi^*)$ орбиталей карбенов, коррелирующих с электрофильными свойствами также находятся в соответствии с экспериментальными данными. Таким образом, в полученных фторированных ННС лигандах сильный $-I$ индуктивный эффект фторидных заместителей находится в противодействии с их заметным $+M$ мезомерным донированием, что в конечном итоге приводит к суммарно большим донорным способностям IMes^{F_2} по сравнению с $\text{IMes}^{\text{Cl}_2}$.

3. Синтез MnZn комплекса с анионным имидазол-2,4-дииллиденовым лигандом и его применение в кросс-сочетании Хегишии

После успешных реакций MnLi комплекса **2** с CO_2 и NFSI, мы попытались расширить возможный круг электрофилов для получения других интересных ННС производных. Хотя реакция комплекса **2** с 2-бромопиридином не прошла как нуклеофильное ароматическое замещение, нам удалось осуществить кросс-сочетание между этими субстратами в условиях описанных Ферингой (3% (IPr)PdCl₂(Py), толуол, медленное добавление литийорганического соединения при 25°C) с образованием целевого комплекса **15** с выходом 30% (Схема 6). Стоит отметить, что в литературе известен единственный пример амбидентного ННС-Py лиганда со смешанными алкил/арильными группами при атомах азота.

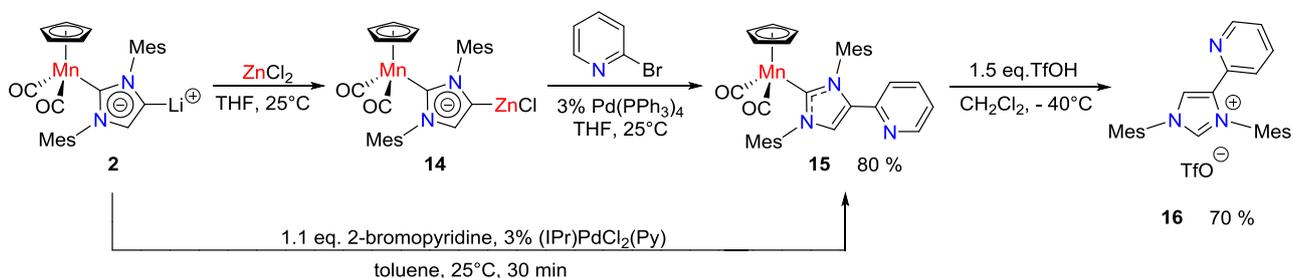


Схема 6. Синтез комплекса MnZn μ -IMes лигандом и его реакция с 2-бромопиридином

Далее было найдено, что кросс-сочетание с использованием полученного *in situ* цинкорганического производного **14** и $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ происходит гораздо эффективнее и позволяет увеличить выход продукта **15** до 80%. Этот процесс

представляет собой первый пример эффективного арилирования анионного ННС в позиции С4. Дальнейшее деме­таллирование комплекса **15** как описано выше приводит к соответствующей имидазольной соли **16** с выходом 70%.

4. Окислительное С–С сочетание анионных имидазол-4-илиденов

В то время как реакционная способность имидазол-2-илиденов хорошо изучена и достаточно разнообразна, химия их абнормальных имидазол-4-илиденовых аналогов ограничивается взаимодействием с электрофилами и координацией с металлами и элементами главных групп. Принимая во внимание, что окислительная С–С димеризация известна для классических имидазол-2-илиденов, мы попытались осуществить ее для комплексов марганца с анионными дикарбеновыми лигандами. Было обнаружено, что реакция комплекса **2** с CuCl_2 и FeCl_3 ведет к образованию биметаллического продукта **20**, содержащего bis(IMes) лиганд, выделенного с выходом 80 и 40%, соответственно (Схема 7).

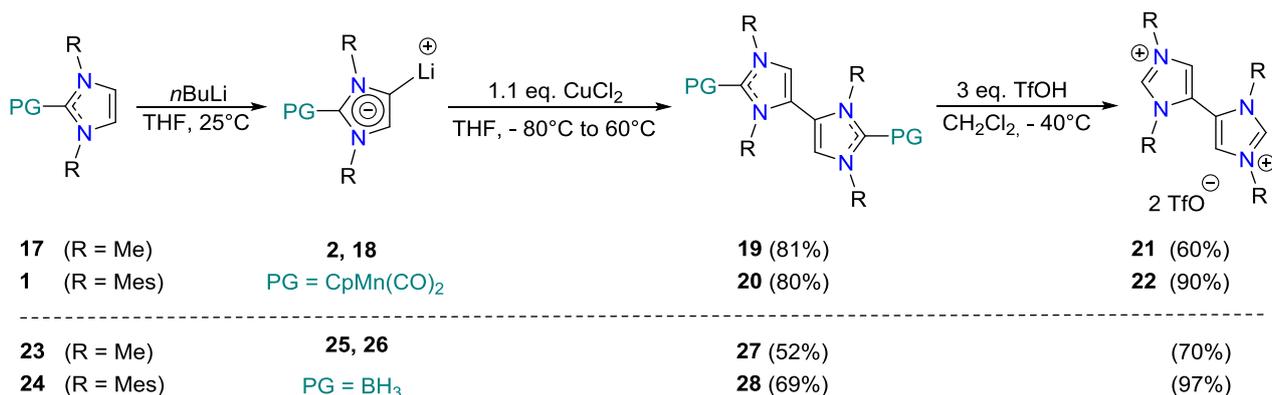


Схема 7. Окислительная димеризация анионных абнормальных карбенов и синтез соответствующих 4,4'-бис(имидазольных) солей

