

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

На правах рукописи

Бушков Николай Сергеевич

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

1.4.8. – химия элементоорганических соединений

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2025

Работа выполнена в Группе гетерогенного металлокомплексного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Научный руководитель **Зарубин Дмитрий Николаевич**
кандидат химических наук, руководитель Группы гетерогенного металлокомплексного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

Официальные оппоненты **Вацадзе Сергей Зурабович**
доктор химических наук, профессор РАН, заведующий Лабораторией супрамолекулярной химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Зайцев Кирилл Владимирович
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории биологически активных органических соединений Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Защита диссертации состоится «28» октября 2025 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета 24.1.161.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН по адресу: 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на официальном сайте Института элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, адрес сайта <https://ineos.ac.ru>

Автореферат разослан «__»_____2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.161.01
кандидат химических наук

Ольшевская В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Гетерометатезис (метатезис гетероолефинов и гетероалленов), реализуемый посредством гомогенного или гетерогенного металлокомплексного катализа – относительно молодая ветвь развития в области метатезиса непредельных соединений. Несмотря на богатую химию комплексов переходных металлов с кратносвязанными лигандами (алкилиденовых, имидных, нитридных, фосфиниденовых, оксо-комплексов и т.д.), в частности, разнообразие реакций стехиометрического гетерометатезиса, пока лишь немногие из них легли в основу практически значимых каталитических процессов. В Группе гетерогенного металлокомплексного катализа ИХЭОС РАН инициировано и в данной работе продолжено развитие методологии одной из наиболее актуальных и в прикладном отношении перспективных реакций этого типа – *оксо-имидного гетерометатезиса*, нацеленное на разработку нового общего подхода к органическим имидам/имидам, в особенности труднодоступным классическими методами синтеза.

Степень разработанности темы исследования. Ранее в рамках методологии оксо-имидного гетерометатезиса, были реализованы Re-, Mo-, V- и Ta-катализируемое имидирование карбонильных соединений и ДМФА изоцианатами и *N*-сульфиниламинами, а также V-, Mo- и Ta-катализируемые реакции самоконденсации последних в карбодиимиды и диимины серы (сульфодиимины) соответственно. При этом качественно нового уровня эффективности, позволившего значительно расширить прикладные возможности метода, в частности, перейти от имидирования альдегидов к разнообразным кетонам, удалось достичь при переходе от гомогенных к гетерогенизированным на SiO₂ катализаторам с использованием подходов «Металлоорганической химии на поверхности» (Surface Organometallic Chemistry, SOMC), подразумевающих ковалентную фиксацию (*графтинг*) молекулярных металлокомплексных предшественников на поверхности подложки. Сопоставление описанных в литературе катализаторов оксо-имидного гетерометатезиса на основе различных переходных металлов показало наличие корреляции их активности с реакционной способностью имидных комплексов соответствующих элементов в стехиометрическом оксо-имидном обмене, которая возрастает при движении влево по периоду и вниз по группе Периодической системы. В то же время ассортимент применяемых в гетерогенном катализе металлов ограничен лишь подгруппой ванадия и молибденом без задействования металлов 4 группы, несмотря на то, что, благодаря ярко выраженной оксофильности, именно их соединения обладают наибольшим потенциалом, чтобы проявить высокую каталитическую активность в оксо-имидном гетерометатезисе и расширить круг вступающих в реакцию субстратов. С другой стороны, катализаторы, полученные методами SOMC, трудоёмки в приготовлении и чувствительны к

влаге воздуха, однако поиска более простых и практичных аналогов к началу данной работы не предпринималось.

Цель работы. Настоящее исследование является прямым продолжением инициированного в Группе гетерогенного металлокомплексного катализа ИНЭОС РАН направления по развитию методологии оксо-имидного гетерометатезиса и нацелено на дальнейшую реализацию ее прикладного потенциала, включая следующие **задачи**:

1) Получение подходящих для иммобилизации имидных комплексы титана, их гетерогенизация с использованием частично дегидроксилированного аэросила (SiO_{2-700}) в качестве подложки и полная характеристика полученных материалов физико-химическими методами. Оценка каталитической активности полученных материалов в модельной реакции гетерометатезиса, сопоставление с известными катализаторами.

2) Варьирование L-лигандов в составе привитых комплексов титана для выявления их роли и влияния на каталитическую активность. Определение направления дальнейшего поиска потенциально более эффективных катализаторов на основе анализа совокупности полученных данных.

3) Распространение методологии оксо-имидного гетерометатезиса на различные классы органических оксо-субстратов.

4) Поиск альтернативных, более доступных и устойчивых каталитических систем и оценка диапазона синтетических приложений катализируемых ими реакций гетерометатезиса.

Научная новизна работы. Графтингом молекулярных прекурсоров $\text{Ti}(=\text{N}t\text{Bu})(\text{Me}_2\text{Pyr})_2\text{L}_n$ (Me_2Pyr = 2,5-диметилпирролид; L = py или dmap, $n = 2$; L = bipy, $n = 1$) на дегидроксилированный при 700°C аэросил (SiO_{2-700}) получены и всесторонне охарактеризованы первые примеры монопривитых к поверхности носителя имидных комплексов титана унифицированного строения ($\equiv\text{SiO}$) $\text{Ti}(=\text{N}t\text{Bu})(\text{Me}_2\text{Pyr})\text{L}_n$. Установлено, что в серии полученных материалов их каталитическая активность коррелирует с лабильностью L-лиганда поверхностных комплексов. С использованием $\text{Ti}(=\text{N}t\text{Bu})(\text{Me}_2\text{Pyr})_2(\text{py})_2/\text{SiO}_{2-700}$ существенно расширены синтетические возможности оксо-имидного гетерометатезиса для получения кетиминов и дииминов серы, а также впервые продемонстрирована возможность имидо-дезоксигенирования лактонов и циклических имидов дикарбоновых кислот. Впервые показана каталитическая активность в реакциях гетерометатезиса иммобилизованных на SiO_2 оксидов ранних переходных металлов ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, MO_3/SiO_2 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)) – распространенных в промышленности материалов. С помощью WO_3/SiO_2 получен широкий круг кетиминов, включая проблемные для “классических” методов синтеза. Впервые выявлены особенности графтинга диимидных комплексов вольфрама $\text{W}(=\text{NR})_2\text{X}_2$ ($\text{R} = t\text{Bu}, 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2, 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$;

X = CH₂CMe₃, CH₂CMe₂Ph, Me₂Pyr) на поверхности SiO₂₋₇₀₀ – показано преимущество использования пирролидного фрагмента по сравнению с алкильными в качестве уходящей при хемосорбции группы.

Теоретическая и практическая значимость работы определяется, с одной стороны, полученными данными о методах синтеза, строении и каталитической активности иммобилизованных на диоксиде кремния имидных комплексов титана и вольфрама, что представляет ценность для координационной и металлоорганической химии, а также методологии SOMC. В частности:

- Показаны преимущества использования 2,5-диметилпирролидного лиганда в качестве уходящей группы при графтинге
- Определено место титана и вольфрама в ряду активности гетерогенных катализаторов оксо-имидного гетерометатезиса на основе разных переходных металлов: V < Mo < W < Ta < Ti.
- Выявлен характер влияния лигандов L-типа в закрепленных имидах титана на их активность в реакциях оксо-имидного гетерометатезиса, что позволило внести важные уточнения в представления о механизме процесса.

С другой стороны, значимость работы определяется разработкой новых оригинальных синтетических подходов на основе каталитического гетерометатезиса к таким классам азотсодержащих соединений, как кетимины (включая функционализированные карбо- и гетероциклические, а также металлоорганические), имидаты, имидины, и диимины серы, что представляет ценность как методы органического и элементорганического синтеза.

- С использованием Ti(=NtBu)(Me₂Pyr)₂(py)₂/SiO₂₋₇₀₀, как наиболее активного катализатора среди всех материалов на основе переходных металлов 4–6 групп, полученных в настоящей и предыдущих работах, синтетические возможности методологии оксо-имидного гетерометатезиса выведены на качественно новый прикладной уровень.
- Для промышленного материала WO₃/SiO₂ в качестве катализатора продемонстрирован разносторонний прикладной потенциал в получении разнообразных иминов, что открывает возможность переноса методологии гетерометатезиса из инструментария лабораторного органического синтеза в сектор малотоннажной промышленной химии.

Методология и методы диссертационного исследования базируются на анализе литературы как по теме имидных комплексов переходных металлов, так и по теме SOMC. Исходные молекулярные комплексы синтезировались и наносились на поверхность термически подготовленного диоксида кремния с использованием стандартной техники Шленка/глоубокса. Полученные материалы охарактеризованы комплексом физико-химических методов: ИК-спектроскопией, твердотельной ¹H- и ¹³C-, а в отдельных случаях 2D ¹³C–¹H HETCOR ЯМР-спектроскопией, элементным анализом, количественным анализом по

внутреннему стандарту ^1H ЯМР-спектров жидкой фракции после нанесения. При оценке каталитической активности состав реакционной смеси анализировался посредством газовой хроматографии с ПИД-детектором. Для очистки органических продуктов реакции использовались перекристаллизация и колоночная флэш-хроматография на силикагеле. Строение полученных органических и металлокомплексных соединений подтверждено данными ^1H -, ^{13}C - а в отдельных случаях и ^{15}N -, 2D ^1H - ^{15}N НМВС ЯМР-спектроскопии, аналитическая чистота подтверждалась данными элементного анализа для новых соединений и сравнением температуры плавления с литературным значением для веществ, описанных ранее. Структурные параметры избранных комплексов определены методом РСА.

Положения, выносимые на защиту:

1) Первые примеры монопривитых к SiO_{2-700} имидных комплексов титана унифицированного строения и состава $(\equiv\text{SiO})\text{Ti}(=\text{N}t\text{Bu})(\text{Me}_2\text{Pyr})\text{L}_n$ ($\text{L} = \text{py}$ или dmap , $n = 2$; $\text{L} = \text{bipy}$, $n = 1$), полученные благодаря выбору 2,5-диметилпирролида как “жертвенного” лиганда, который обеспечил высокую хемоселективность и полноту графтинга $\text{Ti}(=\text{N}t\text{Bu})(\text{Me}_2\text{Pyr})_2\text{L}_n$.

2) Приложение методологии оксо-имидного гетерометатезиса к синтезу разнообразных кетиминов, имидатов, имидинов и сульфодииминов с использованием $\text{Ti}(=\text{N}t\text{Bu})(\text{Me}_2\text{Pyr})_2(\text{py})_2/\text{SiO}_{2-700}$ как наиболее активного катализатора.

