

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

на правах рукописи

ГУЛЯЕВА

Екатерина Сергеевна

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

1.4.8 - Химия элементоорганических соединений

1.4.4 - Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2024

Работа выполнена в лаборатории Гидридов металлов № 119 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Научные руководители: доктор химических наук

Филиппов Олег Андреевич

ведущий научный сотрудник лаборатории гидридов металлов
ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н.
Несмеянова Российской академии наук

кандидат химических наук

Осипова Елена Сергеевна

научный сотрудник лаборатории гидридов металлов ФГБУН
Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

Оглавление

Расшифровка терминов, аббревиатур и сокращений.....	6
Введение.....	8
1. Обзор литературы	12
1.1. Перенос гидрид-иона от гидридных комплексов переходных металлов.....	12
1.1.1. Кинетическая и термодинамическая гидридность.....	13
1.1.2. Механизм переноса гидрид-иона от гидридов переходных металлов.....	14
1.1.3. Экспериментальные методы определения кинетической гидридности.....	16
1.1.4. Гидридность карбонильных комплексов Mn(I).....	19
1.2. Реакции гидрирования, катализируемые комплексами Mn(I) с бидентатными лигандами.....	21
1.2.1. Металл-лиганд кооперативная активация инертных связей.....	22
1.2.2. Комплексы Mn(I) с бидентатными PN и PP лигандами.....	24
1.2.3. Комплексы Mn(I) с бидентатными NN лигандами.....	34
1.2.4. Комплексы Mn(I) с бидентатными PC и NC лигандами.....	40
1.3. Дегидрирование амин-боранов комплексами переходных металлов первого ряда.....	43
1.3.1. Механизмы каталитического дегидрирования амин-боранов.....	44
1.3.2. Комплексы ранних переходных металлов первого ряда.....	48
1.3.3. Комплексы поздних переходных металлов первого ряда.....	54
1.3.4. Биметаллические системы на основе переходных металлов первого ряда.....	61
1.3.5. Комплексы марганца в дегидрировании амин-боранов.....	66
2. Обсуждение результатов	69
2.1. Перенос гидрида от <i>fac</i> -[(L-L')Mn(CO) ₃ H] к кислотам Льюиса.....	69
2.1.1. Перенос гидрида от <i>fac</i> -[(dppm)Mn(CO) ₃ H] к [Ph ₃ C]B(C ₆ F ₅) ₄	71
2.1.2. Перенос гидрида от <i>fac</i> -[(dppm)Mn(CO) ₃ H] к B(C ₆ F ₅) ₃	76
2.1.3. Теоретические исследования механизма переноса гидрида.....	81
2.1.4. Перенос гидрида от <i>fac</i> -[(P-NHC)Mn(CO) ₃ H] и <i>fac</i> -[(bisNHC)Mn(CO) ₃ H].....	83
2.1.5. Депротонирование <i>fac</i> -[(dppm)Mn(CO) ₃ H].....	88
2.2. Влияние заместителя в мосту комплексов Mn(I) на каталитическое гидрирование.....	93
2.2.1. Эффект CH ₂ и CPh мостов в комплексах Mn(I) в активации H ₂	94
2.2.2. Расчёт механизмов гидрирования кетонов комплексами Mn(I).....	96
2.2.3. Депротонирование комплексов Mn(I) и роль основания в гидрировании кетонов.....	98
2.2.4. Анионные гидридные комплексы в гидрировании кетонов.....	104
2.3. Межмолекулярная биметаллическая кооперация в дегидрировании амин-боранов.....	107
2.3.1. Оптимизация каталитического процесса.....	107
2.3.2. Экспериментальные и теоретические исследования реакции дегидрирования.....	113
2.3.3. Механизм дегидрирования диметиламин-борана.....	124

3. Экспериментальная часть	126
3.1. Объекты и методы исследования	126
3.2. Описание экспериментальных процедур.....	128
3.2.1. Синтез бромидных комплексов Mn(I).....	128
3.2.2. Синтез гидридных комплексов Mn(I)	130
3.2.3. Синтез катионных комплексов Mn(I).....	133
3.2.4. Исследование взаимодействия между <i>fac</i> -(L-L')Mn(CO) ₃ H и кислотами Льюиса ...	135
3.2.5. Исследование взаимодействия между <i>fac</i> -(L-L')Mn(CO) ₃ H и основаниями Льюиса	139
3.2.6. Исследование дегидрирования амин-боранов комплексом(bisNHC)Mn(CO) ₃ Br	142
3.2.7. Мониторинг выделяющегося водорода в процессе дегидрирования амин-боранов .	143
3.3. Рентгеноструктурный анализ	145
3.4. Квантово-химические расчёты	147
4. Основные результаты и выводы	148
Список литературы	151

