

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
им. А.Н.НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ДОКЛАД ОБ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ

**ИМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТИТАНА И ВОЛЬФРАМА,
ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ НА SiO₂, КАК КАТАЛИЗАТОРЫ
ОКСО-ИМИДНОГО ГЕТЕРОМЕТАТЕЗИСА**

1.4.8. –Химия элементоорганических соединений

Автор: Бушков Николай Сергеевич

Научный руководитель:

к.х.н., рук. гр. Гетерогенного металлокомплексного катализа

Зарубин Дмитрий Николаевич

Москва 2025

По сравнению с метатезисом олефинов (**Схема 1**), широко применяемым и в лабораторном, и в промышленном синтезе, гетерометатезис (то есть метатезис гетероолефинов и гетероалленов, **Схема 2**) – сравнительно молодая область.

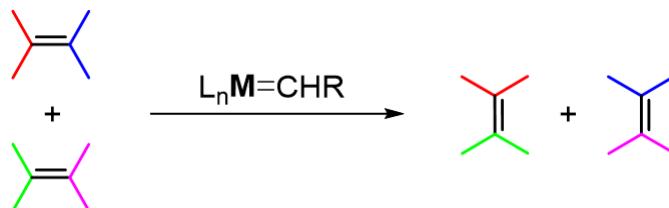


Схема 1. Метатезис олефинов.

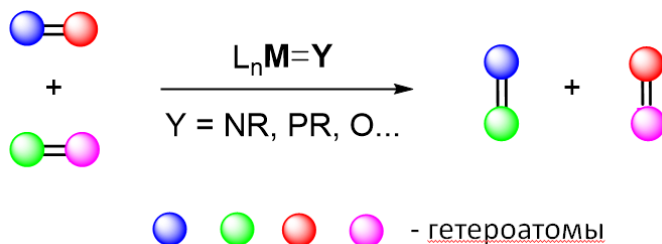


Схема 2. Гетерометатезис.

В нашей группе в последние годы изучается одна из наиболее практически значимых разновидностей этой реакции – каталитический оксо-имидный гетерометатезис (**Схема 3**).

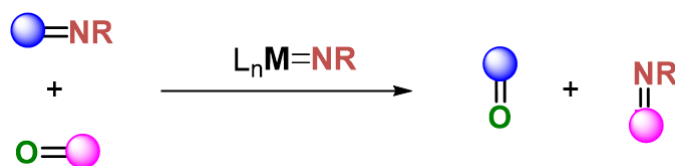


Схема 3. Оксо-имидный гетерометатезис.

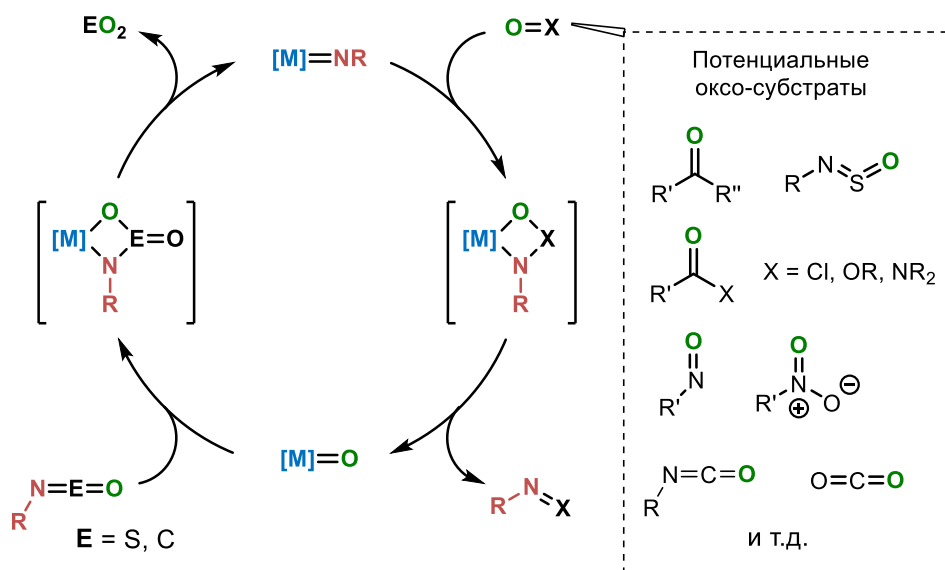


Схема 4. Предполагаемый каталитический цикл оксо-имидного гетерометатезиса.

Каталитический цикл (Схема 4) предполагает последовательность стадий [2+2]- циклоприсоединения/циклораспада в полной аналогии с механизмом Шовена для «классического» метатезиса олефинов. В качестве катализаторов могут выступать комплексы ранних переходных металлов с терминальными оксо- либо имидными группами.

Отметим, что обе половины каталитического цикла – это хорошо известные в химии имидных комплексов процессы. Метатезисное имидирование в стехиометрических условиях возможно для широкого круга оксо-субстратов (Схема 5).

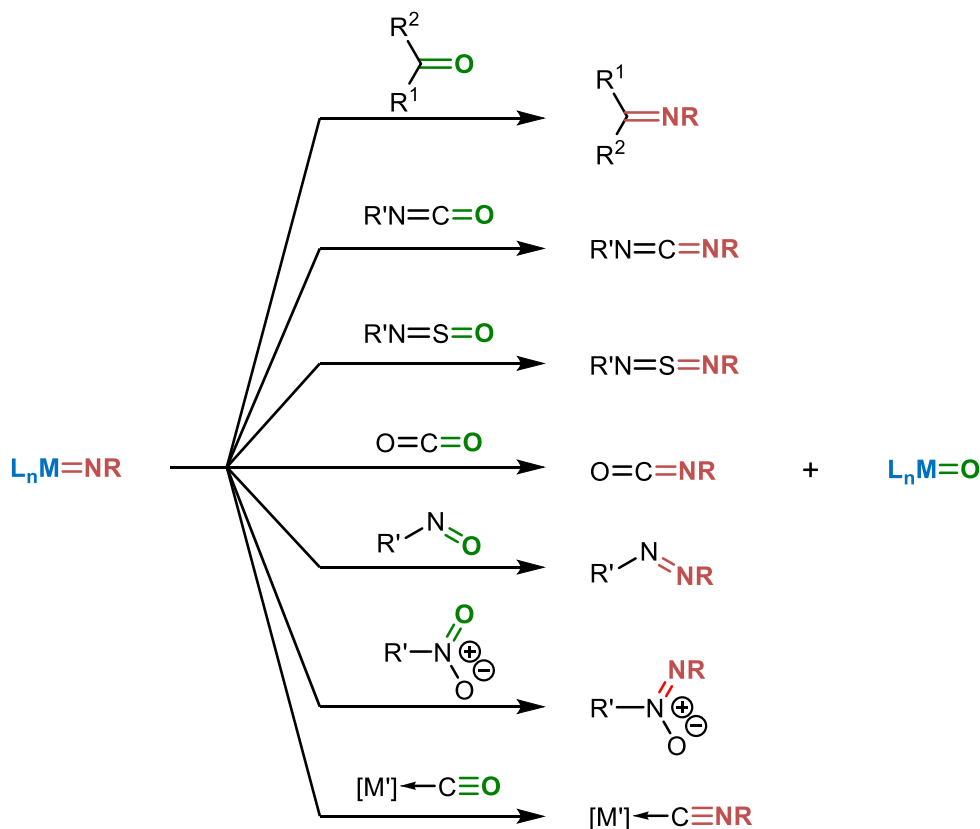


Схема 5. Разнообразие стехиометрических реакций оксо-имидного метатезиса имидных комплексов переходных металлов.

Для замыкания каталитического цикла пригодны изоцианаты или еще более реакционноспособные *N*-сульфиниламины, превращающие оксо-комплексы в имидные (Схема 6).

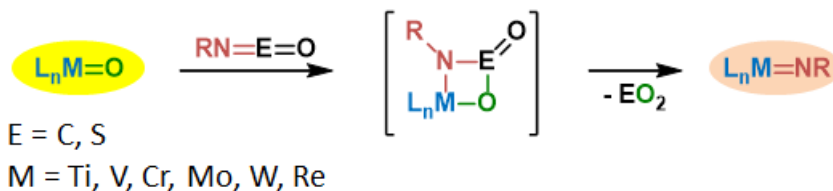


Схема 6. Имидирование оксо-комплексов изоцианатами и *N*-сульфиниламинами.

Отметим, что *N*-сульфиниламины препаративно легкодоступны из соответствующих аминов (Схема 7).

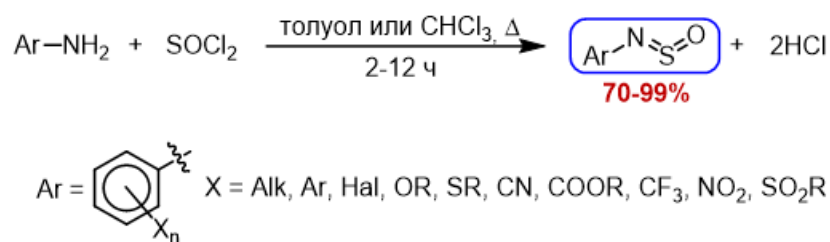


Схема 7. Синтез *N*-сульфиниламинов из анилинов и тионилхлорида.

В ходе проводившихся в нашей группе ранее исследований было выяснено, что ключевой в каталитическом цикле является первая стадия – перенос имидной группы с металла на оксо-субстрат. Реакционная способность комплексов возрастает при движении влево и вниз по периодической системе, с ростом оксофильности металла (**Рисунок 1**), в том же направлении растет и каталитическая активность.

<u>Sc</u>	<u>Ti</u>	V	Cr	<u>Mn</u>	Fe	Co	Ni
Y	<u>Zr</u>	<u>Nb</u>	<u>Mo</u>	<u>Tc</u>	Ru	<u>Pd</u>	Rh
La	<u>Hf</u>	Ta	W	Re	<u>Os</u>	Pt	<u>Ir</u>



Рисунок 1. Тенденции изменения стехиометрической реакционной способности имидных комплексов в оксо-имидном метатезисе.

Настоящий прорыв при этом был достигнут при переходе от гомогенных систем к гетерогенизированным, в рамках подхода «металлоорганическая химия на поверхности» (Surface Organometallic Chemistry, SOMC).

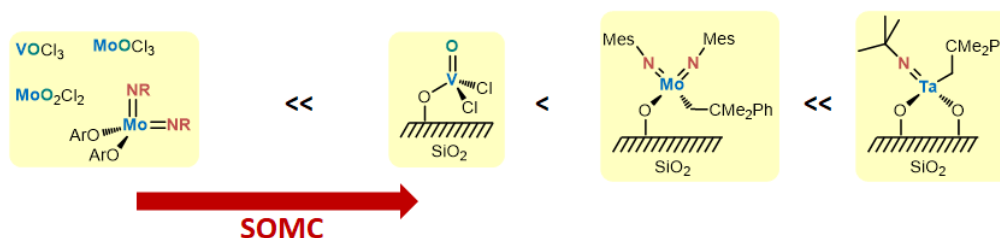


Рисунок 2. Тенденции изменения активности катализаторов оксо-имидного гетерометатезиса, изученных ранее.

В то же время, имида металлов 4 группы до настоящей работы в гетерогенном катализе опробованы не были, несмотря на то, что они показывают наибольшую стехиометрическую реакционную способность и тем самым несут в себе наиболее

мощный потенциал для оксо-имидного метатезиса. И именно методология SOMC предоставляет для титана возможность его реализации.

Ключевой идеей SOMC является рассмотрение гидроксильных групп на поверхности подложки в качестве изолированных лигандов и применение принципов координационной химии к получаемым закрепленным металлокомплексам (**Схема 8**).