Окислительное сочетание абнормальных карбенов может быть осуществлено и для метилзамещенного ННС комплекса марганца **18**, причем обе используемые хлоридных соли в этом случае одинаково эффективны (81 и 83%). Также было показано, что аддукты имидазол-2,4-диилиденов с бораном в позиции С2 (**25** и **26**) оказались совместимы с окислением CuCl_2 и образуют димерные продукты **27** и **28** с чуть меньшими выходами. Удаление защитных групп $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}]$ и BH_3 протонированием TfOH в CH_2Cl_2 ведет к образованию дикатионных имидазольных солей **21** и **22**. Синтез имидазольной соли **22** с выходом 65% может быть также осуществлён "one pot" непосредственно из аддукта $\text{IMes}\cdot\text{BH}_3$ **24**.

Структуры полученных комплексов марганца **19-20** с bis(Ime) и bis(Imes) лигандами были установлены методом РСА (Рис. 2). Важно отметить, что конформация двух bis(Ime) фрагментов в комплексе **19** является почти ортогональной ($\{C51-C41-C42-C52\} 77.3(5)^\circ$), в то время как в его мезитильном аналоге **20** два гетероциклических фрагмента планарны друг относительно друга ($\{C51-C41-C42-C52\} 169.0(2)^\circ$). Анализ структурных и ^1H ЯМР данных показал существование в комплексе **20** двух супрамолекулярных С–Н... π взаимодействий между имидазольным атомом водорода в С5 положении и ароматическими группами с энергией около 2.5 ккал/моль на каждую связь по данным DFT расчетов методом QТАИМ.

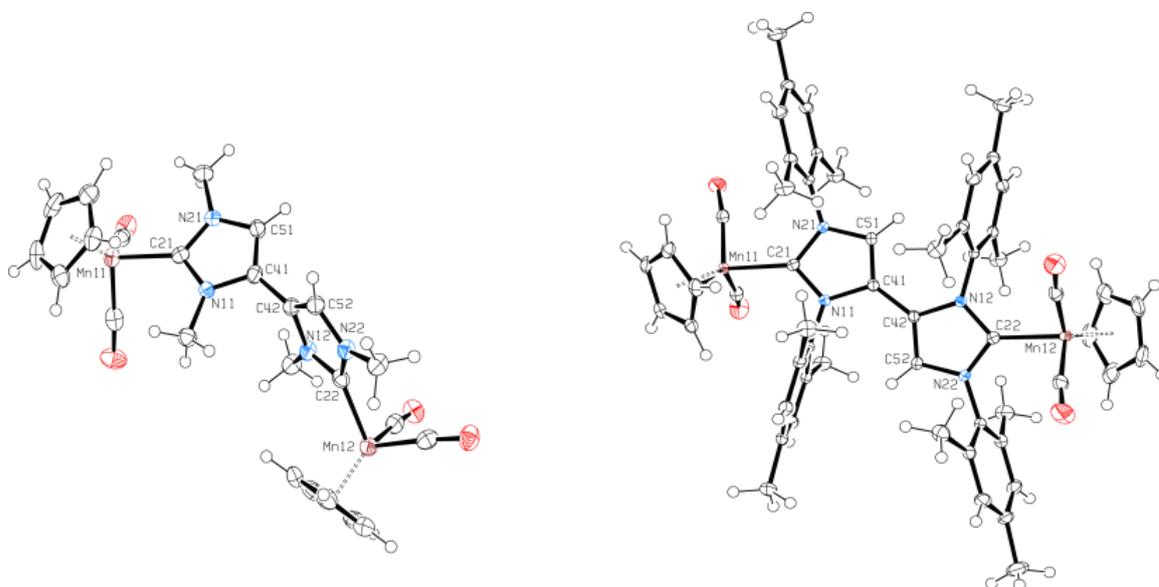


Рисунок 2. Молекулярная структура Mn(I) комплексов **19** (слева) и **20** (справа)

Депротонирование бис-имидазольной соли **22** двумя эквивалентами $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (KNMDS) в толуоле при комнатной температуре ведет к стабильному дикарбену bis(Imes) **30** (Схема 8), выделенному с выходом 90% и полностью охарактеризованного методами ЯМР спектроскопии и РСА (Рис. 3). Как и в случае Mn(I) комплекса **20**, два гетероциклических фрагмента в свободном дикарбене **29** находятся в планарной конформации ($\{C5-C4-C4^i-C5^i\} 165.3(2)^\circ$). Синтез соответствующих комплексов родия $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2(\text{bis}(\text{Imes}))$ и $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2(\text{bis}(\text{Imes}))$ позволил оценить свойства этого нового NHC лиганда, и показал, что он является чуть менее донорным, чем Imes (bis(Imes): $\text{TEP} = 2052 \text{ см}^{-1}$; Imes: $\text{TEP} = 2051 \text{ см}^{-1}$) и обладает теми же стерическими характеристиками (bis(Imes): $V_{\text{bur}} 33.0\%$ и 33.2% ; Imes: $V_{\text{bur}} 32.9\%$).