Расшифровка терминов, аббревиатур и сокращений

<i>A</i>	оптическая плотность	dppm	1,1-бис(дифенилфосфино)метан
A	акцептор гидрида	dppp	1,2-бис(дифенилфосфино)пропан
Ar	арил	ϵ	молярный коэффициент поглощения
AB	незамещённый амин-боран	Et	этильная группа
ABs	амин-бораны	FLP	frustrated Lewis pair (разделённая Льюисовская пара)
Am	амил	<i>h</i>	константа Планка
BDFE	свободная энергия диссоциации связи	HAT	перенос атома водорода
BZ	боразин	IMes	1,3-димезитилимидозол-2-илиден
<i>c</i>	концентрация	IPr	1,3-ди(диизопропилфенил)имидазол-2-илиден
Ср	циклопентадиенил	<i>i</i> Pr	изопропил
Ср*	пентаметилциклопентадиенил	<i>J</i>	константа спин-спинового взаимодействия
Су	циклогексильная группа	<i>K</i>	константа равновесия
<i>d</i>	длина связи	<i>k</i>	константа скорости химической реакции
ΔG°	изменение свободной энергии Гиббса	<i>k_B</i>	константа Больцмана
ΔG^\ddagger	энергия Гиббса активации	<i>k_{eff}</i>	эффективная константа скорости
$\Delta G^\circ_{H^-}$	термодинамическая гидридность	<i>k_{H^-}</i>	кинетическая гидридность
ΔH°	энтальпия реакции	<i>k_{H^+}</i>	кинетическая кислотность
ΔH^\ddagger	энтальпия активации	<i>k_{obs}</i>	наблюдаемая константа реакции
Δp	Изменение давления	KIE	кинетический изотопный эффект
ΔS°	энтропия реакции	KHMDS	бис(триметилсилил)амид калия
ΔS^\ddagger	энтропия активации	<i>l</i>	длина оптического пути (толщина кюветы)
δ	химический сдвиг	LDA	диизопропиламид лития
DBU	1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен	Me	метил
DCM	дихлорметан	Mes	2,4,6-триметилфенил
DFT	теория функционала плотности	MMAB	метиламин-боран
Dipp	2,5-диизопропилфенил		
DMAВ	диметиламин-боран		
dppе	1,2-бис(дифенилфосфино)этан		

MP	<i>N</i> -метилпирролидин	<i>t</i> Bu	<i>трет</i> -бутил
<i>n</i>	количество вещества	TOF	частота оборотов катализатора
ν	частота валентных колебаний	TON	количество оборотов катализатора
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -бутил	TS	переходное состояние
NHC	<i>N</i> -гетероциклический карбен	<i>V</i>	объём
NHP	<i>N</i> -гетероциклический фосфениевый катион	ν_0	начальная скорость реакции
<i>p</i>	давление	$w(\text{H}_2)$	массовое содержание водорода
PBZ	полиборазилен	Xyl	<i>m</i> -ксилильная группа
Ph	фенила	DMFA	диметилформамид
pK_a	константа диссоциации кислоты	ИК	инфракрасная спектроскопия
Pu	пиридин	м.д.	миллионные доли
Pyr	пиразолат	мол. %	мольный процент
MePyr	3-метилпиразолат	МОС	метод остановленной струи
<i>R</i>	универсальная газовая постоянная	ТГФ	тетрагидрофуран
RT	комнатная температура	УФ-Вид.	ультрафиолетовая и видимая спектроскопия
SET	одноэлектронный перенос	экв.	эквивалент
SMD	континуальная модель сольватации	ЯМР	ядерный магнитный резонанс
<i>T</i>	температура		
TBAB	<i>трет</i> -бутиламин-боран		
TBD	1,5,7-триазабицикло[4.4.0]дец-5-ен		
TMAH	триметиламин-боран		

Введение

Актуальность работы. Каталитическое гидрирование – один из наиболее широко применяемых процессов гомогенного катализа, востребованный практически во всех отраслях химической промышленности. Фундаментальные исследования реакций гидрирования имеют первостепенное значение для разработки более эффективных катализаторов. Катализ на основе соединений марганца представляет экономический и экологический интерес, благодаря широкой распространённости этого металла в земной коре и относительно низкой токсичности. На сегодняшний день соединения марганца(I) активно применяются в гидрировании и гидросилилировании кратных связей ($C=O$, $C=N$, $C=C$), а также в электрохимическом восстановлении CO_2 .