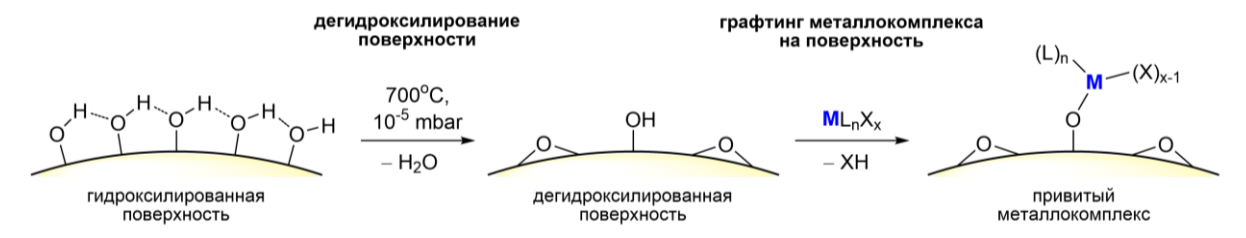


Схема 8. Основные принципы подхода SOMC.

Этот подход предотвращает бимолекулярные пути дезактивации, что в нашем случае особенно важно, поскольку оксо-комплексы титана в растворе склонны к олигомеризации с образованием неактивных мостиковых структур (**Схема 9**).

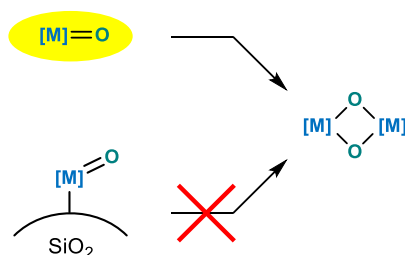


Схема 9. Предотвращение бимолекулярной дезактивации за счет гетерогенизации.

В то же время для высокой селективности и полноты графтинга требуется тщательный подбор лигандного окружения металла, что зачастую приводит к трудоемкому многоступенчатому синтезу комплексов, обычно весьма чувствительных к влаге воздуха. Это, в свою очередь, препятствует широкому использованию таких гетерогенных металлокомплексных катализаторов в лабораторной практике и побуждает к поиску более простых, доступных и устойчивых катализаторов.

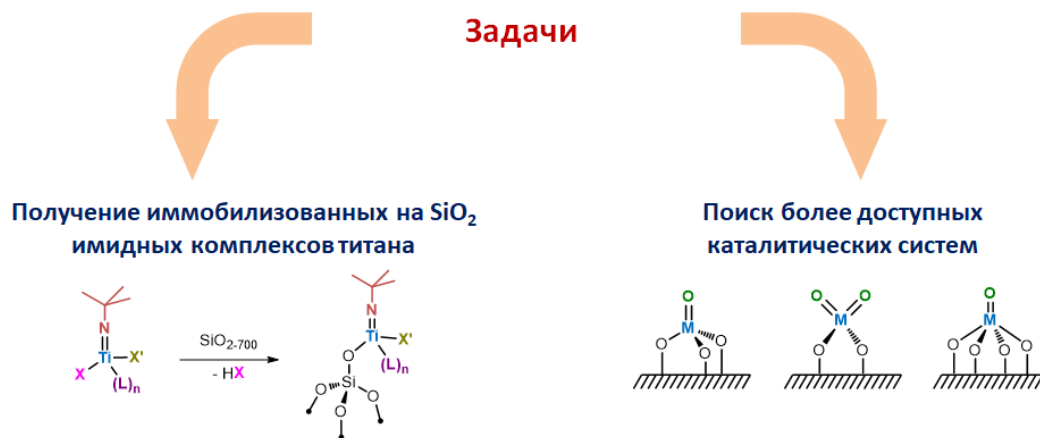


Рисунок 3. Задачи работы.

Поэтому в рамках общей цели расширения прикладных возможностей реакции гетерометатезиса нашей первой задачей стало получение и каталитическое тестирование иммобилизованных имидных комплексов титана. Второй же задачей стал поиск более практичных каталитических систем (**Рисунок 3**).

Молекулярный предшественник для получения иммобилизованных имидных комплексов титана должен отвечать определенным требованиям (**Схема 10**): необходимо наличие L-лигандов, обеспечивающих мономерность комплекса, и хорошей уходящей группы, селективно удаляющейся при графтинге. В качестве заместителя на имидном атоме азота нами был выбран *трет*-бутильный, позволяющий отследить судьбу имидного лиганда при иммобилизации с помощью твердотельного ЯМР.

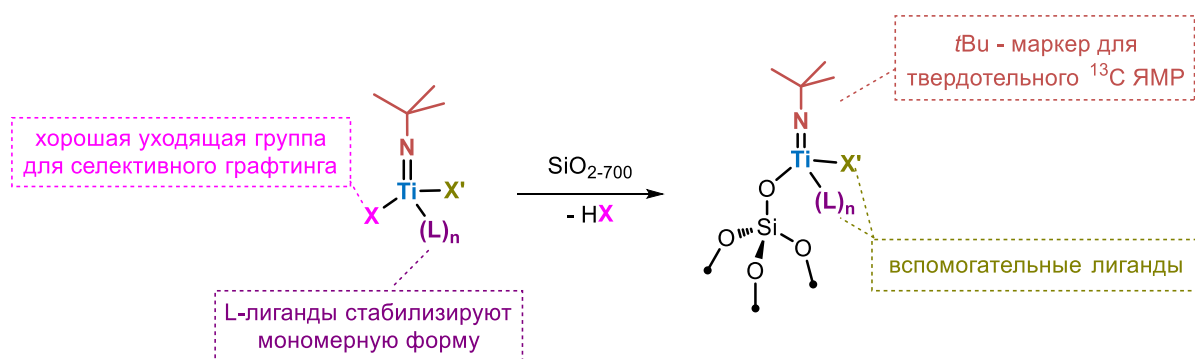


Схема 10. Основные требования к структуре молекулярного предшественника для получения иммобилизованных имидов титана.

В качестве «жертвенного» лиганда нами был выбран 2,5-диметилпирролидинный, введенный в молекулу имидодихлоридного предшественника под действием соответствующего пирролида натрия. Молекулы пиридина в полученном комплексе легко замещаются на более прочно связывающиеся L-лиганды, такие как DMAP и 2,2'-бипиридин (**Схема 11**).

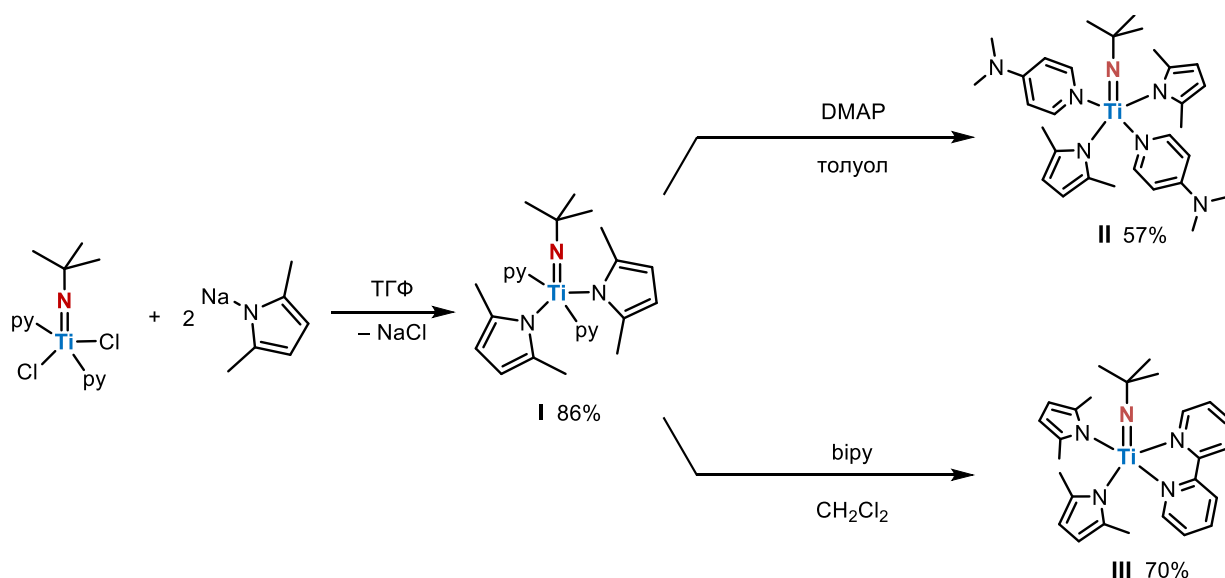


Схема 11. Синтез имидопирролидных комплексов титана.

Наличие терминального имидного лиганда в пиридиновом и бипиридиновом комплексах подтверждено данными РСА (**Рисунок 4**).

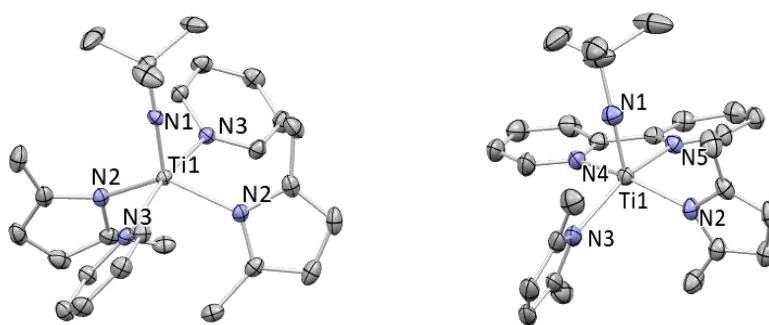


Рисунок 4. Структуры имидопирролидов титана с пиридиновым и бипиридиновым лигандами.

Интересной особенностью всех трех комплексов является проявление в ЯМР-спектрах пирролида в виде двух наборов резонансов, что свидетельствует о затрудненности вращения этого лиганда (**Рисунок 5**).

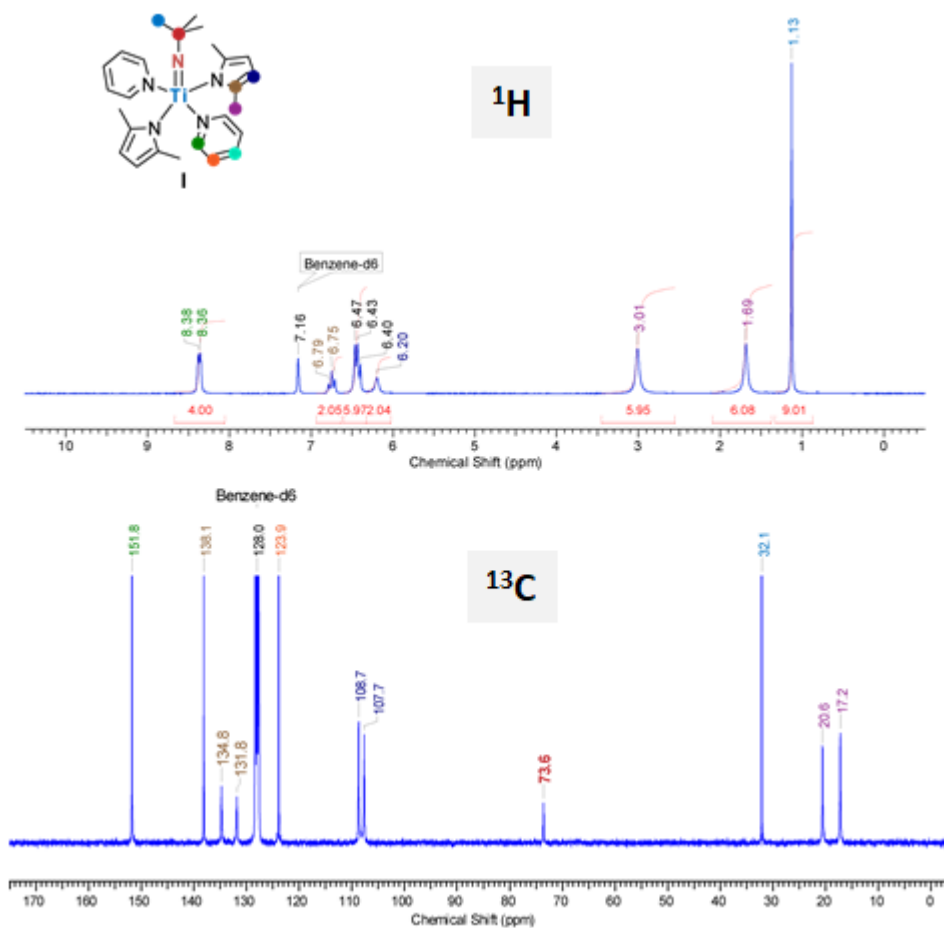


Рисунок 5. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C комплекса **I**.