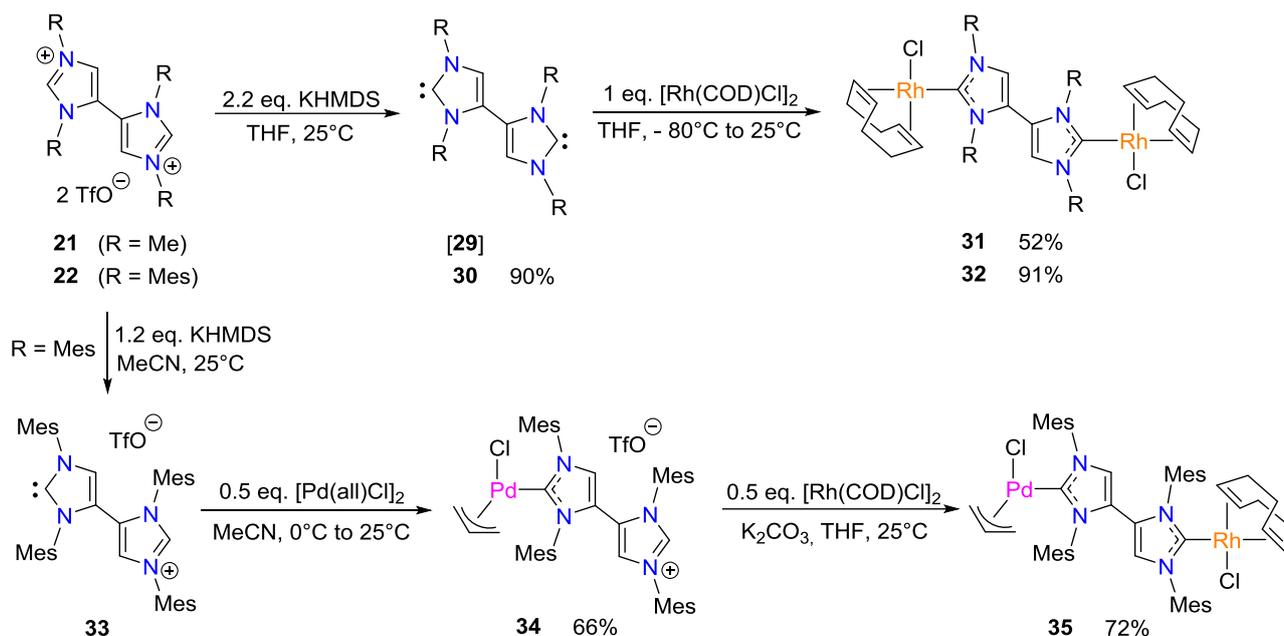


Схема 8. Синтез биметаллических комплексов Rh(I) и Pd(II) с bis(IMes) лигандом

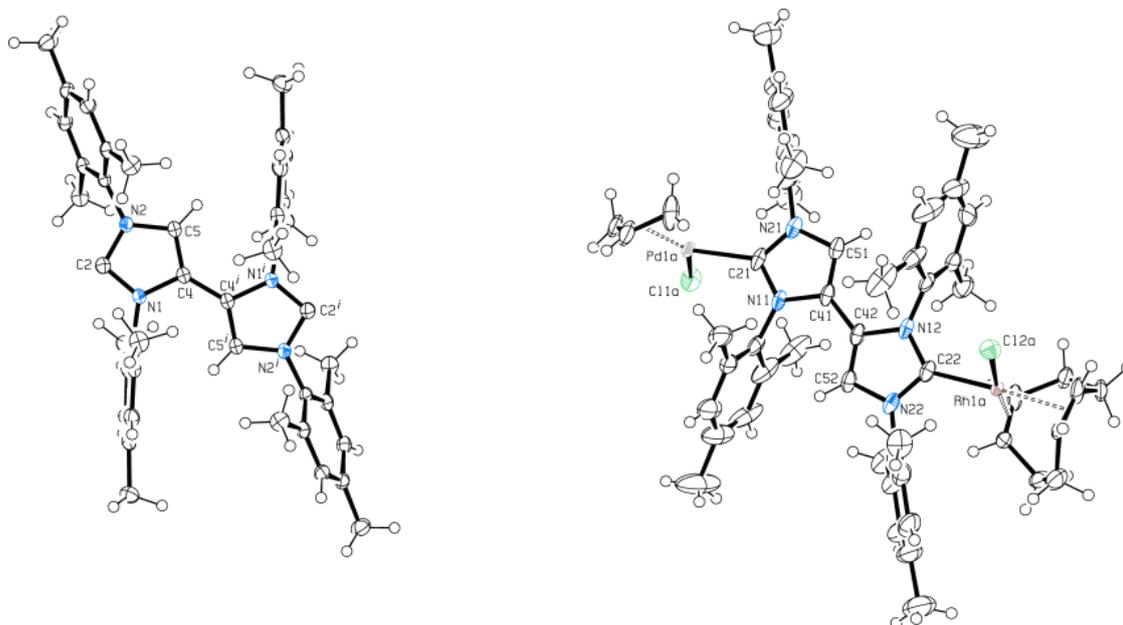


Рисунок 3. Молекулярная структура свободного bis(IMes) **30** (слева) и его гетеробиметаллического комплекса **35** (справа)

