

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

ДОКЛАД ОБ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ

**КООПЕРАЦИЯ МЕТАЛЛ-ЛИГАНД И МЕТАЛЛ-МЕТАЛЛ В  
КАТАЛИЗИРУЕМЫХ КОМПЛЕКСАМИ МАРГАНЦА РЕАКЦИЯХ  
(ДЕ)ГИДРИРОВАНИЯ**

1.4.8 - Химия элементоорганических соединений

1.4.4 - Физическая химия

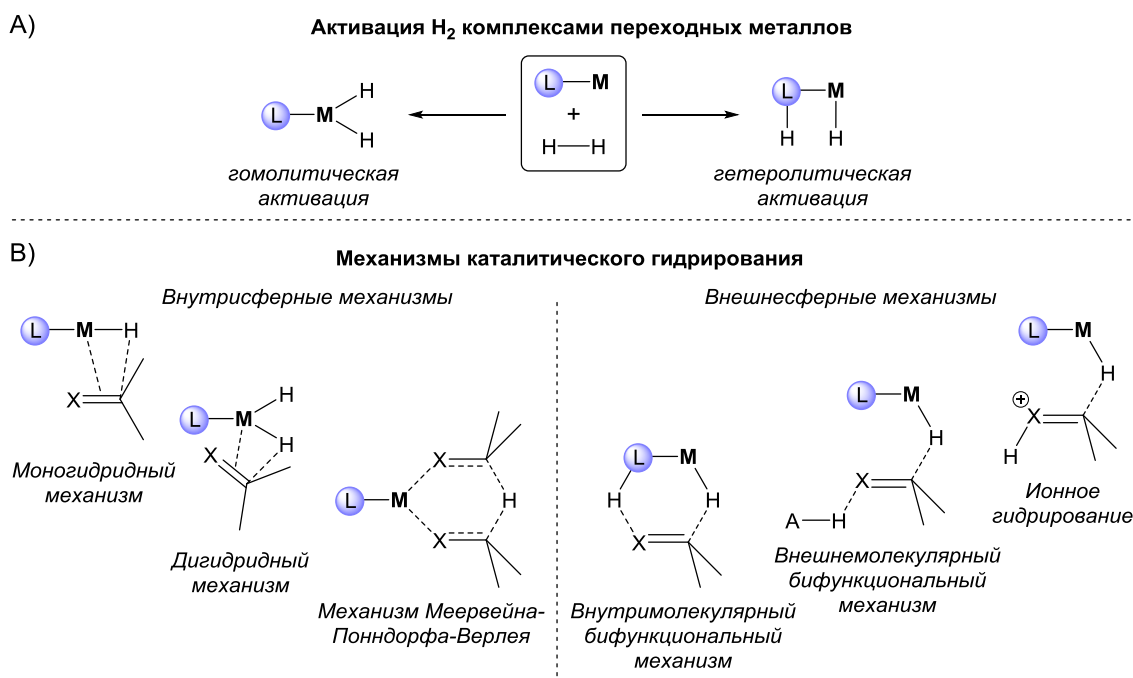
Автор: Гуляева Екатерина Сергеевна  
Научные руководители: д.х.н. Филиппов Олег Андреевич  
к.х.н. Осипова Елена Сергеевна

Москва 2024

## 1. Введение

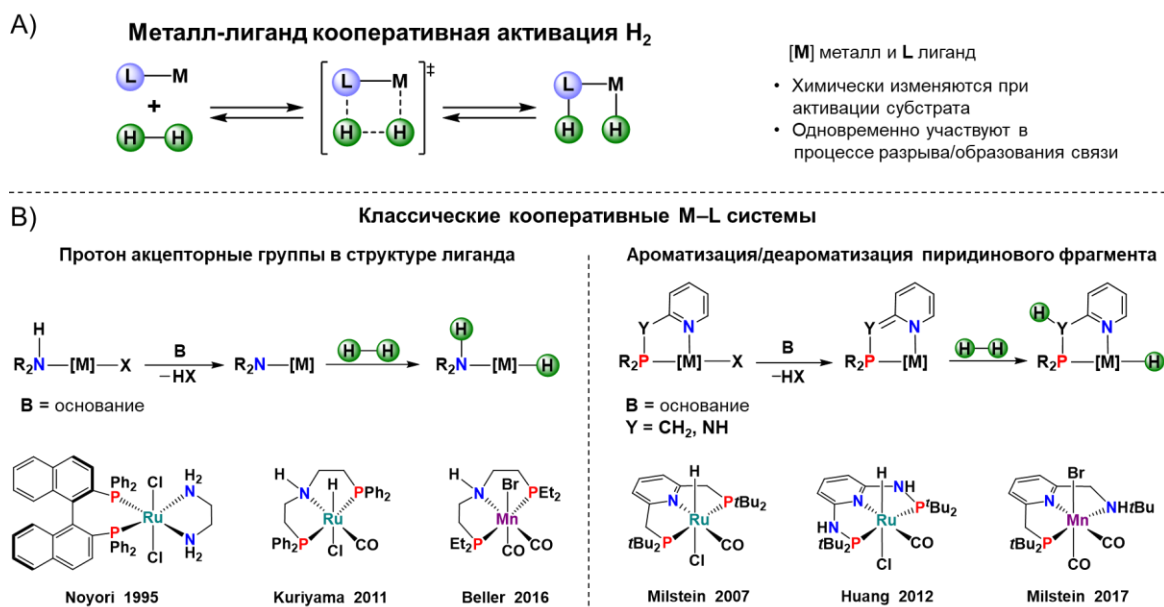
Фундаментальные исследования реакций гидрирования имеют первостепенное значение для разработки более эффективных катализаторов для химической промышленности. Гидрирование в присутствии молекулярного водорода включает стадию его активации катализатором. Этот процесс может осуществляться либо гомолитически, через окислительное присоединение, либо гетеролитически (Схема 1А), при кооперативном взаимодействии металла и лиганда. Источником водорода также могут быть и другие молекулы, как спирты или амин-бораны.

Механизмы реакций гидрирования можно классифицировать в зависимости от природы взаимодействия субстрата с координационной сферой металла в катализаторе (Схема 1В). Так существуют внутрисферные механизмы, где субстрат непосредственно координирован к атому металла, и внешнесферные механизмы, где субстрат взаимодействует только с лигандным окружением металла. При осуществлении внешнесферных механизмов степень окисления металлического центра не меняется, что особенно полезно для комплексов 3d-металлов. Большинство эффективных каталитических систем для гомогенного гидрирования работают по механизму кооперативной металл-лиганд активации (Схема 2А).

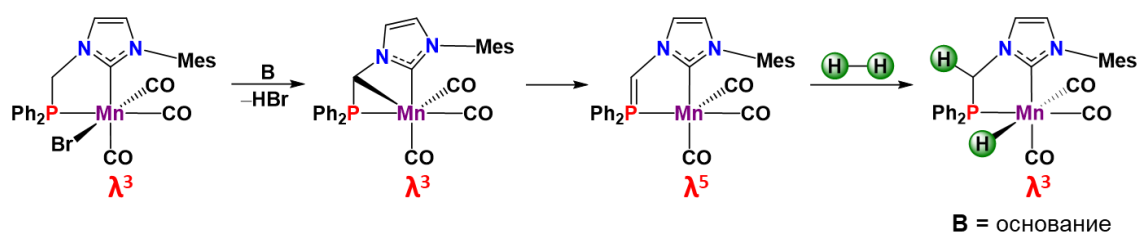


**Схема 1.** А) Типы активации  $H_2$  комплексами переходных металлов. В) Механизмы каталитического гидрирования ненасыщенных связей комплексами переходных металлов.

Существует два основных типа бифункциональных кооперативных систем (Схема 2В). В первом случае активация происходит по связи металл-лиганд, что можно проиллюстрировать на примере наиболее распространённых структур с амино-группой (Схема 2В, *слева*). Второй тип основан на деароматизации пиридинового фрагмента путем депротонирования углеродного или азотного мостика (Схема 2В, *справа*).



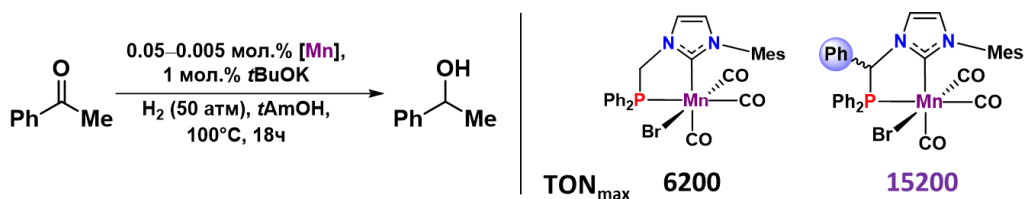
**Схема 2.** А) Внутримолекулярная бифункциональная кооперативная активация H<sub>2</sub>. В) Кооперация металл-лиганд на примере комплексов переходных металлов с амин/амидными фрагментами в структуре лиганда: активация по связи M-L (*слева*), ароматизация/деароматизация пиридинового фрагмента лиганда (*справа*).



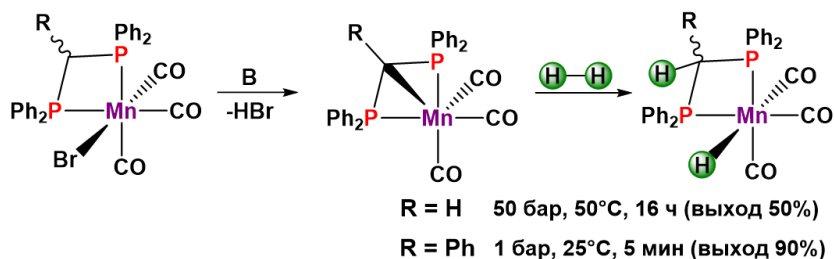
**Схема 3.** Кооперативная активация H<sub>2</sub> ННС-фосфиновыми комплексами Mn(I) через образование илидных интермедиатов с пятивалентным фосфором. Реакционная способность циклометаллированных комплексов в активации H<sub>2</sub>.