Один из комплексов был также охарактеризован спектроскопией ЯМР на ядрах ^{15}N (**Рисунок 6**), что на тот момент было первым примером такого спектра для имидов титана.

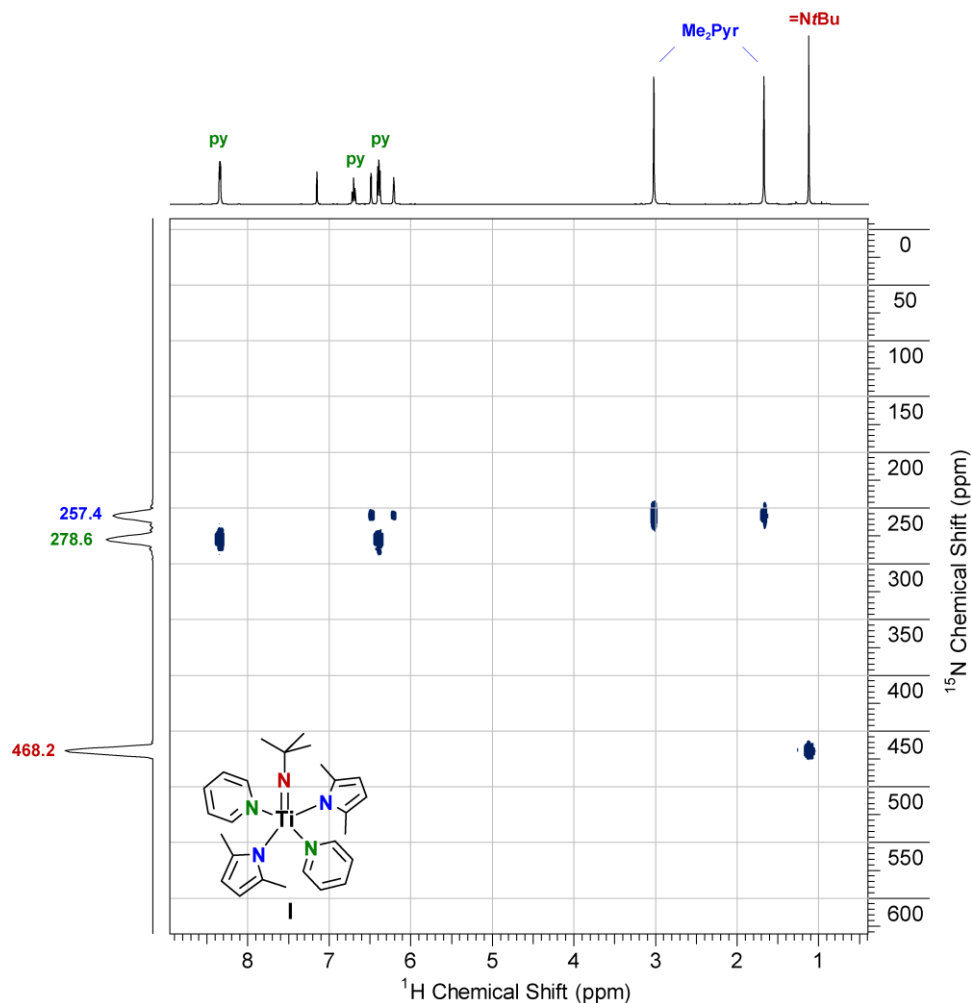


Рисунок 6. Спектр ЯМР ^1H - ^{15}N НМВС комплекса **I**.

Иммобилизация комплексов на SiO_2 во всех случаях протекает селективно (**Схема 12**).

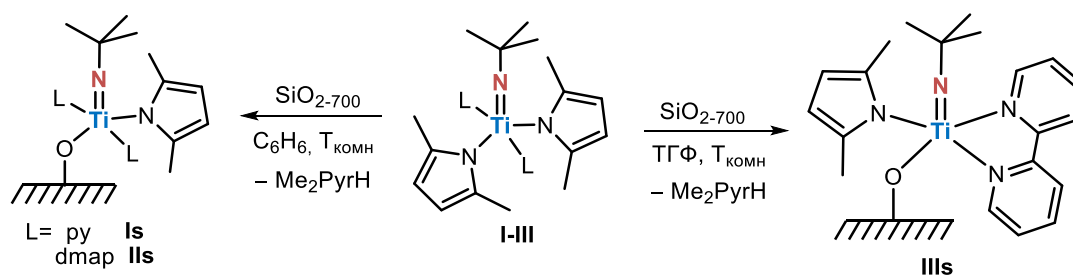


Схема 12. Иммобилизация комплексов **I–III** на SiO_2 .

Методы характеристики полученных материалов мы опишем на примере комплекса **I**. Количественный ЯМР-анализ жидкой фазы показывает полное поглощение комплекса и выделение 1 экв. пиррола (**Схема 13**), ИК демонстрирует полное исчезновение полосы силанольных групп (**Рисунок 7**), результат элементного анализа согласуется с ожидаемым составом поверхностного комплекса.

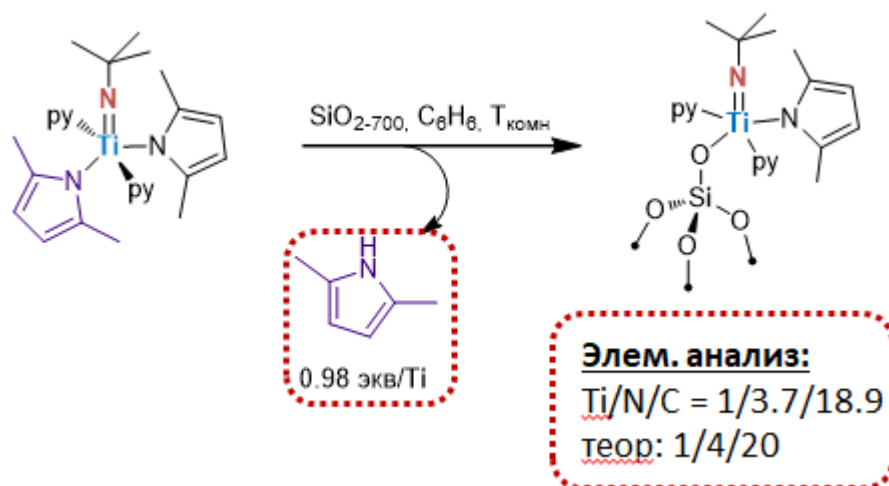


Схема 13. Имобилизация комплекса **I** на SiO_2 : данные жидкофазного ЯМР и элементного анализа.

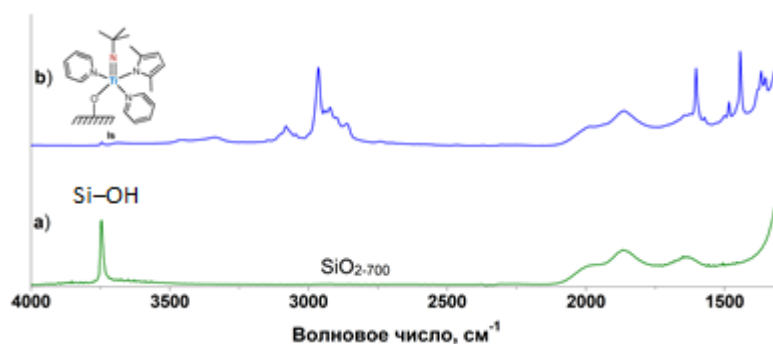


Рисунок 7. Сравнение ИК-спектров материала **Is** и исходного аэросила.

Характеристичный сигнал четвертичного атома углерода трет-бутильной группы в твердотельном ЯМР-спектре (**Рисунок 8**) свидетельствует о том, что протонирования имидной группы не происходит и она при графтинге сохраняется незатронутой.

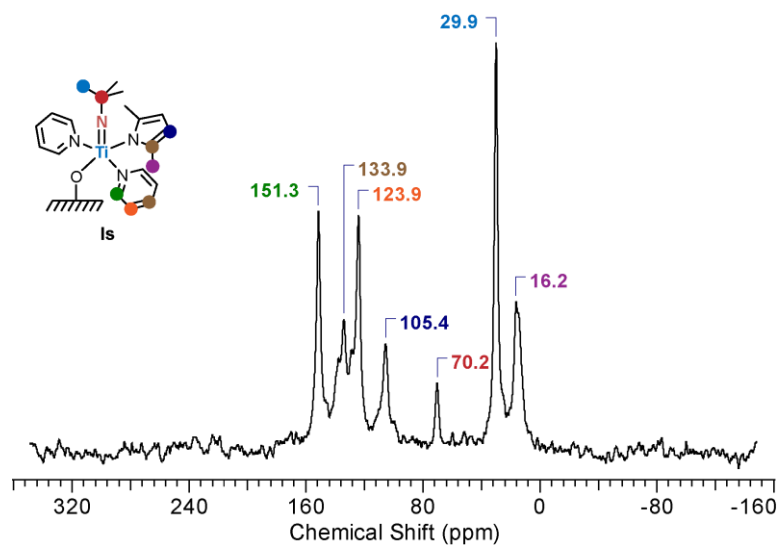


Рисунок 8. Твердотельный ЯМР ^{13}C CP MAS ЯМР-спектр материала **Is**.

Отметим также полное соответствие между твердотельным и жидкостным спектрами (**Рисунок 9**).