3) WO_3/SiO_2 как более практичная каталитическая система в синтезе широкого круга функционализированных ароматических, гетероциклических и металлоорганических кетиминов.

4) Особенности графтинга имидов вольфрама $\text{W}(=\text{NR})_2\text{X}_2$ ($\text{R} = t\text{Bu}$, Mes ; $\text{X} = \text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$, Me_2Pyr) на SiO_{2-700} и оценка каталитической активности полученных материалов.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: постановке задач, разработке плана исследования, выполнении экспериментальной работы, анализе данных и публикации результатов.

Достоверность результатов обеспечивалась обязательным воспроизведением всех экспериментов, тщательным контролем экспериментальных условий, а также использованием всех стандартных методов характеристики веществ и материалов с необходимой степенью точности приборов.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность своему руководителю к.х.н. Д. Н. Зарубину, а также сотрудникам Группы гетерогенного металлокомплексного катализа к.х.н. П. А. Жижко, А. А. Жижину и А. В. Румянцеву за дух сотрудничества, взаимопомощи и совместного научного поиска. Также отдельная благодарность специалистам в области

спектроскопии, дифрактометрии и микроанализа из ИНЭОС РАН, ИОХ РАН, ИОНХ РАН и ETH Zürich, без которых эта работа не могла бы состояться: Т. В. Стрелковой, к.х.н. Д. Ю. Алешину, М. И. Годовиковой, д.х.н. И. А. Годовикову, к.х.н. Р. А. Новикову, к.х.н. Е. И. Гуцулу, З. С. Клеменковой, к.х.н. В. Н. Талановой, к.х.н. Д. Х. Китаевой, О. Л. Лепендиной, Р. У. Таказовой, Л. В. Гумилевой, д.х.н. Ф. М. Долгушину и Florian Allouche.

Апробация работы. Основные результаты работы представлялись в форме устных докладов на конференциях «Ломоносов-2023» (Москва, Россия, 2023), «Современные тенденции в химии металлорганических соединений и катализе» (Москва, Россия, 2023) и «Химия элементоорганических соединений и полимеров – 2024» (Москва, Россия, 2024).

Публикации. Основное содержание диссертационного исследования представлено в 11 публикациях (8 статей в рецензируемых отечественных и международных научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 3 тезисов докладов).

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 185 страницах машинописного текста; включает введение, обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальную часть, заключение и содержит 72 схемы, 7 таблиц и 16 рисунков. Список используемой литературы включает 179 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** к диссертации обосновывается актуальность темы научного исследования, определены цели и задачи диссертационной работы.

В **Обзоре литературы** анализируются публикации, посвященные различным типам реакций гетерометатезиса, протекающим как стехиометрически, так и в условиях гомогенного или гетерогенного катализа.

Обсуждение результатов состоит из трех частей. В первой описывается получение, характеристика и первичная оценка каталитической активности иммобилизованных на SiO₂ имидных комплексов титана. Второй подраздел посвящен применению полученных катализаторов в разнообразных реакциях оксо-имидного гетерометатезиса. В третьей части обсуждается поиск более практичных катализаторов гетерометатезиса на основе оксидов ранних переходных металлов (V, Mo и W), иммобилизованных на силикагеле.

Экспериментальная часть включает методики синтеза и каталитических тестов, описание использованных методов анализа и характеристику соединений.

1. Нанесенные на SiO₂ имидные комплексы титана

Выбор имидов титана подходящего структурного типа, как наиболее перспективных молекулярных предшественников для создания высокоактивных гетерогенных катализаторов

оксо-имидного гетерометатезиса, осуществлен согласно определенным требованиям к координационному окружению металла (**Схема 1**). *Трет*-бутилимидный и 2,5-диметилпирролидный ($X = \text{Me}_2\text{Pyr}$) лиганды подобраны в качестве ответственного за катализ и «жертвенного» фрагментов молекулы соответственно.

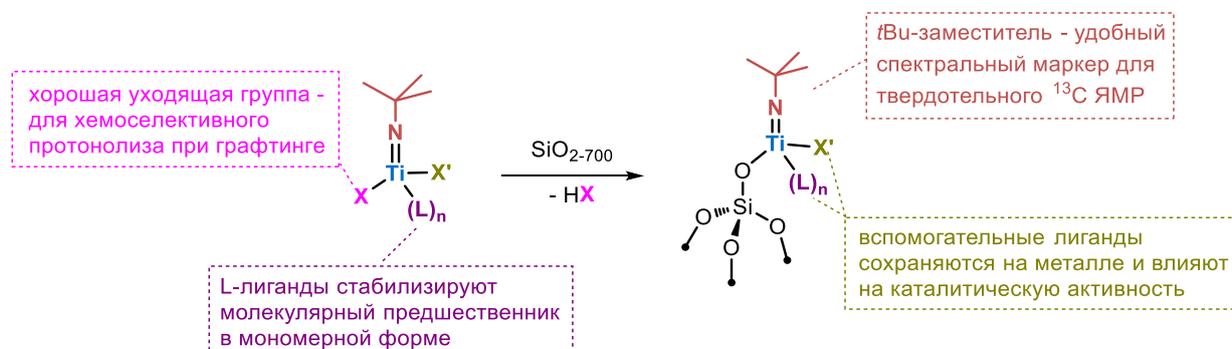


Схема 1. Ключевые структурные элементы молекулярного предшественника и иммобилизованного комплекса.

Целевой имидопирролидный комплекс $\text{Ti}(=\text{NtBu})(\text{Me}_2\text{Pyr})_2(\text{py})_2$ (**I**) получен с хорошим выходом по реакции $[\text{Ti}(=\text{NtBu})\text{Cl}_2(\text{py})_2]_2$ с 2 экв. Me_2PyrNa . Координированный пиридин в **I** легко замещается на более донорные L -лиганды, такие как *dmap* и *bipy*, с образованием комплексов **II** и **III**, соответственно (**Схема 2**).

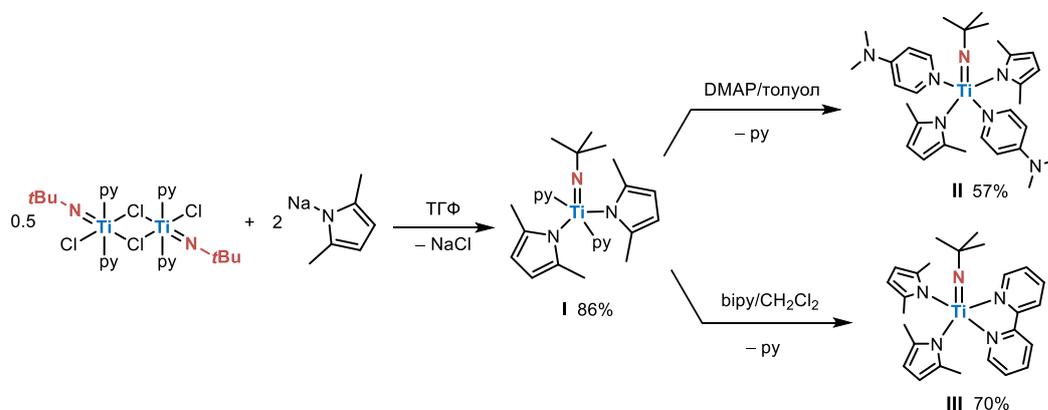


Схема 2. Синтез имидопирролидных комплексов **I** - **III**.

В двумерном ^1H - ^{15}N НМВС ЯМР-спектре комплекса **I** при естественном содержании изотопа ^{15}N (**Рисунок 1**) наблюдаются все соответствующие кросс-пики с ^{15}N хим. сдвигами 468, 279 и 257 м.д., относящиеся к имидному, пиридиновому и пирролидному лигандам. При этом для **I**, как и для его производных **II** и **III**, наблюдается затрудненность вращения пирролидных лигандов вокруг связи Ti-N : сигналы в ^1H и ^{13}C ЯМР-спектрах, соответствующие данному лиганду, проявляются в виде двух наборов резонансов.

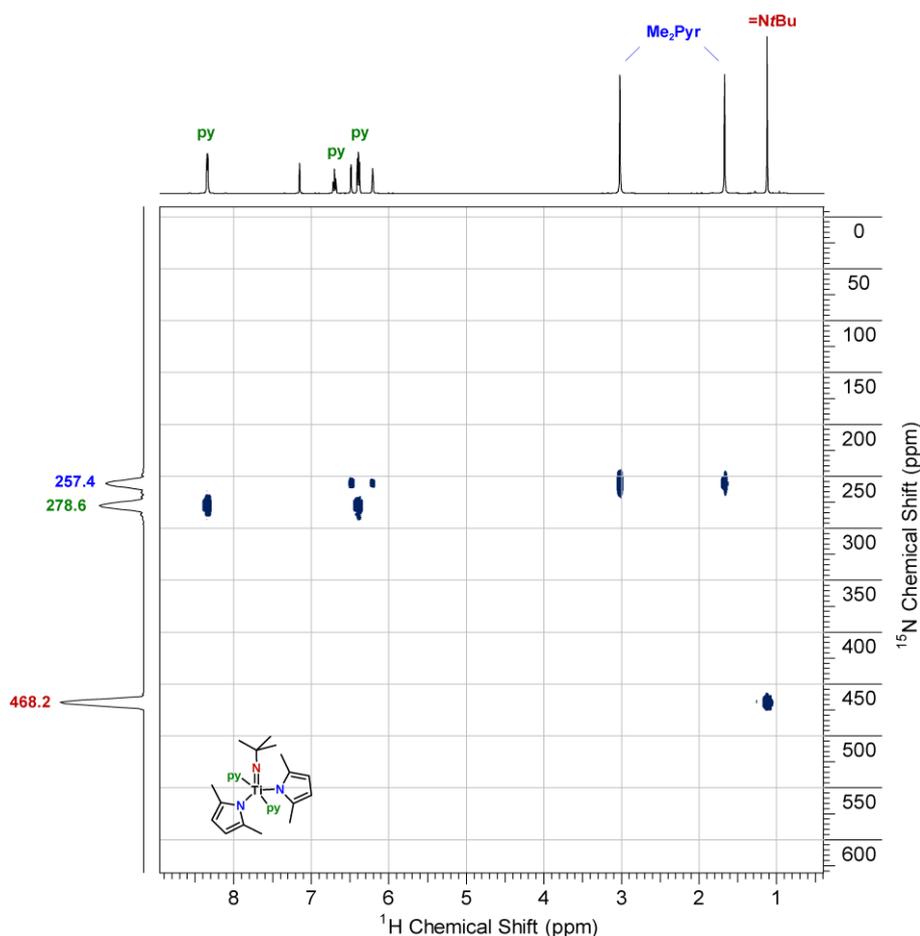


Рисунок 1. 2D ^1H - ^{15}N HMQC ЯМР-спектр $\text{Ti}(=\text{N}t\text{Bu})(\text{Me}_2\text{Pyr})_2(\text{py})_2$ (**I**).