Изначально каталитические системы марганца(I) разрабатывались по изоструктурной аналогии с ранее изученными пинцетными комплексами железа(II) и кобальта (I). Большинство таких систем работают по механизму кооперации металл-лиганд за счёт участия донорных/акцепторных фрагментов лиганда в активации инертных связей E–H (E = H, B, Si и т.д.) наряду с металлическим центром. Однако работы последних лет показывают, что тридентатная структура лиганда не является обязательным условием для эффективной работы марганцевых катализаторов, а бидентатные структуры могут иметь превосходящую эффективность и больший спектр субстратов. Примечательно, что некоторые системы на основе марганца(I) успешно катализируют реакции гидрирования, но содержат формально химически инертные лиганды. Таким образом, высокая активность бидентатных комплексов марганца(I) достигается за счёт реализации альтернативных путей реакции по неклассическим механизмам активации субстрата. В связи с этим поиск новых режимов кооперации актуален не только для разработки высокоэффективных каталитических систем для промышленных процессов, но и для фундаментального понимания природы каталитических процессов в современной элементоорганической и физической химии.

Степень разработанности темы исследования. Несмотря на растущее число публикаций в области гомогенного гидрирования и дегидрирования катализаторами марганца(I) с бидентатными лигандами, существует достаточно мало работ, посвящённых исследованиям механизмов каталитических реакций. В случае наиболее распространённых катализаторов реализуется кооперативная металл-лиганд активация инертных связей благодаря наличию донорного азотсодержащего фрагмента в лиганде, в то время как другие кооперативные механизмы остаются мало изучены. Также на момент начала работы над диссертационным исследованием не было опубликовано работ, посвящённых процессам переноса ионов водорода от гидридных комплексов марганца(I) с бидентатными лигандами.

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.

Методология и методы исследования. В настоящем исследовании в качестве объектов были выбраны комплексы Mn(I) с бидентатными лигандами: $dppm = Ph_2PCH_2PPh_2$; $P-NHC = Ph_2PCH_2(NHC)$; $P-NHC^{Ph} = Ph_2PCH(Ph)(NHC)$; $bisNHC = (NHC)CH_2(NHC)$, где NHC = *N*-гетероциклический карбен. Процессы переноса ионов водорода от комплексов Mn(I) изучались в присутствии акцепторов гидрид-иона ($[Ph_3C](B(C_6F_5)_4)$, $B(C_6F_5)_3$) и сильных оснований (KHMDS = $((CH_3)_3Si)_2NK$; LDA = iPr_2NLi). В качестве субстратов в каталитическом гидрировании использовались ароматические кетоны (ацетофенон и дифенилкетон). Процесс каталитического дегидрирования был изучен для ряда амин-боранов (Me_2NHBH_3 , $MeNH_2BH_3$, $iBuNH_2BH_3$, NH_3BH_3). Исследование механизмов реакций проводилось методами ИК и ЯМР спектроскопии при температурах 183–290 К в средах различной полярности. Мониторинг выделения водорода осуществлялся с помощью прибора *Man on the Moon X103 kit* (измерение давления выделяющегося газа в условиях постоянного объёма). В дополнение к экспериментальным методам, использовались квантово-химические расчеты методом функционала плотности.

Научная новизна работы. В результате проведенного исследования было установлено, что перенос гидрида от комплексов *fac*- $[(L-L')Mn(CO)_3H]$ к кислотам Льюиса ($[Ph_3C](B(C_6F_5)_4)$, $B(C_6F_5)_3$) сопровождается изомеризацией в более реакционноспособные частицы с *меридиональной* геометрией. Согласно предложенному механизму, ключевой стадией является образование *меридиональных* аддуктов *mer*- $[(L-L')Mn(CO)_3H] \cdots B(C_6F_5)_3$ с повышенной кинетической гидридностью, которая увеличивается при последовательной замене фосфиновых групп на более электронодонорные *N*-гетероциклические карбены.

В зависимости от растворителя для комплексов $fac\text{-}[(L-L')Mn(CO)_3H]$ в присутствии сильных оснований (LDA, KHMDS) возможно депротонирование СН-моста фосфинового лиганда или связи Mn–H. Анионные гидридные комплексы $fac\text{-}[(Ph_2PCHPh_2)Mn(CO)_3H]^-$ и $fac\text{-}[(Ph_2PC(Ph)PPh_2)Mn(CO)_3H]^-$ являются важными интермедиатами во внешнесферном межмолекулярном механизме гидрирования кетонов комплексами Mn(I). Показано, что введение фенильного заместителя увеличивает кислотность связи С–Н в мосту лиганда, стабилизирует анионный гидридный комплекс Mn(I), а также облегчает бифункциональную активацию водорода, что приводит к увеличению каталитической активности.