Конформационный анализ bis(IMes), выполненный методом BP86-Def2-TZVP показал, что для этого соединения существуют два возможных конформера по C4–C4' связи: плоский **30a** и ортогональный **30b** с двугранными углами C5–C4–C4'–C5' 174.5 и 59.0°, соответственно, причем оба конформера могут легко взаимопревращаться при комнатной температуре (Рис. 4). Плоский конформер **30a** энергетически более выгоден на 4.5 ккал/моль чем **30b**, и по данным QTAIM

расчетов также стабилизирован двумя С–Н... π взаимодействиями с энергией около 2.0 ккал/моль.

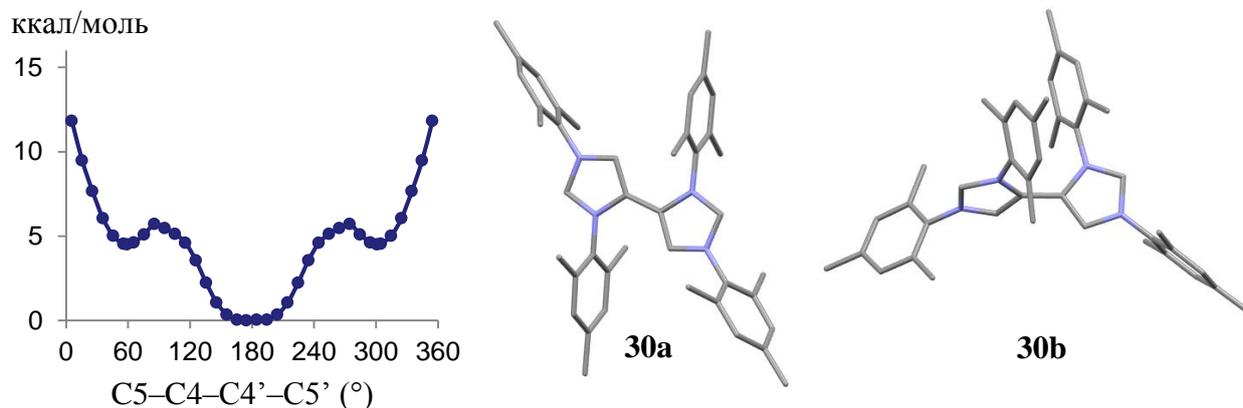


Рисунок 4. Изменение потенциальной энергии bis(IMes) **30** относительно двухгранного угла между двумя NHC фрагментами (слева) и структура двух его возможных конформеров (справа)

Важно отметить, что взаимодействие имидазольной соли **22** с одним эквивалентом KNMDS в ацетонитриле позволяет селективно получить монокарбен **33**, полностью охарактеризованного методом ЯМР спектроскопии (Схема 8). Добавление $[\text{Pd}(\text{all})\text{Cl}]_2$ к раствору **33** позволило выделить моноядерный комплекс **34** с выходом 66%, из которого в присутствии $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ и K_2CO_3 может быть селективно получен гетеробиметаллический комплекс **35**, охарактеризованный методом РСА (Рис. 3).

Изучение окисления комплексов марганца и родия с bis(NHC) лигандами вольтамперометрическими методами (Рис. 5) показало, что электрохимическое поведение этих соединений определяется природой заместителя при карбеновых атомах азота. В то время как в комплексах **19** и **31** с bis(IMe) лигандом оба атома металла окисляются при одном потенциале (**19**: $E_{1/2} = +0.26 \text{ V}$; **31**: $E_{1/2} = +0.80 \text{ V}$), в их bis(IMes) аналогах **20** и **32** наблюдается два обратимых одноэлектронных пика окисления с разницей в 90 и 80 mV, соответственно. Эти данные показывают, что несмотря на простую С–С связь, соединяющую два NHC фрагмента в bis(IMes) лиганде, через него возможно электронное взаимодействие между двумя атомами металла (класс II в классификации Робина-Дея).

Для определения роли bis(IMes) лиганда в наблюдаемой электронной коммуникации, были проведены дополнительные DFT расчеты (BP86-Def2-SVP) для моноокисленной формы комплекса марганца **20**. Было показано, что данное соединение $[\mathbf{20}]^+$ представляет собой смешанно-валентную Mn(I)/Mn(II)

систему, в которой большая часть спиновой плотности распределена между двумя атомами металла (0.443 и 0.420) с небольшой частью (0.129) находящейся на карбеновом лиганде. Форма SOMO орбитали (Рис. 5, справа) отчетливо показывает ключевую роль планарной конформации bis(IMes) лиганда для осуществления эффективной электронной делокализации.