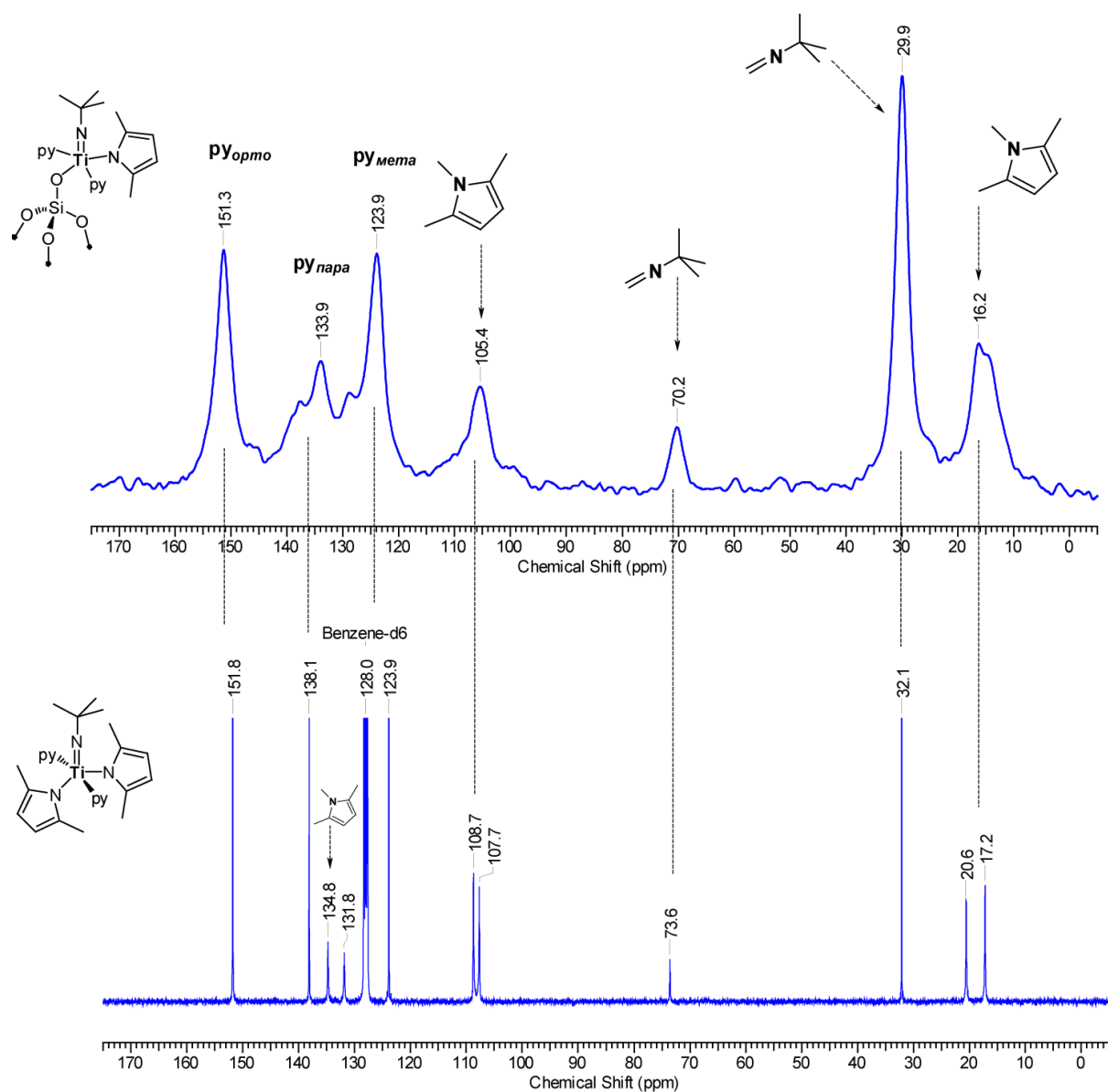


Рисунок 9. Сопоставление ^{13}C ЯМР твердотельного спектра материала **Is** и жидкофазного спектра комплекса **I**.

Тестирование полученных материалов в модельной реакции имидирования бензофенона *N*-сульфинил-*n*-толуидином (**Схема 14**) показало, что все титановые катализаторы достаточно активны, при этом материал **Is** сильно превосходит все изученные ранее системы (**Рисунок 10**).

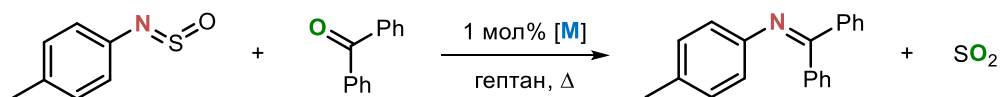


Схема 14. Стандартная тестовая реакция гетерометатезиса.

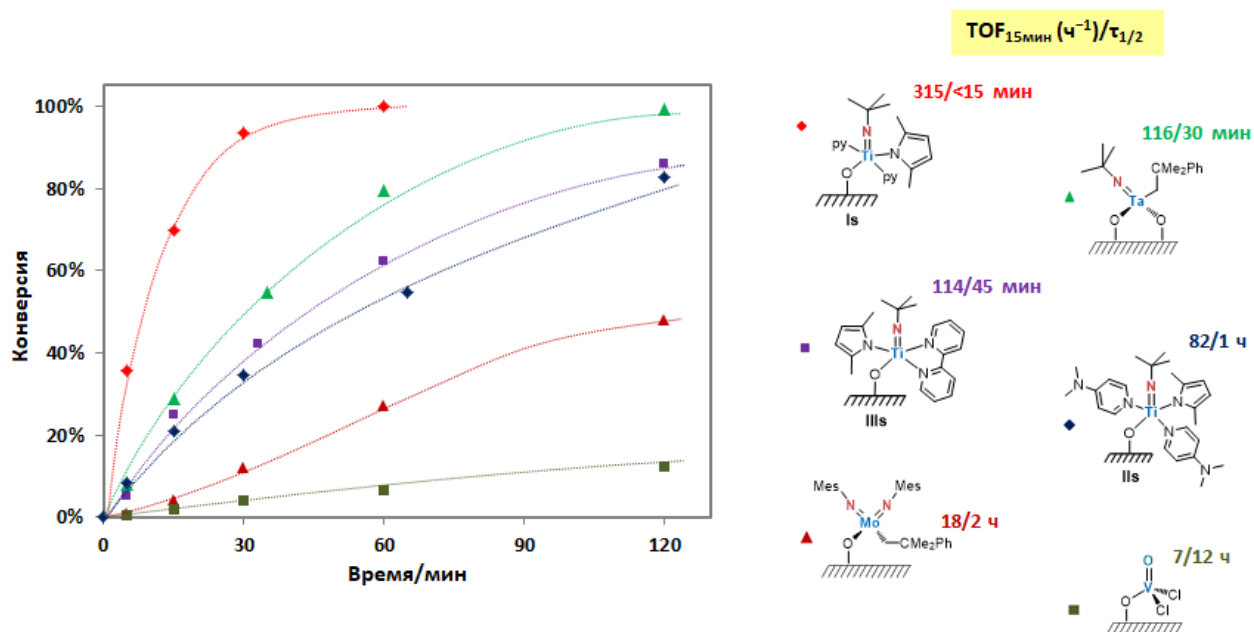


Рисунок 10. Сравнение активности титановых материалов в модельной реакции с изученными ранее гетерогенными катализаторами.

В то же время, комплексы с бипиридином и DMAP обладают заметно меньшей эффективностью, что вкупе с ингибирующим эффектом свободного пиридина указывает на диссоциативный механизм реакции (**Рисунок 11**).

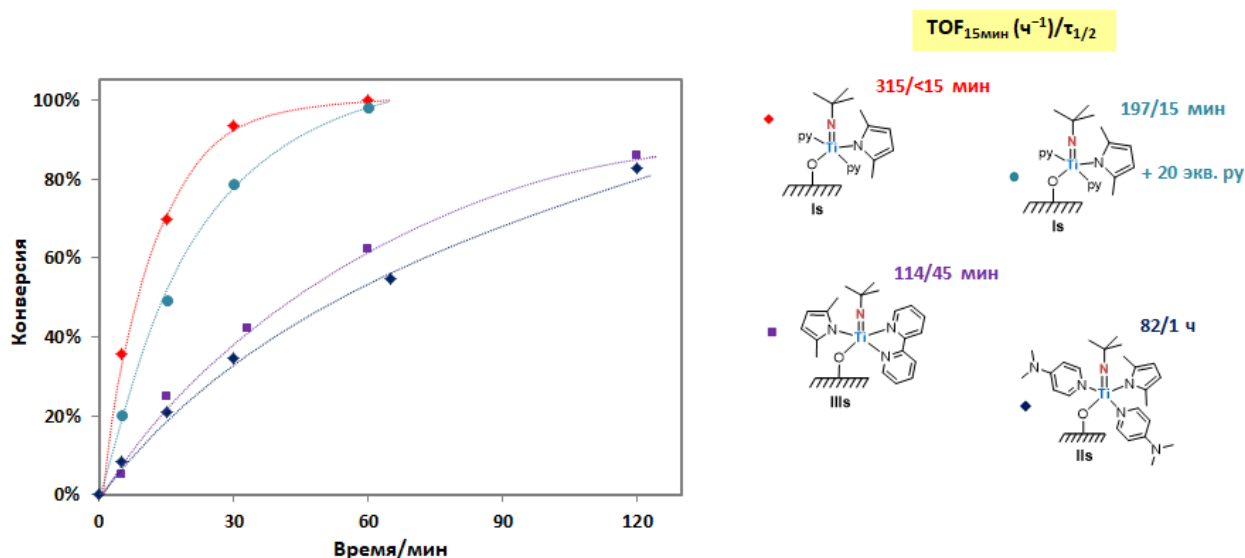


Рисунок 11. Влияние L-лиганда на каталитическую активность титановых материалов.

Далее для катализатора **Is**, как для наиболее активного, была проведена оценка диапазона его синтетического применения (**Схема 15**). В реакциях имидирования кетонов высокая активность позволила снизить в большинстве случаев загрузку до 1 мол%. Особое внимание было уделено *бис*-иминам диацетилферроцена, интересным в качестве предшественников для получения ферроценсодержащих полимеров и редокс-активных бидентатных металлолигандов. Отметим нечувствительность реакции к электронному фактору заместителей в *N*-сульфиниламине, что позволяет получать имины и из

слабонуклеофильных анилинов, например, полигалогенированных. Также наблюдалась толерантность к присутствию в молекуле гетероциклических фрагментов (включая координирующие), нитрильной и нитрогруппы. Таким образом реакция практически универсальная для имидирования кетонов, хотя в случае особо стерически нагруженных субстратов необходимо прибегать к повышенным загрузкам катализатора.

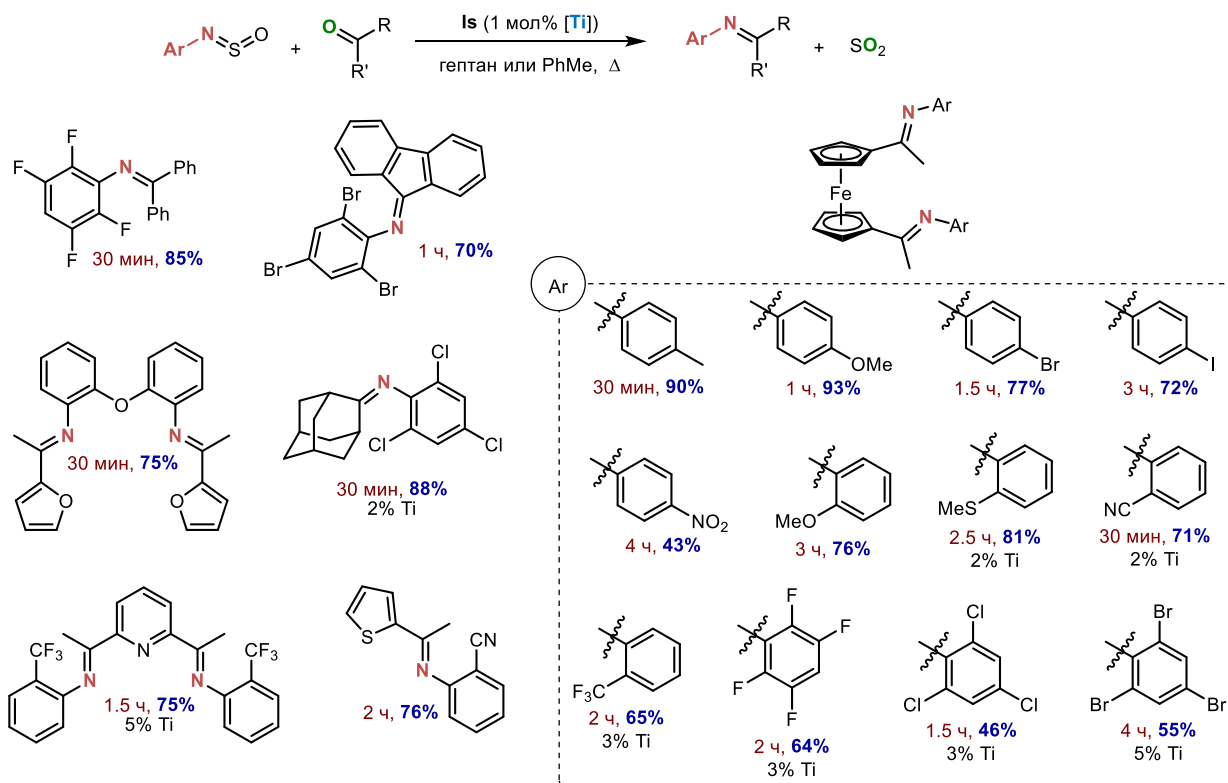


Схема 15. Имидирование кетонов, катализируемое **Is**.