Ранее в нашей группе было показано, что бидентатный ННС-фосфиновый лиганд (ННС = N-гетероциклический карбен) также может участвовать в кооперативном процессе активации водорода (Схема 5). При депротонировании CH<sub>2</sub>-моста образуется циклометаллированный интермедиат, который изомеризуется в неклассический

иллидный комплекс с пентавалентным фосфором. Последующая активация водорода приводит к образованию соответствующего гидрида. Это превращение представляет собой новый тип взаимодействия металл-лиганд, применимый в гомогенном катализе (Схема 4). Такие системы являются наиболее активными в гидрировании кетонных соединениями марганца. Аналогичная реакционная способность в активации  $H_2$  наблюдалась и для комплексов со структурно более простыми  $dppm^R$ -лигандами ( $dppm^R = Ph_2PCH(R)PPh_2$ , где  $R = H, Ph$ ; Схема 5).



**Схема 4.** Гидрирование кетонов, катализируемое комплексами Mn(I) с ННС-фосфиновыми лигандами.



**Схема 5.** Активация  $H_2$  комплексами Mn(I) с  $dppm^R$  лигандами.

Таким образом, **целью работы** является поиск способов кооперативной активации инертных связей комплексами марганца(I) с бидентатными лигандами в процессах гидрирования и дегидрирования. Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследовать процессы переноса гидрида и протона для ряда гидридных комплексов Mn(I) с бидентатными лигандами.
2. Рационализировать механизм гидрирования кетонов комплексами Mn(I) с фосфин-карбеновыми лигандами, и установить влияние заместителя в мосту между донорными фрагментами лиганда на каталитическую активность.
3. Оценить каталитическую активность комплексов Mn(I) в дегидрировании амин-боранов, исследовать механизм реакции и провести оптимизацию каталитического процесса для самого активного комплекса.

## 2. Перенос гидрид-иона от *fac*-[(L-L')Mn(CO)<sub>3</sub>H] к кислотам Льюиса

Гидриды переходных металлов могут проявлять свойства донора протонов, или доноров гидрид-ионов, в зависимости от условий реакции (Схема 6). До настоящей работы существовала только одна публикация посвящённая экспериментальным исследованиям гидридности комплексов марганца [Т. Y. Cheng et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13121] (Схема 7). В связи с этим на первом этапе были исследован ряд гидридных комплексов марганца(I) с бидентатными лигандами (dppm = Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>; P-NHC = Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>(NHC); bisNHC = (NHC)CH<sub>2</sub>(NHC)) в реакциях с кислотами Льюиса (Схема 8).

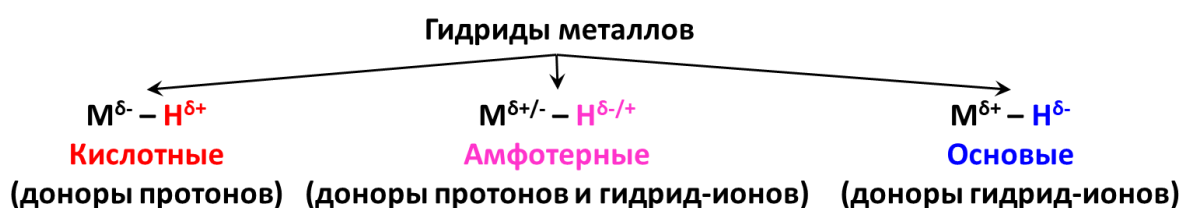


Схема 6. Реакционная способность гидридов металлов.



Схема 7. Экспериментальные значения кинетической гидридности карбонильных комплексов Mn(I).

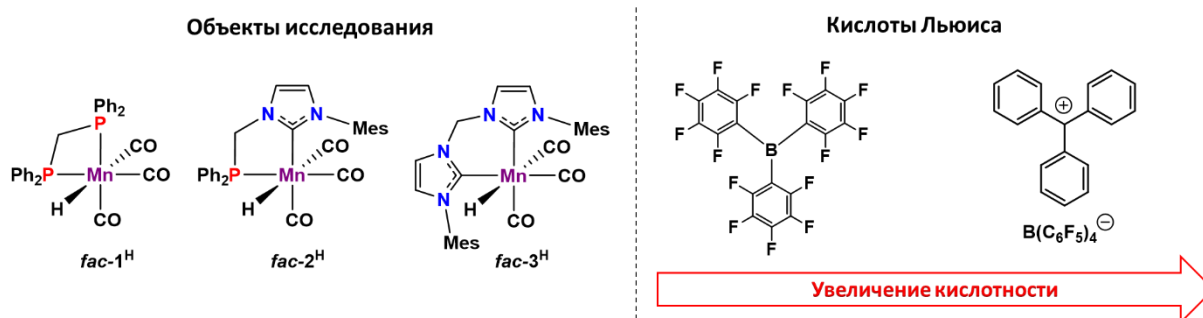


Схема 8. Гидридные комплексы Mn(I) с бидентатными лигандами (слева) и кислоты Льюиса (справа), выбранные для исследования.

Взаимодействие гидрода марганца с тритильным катионом приводит к образованию комплекса, в котором шестое координационное место занимает молекула растворителя (Схема 9), что подтверждается ИК и ЯМР спектроскопией (Рисунок 1). При комнатной температуре данный катионный комплекс существует в виде смеси двух изомеров (*anti*- и *syn*-), отличающихся только ориентацией металлического цикла (Схема 10, Рисунок 2).

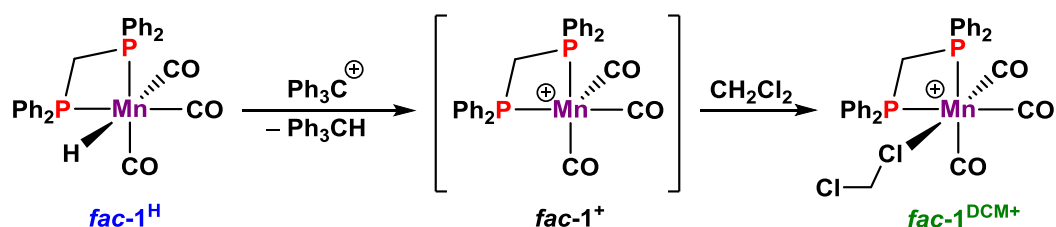


Схема 9. Предполагаемый механизм переноса гидрид-иона от  $\text{fac-1}^{\text{H}}$  к  $\text{Ph}_3\text{C}^{\oplus}$ .

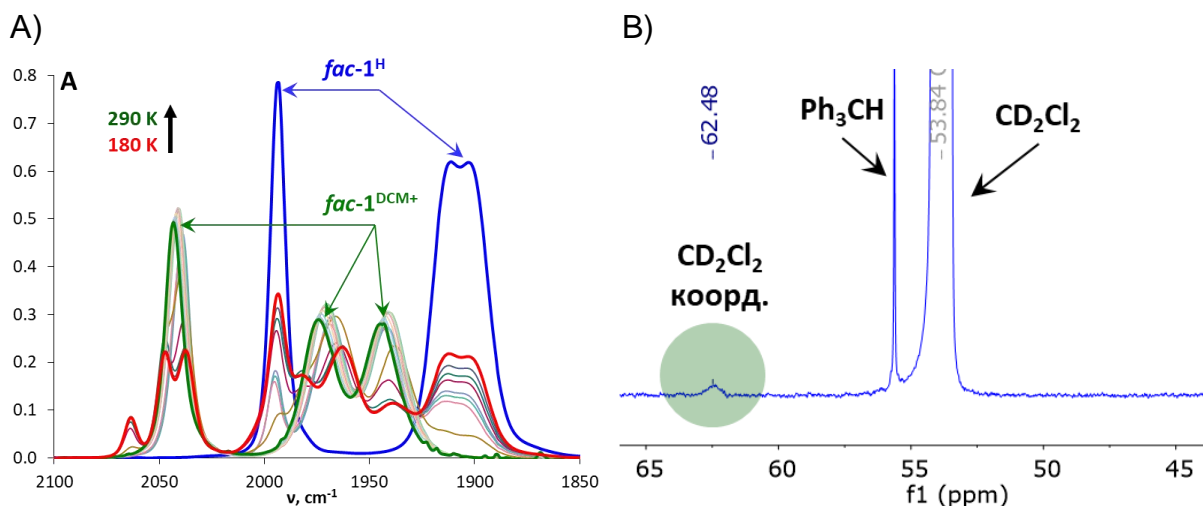


Рисунок 1. А) ИК мониторинг реакции между  $\text{fac-1}^{\text{H}}$  ( $c = 0.003 \text{ M}$ ) и  $\text{Ph}_3\text{C}^{\oplus}$  (1 экв.) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 180–290;  $l = 0.05 \text{ см}$ . В) Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (150.9 МГц) комплекса  $\text{fac-1}^{\text{DCM}\oplus}$ ( $\text{BAr}_4$ ) в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  при 183 К, область сигналов растворителя.