Согласно данным РСА, комплексы **I** и **III** имеют мономерное строение (**Рисунок 2**) с η^1 -координированными пирролидными и терминальными имидными лигандами с длинами связи $\text{Ti}=\text{N}$ 1.695(2) Å и 1.690(2) Å соответственно, что попадает в типичный для имидов титана диапазон значений.

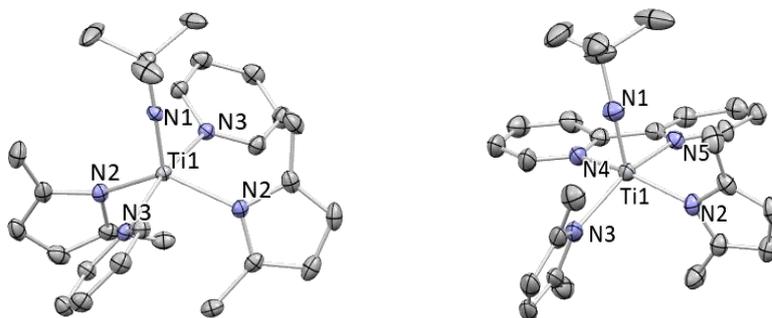


Рисунок 2. Структуры $\text{Ti}(=\text{N}t\text{Bu})(\text{Me}_2\text{Pyr})_2(\text{py})_2$ (**I**) и $\text{Ti}(=\text{N}t\text{Bu})(\text{Me}_2\text{Pyr})_2(\text{bipy})$ (**III**).

В качестве подложки для графтинга молекулярных предшественников в работе использовался частично дегидроксилированный при 700°C аэросил (здесь и далее SiO_{2-700}) по причине максимально однородной морфологии поверхности и наличия только изолированных силанольных групп, благодаря чему они могут рассматриваться как «поверхностные

монодентатные лиганды X-типа». Иммобилизацией комплексов **I–III** на SiO_{2-700} были получены целевые материалы **Is–IIIs** (Схема 3).

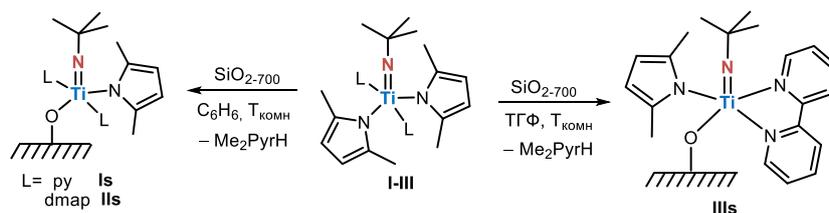


Схема 3. Иммобилизация комплексов **I–III** на SiO_{2-700} .

ИК-спектры **Is–IIIs** (Рисунок 3) указывают на количественную хемосорбцию молекулярных комплексов, что следует из исчезновения полосы изолированных силанолов при 3747 см^{-1} . Количественный ЯМР-анализ жидкой фазы после графтинга и элементный анализ подтверждают это наблюдение, а также свидетельствуют о высокой региоселективности процесса без протонирования имидного лиганда.

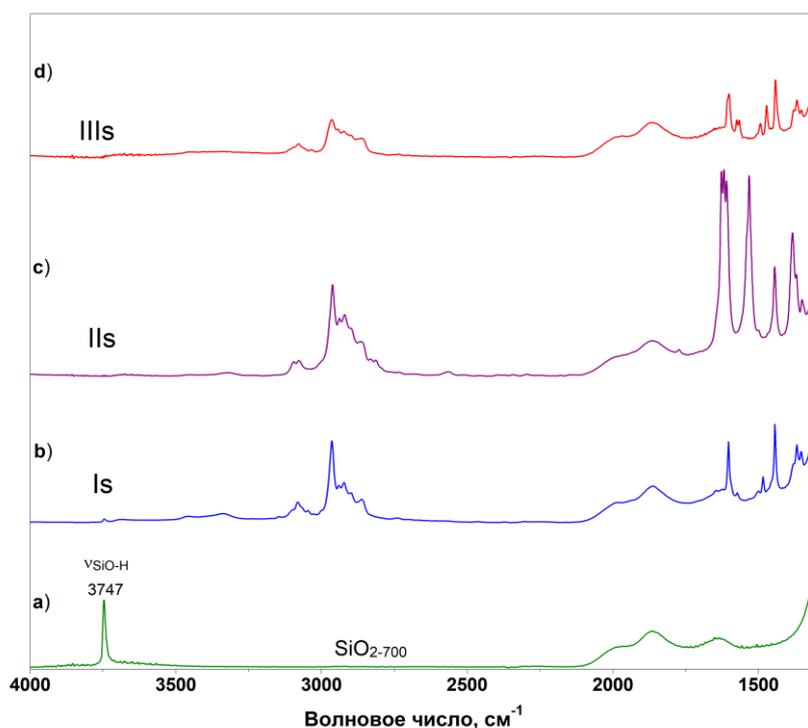


Рисунок 3. ИК-спектры а) исходного SiO_{2-700} ; материалов б) **Is**; в) **IIs**; г) **IIIs**.

Особо значимую информацию о строении поверхностных форм в материалах **Is–IIIs** дает твердотельная ЯМР-спектроскопия, в особенности на ядрах ^{13}C (Рисунок 4). Между твердотельными и соответствующими жидкофазными спектрами молекулярных предшественников наблюдается полное соответствие. Во всех спектрах сигнал четвертичного атома углерода *t*Ви-группы наблюдается около 70 м.д., а в области 40–60 м.д., где должны проявляться соответствующие сигналы для возможных амидной либо амино-форм, пики

практически отсутствуют. Это служит надежным свидетельством того, что имидный лиганд в процессе графтинга не затрагивается. Структура привитого комплекса в материале **II**s также подтверждено данными твердотельной ^{13}C - ^1H HETCOR ЯМР-спектроскопии (**Рисунок 5**).

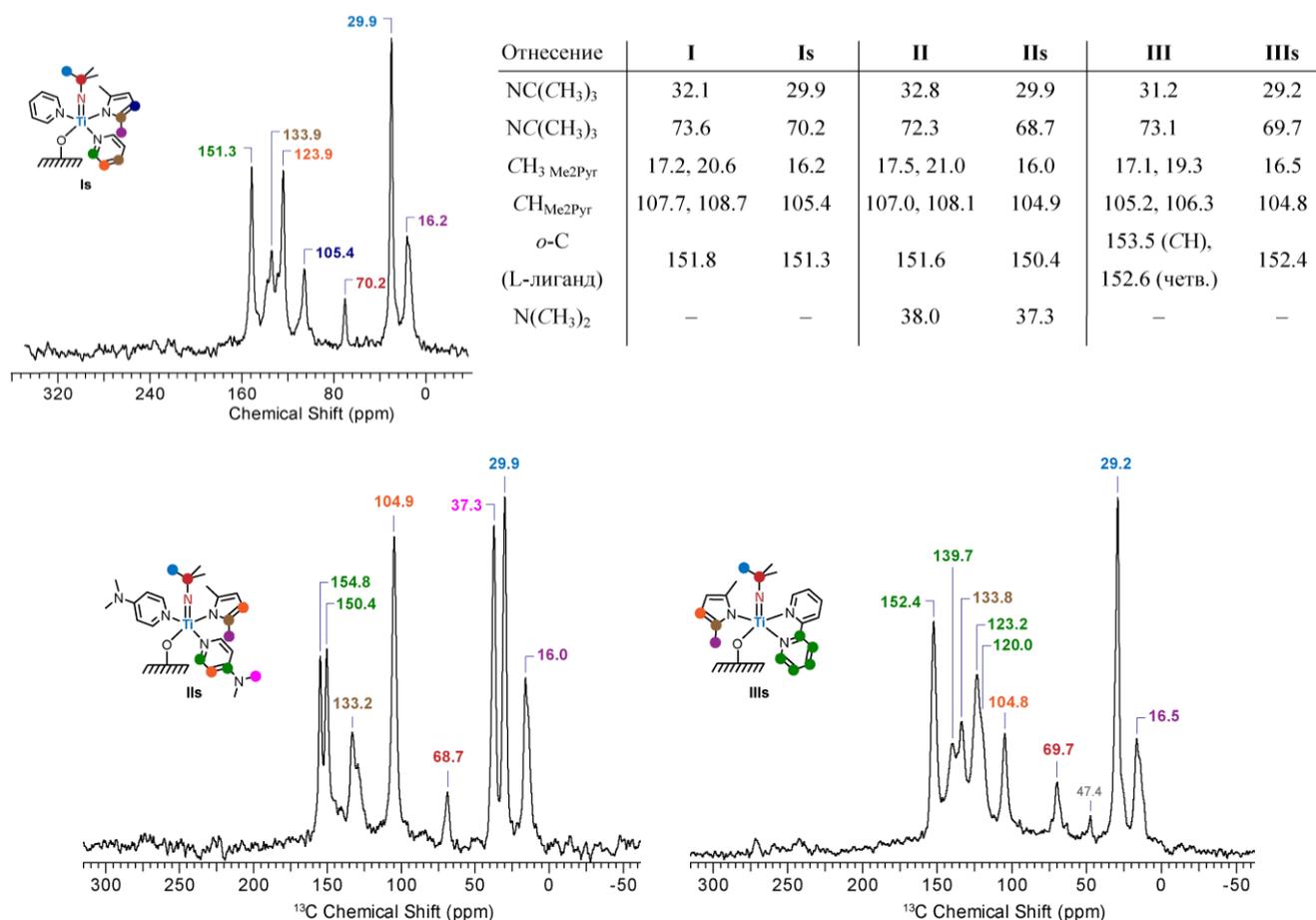


Рисунок 4. Твердотельные ЯМР ^{13}C CP MAS спектры материалов **Is–IIIIs**.