Высокая активность титанового катализатора в имидировании кетонов побудила нас исследовать возможность вовлечения в реакцию других оксо-субстратов. Хотя с ациклическими сложными эфирами реакции не наблюдалось, с лактонами, такими как кумарин и бензокумарин наблюдалось гладкое имидирование. Скрининг оксо-компоненты (**Схема 16**) показал, что подход применим к 5 и 6-членным лактонам, для 4- и 7-членных наблюдается полимеризация с раскрытием цикла, в случае енолизуемых субстратов реакция осложняется побочными процессами, а *O*-арильные эфиры реагируют быстрее *O*-алкильных. Скрининг имида-компоненты (**Схема 17**) показал, что, как и в случае кетонов, электронные эффекты не имеют выраженного влияния и основную роль играет стерический фактор.

Лактон	Имидат	Время, ч	Конверсия (%)
		2	>95 (78)
		4	>95 (96)
	—	24	—
		24	≤10
	—	24	—
		24	~50
		20	>95 (92)
		24	87

Схема 16. Имидирование кетонов, катализируемое **Is**: скрининг оксо-компоненты.

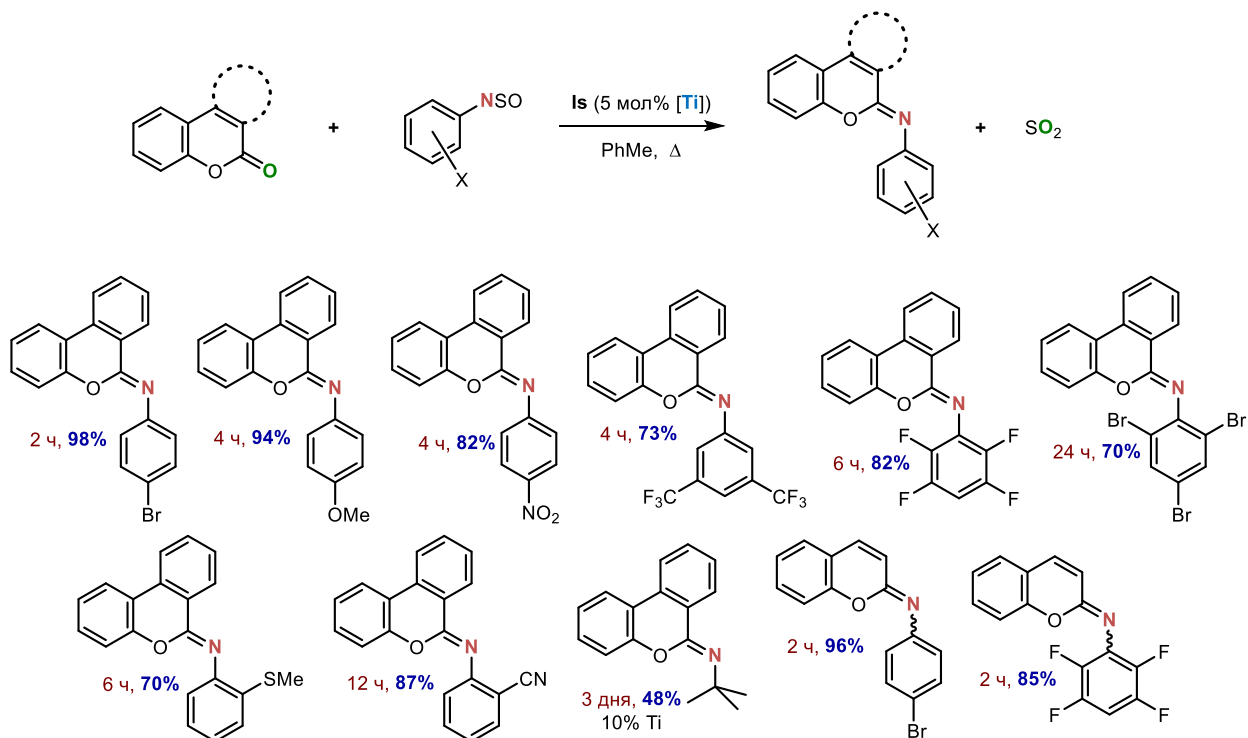


Схема 17. Имидирование кетонов, катализируемое **Is**: скрининг имида-компоненты.

По аналогии с лактонами в реакцию удалось вовлечь циклические имиды дикарбоновых кислот – *N*-метилмалеимид и *N*-метилфталимид, при этом образуется смесь продуктов моно- и ди-имиidирования (Схема 18).

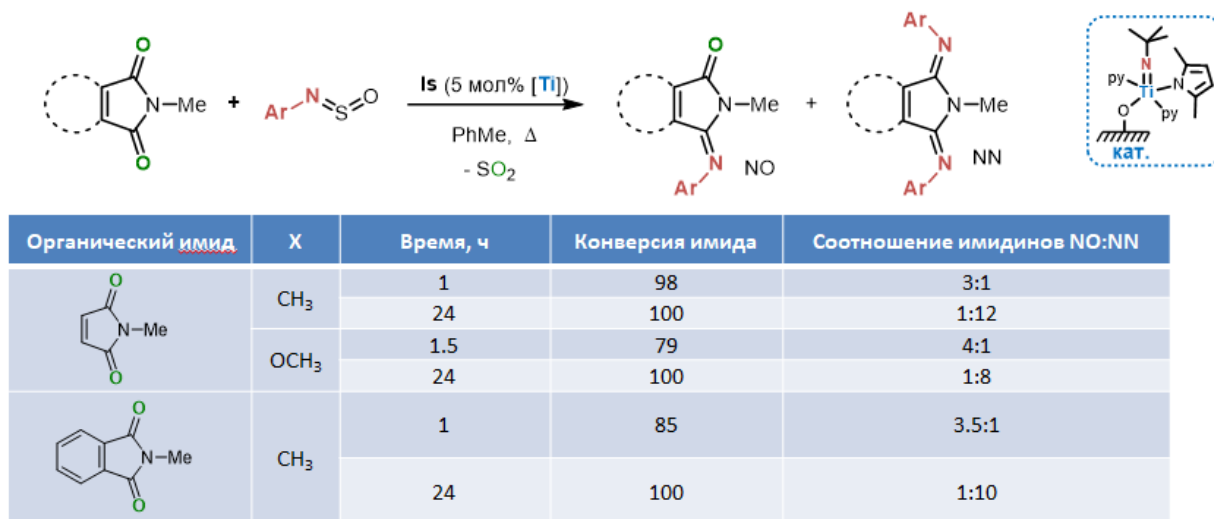


Схема 18. Имиdирование циклических дикарбоксимиdов.

Хотя к текущему моменту не удалось подобрать условия для селективного протекания этой реакции, продукты однозначно идентифицируются по ЯМР-спектрам и данным хромато-масс-спектрометрии (Рисунок 12).

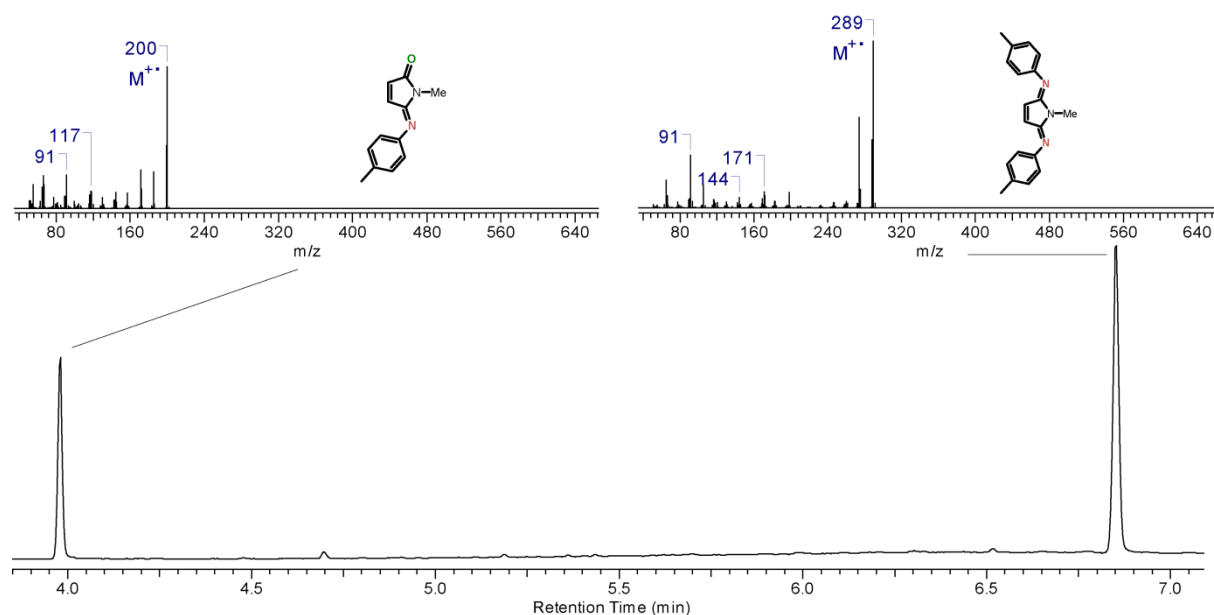


Рисунок 12. Хроматомасс-спектрометрический анализ реакционной смеси имиdирования *N*-метилмалеимида *N*-сульфинил-*n*-толуидином.

В отсутствие оксо-компоненты *N*-сульфиниламины могут вступать в самоконденсацию с образованием дииминов серы, что было обнаружено уже в ранних работах нашей группы. Однако лишь в рамках данного исследования эта реакция была изучена систематически (Схема 19). Процесс протекает особенно легко для акцепторных,

например, полигалогенированных субстратов. В то же время для некоторых *N*-сульфиниламинов реакцию не удаётся довести до конверсий, пригодных для выделения продукта. Если в некоторых случаях это, по всей видимости, связано со стерическими факторами, то в случае *n*-толильного и *n*-метоксифенильного субстратов причины сниженной реакционной способности не до конца ясны.

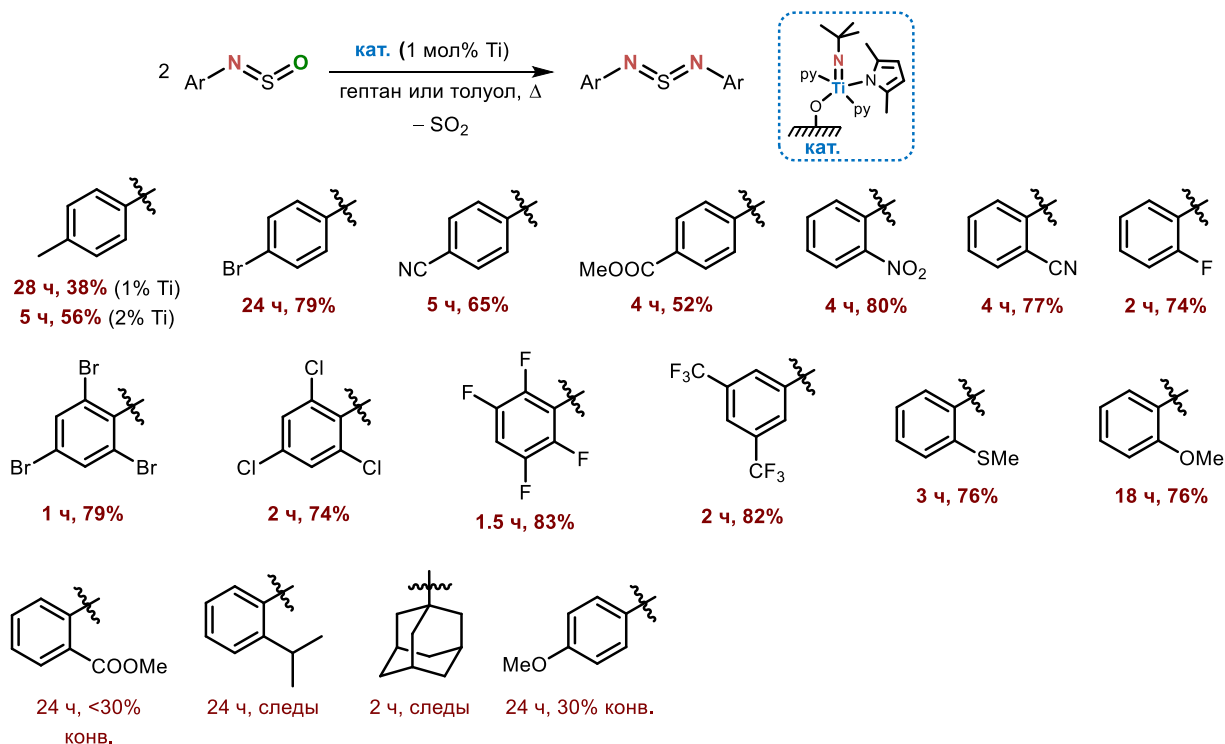


Схема 19. Метатезисная самоконденсация *N*-сульфиниламинов.