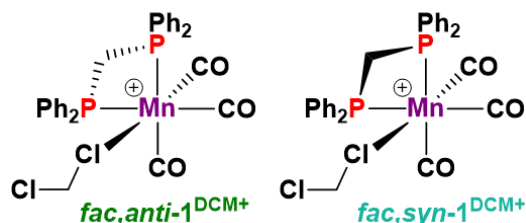
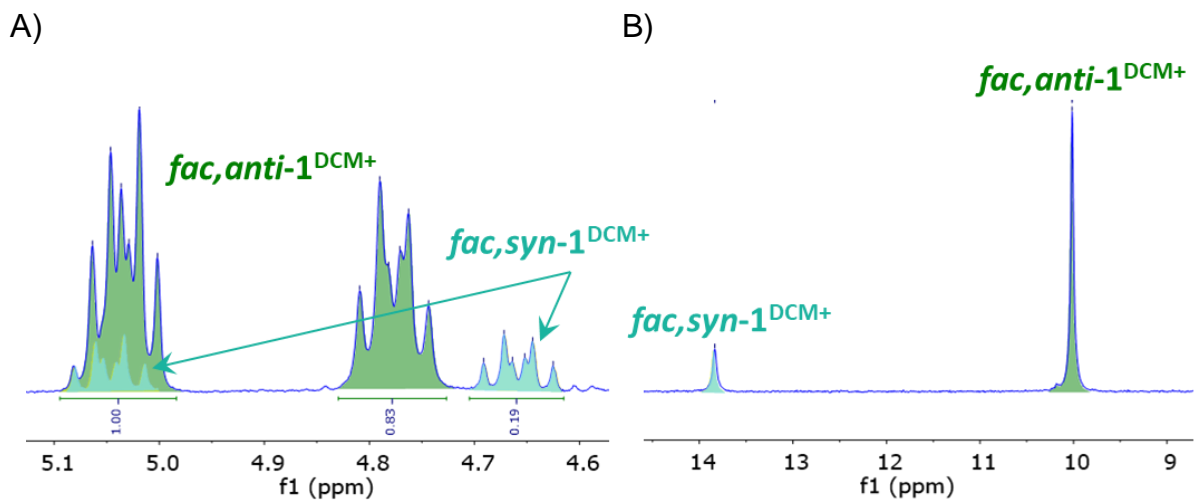
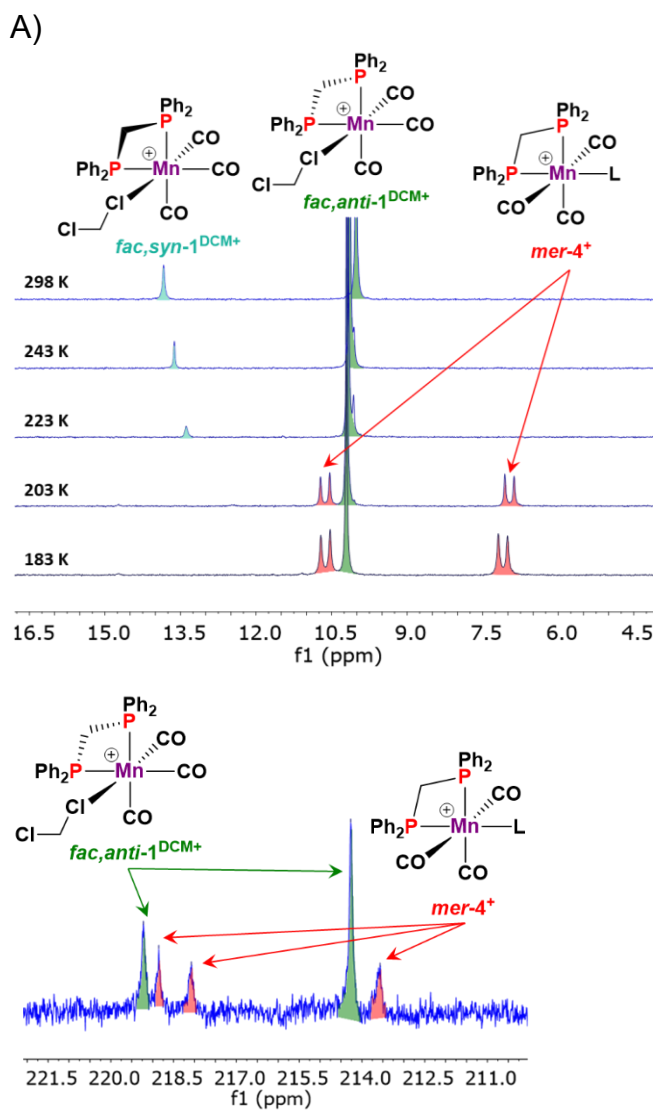


Схема 10. *Anti*- и *syn*-изомеры комплекса  $\text{fac-1}^{\text{DCM}\oplus}$ ( $\text{BAr}_4$ ).

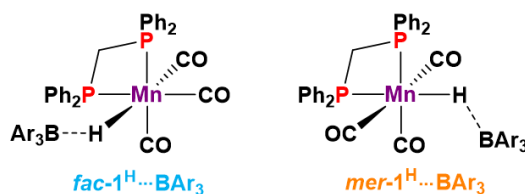


**Рисунок 2.** Спектры ЯМР комплекса  $fac-[1^{DCM}](BAr_4)$  в  $CD_2Cl_2$  при 298 К: А)  $^1H$  (600.1 МГц), область сигналов  $PCl_2P$ ; В)  $^{31}P\{^1H\}$  (243.0 МГц).

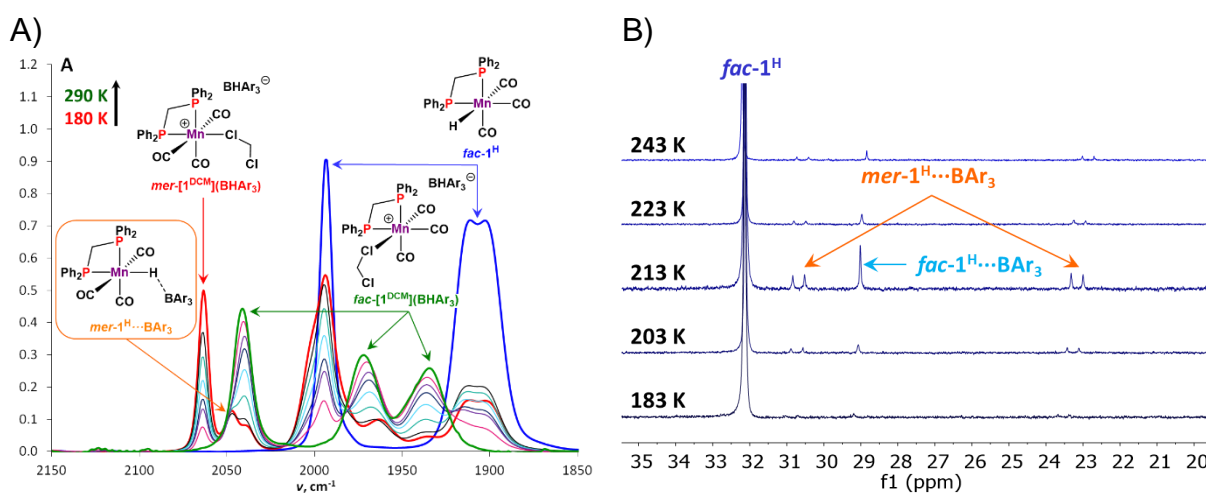


**Рисунок 3.** Взаимодействие между  $fac-1^H$  и 1 экв.  $[Ph_3C]BAr_4$ : А) ЯМР  $^{31}P\{^1H\}$  (243 МГц) мониторинг в  $CD_2Cl_2$  при 183–293 К. В) Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  (150.9 МГц) в  $CD_2Cl_2$  при 183 К, область сигналов CO группы.

Ближайшее рассмотрение низкотемпературных ИК-спектров позволяет заметить дополнительную полосу CO, исчезающую при нагревании (Рисунок 1А). Поскольку природа этого промежуточного соединения с более высокой частотой валентных колебаний CO группы, была неясна, был проведён низкотемпературный ЯМР-мониторинг (Рисунок 3А). В фосфорных спектрах ЯМР при низкой температуре были обнаружены дублетные сигналы, соответствующие структуре с неэквивалентными атомами фосфора. Наличие ещё и трех различных CO резонансов свидетельствует о *меридиональной* геометрии интермедиата  $mer-4^+$  (Рисунок 3В). Обнаружение меридионального аддукта  $mer-4^+$  указывает на возможность его участия в процессе переноса гидрида. В то же время реакция с более слабой кислотой Льюиса  $B(C_6F_5)_3$  позволила спектрально охарактеризовать  $fac-1^H \cdots BAr_3$  и  $mer-1^H \cdots BAr_3$  интермедиаты процесса переноса гидрида (Схема 11, Рисунок 4).



**Схема 11.** Нековалентно связанные аддукты  $fac-1^H \cdots BAr_3$  и  $mer-1^H \cdots BAr_3$ .

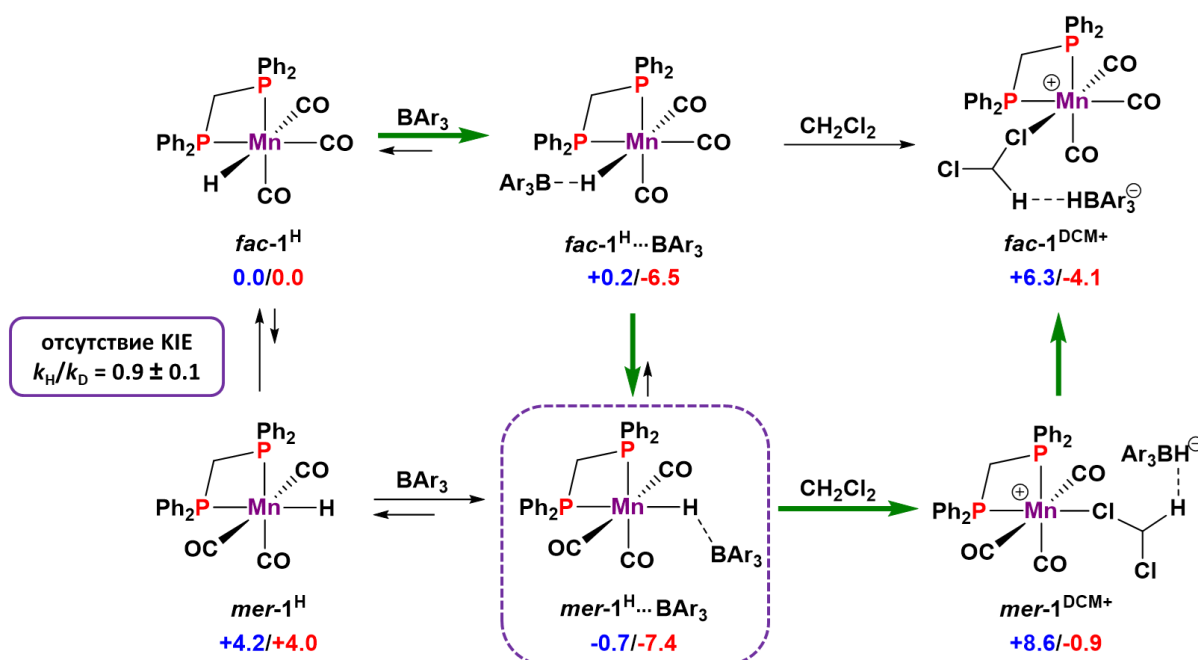


**Рисунок 4.** А) ИК мониторинг взаимодействия между  $fac-1^H$  и 1.5 экв.  $BAr_3$  в  $CH_2Cl_2$  при 180–290 К ( $c = 0.003$  М,  $l = 0.05$  см). В) ЯМР  $^{31}P\{^1H\}$  (243 МГц) мониторинг

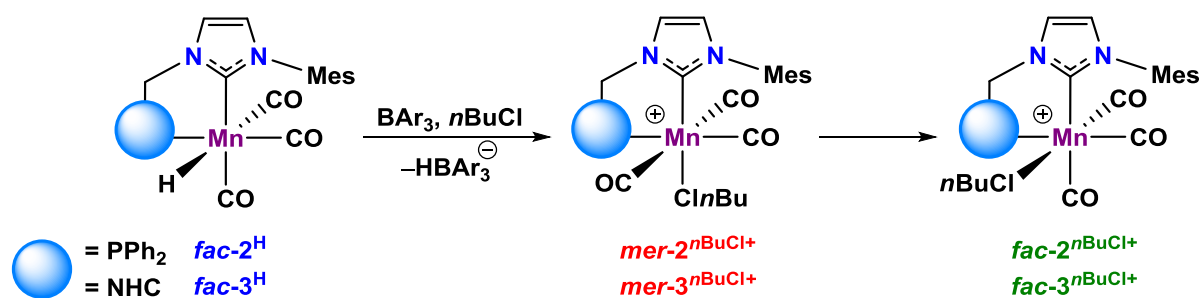


реакции между  $fac-1^H$  и  $BAr_3$  в  $CD_2Cl_2$  при 183–243 К, иллюстрирующий образование нековалентно связанных аддуктов  $fac-1^H \cdots BAr_3$  и  $mer-1^H \cdots BAr_3$ .