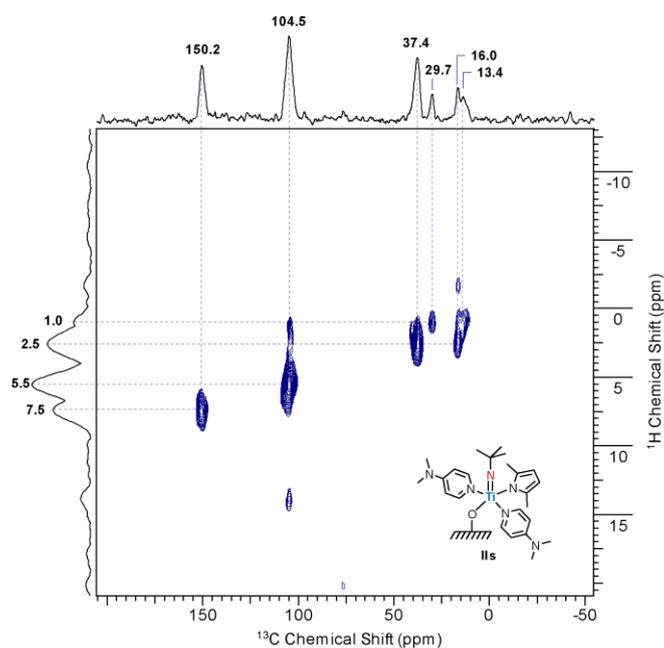


Рисунок 5. Твердотельный 2D ^{13}C - ^1H HETCOR ЯМР-спектр материала **IIIs**.

Таким образом, иммобилизованные комплексы **Is–III_s** являются первыми примерами полностью охарактеризованных имидов титана на поверхности носителя.

Для сопоставления полученных материалов с ранее изученными гетерогенными катализаторами была использована модельная реакция имидирования бензофенона *N*-сульфинил-*n*-толуидином (Схема 4).

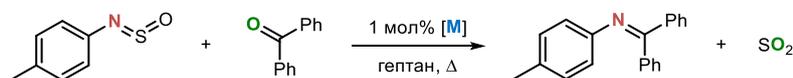


Схема 4. Стандартная тестовая реакция имидирования бензофенона.

Полученные данные (**Рисунок 6**) демонстрируют, что титановый катализатор **Is** существенно более активен по сравнению с материалами на основе других металлов, заметно превосходя даже танталовый. Таким образом, металлы образуют ряд по активности $V < Mo \ll Ta < Ti$, что согласуется с тенденциями изменения реакционной способности имидных комплексов в стехиометрическом оксо-имидном гетерометатезисе.

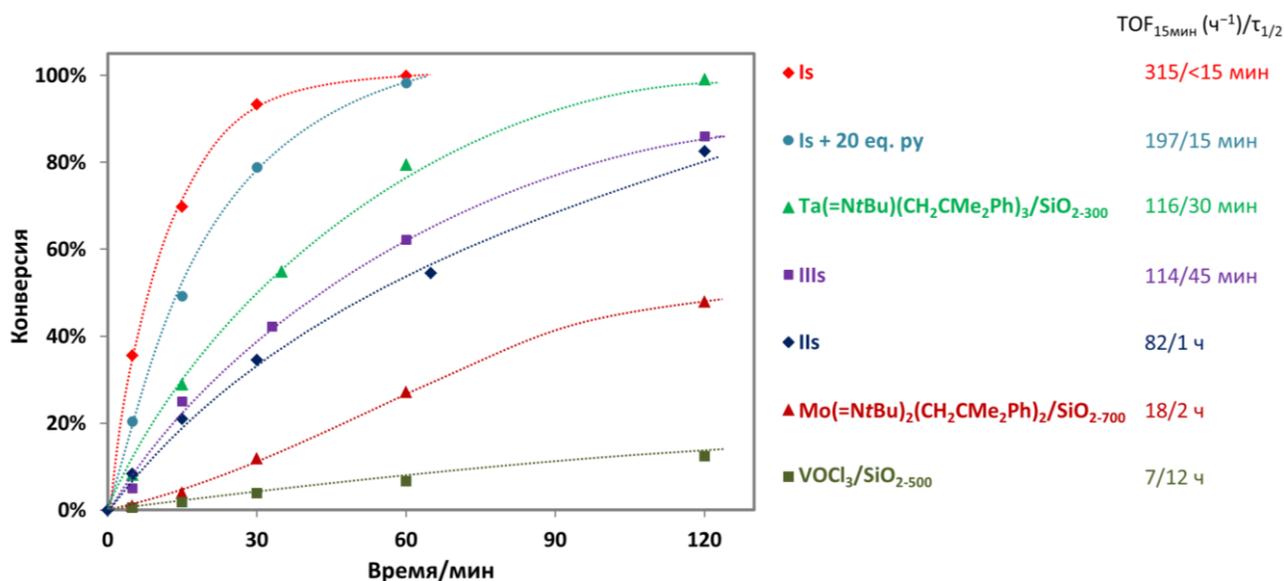


Рисунок 6. Кинетические кривые реакции имидирования бензофенона *N*-сульфинил-*n*-толуидином для различных гетерогенных катализаторов.

Сравнение титансодержащих катализаторов **Is–III_s** между собой дает важную информацию о влиянии L-лигандов на каталитическую активность. Катализаторы **II_s** и **III_s** с более прочно связывающимися L-лигандами демонстрируют значительно меньшую эффективность в сравнении с **Is**, что указывает на диссоциативный механизм реакции. Это согласуется и с ингибирующим эффектом добавок пиридина к **Is**, а также детектированием в реакционных смесях свободных L-лигандов в количестве 0.8–1.2 экв/[Ti] для **Is** и 0.1 экв/[Ti] для **II_s** и **III_s**. Таким образом, дальнейший поиск более активных катализаторов целесообразно вести среди имидных комплексов с более лабильными L-лигандами.

2. Синтетическое применение титанового катализатора в реакциях оксо-имидного гетерометатезиса

Для материала **Is**, как наиболее активного в ряду всех изученных здесь и ранее каталитических систем, оценен диапазон его синтетических приложений, рассмотрена возможность расширения круга реакционноспособных оксо-субстратов в катализируемой им реакции оксо-имидного гетерометатезиса. Был проведен препаративный синтез ряда кетиминов, включая «проблемные» для классических синтетических подходов соединения – производные слабонуклеофильных, например, полигалогенированных анилинов и/или стерически нагруженных кетонов (**Схема 5**). Отметим возможность снижения в большинстве случаев загрузки катализатора до 1 мол% и толерантность к некоторым функциональным группам.

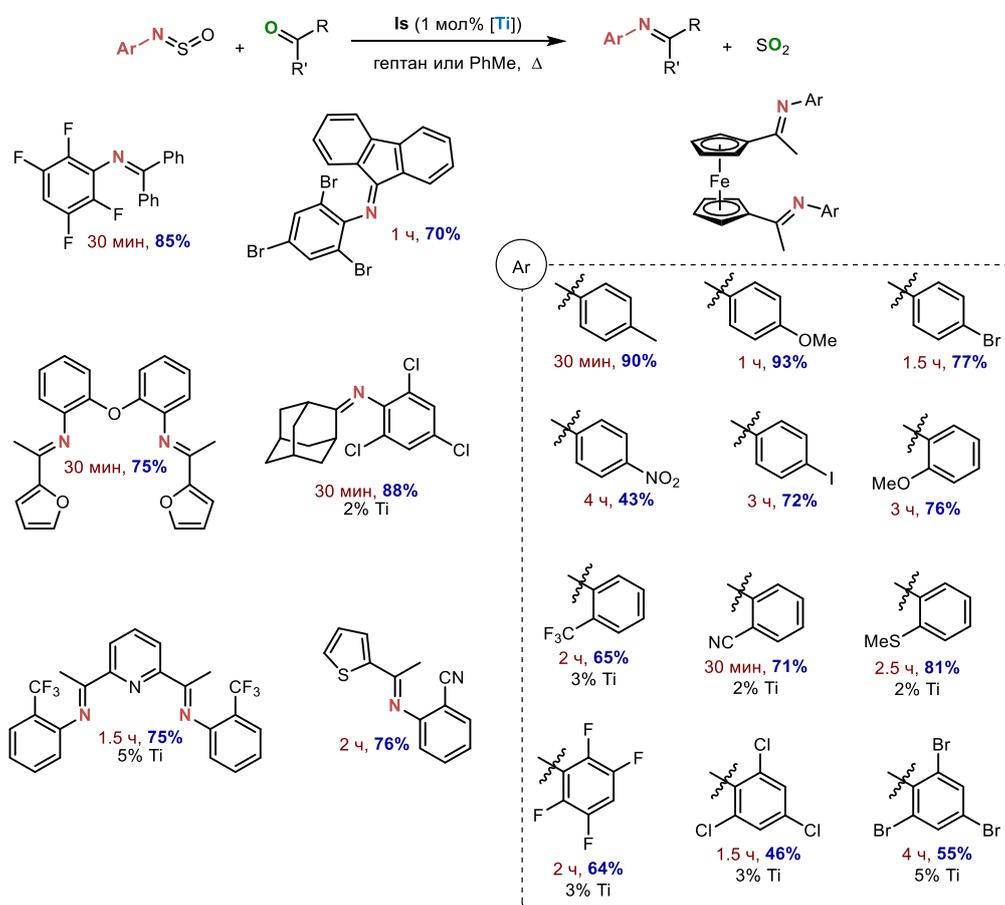


Схема 5. Препаративный синтез кетиминов с использованием **Is**.

Особое внимание было уделено синтезу дииминов 1,1'-диацетилферроцена, поскольку они представляют интерес как бидентатные металлолиганды, а также предшественники для получения редокс-активных полимеров, и в то же время достаточно труднодоступны по более стандартным методикам. Обнаружено, что влияние электронных эффектов заместителей в *N*-сульфиниламине на время реакции и выход продукта незначительно, тогда как стерический

фактор играет более весомую роль (аналогичные наблюдения для реакций гетерометатезиса были сделаны ранее и на других каталитических системах). Таким образом, в целом очевидна целесообразность использования титанового катализатора **Is** для экспресс-синтеза разнообразных ароматических, гетероциклических и металлоорганических кетиминов.

Также был рассмотрен вопрос о расширении методологии оксо-имидного метатезиса на новые классы субстратов, в частности имидатов (иминоэфиров), амидинов и имидинов, которые, в отличие от оснований Шиффа, нельзя получить прямой реакцией соответствующих сложных эфиров, амидов и имидов моно- и дикарбоновых кислот с аминами.