Более тщательное исследование реакции с участием *N*-сульфинил-*n*-толуидина (Схема 20) показало, что через некоторое время после начала реакции содержание диимина серы достигает максимума (Рисунок 13) и затем начинает уменьшаться.

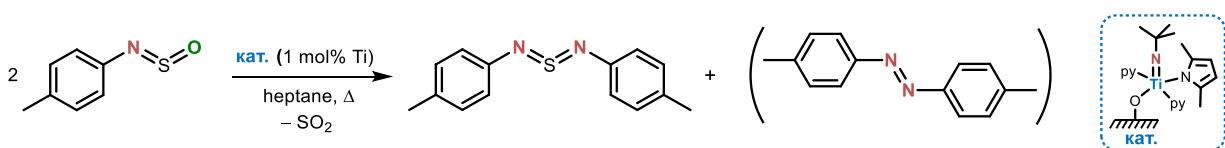


Схема 20. Метатезисная самоконденсация *N*-сульфинил-*n*-толуидина.

При этом в газовой хроматограмме реакционной смеси появляется и увеличивается пик (Рисунок 13), соответствующий, по данным хромато-масс-спектрометрии (Рисунок 14), азо-толуолу. Дополнительно был проведен эксперимент, показавший, что и чистый дитолилимин серы при нагревании в присутствии катализатора начинает разлагаться с образованием азосоединения. Хотя механизм этого процесса неясен, эти данные весьма важны для всей методологии оксо-имидного гетерометатезиса, поскольку азо-соединение

уже не может быть источником имидогруппы, в отличие от дииминов серы, для которых ранее была показана такая возможность.

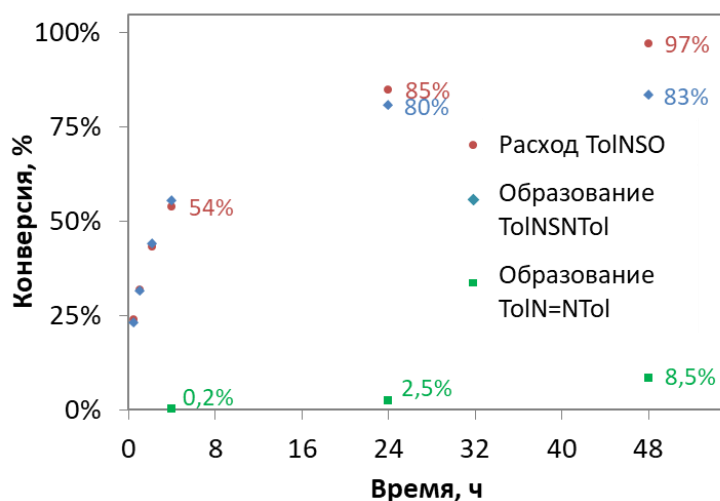


Рисунок 13. Содержание различных компонентов реакционной смеси самоконденсации *N*-сульфинил-*n*-толуидина по данным газовой хроматографии

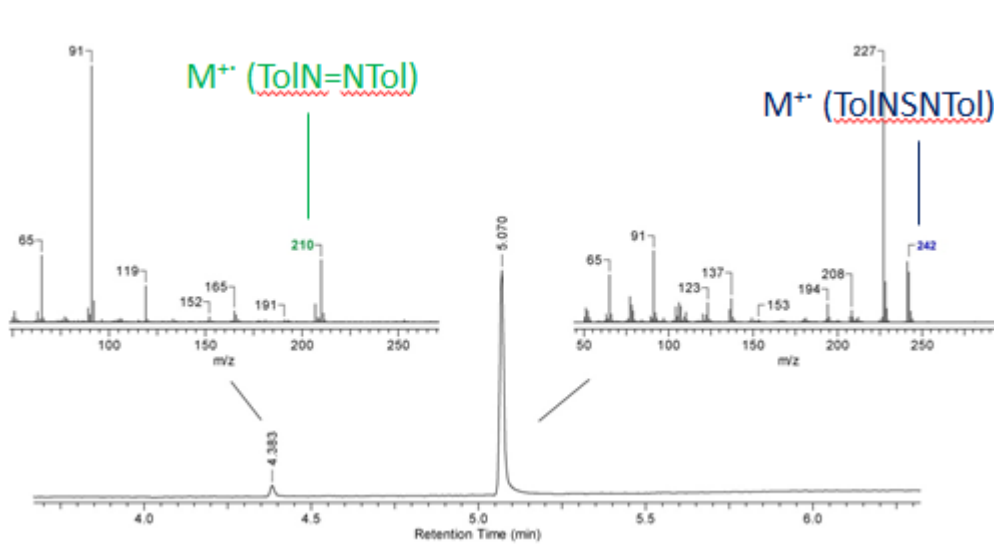


Рисунок 14. Хромато-масс-спектрометрический анализ реакционной смеси имидирования *N*-метилмалеимида *N*-сульфинил-*n*-толуидином.

Помимо способности вступать в оксо-имидный гетерометатезис, мы также нашли, что диимины серы в присутствии катализатора способны вступать в реакции имидо-имидного метатезиса с образованием несимметричного продукта (**Схема 21**).

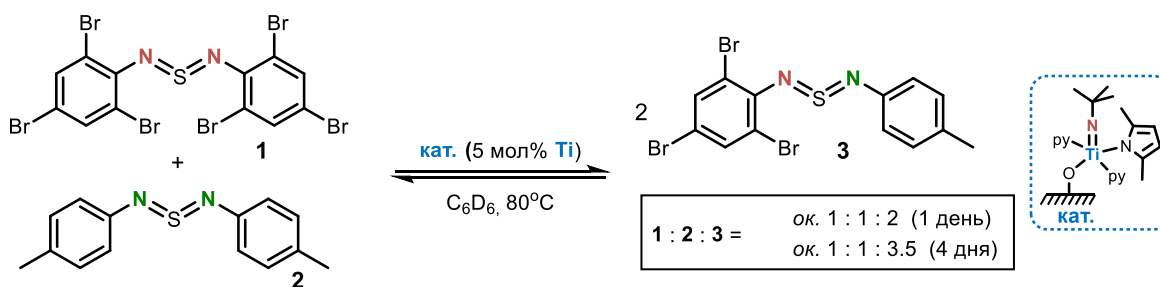


Схема 21. Каталитический метатезис дииминов серы.

Подытоживая результаты этой части работы, можно сказать, что иммобилизованный имидный комплекс титана показал в реакции гетерометатезиса беспрецедентную активность и позволил вывести данную методологию на качественно новый уровень синтетических приложений.

Перейдем теперь ко второй задаче – поиску более практичных каталитических систем. Как уже упоминалось, потенциальный катализатор должен иметь в своей структуре терминальный оксо- либо имидный фрагмент. Терминальные оксо-группы имеются на поверхности нанесенных на силикагель оксидов многих ранних переходных металлов – простых и доступных промышленных катализаторов (Схема 22).

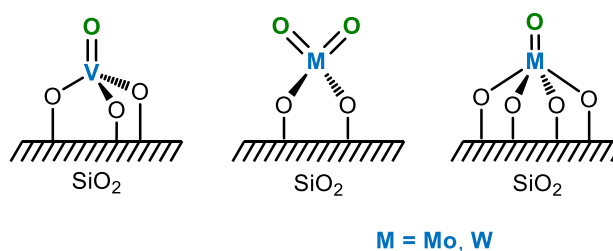


Схема 22. Структура поверхностных металлосодержащих фрагментов для нанесенных на SiO_2 оксидов ранних переходных металлов.

Иммобилизованные оксиды ранних переходных металлов готовятся в промышленности достаточно простым методом пропитки силикагеля водными растворами соответствующих металлатов аммония с последующей сушкой и кальцинированием (Схема 23). Нами были опробованы классические катализаторы на основе ванадия, молибдена и вольфрама.

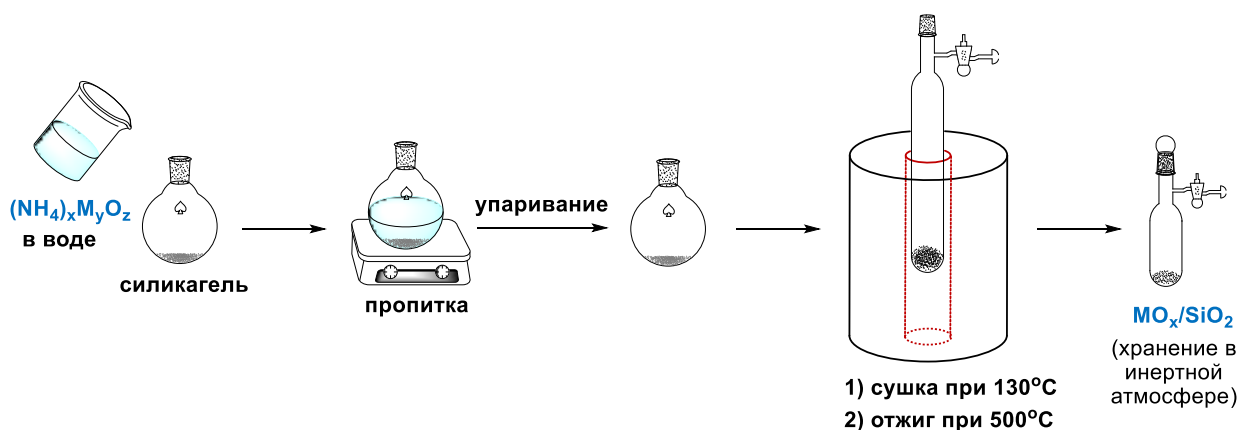


Схема 23. Основные этапы приготовления нанесенных оксидов MO_x/SiO_2 .

Оказалось, что все полученные материалы действительно способны катализировать гетерометатезис, как показало их тестирование в нашей модельной реакции (Схема 14). Наивысшую активность проявил вольфрамовый катализатор (Рисунок 15), что согласуется с упомянутыми ранее тенденциями изменения реакционной способности имидных комплексов.