Меридиональные изомеры гидридов марганца и катионных продуктов менее термодинамически стабильны, чем *фасиальные*, однако для нековалентных аддуктов наблюдается обратная тенденция. Доминирующий путь реакции проходит через изомеризацию *фасиального* нековалентного аддукта в более стабильный меридиональный изомер, обладающий большей гидридностью (Схема 12). Отсутствие кинетического изотопного эффекта указывает, что разрыв связи Mn–H не является скоростью определяющей стадией, что подтверждает ключевую роль *fac/mer* изомеризации в процессе переноса гидрида.

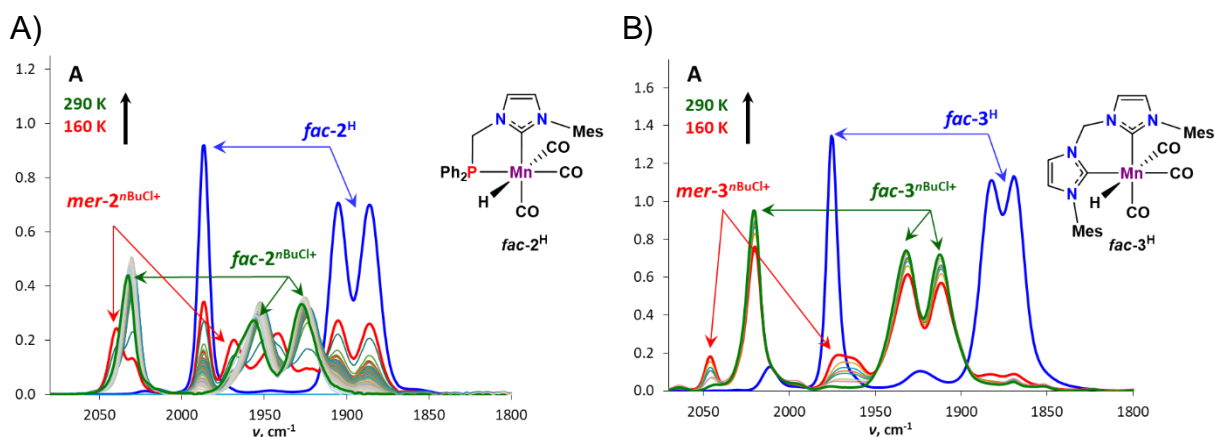


**Схема 12.** Механизм переноса гидрида от  $fac-1^H$  к  $BAr_3$ , основанный на результатах DFT расчётов ( $\omega B97XD/def2-TZVP/SMD(CH_2Cl_2)$ ). Значения разницы между свободными энергиями образования комплексов  $\Delta\Delta G^\circ_{298}/\Delta\Delta G^\circ_{190}$  отображены синим/красным и указаны в ккал/моль. Основной путь реакции отмечен зелёными стрелками.

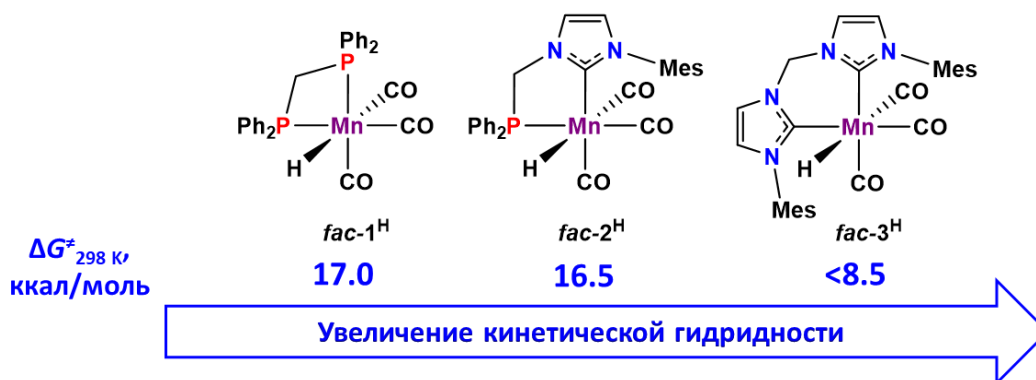


**Схема 13.** Общий механизм взаимодействия комплексов *fac*-[(L-L')Mn(CO)<sub>3</sub>H] с BAr<sub>3</sub> в *n*BuCl, (L-L' = P-NHC, bisNHC).

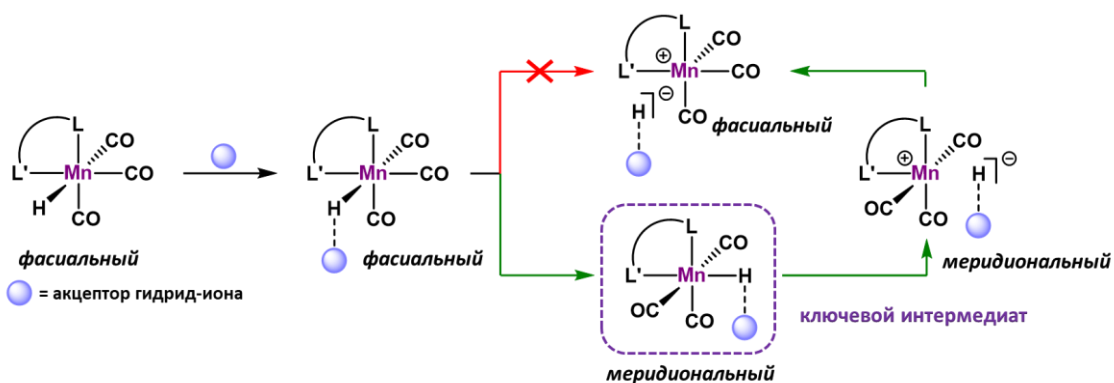
Гидридные комплексы с более электрон донорными лигандами реагируют по аналогичному механизму через образование меридиональных интермедиатов, согласно спектральным наблюдениям (Рисунок 5). Кроме того, скорость реакции ожидаемо увеличивается при возрастании донорности лиганда (Схема 11), а ключевым этапом процесса переноса гидрода является образование *меридиональных* нековалентных аддуктов с повышенной кинетической гидридностью (Схема 12).



**Рисунок 5.** ИК мониторинг в *n*BuCl при 160–290 К реакции 1.1 экв.  $\text{VAg}_3$  с: А)  $\text{fac-2}^{\text{H}}$  и В)  $\text{fac-3}^{\text{H}}$ ; ( $c = 0.003 \text{ M}$ ,  $l = 0.05 \text{ см}$ ).



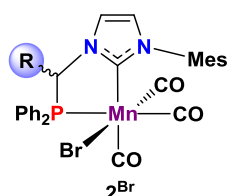
**Схема 14.** Экспериментальные значения кинетической гидридности комплексов  $\text{fac}-(\text{L-L}')\text{Mn}(\text{CO})_3\text{H}$  ( $\text{L-L}' = \text{dppe}, \text{P-NHC}, \text{bisNHC}$ ).



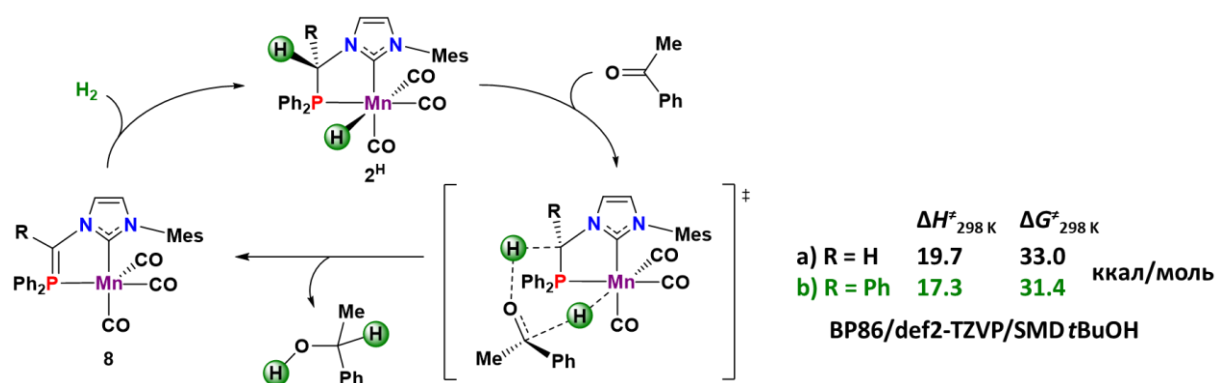
**Схема 15.** Возможные пути переноса гидрид-иона от октаэдрических комплексов  $\text{Mn}(\text{I})$  с бидентатными донорными длигандами  $\text{fac}-(\text{L-L}')\text{Mn}(\text{CO})_3\text{H}$ .