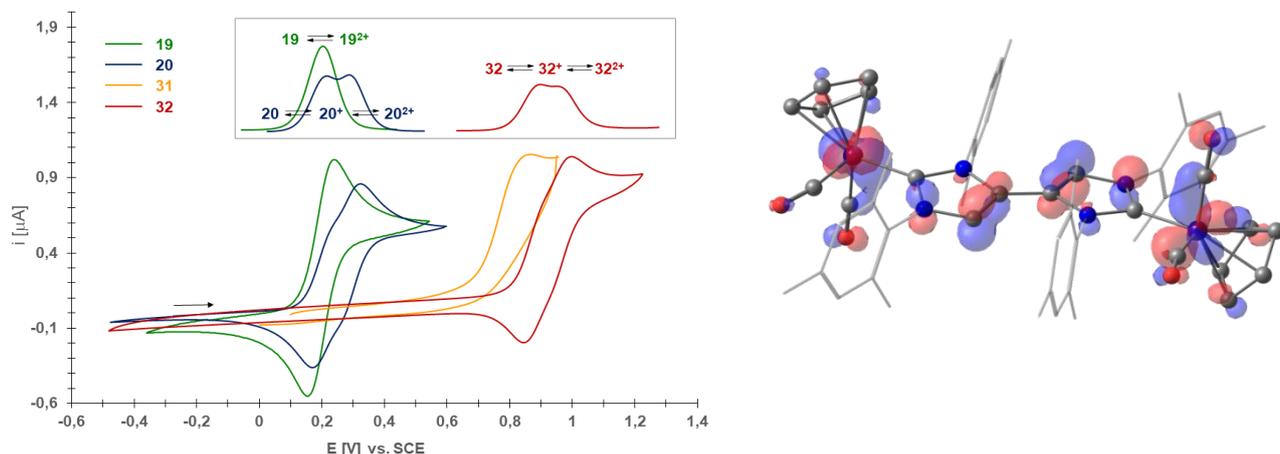


Рисунок 5. Циклические и дифференциально-импульсные вольтамперограммы (слева) комплексов марганца (**19-20**) и родия (**31-32**) (Pt электрод, CH₂Cl₂, 0.1M Bu₄NPF₆, 0.1 V/c, SCE) и форма SOMO орбитали для моноокисленного комплекса **20⁺** (справа, 0.04 а.у.)

5. Синтез имидазол-2,4-илиденовых комплексов переходных металлов и их применение в гомогенном катализе

Хотя на данный момент известно много аддуктов анионных имидазол-2,4-диилиденовых лигандов с элементами главных групп, комплексы переходных металлов до сих пор встречаются редко, особенно в гетеробиметаллической версии, что связано, в первую очередь, с отсутствием эффективных синтетических подходов. С целью расширения области применения комплекса **2** для синтеза подобных соединений была осуществлена попытка переметаллирования атома лития на другие переходные металлы. В подтверждение этой гипотезы, взаимодействие комплекса **2** с Cp(CO)₂FeI привело к образованию цвиттер-ионного дикарбенового продукта **36** с выходом 83% (Схема 9).

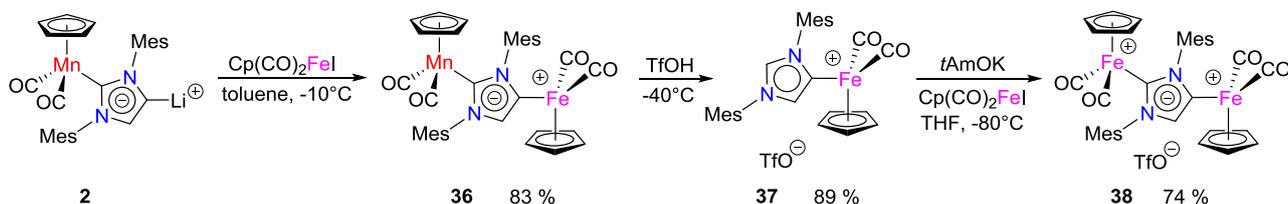


Схема 9. Синтез комплексов Fe(II) с абнормальным и дитопическим IMes лигандом

Также как и в случаях комплексов марганца с обычными NHC лигандами, деме­таллирование **36** при помощи TfOH в CH₂Cl₂ привело к селективному образованию мо­ноядерного комплекса Fe(II) **37** с абнормальным карбеновым лигандом *a*IMes без заместителя в C2 положении, что крайне редко встречается в литературе. Далее было показано, что C2 положение в комплексе **37** остается доступным для последующей координации металла и может быть использовано для получения биметаллического комплекса железа **38**, содержащего [CrFe(CO)₂] фрагменты в нормальном (C2) и абнормальном (C4) положениях.

Молекулярная структура комплекса **36** была изучена методом прецизионного РСА (Рис. 6). Длины связей между изоэлектронными фрагментами [Cr(CO)₂Mn] и [Cr(CO)₂Fe]⁺ и μ IMes лигандом очень близки (Mn1–C3 2.0134(13) Å, Fe1–C5 1.9942(14) Å). Анализ экспериментальной электронной плотности в комплексе **36** в рамках теории Бейдера (Рис. 6, справа), позволил впервые получить данные об электронном строении таких соединений и подтвердить, что IMes в них представляет собой анионный дикарбен с практически эквивалентными топологическими характеристиками для C2 и C4 NHC фрагментов.