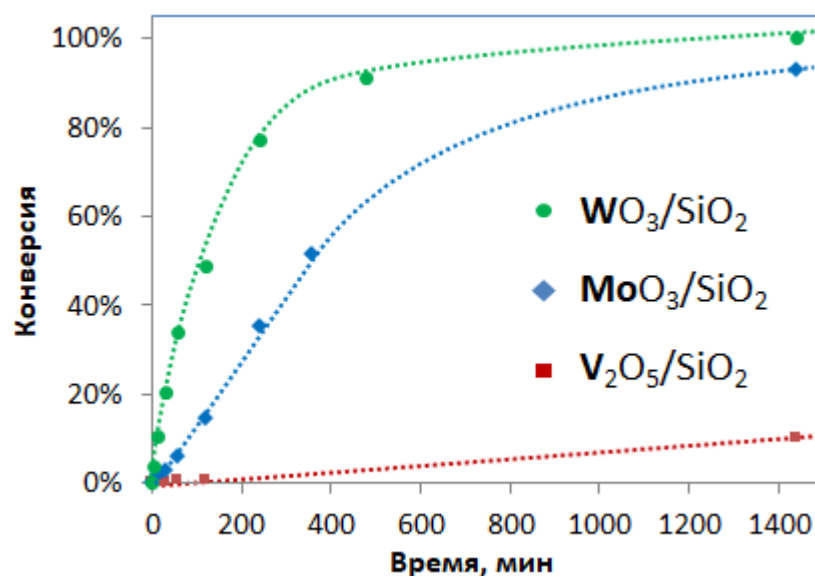


Рисунок 15. Активность MO_x/SiO_2 в тестовой реакции имидирования бензофенона.

Сопоставление с ранее изученными системами показывает, что нанесенный оксид вольфрама превосходит по активности некоторые катализаторы, полученные методом SOMC, уступая лишь наиболее активным танталовому и титановым (**Рисунок 16**).

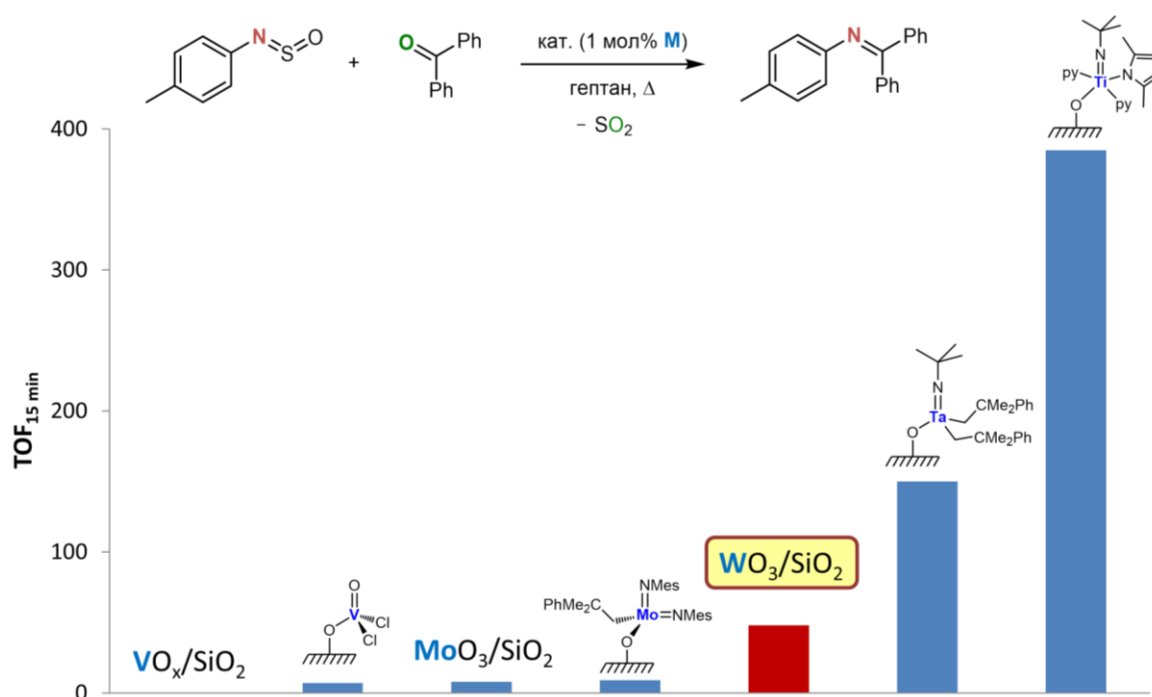


Рисунок 16. Сопоставление активности MO_x/SiO_2 в модельной реакции с гетерогенными катализаторами, полученными в рамках подхода SOMC.

Для вольфрамового катализатора, как для наиболее активного, была проведена оценка диапазона практического применения в реакции имидирования кетонов *N*-сульфиниламинами.

В первую очередь наш метод применен для кетиминов, труднодоступных либо недоступных классическими методами (**Схема 24**). Реакция позволяет с легкостью

получать с высокими выходами имины для таких «проблемных» кетонов, как бензофенон и флуоренон. Она, как и в случае титана, нечувствительна к электронным эффектам заместителей в сульфонилаmine. Однако по сравнению с титановым катализатором оксид вольфрама более чувствителен к стерическому фактору – с объёмными орто-заместителями для достижения высоких конверсий требуется повышение загрузки катализатора либо заметное увеличение времени реакции.

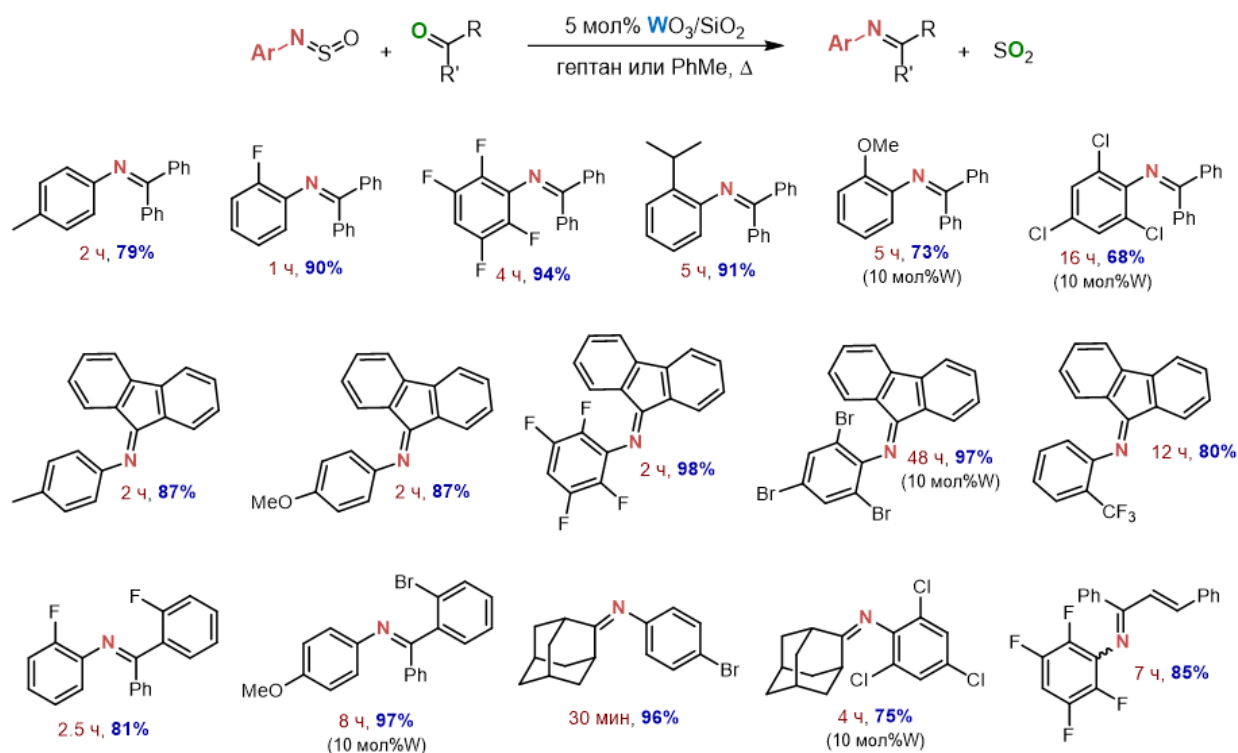


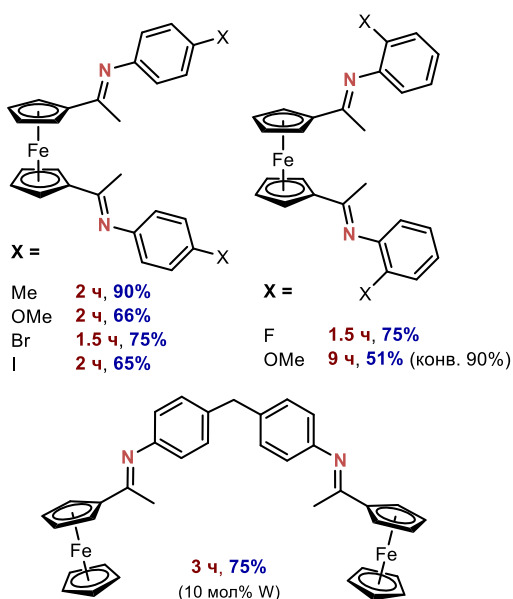
Схема 24. Гетерометатезисный синтез иминов, катализируемый WO_3/SiO_2 .

Наш метод также подходит для получения ферроценсодержащих иминов, а также иминопроизводных гетероциклов (**Схема 25**). Следует отметить, что диимины диацетилпиридина – очень важный класс лигандов, но для слабонуклеофильных аминов, например фторсодержащих, традиционные подходы малопригодны, тогда как наш метод оказался эффективен.

Также была изучена толерантность катализатора к функциональным группам (**Схема 26**). Показана возможность получения с высоким выходом иминов, имеющих в качестве заместителей весьма широкий набор функциональных групп, включая даже гидроксильную группу, чего не отмечалось для изученных ранее катализаторов.

Хотя хранение вольфрамового катализатора осуществлялось в сухой атмосфере, с ним возможно проводить кратковременные манипуляции на воздухе.

Производные ферроцена



Производные гетероциклов

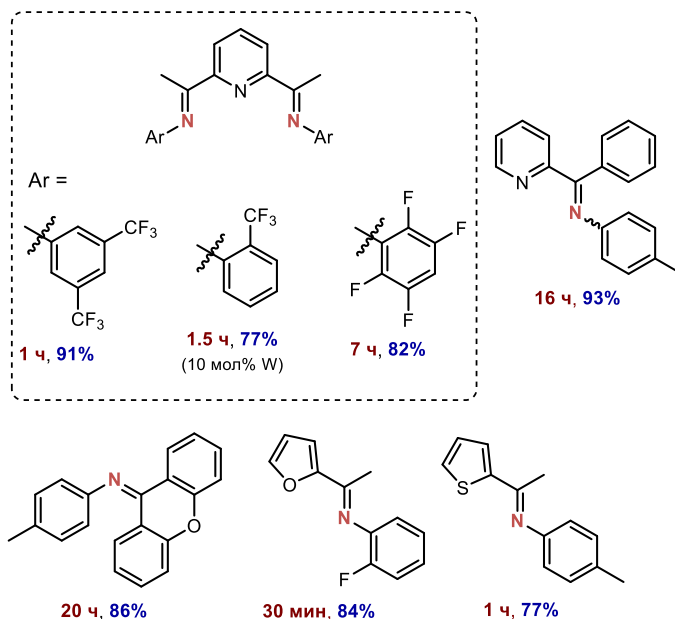


Схема 25. Иминопроизводные ферроцена и гетероциклов, синтезированные с использованием WO_3/SiO_2 .