### 3. Влияние заместителя в NHC–фосфиновом лиганде комплексов Mn(I) на каталитическое гидрирование кетонов

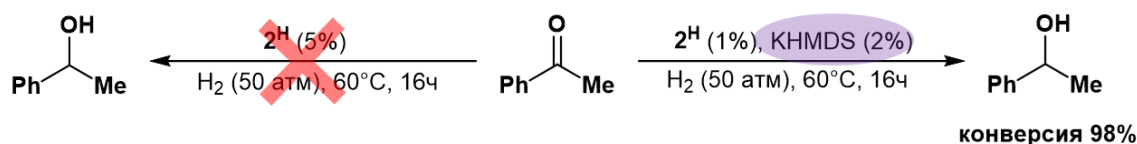
На следующем этапе был исследован механизм каталитического гидрирования ацетофенона комплексами *fac-2<sup>Br</sup>* (Схема 16). Предварительные расчеты показали, что внешнесферный бифункциональный механизм крайне маловероятен (Схема 17). Кроме того, он не согласуется с экспериментальными наблюдениями, изолированный гидрид марганца оказался совершенно неэффективен в гидрировании кетонов, но каталитическая активность может быть восстановлена в присутствии основания (Схема 18), что указывает на более сложную механистическую картину.



**Схема 16.** Комплекс Mn(I) с NHC–фосфиновым лигандом *fac-2<sup>Br</sup>*: *fac-2a<sup>Br</sup>* (R = H); *fac,syn-2b<sup>Br</sup>* (R = Ph).

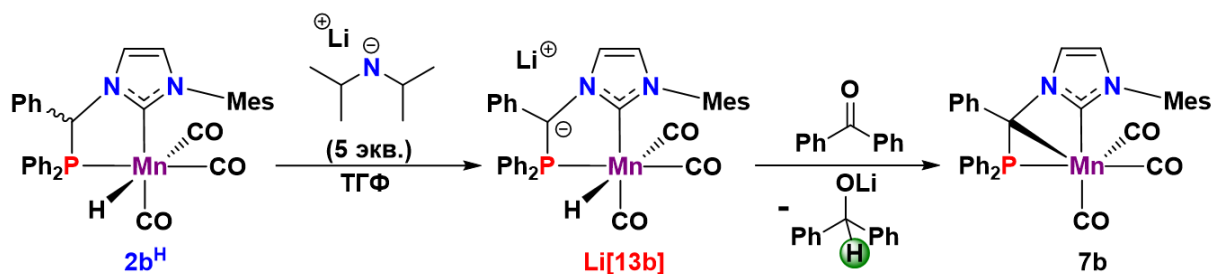


**Схема 17.** Механизм concerted активации ацетофенона гидридными комплексами Mn(I) *fac-2a<sup>H</sup>* и *fac,syn-2b<sup>H</sup>*.



**Схема 18.** Возможные пути переноса гидрид-иона от октаэдрических комплексов Mn(I) с бидентатными донорными дилигандами *fac-[(L–L')Mn(CO)<sub>3</sub>H]*.

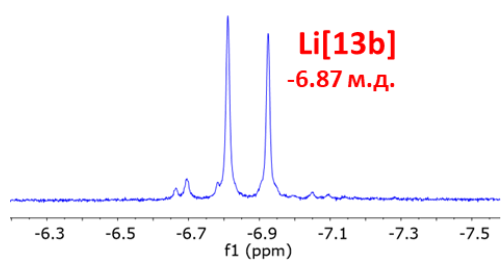
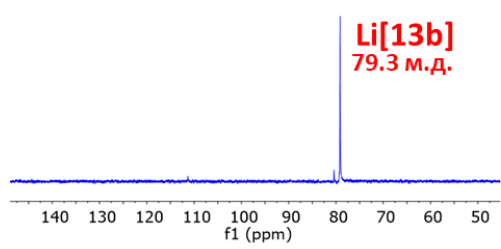
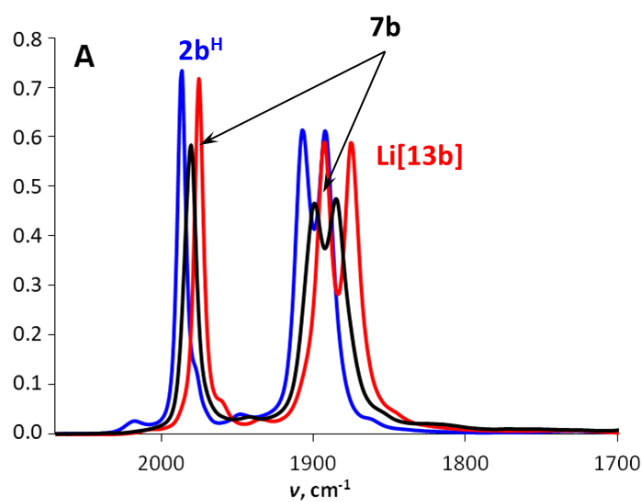
Для рационального объяснения роли основания, было проведено исследование модельных реакций (Схема 19). Использование сильного основания LDA позволило получить и охарактеризовать гидридный комплекс  $\text{Li}[13\text{b}]$  с депротонированным мостом (Рисунок б). Его реакция с дифенилкетонем при комнатной температуре приводит к образованию циклометилированного комплекса **7b** и продукта гидрирования кетона, что позволило предположить ключевую роль анионных гидридов марганца в гидрировании кетонов.



**Схема 19.** Образование комплекса  $\text{Li}[13\text{b}]$  при взаимодействии комплекса **2b<sup>H</sup>** с избытком LDA (5 экв.), и его последующее взаимодействие с дифенилкетонем.

A)

B)



**Рисунок 6.** А) ИК спектры комплекса  $2b^H$  ( $n = 0.019$  ммоль, **синий**) и смеси после добавления LDA (5 экв., **красный**) при 243 К ( $-30^\circ\text{C}$ ) и дифенилкетона (2 экв., **чёрный**) при комнатной температуре в ТГФ;  $l = 0.01$  см. В) Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162.0 МГц, *вверху*) и  $^1\text{H}$  (400.1 МГц, *внизу*) смеси комплекса  $2b^H$  ( $n = 0.038$  ммоль) и LDA (5 экв.) в ТГФ- $d_8$  при 243 К ( $-30^\circ\text{C}$ ).

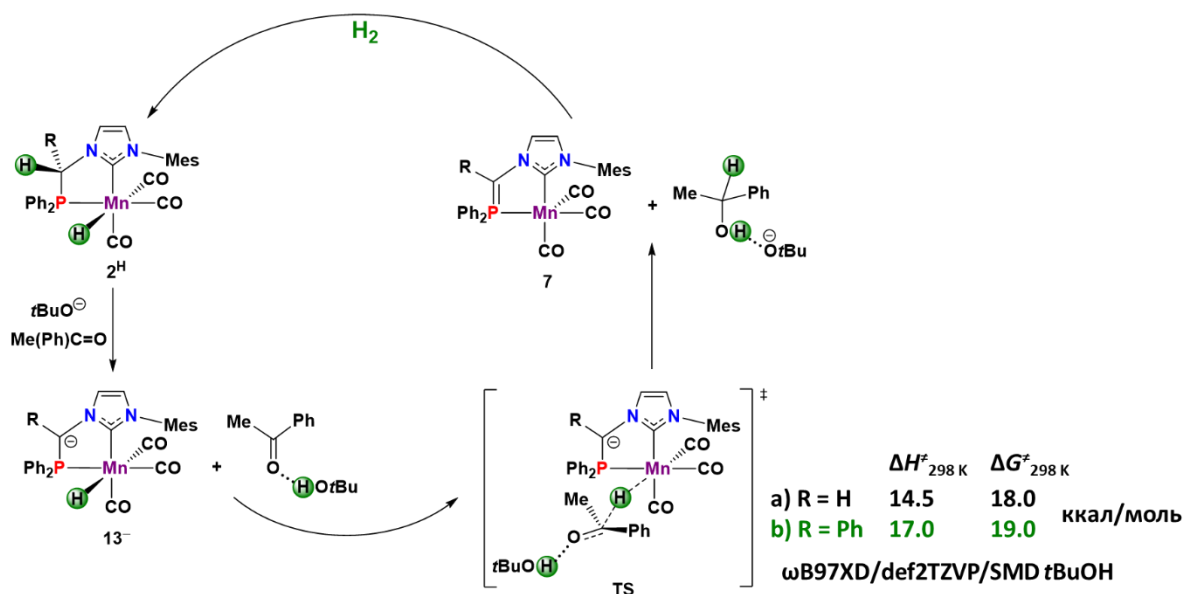


Схема 20. Внешнесферный межмолекулярный механизм гидрирования ацетофенона анионными комплексами  $13^-$ .

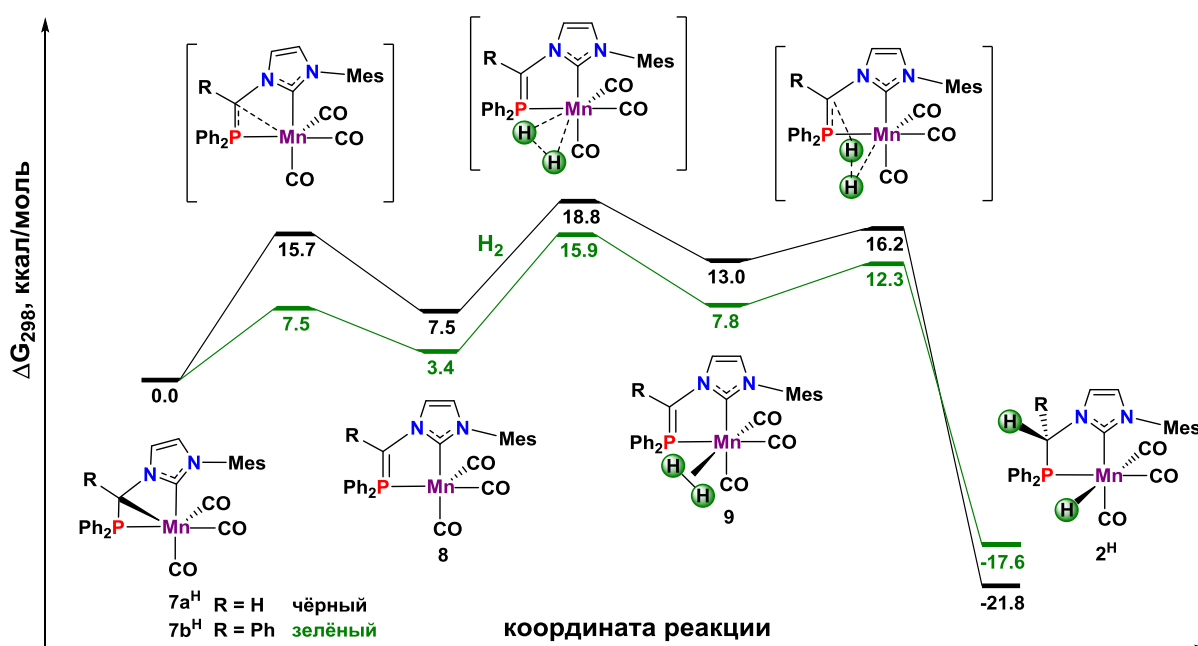


Схема 21. Рассчитанные (DFT/BP86/def2-TZVP/SMD(толуол)) энергетические профили кооперативной активации  $\text{H}_2$  комплексами  $7a$  (чёрный) и  $7b$  (зелёный). Значения  $\Delta G_{298}$  приведены в ккал/моль относительно  $7a$  или  $7b$  для каждого профиля, соответственно.