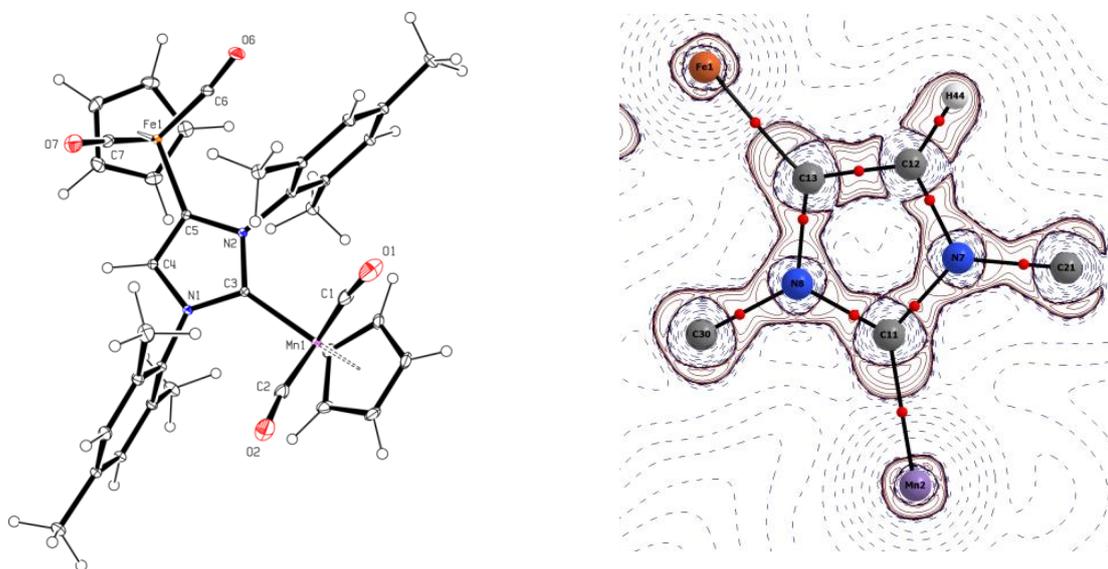


Рисунок 6. Молекулярная структура комплекса **36** (слева) и его Лапласиан экспериментальной деформационной электронной плотности в плоскости карбенового лиганда (справа)

Доступ к карбонильным комплексам **36** и **38** с дитопическим IMes лигандом позволил впервые оценить его электроно-донорные свойства и сравнить их с монодентатными IMes аналогами. Для полноценного сравнения

был также получен IMes комплекс Fe(II) $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{IMes})](\text{OTf})$ (**39**) с трифлатным анионом. Анализ данных ИК спектроскопии (Рис. 7, Таблица 2) показывает, что для дитопических комплексов соответствующие ν_{CO} полосы заметно смещены в область низких частот по сравнению с их монодентантными аналогами, что указывает на повышение донорной способности для нормального и особенно для абнормального фрагментов в μIMes лиганде. Аналогичные закономерности были выявлены из анализа расчетных полос ν_{CO} и потенциалов окисления комплексов **1** и **36-39**, полученных методом циклической вольтамперометрии (Таблица 2).

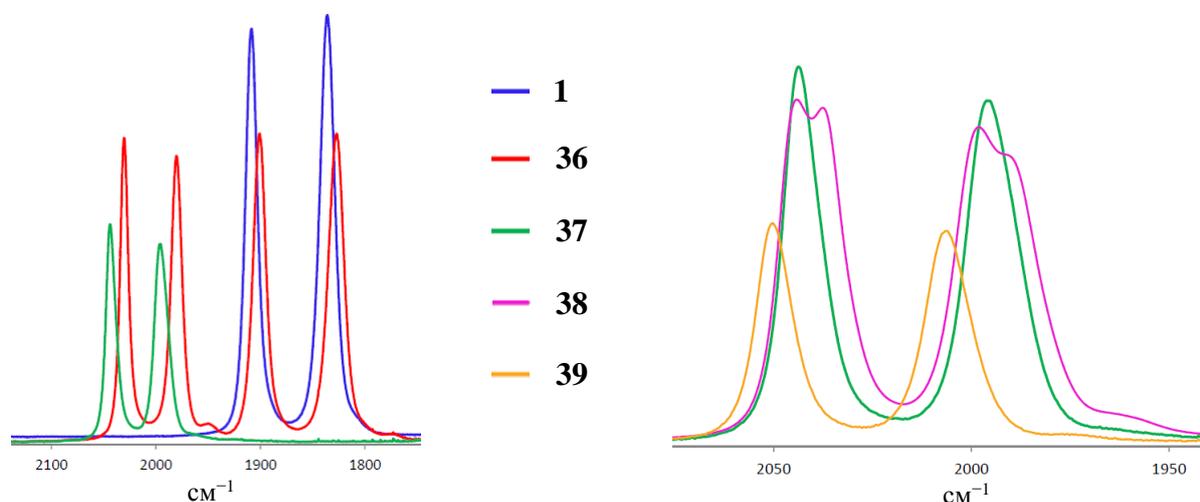


Рисунок 7. ИК спектры комплексов Mn(I) и Fe(II) с IMes, *a*IMes и μIMes лигандами (CH_2Cl_2)

Для объяснения наблюдаемых электронных эффектов были проведены квантово-химические расчеты с использованием метода EDA-ETS-NOCV. Полученные результаты (Таблица 2) свидетельствуют об одновременном увеличении σ -донирования и уменьшении π -акцепторных свойств для обоих C2 и C4 карбеновых фрагментов, что может быть связано с наличием делокализованного отрицательного заряда в NHC гетероцикле.