Найдено, что для простых ациклических субстратов, а также лактамов имидирования под действием TolNSO не происходит даже в жестких условиях (кипячение в *n*-декане). Циклические сложные эфиры (лактоны), напротив, оказались реакционноспособны: в частности для кумарина и 3,4-бензокумарина имидирование протекает гладко и с хорошей скоростью (Схема 6). Варьирование *N*-сульфиниланилинов в реакции с 3,4-бензокумарином вновь показывает, что легкость имидирования определяет стерический фактор, а влияние электронных эффектов заместителей довольно незначительно. Для алифатических аминов вместо термически нестабильных сульфинил-производных в качестве имидирующей альтернативы могут использоваться сульфодиимины, как это продемонстрировано на примере $(t\text{BuN})_2\text{S}$. В случае субстратов с 4- и 7-членными циклами вместо оксо-имидного обмена, по-видимому, наблюдается свойственная подобным напряженным субстратам олиго-/полимеризация с раскрытием цикла. Для склонных к енолизации 6-членных лактонов образование продуктов имидирования наблюдается лишь в следовых количествах, предположительно, в связи быстрой дезактивацией катализатора путем протонирования сильноосновной имидной группы $\alpha\text{-CH}_2$ -звеном субстрата. В случае дигидроизокумарина скорость образования имидата значительно ниже, чем для кумарина и 3,4-бензокумарина, по всей видимости, вследствие меньшей электрофильности *O*-алкилзамещенных лактонов по сравнению с *O*-арилзамещенными. В случае фталида, гомолога дигидроизокумарина с 5-членным циклом, реакция протекала заметно быстрее. Для енолизуемого γ -валеролактона, в отличие от сходных 6-членных субстратов, имидирование является основным направлением превращения, хотя реакция протекает достаточно медленно и с образованием значительного количества побочных продуктов. Вероятно, большая реакционная способность 5-членных лактонов относительно аналогов с 6-членным циклом связана с угловым напряжением. Отметим также, что в случае γ -валеролактона, как и для кумарина, продукты образуются в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров с незначительным преобладанием одного из них.

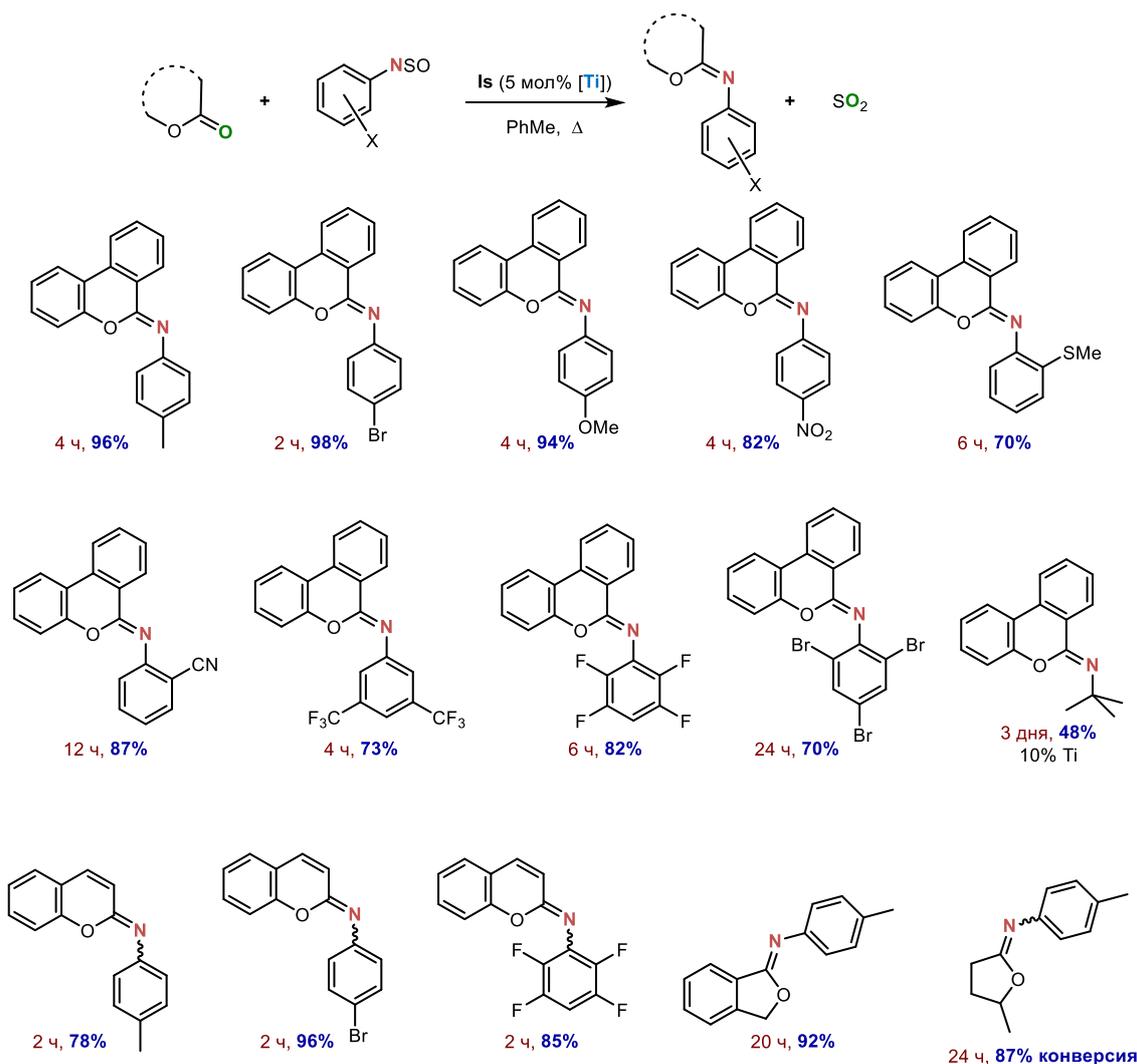


Схема 6. Избранные примеры каталитического имидирования лактонов *N*-сульфиламинами.

Кроме того, в условиях катализа **Is** была впервые продемонстрирована возможность имидо-дезоксигенирования таких субстратов, как циклические дикарбосимиды (*N*-метилмалеимид, *N*-метилфталиимид) с образованием имидинов.

В отсутствие карбонильного субстрата оксо-компонентой реакции гетерометатезиса могут выступать и сами *N*-сульфиламины, претерпевая конденсацию в диимины серы (**Схема 7**). При катализе **Is** для большинства субстратов удастся достичь высоких либо умеренных выходов, при этом акцепторные заместители в ароматическом кольце отчетливо благоприятствуют протеканию реакции. В то же время для некоторых *N*-сульфиламинов, включая *o*-незамещенные, результат реакции оказался неудовлетворительным, что, как выявил детальный анализ самоконденсации TolNSO, главным образом связано с протеканием дальнейшей трансформации сульфодиминового продукта в соответствующее азо-соединение (TolN=NTol), при явном содействии катализатора, что вероятно приводит к его дезактивации в процессе десульфуризации.

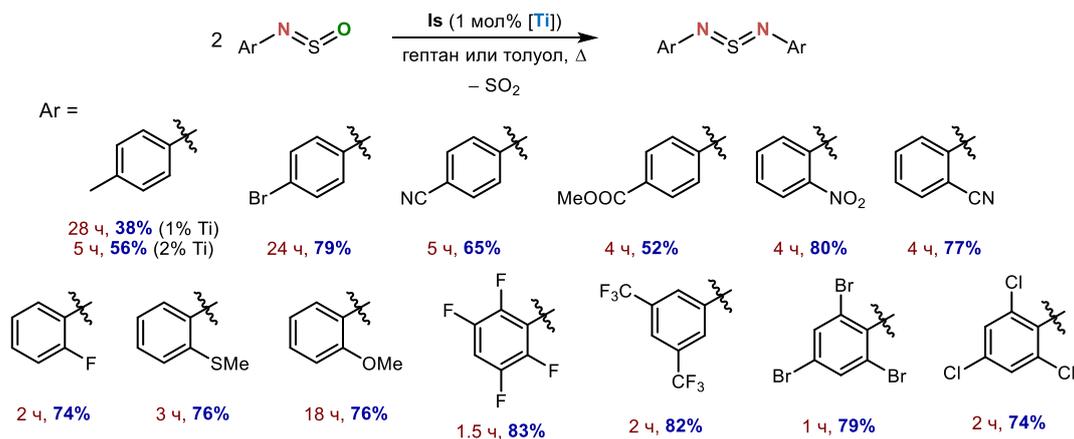


Схема 7. Синтез дииминов серы с использованием Is.

Кроме того, показана возможность реакции имидо-имидного кросс-метатезиса между двумя диимидами серы, аналогично метатезису карбодиимидов. При нагревании в C_6D_6 до 80°C эквимолярной смеси ди-*n*-толилсульфодиимина и ди-2,4,6-трибромфенилсульфодиимина наблюдается образование нового соединения, ^1H ЯМР-спектр которого соответствует несимметричному продукту. Примечательно, что равновесие реакции существенно сдвинуто в сторону несимметричного продукта – через 4 дня отношение продукта к исходным соединениям достигает 3.5 : 1 : 1 (при дальнейшем нагревании наблюдается заметное разложение), что, по всей видимости, связано с разницей между заместителями по донорности/акцепторности.

3. Получение и синтетическое применение катализаторов на основе MO_x/SiO_2

Специальная техника работы, используемая в SOMC, а также чувствительность полученных нами материалов к следам влаги воздуха являются серьезным препятствием для широкого внедрения методологии оксо-имидного гетерометатезиса в повседневную синтетическую практику и обуславливают актуальность поиска альтернативных, более доступных и/или устойчивых каталитических систем. Перспективными объектами оказались хорошо известные промышленные катализаторы MO_x/SiO_2 – нанесенные на SiO_2 оксиды ранних переходных металлов (V, Mo и W), поскольку поверхностные формы в этих материалах содержат необходимый для катализа терминальный фрагмент $[\text{M}]=\text{O}$ (Схема 8).

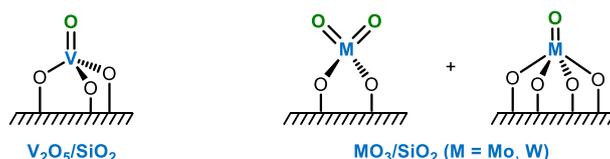


Схема 8. Строение металлсодержащих фрагментов на поверхности MO_x/SiO_2 .

Данные материалы были получены методом *пропитки* коммерческого силикагеля (Macherey-Nagel, 63–200 мкм, размер пор 60 Å, $S_{уд}$ 480–540 м²/г) водными растворами соответствующих металлатов аммония с последующим кальцинированием полупродукта на воздухе при 500 °С. Тестирование материалов в модельной реакции (**Схема 4**) выявило увеличение активности в ряду $V \ll Mo < W$ (**Рисунок 7**), причем WO_3/SiO_2 превзошел некоторые катализаторы, полученные в рамках подхода SOMC.