Действительно, внешнесферный межмолекулярный механизм, в котором анионный гидрид  $13^-$  выступает в качестве донора гидрид-иона, а бутиловый спирт в качестве

донора протона, имеет разумные барьеры активации (Схема 20). Несмотря на то, что эти цифры не объясняют более высокой активности фенил замещённого комплекса в сравнении с незамещённым аналогом, этот эффект связан с большей стабильностью фенил-замещённых анионных интермедиатов  $13^-$  и более лёгкой активацией водорода на последней стадии каталитического цикла, как видно из энергетического профиля стехиометрической активации водорода фосфин-карбеновыми комплексами  $2^{Br}$  (Схема 21).



## 4. Mn(I)-катализируемое дегидрирование амин-боранов

В заключительной части диссертационной работы был исследован процесс дегидрирования диметиламин-борана ( $\text{Me}_2\text{NHBH}_3$ ) катионными комплексами Mn(I) (Схема 22). Даже в неоптимизированных условиях катионный комплекс с bisNHC лигандом  $3^{n\text{BuCl}^+}$  продемонстрировал достаточно высокую активность в сравнении с другими каталитическими системами на основе марганца (Схема 23), что свидетельствует о потенциальной возможности создания высокоэффективного катализатора для дегидрирования амин-боранов.

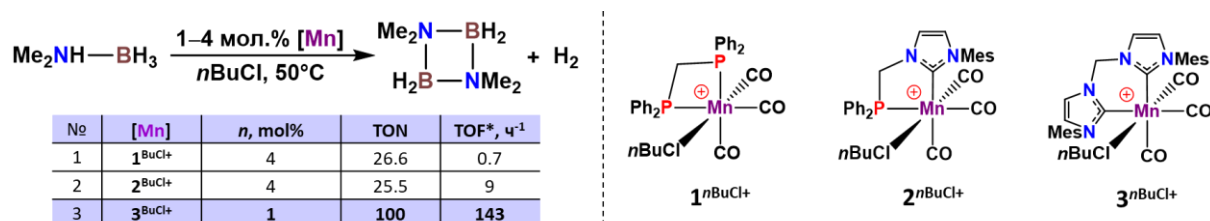


Схема 22. Дегидрирование  $\text{Me}_2\text{NHBH}_3$  в присутствии катионных комплексов Mn(I).

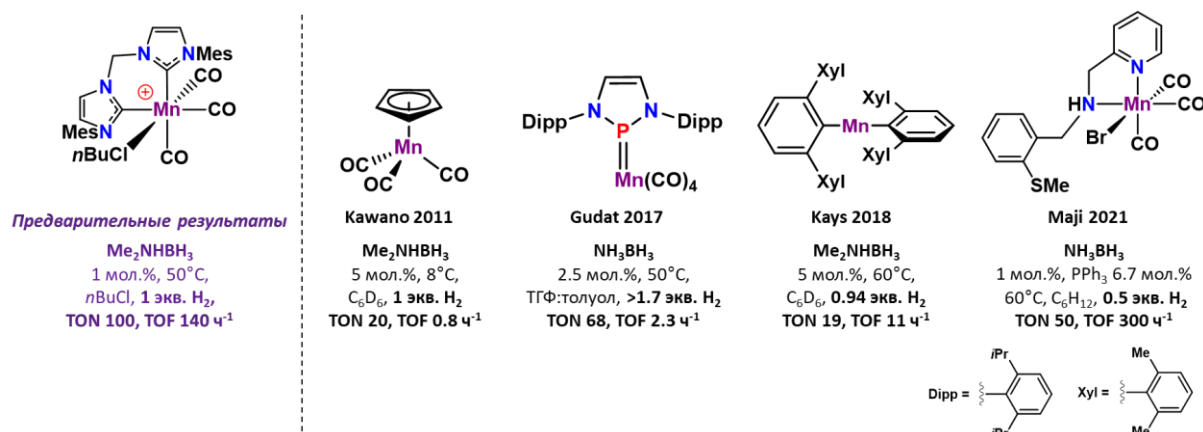


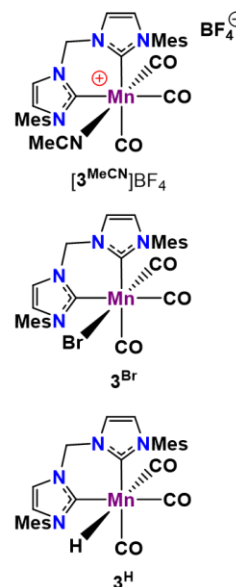
Схема 23. Сравнение каталитической активности комплексов на основе марганца в дегидрировании  $\text{Me}_2\text{NHBH}_3$ .

Процесс оптимизации условий реакции показал, что для эффективного процесса дегидрирования необходим катионный комплекс, который генерируется из стабильного бромида марганца и абстрактора галогена (Схема 24). Активность системы улучшается в присутствии некоординирующего растворителя и абстрактора галогена с некоординирующим противоионом.



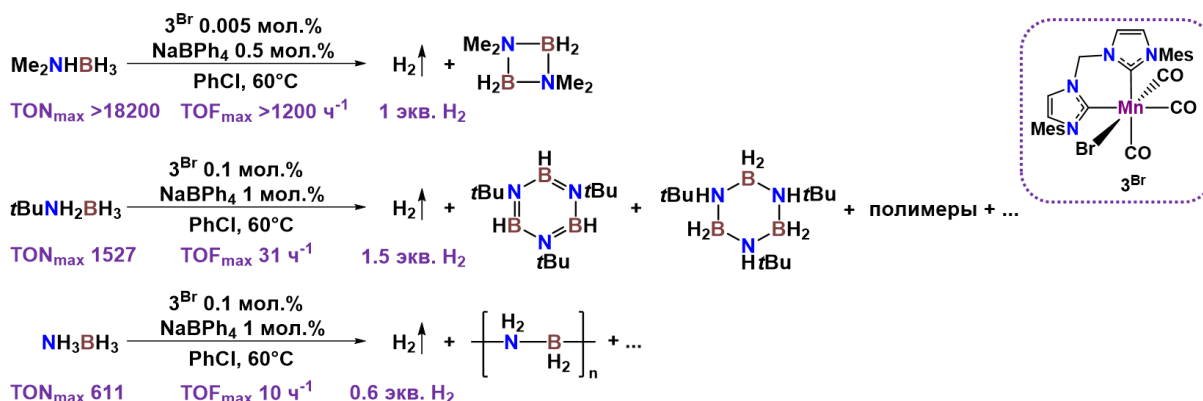
№	[Mn]	NaBX <sub>4</sub>	Растворитель	TON	TOF*, ч <sup>-1</sup>	Время реакции
1	[3 <sup>MeCN</sup> ]BF <sub>4</sub>	-	PhCl	981	38	26 ч
2	3 <sup>Br</sup>	NaBF <sub>4</sub>	PhCl	902	13	69 ч
3	3 <sup>Br</sup>	NaB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	PhCl	1000	244	4 ч
4	3 <sup>Br</sup>	NaBPh <sub>4</sub>	PhCl	1000	260	4 ч
5	3 <sup>Br</sup>	NaBPh <sub>4</sub> , Hg	PhCl	1000	256	4 ч
6	3 <sup>Br</sup>	NaBPh <sub>4</sub>	THF	1000	38	26 ч
7	3 <sup>Br</sup>	NaBPh <sub>4</sub>	PhF	1000	149	7 ч
8	3 <sup>Br</sup>	-	PhCl	535	5	118 ч
9	3 <sup>H</sup>	-	PhCl	253	4	69 ч

\*среднее значение TOF за время полной конверсии субстрата



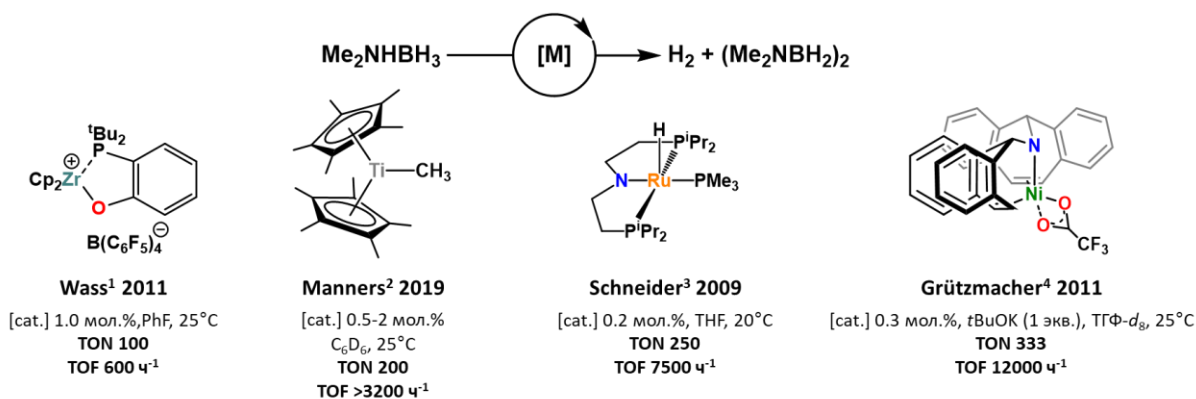
### Схема 24. Оптимизация Mn-катализируемой реакции дегидрирования Me<sub>2</sub>NHBH<sub>3</sub>.