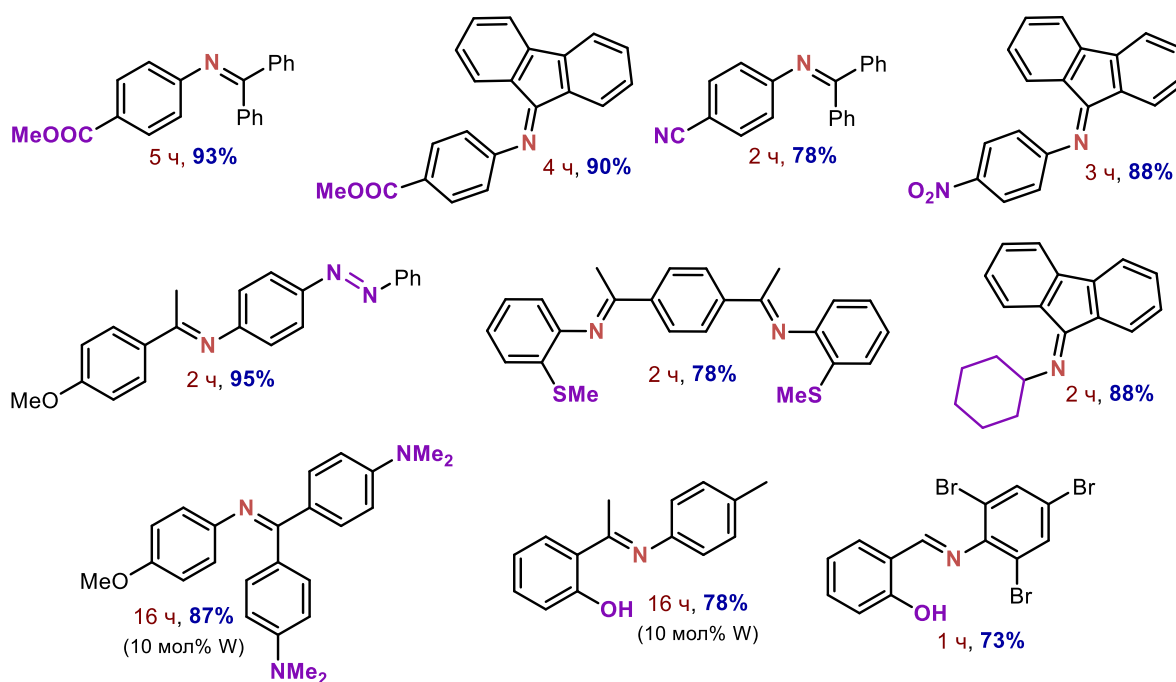


Схема 26. Функционизированные имины, синтезированные при помощи WO_3/SiO_2 .

Высокая активность вольфрамовой системы побудила нас сравнить его со структурными аналогами, полученными непосредственным графтингом металлокомплексных предшественников на силикагеле (**Схема 27**), тем более, что ранее в контексте SOMC имидные комплексы вольфрама не изучались.

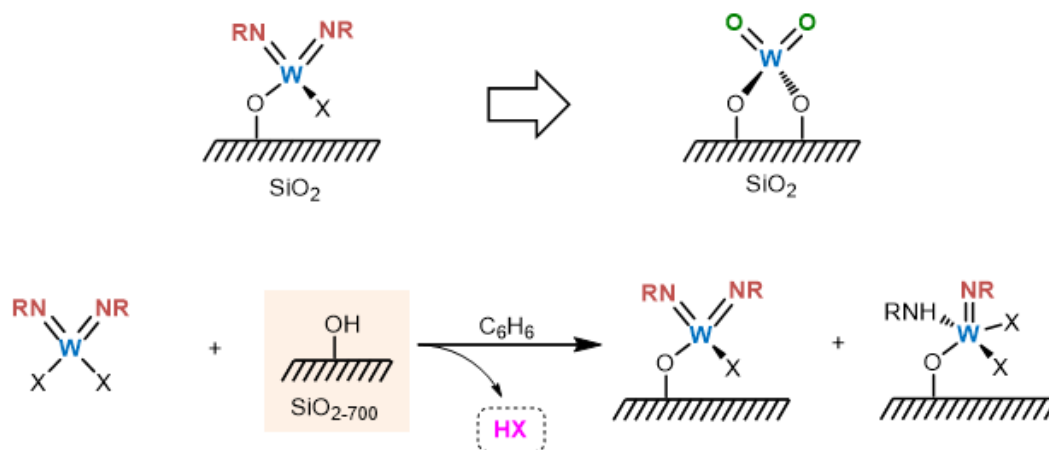


Схема 27. WO_3/SiO_2 и получение его структурных аналогов методом SOMC.

В качестве прекурсоров для графтинга был протестирован ряд бис-имидов вольфрама (**Схема 28**), показавших различную степень хемосорбции и различную селективность графтинга.

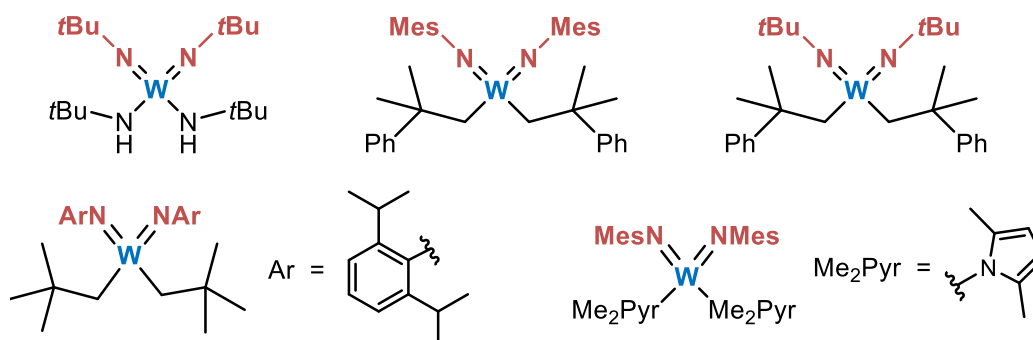


Схема 28. Бис-имидные комплексы вольфрама, протестированные в качестве молекулярных предшественников для графтинга.

Весьма показательным является сопоставление двух мезитилимидных комплексов – с алкильным и диметилпирролидным лигандами в качестве уходящих групп – проявивших противоположную селективность графтинга. В случае пирролидного комплекса графтинг протекал преимущественно через протонолиз X-лиганда (**Схема 29**), в то время как в случае алкильного – через протонирование одной из имидных групп (**Схема 30**).

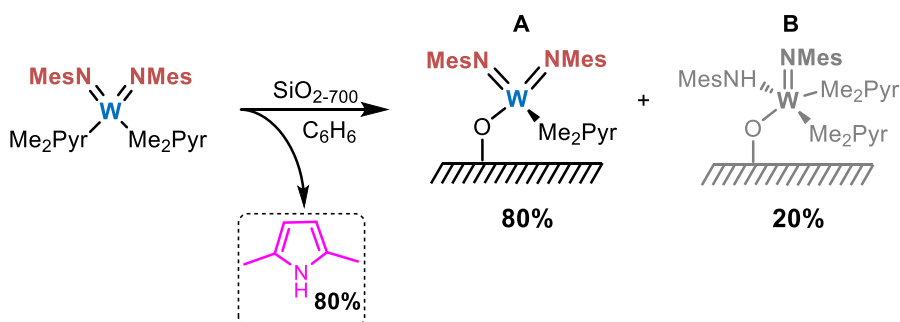


Схема 29. Графтинг имидопирролидного комплекса вольфрама.

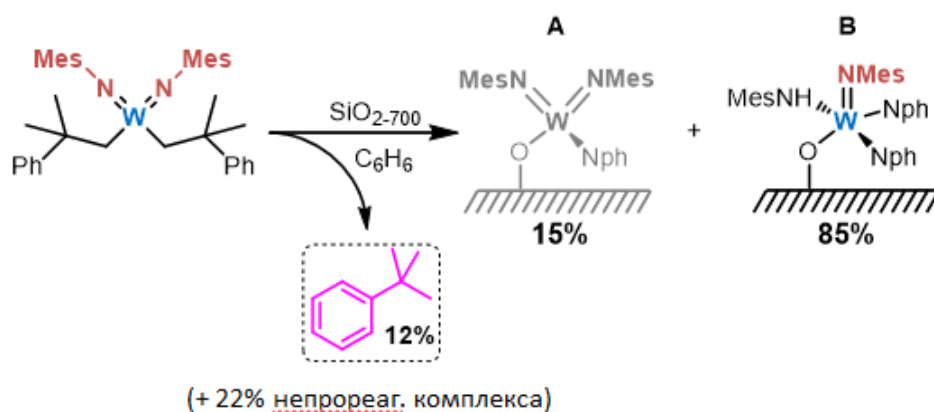


Схема 30. Графтинг имидоалкильного комплекса вольфрама.

Интересно, что материал с преобладанием на поверхности *бис*-имидной формы проявил существенно большую каталитическую активность. Промежуточное значение TOF для оксидного катализатора согласуется с известным из литературы примерно равным содержанием *моно*-оксо и *бис*-оксо-фрагментов на поверхности таких материалов.

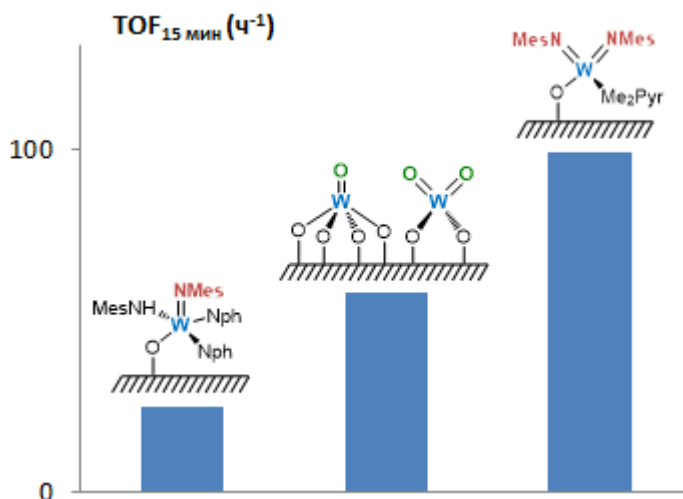
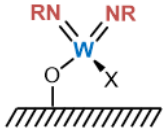
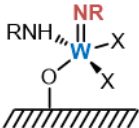
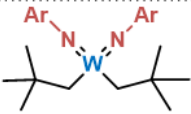
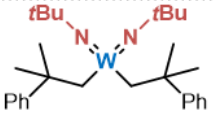
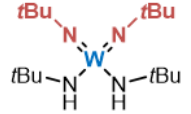
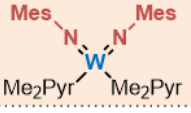


Рисунок 17. Активность (TOF_{15 мин}) гетерогенных катализаторов на основе вольфрама в модельной реакции: моноимидная vs. диимидная форма.

У других комплексов также наблюдается корреляция активности с долей *бис*-имидной формы на поверхности (**Таблица 1**), максимальное значение которой наблюдается у вышеупомянутого пирролидного комплекса.

Таким образом, при сопоставлении с титановым катализатором, несмотря на его очень высокую активность и возможность осуществлять имидирование широкого круга субстратов, система на основе оксида вольфрама обладает рядом своих преимуществ, таких, как простота, стабильность и возможность регенерации.

Таблица 1. Активность гетерогенных катализаторов на основе вольфрама в модельной реакции.

	степень хемосорбции			TOF _{15мин} , ч ⁻¹	τ _{1/2} , ч
	<50%	50%	50%	32	2
	>95%	<5%	>95%	12	4
	78%	15%	85%	25	< 2
	100%	35%	65%	27	1.5
	100%	80%	20%	110	1
WO ₃ /SiO ₂				58	1-2

Таким образом, из данной работы можно сделать следующие **выводы**:

1. Впервые были получены и полностью охарактеризованы привитые к поверхности диоксида кремния имидные комплексы титана.
2. Один из иммобилизованных титановых комплексов показал беспрецедентную активность в реакциях оксо-имидного гетерометатезиса, что позволило существенно расширить круг реакционноспособных субстратов, включив в него лактоны и циклические имиды дикарбоновых кислот.
3. Показано, что в качестве легкодоступных катализаторов могут выступать нанесенные на силикагель оксиды ванадия, молибдена и вольфрама, причем последний с успехом применим в синтезе.
4. Впервые продемонстрированы примеры графтинга бис-имидов вольфрама с полной характеристикой, при этом показано, что пирролидный лиганд в этом случае является намного лучшей уходящей группой в сравнении с алкильным. Это позволило дополнить сравнительный ряд металлов по активности титаном и вольфрамом.