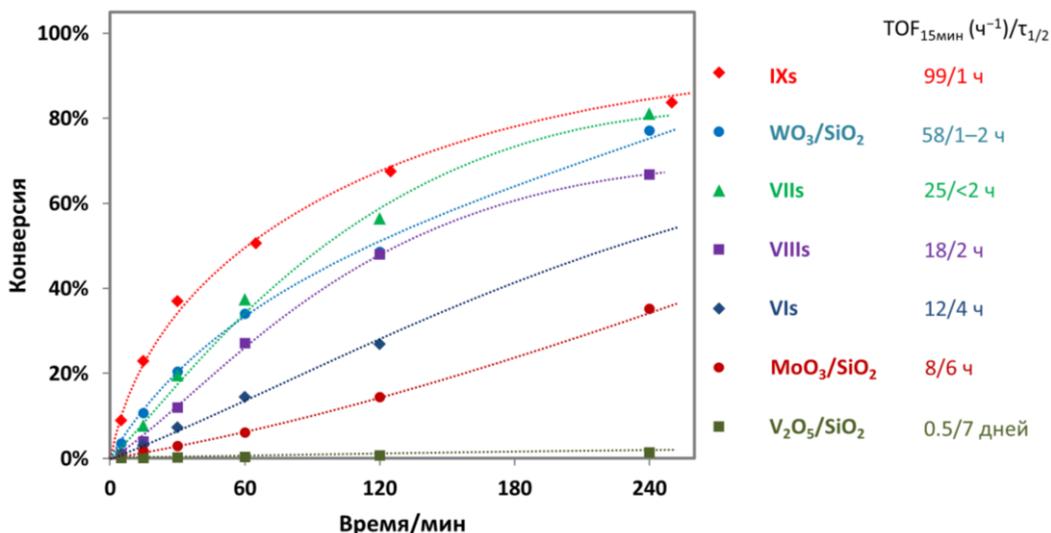


Рисунок 7. Кинетические кривые реакции имидирования бензофенона *N*-сульфинил-*n*-толуидином для MO_x/SiO_2 и иммобилизованных на SiO_{2-700} имидов **VIIs–IXs**.

В ходе оценки спектра приложений WO_3/SiO_2 -катализируемого оксо-имидного метатезиса основное внимание было вновь уделено соединениям, труднодоступным либо недоступным через классические подходы (**Схема 9**).

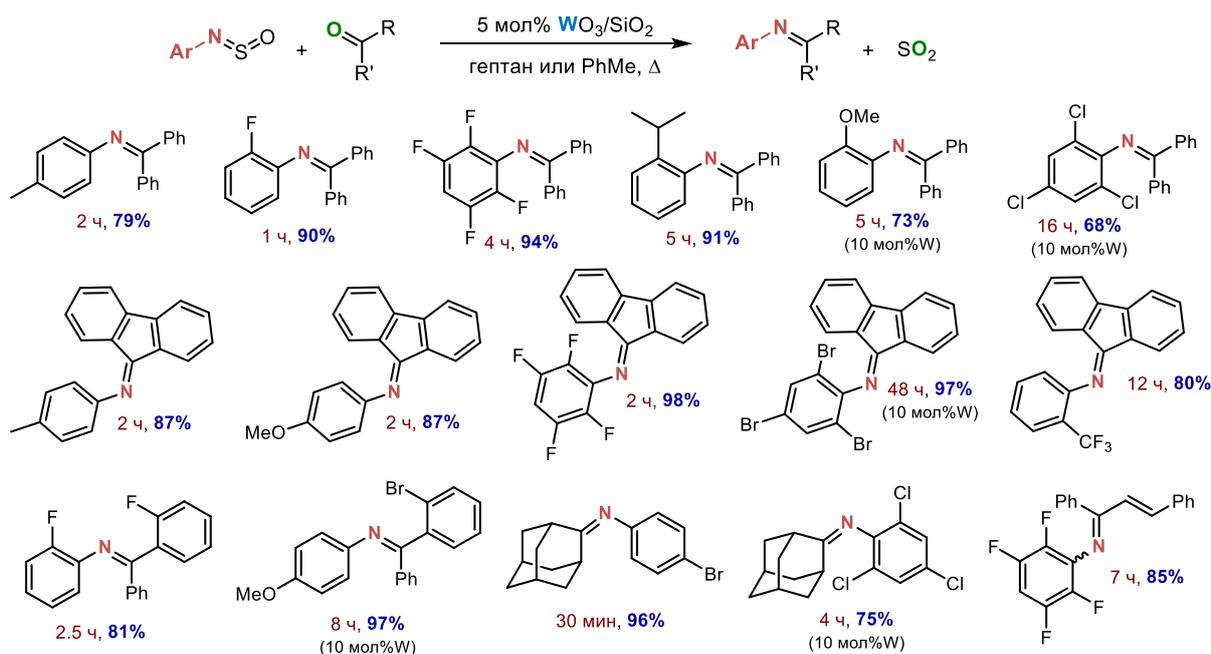


Схема 9. Гетерометатезисный синтез кетиминов с использованием WO_3/SiO_2 .

Найдено, что для карбоциклических кетонов в большинстве случаев высокие выходы иминов достигаются в пределах нескольких часов, однако стерически затрудненные субстраты требуют увеличения загрузки катализатора и/или времени реакции. Продемонстрирована толерантность вольфрамового катализатора (Схема 10) к широкому кругу функциональных групп. Иминопроизводные моно- и диацетилферроцена, а также различных гетероциклических кетонов также доступны с использованием катализатора WO_3/SiO_2 (Схема 11).

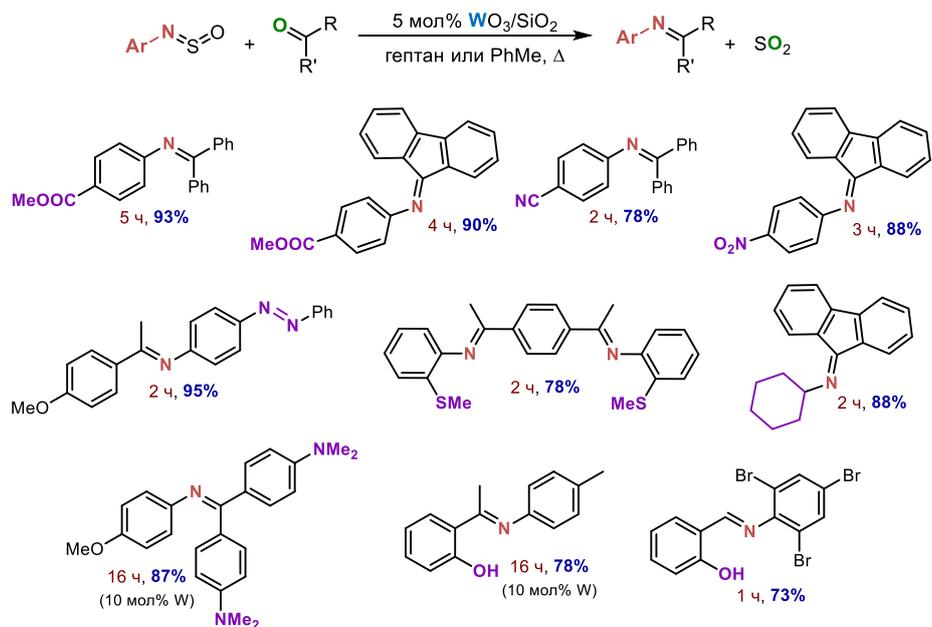


Схема 10. Синтез иминов, содержащих функциональные группы.

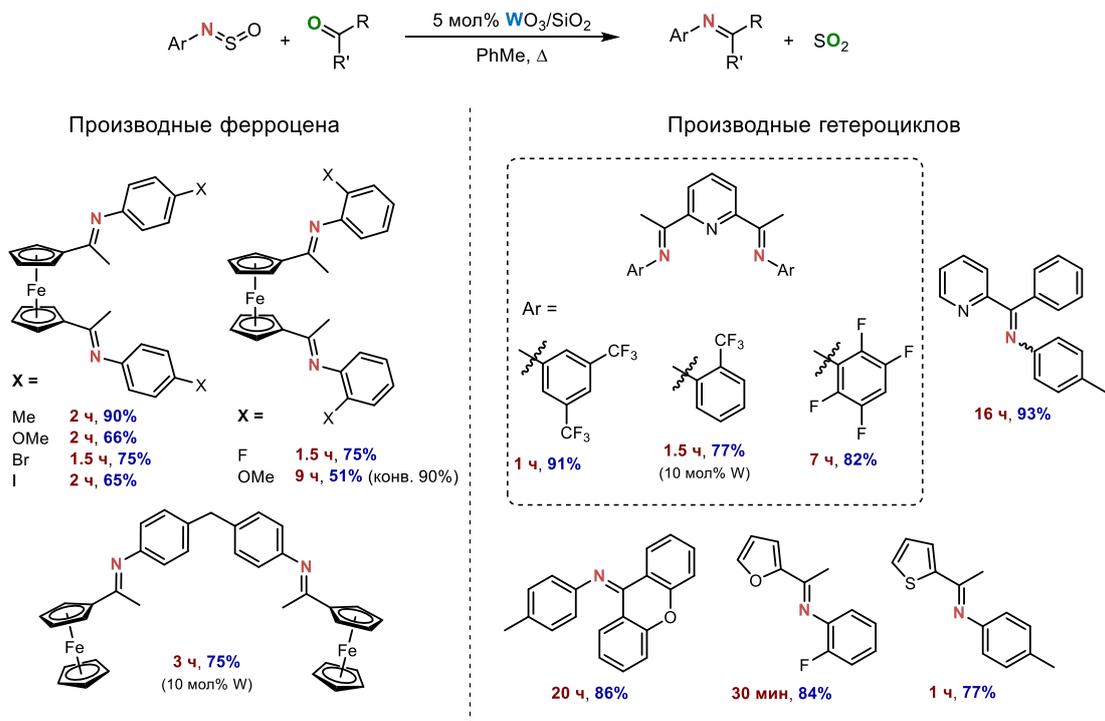


Схема 11. Синтез имино-производных ферроцена и гетероциклов.

WO_3/SiO_2 опробован и в некоторых других родственных реакциях гетерометатезиса, в частности в конденсации изоцианатов и имидо-дезоксигенировании лактонов (Схема 12b и c).