В оптимизированных условиях катализатор способен совершать более 18000 циклов с максимально возможной скоростью около 1200 оборотов в час. Система также продемонстрировала умеренную активность и на менее реакционноспособных субстратах при загрузках менее 1 мол.% (Схема 25).

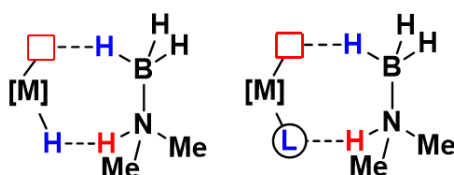


### Схема 25. Дегидрирование различных амин-боранов в присутствии 3<sup>Br</sup>/NaBPh<sub>4</sub>.

Стоит отметить, что предложенная каталитическая система 3<sup>Br</sup>/NaBPh<sub>4</sub> оказалась конкурентоспособной с самыми активными каталитическими системами для дегидрирования диметиламин-борана (Схема 26). Однако остаётся неясным вопрос о механизме реакции, так как большинство существующих на данной момент каталитических систем содержат кислотный и основной центр (Схема 27), а в исследованном катионном комплексе основной центр отсутствует.

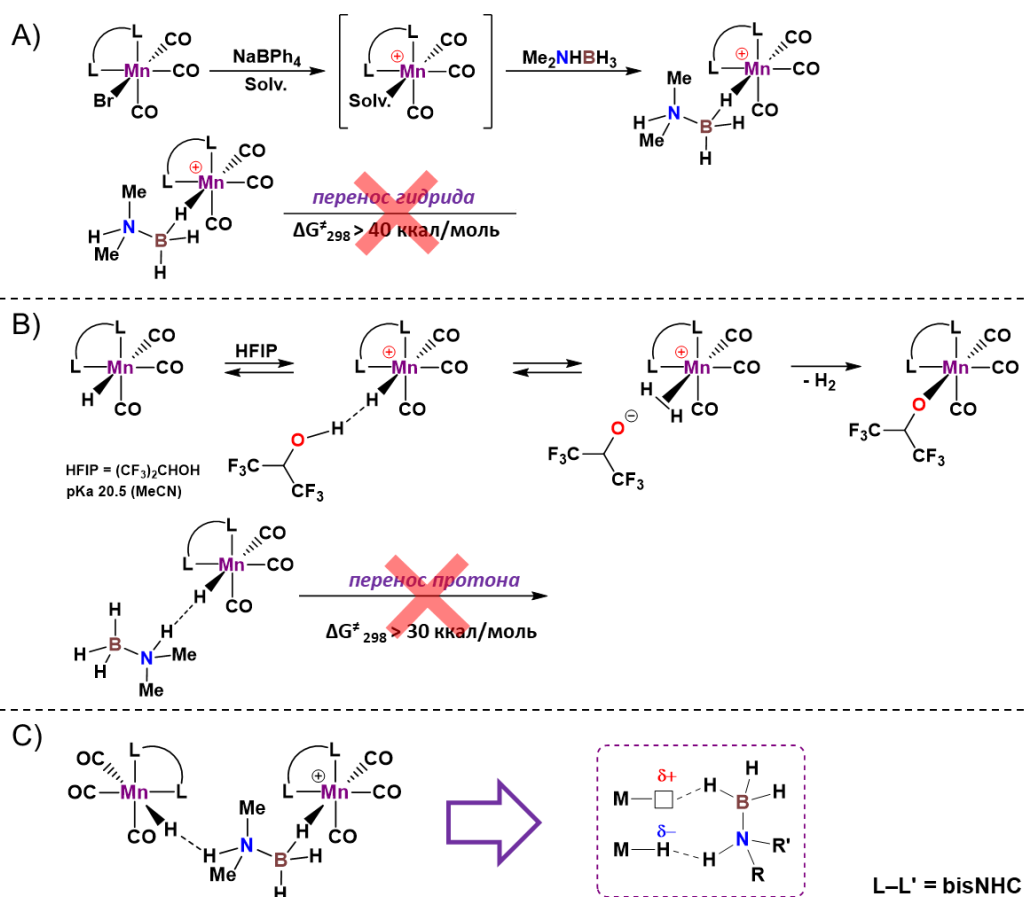


**Схема 26.** Наиболее активные комплексы на основе 3d металлов для дегидрирования  $\text{Me}_2\text{NHBH}_3$ .

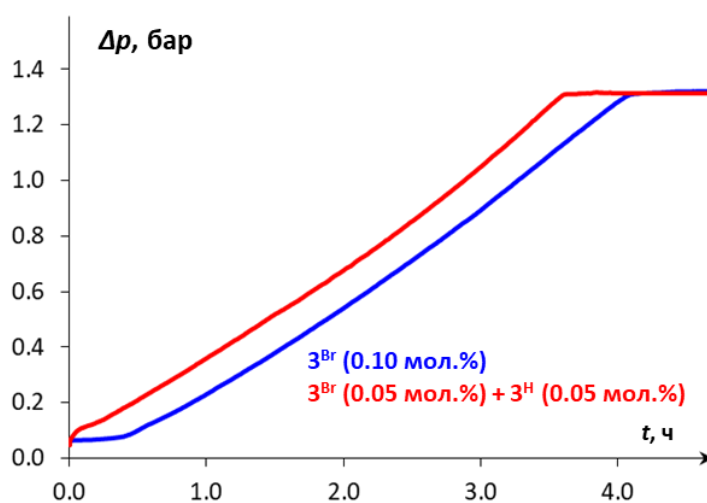


**Схема 27.** Бифункциональная активация N–H и B–H связей в  $\text{Me}_2\text{NHBH}_3$  комплексами переходных металлов.

Несмотря на то, что катион образует комплекс с  $\text{Me}_2\text{NHBH}_3$  как кислота Льюиса, перенос гидрида в данном аддукте невыгоден (Схема 28А). В то же время, гидридный комплекс марганца(I) может выступать в роли основания, и протонироваться ХН кислотами, например, гексафторизопропанолом (HFIP), но в случае диметиламинборана перенос протона будет не выгоден (Схема 28В). На основании ранее полученных нашей группой результатов для других биметаллических систем [Е. S. Osipova et al. *Chem. Sci.* 2021, 12, 3682–3692], было сделано предположение, что активация N–H и B–H связей осуществляется через тройной аддукт  $\text{Me}_2\text{NHBH}_3$  с катионным и гидридным комплексами марганца(I) (Схема 28С). И, действительно, добавление гидрида марганца в реакцию улучшает эффективность каталитической системы, за счёт исчезновения индукционного периода (Рисунок 7).

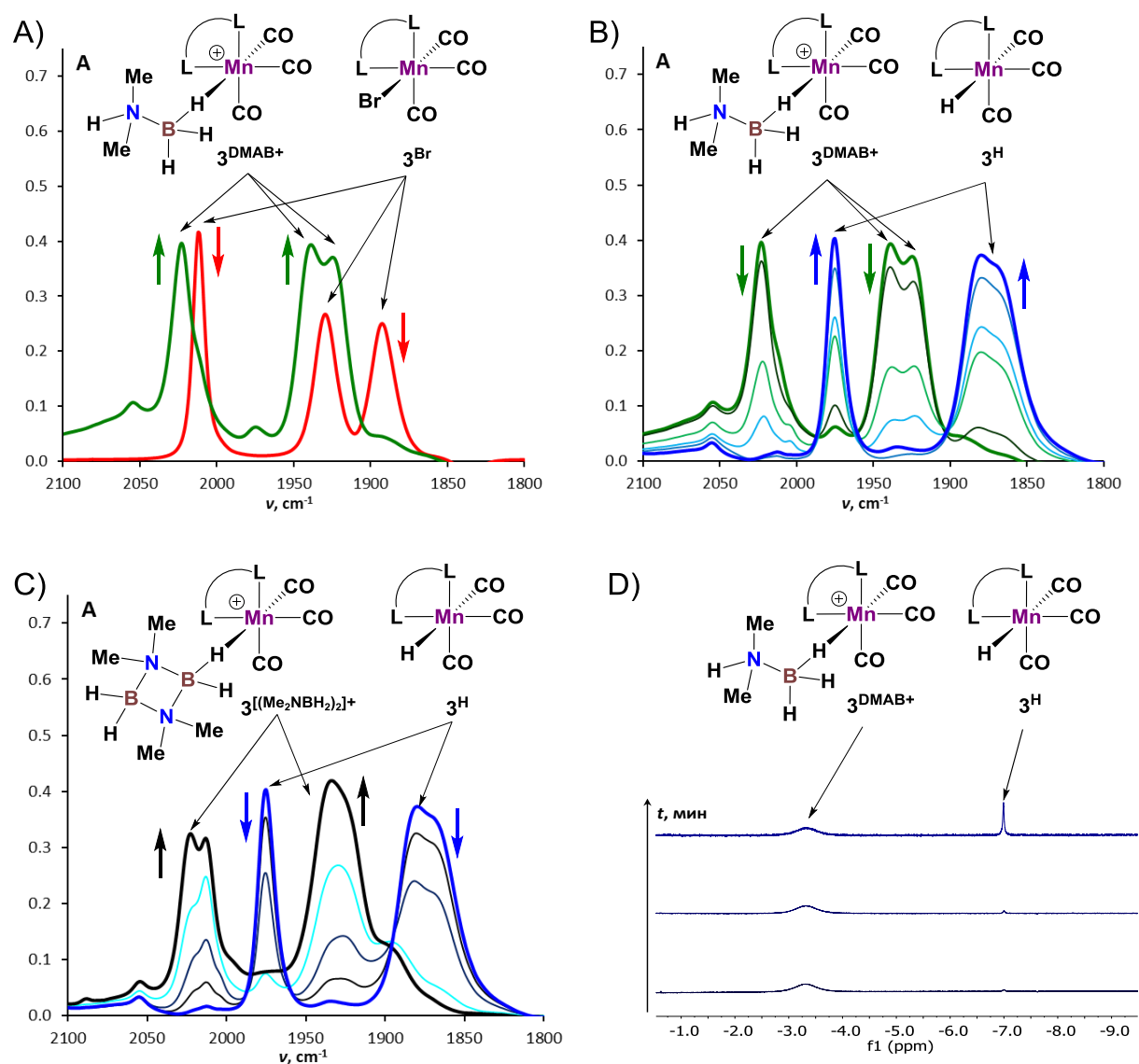


**Схема 28.** А) Образование аддукта  $\text{Me}_2\text{NHBH}_3$  с катионным комплексом  $\text{Mn(I)}$ . В) Протонирование гидридного комплекса  $\text{Mn(I)}$  гексафторизопропанолом (*вверху*) и диметиламин-бораном (*внизу*). С) Активация N–H и B–H связей через образование тройного аддукта  $\text{Me}_2\text{NHBH}_3$  с катионным и гидридным комплексами марганца(I).