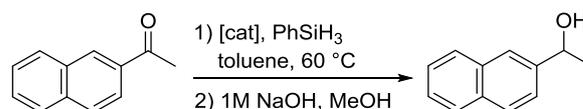
Таблица 2. Экспериментальные частоты полос ν_{CO} в CH_2Cl_2 для карбеновых комплексов на основе структуры IMes (первая строка, средние значения ν_{CO} приведены в скобках). Потенциалы окисления комплексов полученные методом ЦВА относительно Fc/Fc⁺ пары (вторая строка, Pt электрод, MeCN, 0.1M Bu₄NPF₆, 0.1 V/c, SCE). Оценка σ - и π -компонент связи [M]–NHC методом EDA-ETS-NOCV приведена на третьей строке в квадратных скобках в виде энергий соответствующих первичных NOCV каналов в ккал/моль

Комплекс	ν_{CO} Cp(CO) ₂ M–NHC, см ⁻¹	ν_{CO} Cp(CO) ₂ M– <i>a</i> NHC, см ⁻¹
Cp(CO) ₂ Mn(IMes) 1	1908.5, 1836 (1872.3) –0.26 V [σ : 38.0; π : 12.5]	–
[Cp(CO) ₂ Fe(IMes)] ⁺ (39)	2050.5, 2006.5 (2028.5) +1.46 V [σ : 54.3; π : 9.6]	–
[Cp(CO) ₂ Fe(<i>a</i> IMes)] ⁺ (37)	–	2044, 1996 (2020) +1.12 V [σ : 64.8; π : 9.1]
[Cp(CO) ₂ Mn](μ IMes)- - [Fe(CO) ₂ Cp] (36)	1900.5, 1827 (1867.8) –0.39 V [σ : 38.6; π : 11.2]	2030, 1980 (2005) +0.68 V [σ : 78.2; π : 8.7]
[(Cp(CO) ₂ Fe) ₂ (μ IMes)] ⁺ (38)	2044, 1998 (2021) +1.34 V [σ : 57.3; π : 9.2]	2037.5, 1991 (2014.3) +0.86 V [σ : 71.5; π : 8.7]

Для проверки влияния повышенных донорных свойств дитопических карбеновых лигандов на эффективность комплексов в гомогенном катализе, мы решили протестировать уникальную серию катионных Fe(II) NHC комплексов **37-39** в хорошо известных реакциях гидросилилирования карбонильных соединений. В качестве первой модельной реакции было выбрано восстановление 2-ацетонафта на фенолсиланом (Таблица 3).

Таблица 3. Гидросилилирование 2-ацетонафта катализируемое комплексами железа на основе IMes лигандов разных типов ([Fe] = Cp(CO)₂Fe)

Катализатор (mol %)	Время (ч)	Конв. (%)
[Fe](μ IMes)[Fe] 38 (1)	2	99
[Fe](IMes) 39 (1)	24	0
[Fe](<i>a</i> IMes) 37 (1)	24	48
[Fe](μ IMes)[Fe] 38 (0.5)	8	94

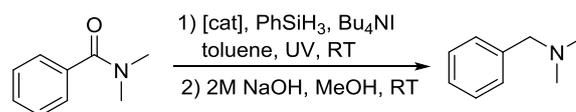


Было найдено, что использование 1% дитопического комплекса **38** в присутствии одного эквивалента PhSiH₃ приводит к полной конверсии исходного кетона за два часа нагревания при 60 °С, в то время как для аномального комплекса **37** при той же каталитической загрузке наблюдается только 48% конверсии после 24 ч, а комплекс **39** с обычным IMes лигандом полностью неактивен в этих условиях.

Далее было изучено гидросилилирование амидов являющихся гораздо более проблематичными объектами в подобных реакциях. Хотя в термических условиях (100 °С, 24 ч) все Fe(II) комплексы оказались неактивны в восстановлении N,N-диметилбензамида, нам удалось подобрать условия в которых данный субстрат оказался реакционноспособен (Таблица 4).