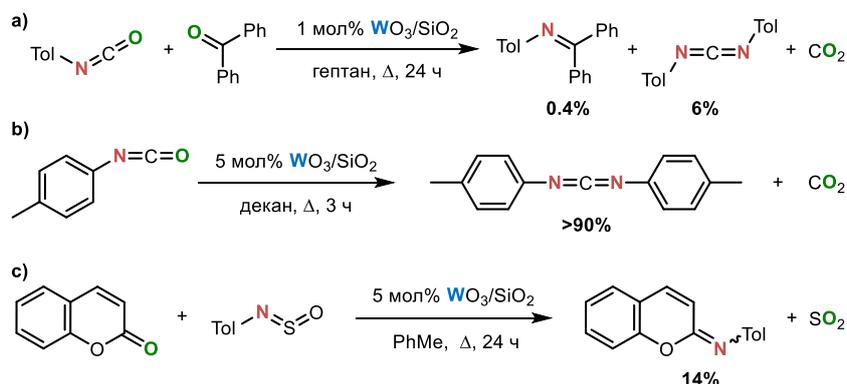


Схема 12. Применение WO_3/SiO_2 в реакциях оксо-имидного гетерометатезиса.

Ряд стандартных для гетерогенных катализаторов тестов показал, что а) возможны быстрые манипуляции с WO_3/SiO_2 на воздухе без потери активности, хотя для его хранения требуется сухая атмосфера; б) отсутствуют признаки вымывания активных частиц в раствор («личинга»); в) регенерация отработанного катализатора возможна, однако требует дальнейшей оптимизации. Таким образом, WO_3/SiO_2 проявил себя как эффективный катализатор оксо-имидного гетерометатезиса, позволяющий получать богатый ассортимент функционализированных карбо- и гетероциклических, а также некоторых металлоорганических кетиминов.

Заключительная часть работы была посвящена получению металлокомплексных аналогов WO_3/SiO_2 в рамках подхода SOMC, которые, в частности бис-имиды вольфрама, ранее в этом контексте не изучались.

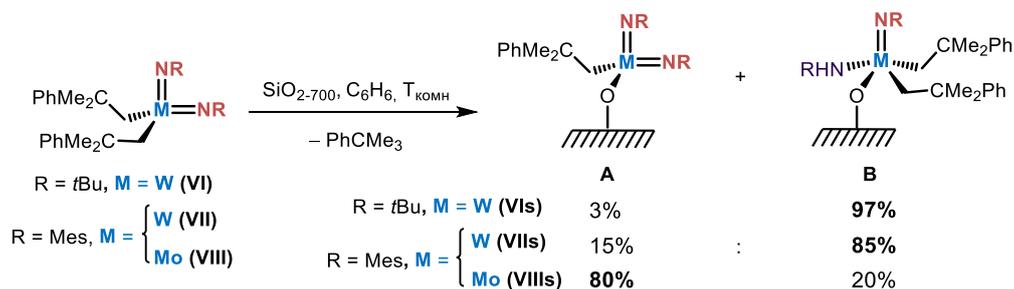


Схема 13. Сравнение иммобилизации на SiO_{2-700} изоструктурных вольфрамового (VII) и молибденового (VIII) имидоалкильных комплексов.

Попытки иммобилизации известных из литературы бис-имидных комплексов $W(=NAr)_2(CH_2CMe_3)_2$ ($Ar = 2,6-iPr_2C_6H_3$ (IV)) и $W(=NtBu)_2(NHtBu)_2$ (V) дают неудовлетворительные результаты с точки зрения селективности хемосорбции и полноты протекания процесса. При графтинге комплексов $W(=NR)_2(CH_2CMe_2Ph)_2$ ($R = tBu$ (VI), Mes

(VII)), полученных нами впервые, также наблюдалось преимущественное протонирование имидного лиганда с образованием поверхностной моноимидной формы **B** (Схема 13) в отличие от молибденового аналога $\text{Mo}(=\text{NMe}_s)_2(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_2$ (VIII), для которого региоселективность хемосорбции оказывается противоположной, т.е. с преобладанием *бис*-имидной формы **A**.

Примечательно, что твердотельные ^{13}C ЯМР-спектры материалов VIIs и VIIIs (Рисунок 8a,b) не обладают какими-либо существенными отличиями (поскольку отсутствуют удобные маркеры, позволяющие различить формы $-\text{NHMe}_s$ и $=\text{NMe}_s$), однако разница в строении поверхностных форм до некоторой степени отражается в ^1H ЯМР-спектрах (Рисунок 8c,d), где заметна разница в относительной интенсивности сигналов метильных групп мезитильного и нефильного фрагментов.

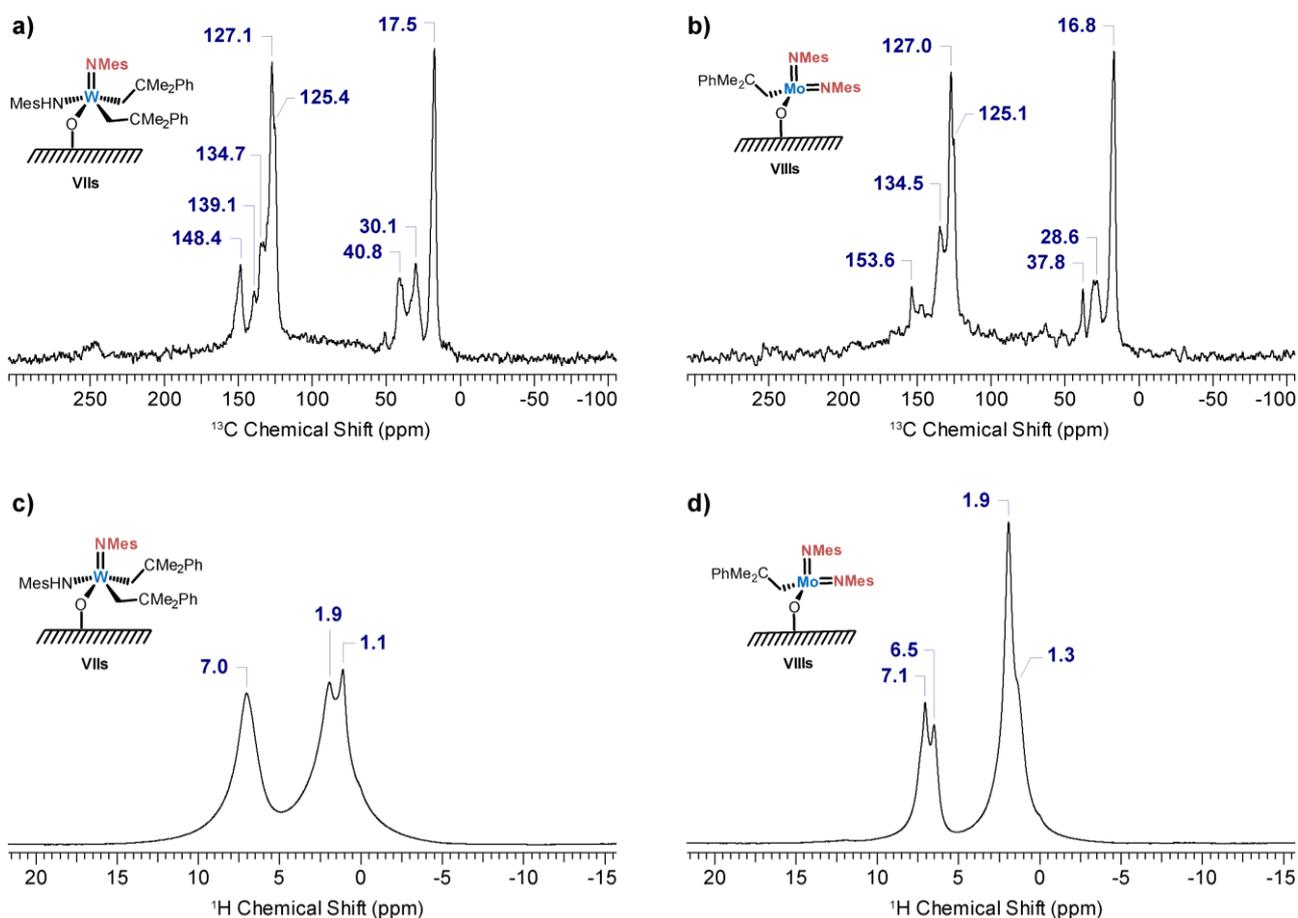


Рисунок 8. Твердотельные ЯМР ^1H MAS и ^{13}C CP MAS спектры материалов VIIs и VIIIs.

В то же время графтинг имидопирролидного комплекса **IX** протекает с преимущественным образованием *бис*-имидной формы (Схема 14), что подтверждается данными элементного анализа материала IXs и ^1H ЯМР-спектрального анализа жидкой фазы.

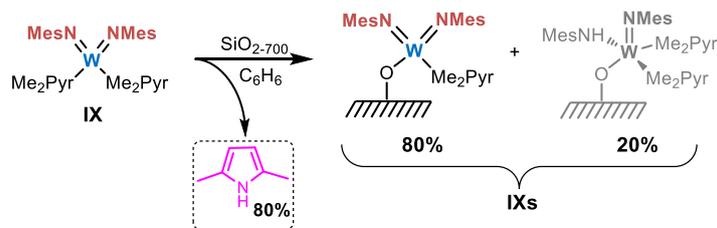


Схема 14. Иммунизация комплекса **IX**.

В твердотельных ^{13}C CP MAS и 2D ^{13}C - ^1H HETCOR ЯМР спектрах образца наблюдаются все характерные резонансные сигналы и кросс-пики (**Рисунок 9**). Таким образом, Me_2Pyr в сравнении с нефильным лигандом показал явное преимущество в роли уходящей группы.