**Рисунок 7.** Кинетические профили зависимости  $\Delta p$  от времени для дегидрирования  $\text{Me}_2\text{NHBH}_3$  в  $\text{PhCl}$  при  $50^\circ\text{C}$ , катализируемого  $3^{\text{Br}}/\text{NaBPh}_4$  (0.1 мол.% / 1 мол.%; **синий**) или смесью  $3^{\text{Br}}/3^{\text{H}}/\text{NaBPh}_4$  (0.05 мол.% / 0.05 мол.% / 1 мол.%, **красный**).

Спектральный мониторинг реакции показал, что катион марганца координирует молекулу  $\text{Me}_2\text{NHBH}_3$  (Рисунок 8А), и затем трансформируется в гидридный комплекс (Рисунок 8В). Одновременное присутствие катионного и гидридного комплексов было зафиксировано также в ЯМР спектрах (Рисунок 8D), в подтверждение нашей гипотезы о тройном комплексе. По окончании реакции в системе остаётся катионный комплекс с координированным продуктом (Рисунок 8С).



**Рисунок 8.** Мониторинг дегидрирования  $\text{Me}_2\text{NHBH}_3$  ( $c_0 = 0.30$  М) в присутствии  $3^{\text{Br}}$  (3.3 мол.%) и  $\text{NaVPh}_4$  (16.5 мол.%),  $\text{L-L} = \text{bisNHC}$ . ИК спектры (область  $\nu_{\text{CO}}$ ) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $30^\circ\text{C}$ ;  $l = 0.01$  см: А) комплекса  $3^{\text{Br}}$  (красный) и реакционной смеси через 2 мин. после добавления  $\text{Me}_2\text{NHBH}_3$  (зелёный). В) реакционной смеси от 2 мин. (зелёный) до 20 мин. (синий) и С) реакционной смеси от 20 мин. (синий) до 40 мин. (чёрный)

реакционного времени. D) Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (400.1 МГц,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) реакционной смеси после добавления  $\text{Me}_2\text{NHBH}_3$ .

На основе полученных данных был предложен механизм реакции (Схема 29), где ключевым интермедиатом является тройной комплекс  $14^+$ . В результате переноса протона в  $14^+$  образуется диводородный комплекс марганца  $3^{\text{H}_2^+}$ . Он теряет молекулу  $\text{H}_2$ , регенерируя катионный комплекс  $3^{\text{DMAB}^+}$ . Перенос гидрида в оставшемся цвиттер-ионном комплексе  $15$ , приводит к образованию гидридного комплекса марганца  $3^{\text{H}}$  и замыканию каталитического цикла. Перенос протона является скорость-определяющей стадией, что экспериментально подтвердилось соответствующими значениями кинетического изотопного эффекта для дейтерированных производных диметиламин-борана :  $v_{\text{NHBH}}/v_{\text{NDBH}} = 2.1$ ,  $v_{\text{NHBH}}/v_{\text{NHB D}} = 1.5$ ,  $v_{\text{NHBH}}/v_{\text{NDB D}} = 2.9$ .

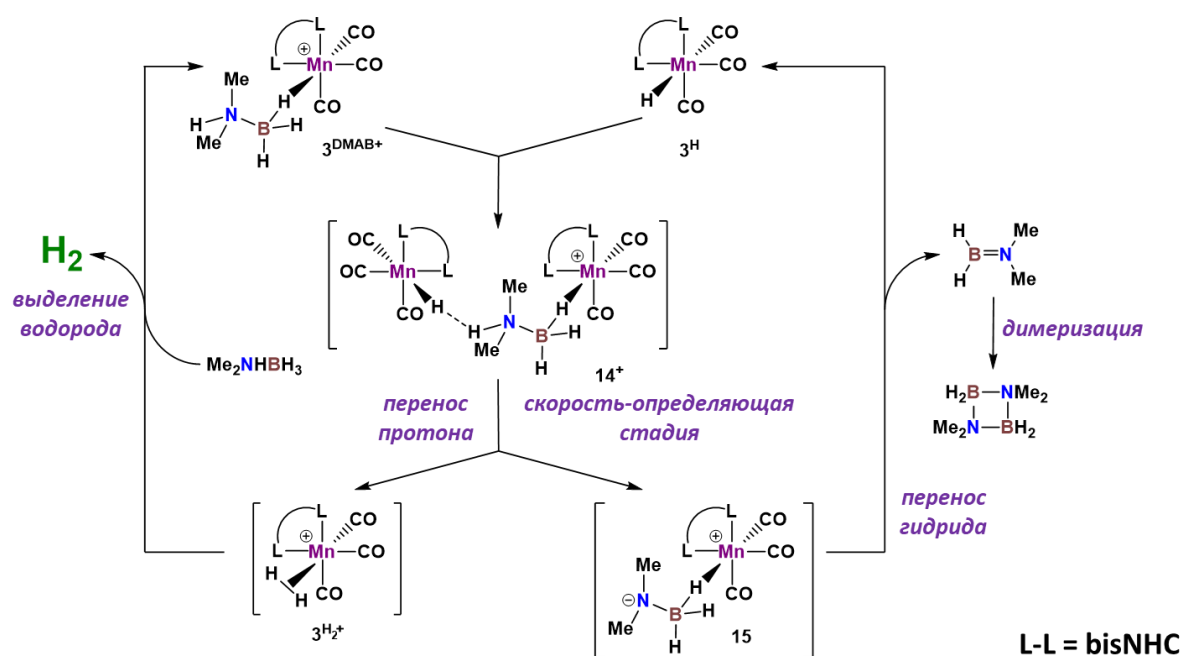


Схема 29. Механизм дегидрирования  $\text{Me}_2\text{NHBH}_3$  в присутствии  $3^{\text{Br}}/\text{NaBPh}_4$ .

## 5. Заключение

1. Исследования гидридного переноса от комплексов  $fac\text{-}[(L-L')Mn(CO)_3H]$  к кислотам Льюиса  $(B(C_6F_5)_3, [Ph_3C](B(C_6F_5)_4))$  показали, что ключевой стадией является образование нековалентносвязанных аддуктов с *меридиональной* геометрией, обладающих повышенной кинетической гидридностью.
2. Для комплексов  $(L-L')Mn(CO)_3H$  впервые была проведена экспериментальная характеристика катионных комплексов и нековалентносвязанных аддуктов с *меридиональной* геометрией.
3. Кинетическая гидридность комплексов  $fac\text{-}[(L-L')Mn(CO)_3H]$  увеличивается при замене фосфиновых групп на более электрон донорные *N*-гетероциклические карбены:  
 $fac\text{-}[(dppm)Mn(CO)_3H] < fac\text{-}[(P-NHC)Mn(CO)_3H] \lll fac\text{-}[(bisNHC)Mn(CO)_3H]$
4. Депротонирование комплексов  $fac\text{-}[(L-L')Mn(CO)_3H]$  сильными основаниями (LDA, KHMDS) происходит по мосту лиганда. Образующиеся анионные гидриды  $fac\text{-}[(P-NHC)Mn(CO)_3H]^-$  являются интермедиатами в реакциях гидрирования кетонов комплексами  $fac\text{-}[(P-NHC)Mn(CO)_3Br]$ .
5. Показано, что введение фенильного заместителя увеличивает кислотность связи C–H в мосту лиганда, стабилизирует анионный гидридный комплекс Mn(I), необходимый для переноса гидрид-иона на приводя к увеличению каталитической активности.
6. При дегидрировании амин-боранов системой  $fac\text{-}[(bisNHC)Mn(CO)_3Br]/NaBPh_4$  активация N–H и B–H связей происходит за счет межмолекулярной кооперации катионного и гидридного комплексов марганца (I), образующихся в реакционной смеси из одного общего монометаллического предшественника, что отличается от ранее описанных в литературе биметаллических систем на основе двух разных металлов.
7. Оптимизация каталитической системы  $fac\text{-}[(bisNHC)Mn(CO)_3Br]/NaBPh_4$  позволила добиться рекордной производительности для  $Me_2NHBH_3$  (TON > 18200, TOF > 1200 ч<sup>-1</sup>), что превосходит существующие катализаторы на основе 3d металлов более чем в 50 раз.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Gulyaeva E.S. Impact of the Methylene Bridge Substitution in Chelating NHC-Phosphine Mn (I) Catalyst for Ketone Hydrogenation / E.S. Gulyaeva, R. Buhaibeh, M. Boundor, K. Azouzi, J. Willot, S. Bastin, C. Duhayon, N. Lugan, O.A. Filippov, J.B. Sortais, D.A. Valyaev, Y. Canac // Chem. Eur. J. – 2024. – Vol. 30. – № 22. – P. e202304201.
  2. Gulyaeva E.S. Two active species from a single metal halide precursor: a case study of highly productive Mn-catalyzed dehydrogenation of amine-boranes via intermolecular bimetallic cooperation / E.S. Gulyaeva, E.S. Osipova, S.A. Kovalenko, O.A. Filippov, N.V. Belkova, L. Vendier, Y. Canac, E.S. Shubina, D.A. Valyaev // Chem. Sci. – 2024. – Vol. 15. – № 4. – P. 1409–1417.
  3. Osipova E.S. *Fac-to-mer* isomerization triggers hydride transfer from Mn(I) complex *fac*-[(dppm)Mn(CO)<sub>3</sub>H] / E.S. Osipova, E.S. Gulyaeva, N.V. Kireev, S.A. Kovalenko, C. Bijani, Y. Canac, D.A. Valyaev, O.A. Filippov, N.V. Belkova, E.S. Shubina // Chem. Commun. – 2022. – Vol. 58. – № 32. – P. 5017–5020.
- Gulyaeva E.S. Towards ligand simplification in manganese-catalyzed hydrogenation and hydrosilylation processes / E.S. Gulyaeva, E.S. Osipova, R. Buhaibeh, Y. Canac, J.B. Sortais, D.A. Valyaev // Coord. Chem. Rev. – 2022. – Vol. 458. – P. 214421.