Таблица 4. Гидросилилирование N,N-диметилбензамида катализируемое комплексами железа на основе IMes лигандов разных типов ([Fe] = Cp(CO)₂Fe)

Катализатор (mol %)	Время (ч)	Конв. (%)
[Fe](μIMes)[Fe] 38 (1)	5	100
[Fe](IMes) 39 (1)	6	78
[Fe](aIMes) 37 (1)	6	38
[Fe](μIMes)[Fe] 38 (0.5)	6	100



Ключевым моментом оказалось использование ультрафиолетовой активации комплексов железа при 25 °С в присутствии одного эквивалента иодид аниона (Bu₄NI) на атом металла. В оптимальных условиях полная конверсия амида была достигнута даже с использованием 0.5% дитопического комплекса **38**, то время как его монокарбеновые аналоги вновь оказались менее эффективны. Важно отметить, что эти результаты сравнимы с лучшими известными каталитическими системами на основе ННС комплексов железа и представляют собой редкий пример когда этот процесс осуществляется при комнатной температуре.

Основные выводы

1. Легкодоступные имидазол-2-илиденовые комплексы марганца могут быть ценными синтонами для получения оригинальных функционализированных ННС производных из простых исходных соединений. Ключевыми моментами в этом альтернативном "металлоорганическом" подходе являются уникальные свойства $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ металлофрагмента, позволяющие ему выступать в качестве оптимальной защитной группы для нормального карбенового положения на этапах получения анионных дикарбеновых интермедиатов, очистки получающихся ННС продуктов и их эффективного деметаллирования с образованием соответствующих имидазольных солей.
2. Методология синтеза новых ННС на основе реакций анионных абнормальных карбенов, использованная в данной работе, обладает значительной гибкостью и позволяет осуществлять как непосредственное введение новых заместителей (F) или функциональных групп (COOH, Ru) в имидазол-2-илиденовый каркас, так и окислительную димеризацию с образованием структурно-жестких дикарбеновых лигандов. Важно отметить, что большинство из этих химических превращений абнормальных карбенов не имеет прецедентов в литературе.
3. Координация анионного абнормального карбена с другими переходными металлами может быть использована в качестве эффективного подхода к малоизученным биядерным комплексам с анионными имидазол-2,4-диилиденовыми лигандами. Доступ к таким соединениям, содержащим изоэлектронные $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ и $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^+$ металлофрагменты, позволил впервые получить уникальную информацию об их электронной структуре, а также осуществить полноценное сравнение донорных свойств анионных дикарбенов с нейтральными монокарбеновыми аналогами. Повышенная донорность ННС фрагментов, наблюдаемая в анионных дикарбеновых лигандах, открывает широкие перспективы для применения подобных биядерных систем в гомогенном катализе.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых журналах

- 1) D. A. Valyaev, M. A. Uvarova, A. A. Grineva, V. César, S. N. Nefedov, N. Lugan. Post-coordination backbone functionalization of an imidazol-2-ylidene and its application to synthesize heteropolymetallic complexes incorporating the ambidentate IMes^{CO₂-} ligand // Dalton Trans. – 2016. – Vol. 45. – P. 11953–11957.
- 2) A. A. Grineva, D. A. Valyaev, V. César, O. A. Filippov, V. N. Khrustalev, S. E. Nefedov, N. Lugan. Oxidative coupling of anionic abnormal N-Heterocyclic carbenes: an efficient access to Janus-type 4,4'-bis(2*H*-imidazol-2-ylidenes) // Angew. Chem. Int. Ed. – 2018. – Vol. 57. – P. 7986–7991.
- 3) A. A. Grineva, O. A. Filippov, S. E. Nefedov, N. Lugan, V. César, D. A. Valyaev. Direct Access to IMes^F and IMes^{F₂} by Electrophilic Fluorination of Abnormal N-Heterocyclic Carbenes // Organometallics. – 2019. – Vol. 38. – P. 2330–2337.

Тезисы докладов на международных конференциях

- 1) A. A. Grineva, D. A. Valyaev, V. César, O. A. Filippov, V. N. Khrustalev, S. E. Nefedov, N. Lugan. Synthèse de nouveaux ligands 4,4'-bis(imidazol-2-ylidène) par couplage oxydante de carbènes N-hétérocycliques anormaux. Journée Grand Sud-Ouest de la Société Chimique de France, 24 November 2017, Toulouse, France. Book of abstracts, p. 9.
- 2) D. A. Valyaev, A. A. Grineva, V. César, O. A. Filippov, J. Willot, L. P. Mangin, V. N. Khrustalev, S. E. Nefedov, D. Zargarian, N. Lugan. Organometallic approach to novel N-heterocyclic carbene scaffolds. 28th International Conference on Organometallic Chemistry, July 15-20, 2018, Florence, Italy. Book of Abstracts, O69.
- 3) A. A. Grineva, D. A. Valyaev, V. César, O. A. Filippov, V. N. Khrustalev, S. E. Nefedov, N. Lugan. On route to novel Janus-type bis(NHC) scaffolds upon oxidative coupling of abnormal NHCs. 1st stable carbene symposium, November 30, 2018, Toulouse, France. Book of Abstracts, P23.
- 4) A. A. Grineva, D. A. Valyaev, V. César, O. A. Filippov, V. N. Khrustalev, S. E. Nefedov, N. Lugan. Synthesis and coordination chemistry of new Janus-type bis(NHC) ligands. 5th International scientific conference “Advances in Synthesis and Complexing”, April 22-26, Moscow, Russia. Book of Abstracts, OR-4.