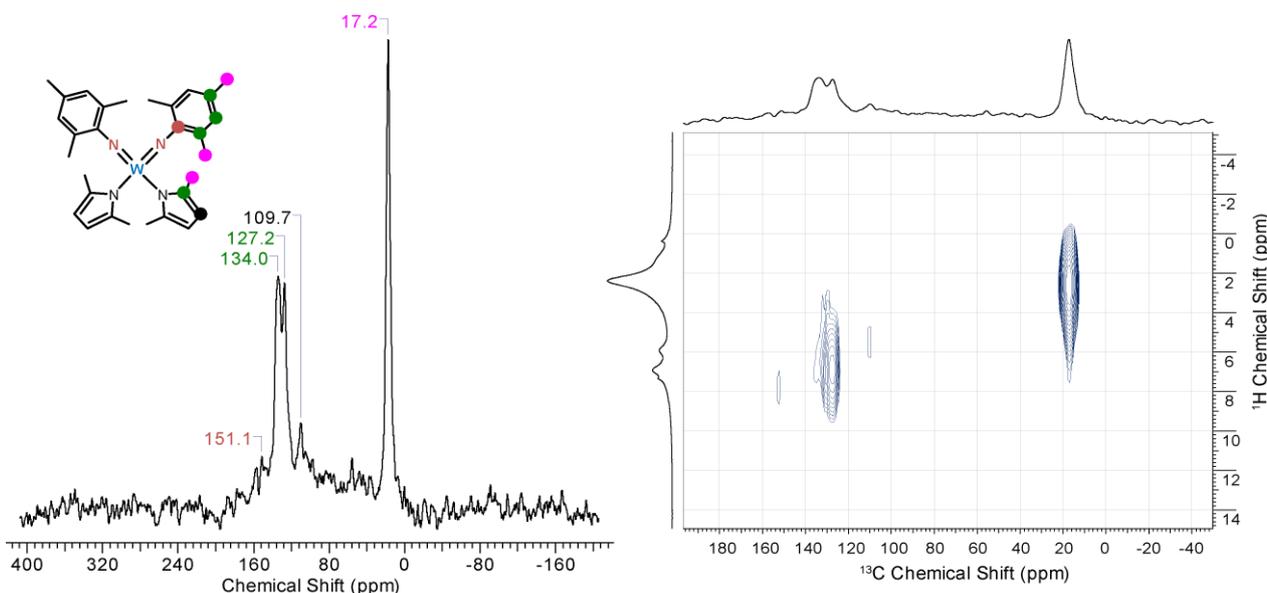


Рисунок 9. Твердотельные ЯМР-спектры материала **IXs**.

Результаты тестирования материалов **VI**s–**IX**s в модельной реакции (**Схема 4**) представлены на **Рисунке 7**. Молибденовый катализатор **VIII**s оказался менее активным, чем мезитилимидные вольфрамовые аналоги **VII**s и **IX**s, независимо от того, какие поверхностные формы в них преобладают, что соответствует общему тренду, упомянутому ранее. Большая разница в активности между материалом **IX**s и другими вольфрамовыми катализаторами, где доминируют *моно*-имидные монопривитые формы, хорошо согласуется с известной из литературы повышенной реакционной способностью *бис*-имидных комплексов. В то же время WO_3/SiO_2 , содержащий на поверхности сопоставимое количество моно- и диоксо форм (**Схема 8**), закономерно занимает промежуточную позицию между **IX**s и **VI**s/**VII**s.

ВЫВОДЫ

1. Получены первые примеры иммобилизованных на диоксиде кремния имидных комплексов титана с надежно установленным строением поверхностных форм $(\equiv\text{SiO})\text{Ti}(=\text{N}t\text{Bu})(\text{Me}_2\text{Pyr})\text{L}_n$ ($\text{L} = \text{py}$ или dmap , $n = 2$; $\text{L} = \text{bipy}$, $n = 1$). Высокая региоселективность при графтинге и полнота хемосорбции достигнуты благодаря продуманному выбору 2,5-диметилпирролидного лиганда в качестве уходящей группы.
2. Установлено, что в серии материалов $\text{Ti}(=\text{N}t\text{Bu})(\text{Me}_2\text{Pyr})_2\text{L}_n/\text{SiO}_{2-700}$ их каталитическая активность снижается с увеличением прочности связывания L-лиганда в поверхностных металлокомплексных формах.
3. С использованием лидирующего среди изученных здесь и ранее каталитических систем материала $\text{Ti}(=\text{N}t\text{Bu})(\text{Me}_2\text{Pyr})_2(\text{py})_2/\text{SiO}_{2-700}$ достигнут качественно новый уровень синтетических приложений методологии оксо-имидного гетерометатезиса. Существенно расширены возможности метода применительно к синтезу кетиминов и дииминов серы, впервые продемонстрирована возможность имидо-дезоксигенирования лактонов и циклических имидов дикарбоновых кислот *N*-сульфиниламинами.
4. Найдено, что доступные и практичные промышленные материалы – нанесенные на диоксид кремния оксиды ванадия (V), молибдена (VI) и вольфрама (VI) – проявляют каталитическую активность в реакции имидо-дезоксигенирования кетонов *N*-сульфиниламинами. Показана перспективность использования WO_3/SiO_2 , как наиболее активной в этом ряду каталитической системы, в синтезе широкого круга функционализированных карбо- и гетероциклических, а также металлоорганических кетиминов.
5. Получены и всесторонне охарактеризованы иммобилизованные на аэросиле *бис*-имиды вольфрама $\text{W}(=\text{NR})_2\text{X}_2/\text{SiO}_{2-700}$ ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{Mes}$; $\text{X} = \text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}, 2,5\text{-Me}_2\text{Pyr}$) – металлокомплексные аналоги WO_3/SiO_2 . Продемонстрировано преимущество пирролидного лиганда над алкильными в качестве уходящего фрагмента в процессе хемосорбции.
6. Тестирование полученных материалов впервые позволило определить место титана и вольфрама в ряду активности гетерогенизированных металлокомплексных катализаторов оксо-имидного гетерометатезиса на основе разных переходных металлов: $\text{V} < \text{Mo} < \text{W} < \text{Ta} < \text{Ti}$.

Перспективы дальнейшего развития темы

Высокая каталитическая активность гетерогенизированных имидов титана открывает перспективы для дальнейшего развития методологии оксо-имидного гетерометатезиса как в сторону расширения ассортимента труднодоступных классическими методами соединений (имидинов, имидатов, кетиминов, включая металлоорганические), так и в сторону возможного

распространения реакции на новые, ранее не рассмотренные классы оксо-соединений, например карбонилы переходных металлов, диоксид углерода, нитро-, нитрозосоединения и т.д., с целью разработки новых подходов соответственно к изонитрильным комплексам, изоцианатам, несимметричным азо- и азокси-соединениям. Эффективность в реакции таких промышленных катализаторов, как WO_3/SiO_2 , создает определенные предпосылки для возможности перехода методологии гетерометатезиса из инструментария лабораторного органического синтеза в сектор малотоннажных химических производств.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Zhizhko, P.A. Catalytic oxo/imido heterometathesis by a well-defined silica-supported titanium imido complex / P. A. Zhizhko, A. V. Pichugov, **N. S. Bushkov**, F. Allouche, A. A. Zhizhin, D. N. Zarubin, N. A. Ustynyuk // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2018. – Vol. 57, № 34. – P. 10879–10882.
2. Pichugov, A.V. Synthesis of 1,1'-diacetylferrocene imines via catalytic oxo/imido heterometathesis / A. V. Pichugov, **N. S. Bushkov**, L. V. Erkhova, P. A. Zhizhko, S. Ch. Gagieva, D. N. Zarubin, N. A. Ustynyuk, D. A. Lemenovskii, H. Yu, L. Wang // *J. Organomet. Chem.* – 2019. – Vol. 887. – P. 1–4.
3. Rumyantsev, A. V. Direct imidation of lactones via catalytic oxo/imido heterometathesis / A. V. Rumyantsev, A. V. Pichugov, **N. S. Bushkov**, D. Yu. Aleshin, T. V. Strelkova, O. L. Lependina, P. A. Zhizhko, D. N. Zarubin // *Chem. Commun.* – 2021. – Vol. 57. – P. 2625–2628.
4. Zhizhko P. A. Oxo/imido heterometathesis: From molecular stoichiometric studies to well-defined heterogeneous catalysts / P. A. Zhizhko, **N. S. Bushkov**, A. V. Pichugov, D. N. Zarubin // *Coord. Chem. Rev.* – 2021. – Vol. 448. – P. 214112.
5. **Bushkov, N. S.** Tungsten oxide dispersed on silica as robust and readily available oxo/imido heterometathesis catalyst / **N. S. Bushkov**, A. V. Rumyantsev, A. A. Zhizhin, T. V. Strelkova, R. A. Novikov, E. I. Gutsul, R. U. Takazova, D. Kh. Kitaeva, N. A. Ustynyuk, P. A. Zhizhko, D. N. Zarubin // *ChemPlusChem.* – 2024. – Vol. 89, № 8. – P. e202400029.
6. **Bushkov, N. S.** Ti-catalyzed heterometathetical condensation of n-sulfinylamines into sulfurdiimines / **N. S. Bushkov**, A. V. Rumyantsev, A. A. Zhizhin, I. A. Godovikov, P. A. Zhizhko, D. N. Zarubin // *Mendeleev Commun.* – 2024. – Vol. 34, № 4. – P. 555–557.
7. **Bushkov, N. S.** The role of L-ligands in silica-supported Ti oxo/imido heterometathesis catalysts / **N. S. Bushkov**, A. V. Rumyantsev, A. V. Pichugov, A. A. Zhizhin, D. Yu. Aleshin, E. I. Gutsul, R. U. Takazova, D. Kh. Kitaeva, F. M. Dolgushin, R. A. Novikov, P. A. Zhizhko, D. N. Zarubin // *Appl. Organomet. Chem.* – 2024. – Vol. 38, № 12. – P. e7746.

8. **Bushkov, N. S.** Grafting of group 6 imido-alkyl complexes on silica: Mo vs. W / **N. S. Bushkov**, P. A. Zhizhko, D. N. Zarubin // *INEOS OPEN* – 2024. – Vol. 7, №4–5. – P. 144–148.

Тезисы докладов:

1. **Бушков, Н. С.** Катализаторы оксо-имидного гетерометатезиса на основе иммобилизованных на SiO₂ соединений вольфрама / **Н. С. Бушков** // Сборник тезисов докладов Международной научной конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023». Москва, 10–21 апреля 2023. – С. 535.
2. **Бушков, Н. С.** W-based Silica-Supported Oxo/Imido Heterometathesis Catalysts / **Н. С. Бушков**, П. А. Жижко, Д. Н. Зарубин // Сборник тезисов докладов 4-го Международного симпозиума «Современные тенденции в химии металлорганических соединений и катализе», посвященного 100-летию со дня рождения академика М.Е. Вольпина. Москва, 23–27 мая 2023. – С. 53.
3. **Бушков, Н. С.** Oxo/imido heterometathesis: Towards simpler catalysts / **Н. С. Бушков**, А. В. Румянцев, П. А. Жижко, Д. Н. Зарубин // Сборник тезисов докладов Всероссийской конференции с международным участием «Химия элементоорганических соединений и полимеров - 2024». Москва, 18–22 ноября 2024. – С. 114.