При дегидрировании амин-боранов системой $fac\text{-}[(L-L')Mn(CO)_3Br]/NaVPh_4$ активация N–H и B–H связей происходит за счет межмолекулярной кооперации катионного и гидридного комплексов Mn(I), образующихся в реакционной смеси из общего монометаллического предшественника, что является первым примером межмолекулярного гомобиметаллического механизма.

Разработана высокоэффективная каталитическая система для дегидрирования амин-боранов (Me_2NHBH_3 , $MeNH_2BH_3$, $tBuNH_2BH_3$, NH_3BH_3) на основе $fac\text{-}[(bisNHC)Mn(CO)_3Br]/NaVPh_4$ с рекордной производительностью для диметиламин-борана (TON > 18200, TOF > 1200 ч⁻¹), превосходящая существующие катализаторы на основе 3d металлов более чем в 50 раз.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные фундаментальные знания о механизмах каталитических реакций с переносом ионов водорода могут быть использованы для дизайна новых эффективных катализаторов для практически важных процессов. Обнаружение нового кооперативного механизма дегидрирования амин-боранов открывает возможность реализации альтернативных подходов в создании кооперативных систем активации инертных связей.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Механизм переноса гидрида, сопровождающийся fac/mer -изомеризацией, для гидридных комплексов Mn(I) с бидентатными лигандами $fac\text{-}[(L-L')Mn(CO)_3H]$.
2. Механизм гидрирования ацетофенона комплексами Mn(I) с фосфин-карбеновыми лигандами $Ph_2PCH_2(NHC)$ и $Ph_2PCH(Ph)(NHC)$.
3. Механизм дегидрирования амин-боранов в присутствии комплексов Mn(I) с бидентатными лигандами.
4. Каталитическая активность комплекса $fac\text{-}[(L-L')Mn(CO)_3Br]$ в дегидрировании амин-боранов, где $L-L' = (NHC)CH_2(NHC)$.

Личный вклад автора. Автор непосредственно участвовал во всех этапах диссертационного исследования, включая постановку задач, обзор и анализ литературы, дизайн и проведение синтетических, физико-химических и каталитических экспериментов, анализ и интерпретацию результатов, а также их апробация и подготовка к публикации.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность результатов исследований обеспечивается комплексом современных физико-химических методов установления строения и свойств изучаемых соединений (ИК и ЯМР спектроскопия, РСА, элементный анализ) на сертифицированном оборудовании. Результаты экспериментов воспроизводимы и согласуются между собой.

Финансовая поддержка. Работа выполнена в лаборатории гидридов металлов ИНЭОС РАН при финансовой поддержке РФФ (гранты № 20-73-00311, 22-73-00072) и РФФИ/CNRS (совместный грант №19-53-15014 (PRC2330)). Значительная часть синтетических и физико-химических исследований была выполнена автором в Лаборатории координационной химии НЦНИ (Laboratoire de chimie de coordination du CNRS, LCC CNRS) в Тулузе в рамках совместной аспирантуры, финансируемой стипендией им. В.И. Вернадского (Посольство Франции в Москве).

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность научным руководителям диссертационной работы в ИНЭОС РАН д.х.н. О.А. Филиппову и к.х.н. Е.С. Осиповой, научным руководителям в LCC CNRS доктору Д.А. Валяеву и доктору И. Канаку за руководство, неоценимую помощь и поддержку на всех этапах работы. Автор глубоко признателен проф., д.х.н. Е.С. Шубиной, проф. РАН, д.х.н. Н.В. Белковой и сотрудникам лаборатории гидридов металлов ИНЭОС РАН, а также доктору О. Бале, доктору Н. Лугану, доктору К. Бижани, доктору Л. Вендье и сотрудникам LCC CNRS за участие в выполнении отдельных этапов работы и обсуждении результатов.

Апробация работы. Материалы исследования докладывались, на международной конференции по химии «Байкальские чтения-2023» (Иркутск, Россия, 2023), на 2^й Международной конференции по нековалентным взаимодействиям (Страсбург, Франция, 2022) и на региональной конференции «Дни координационной химии» (Вильнёв д'Аск, Франция, 2022).

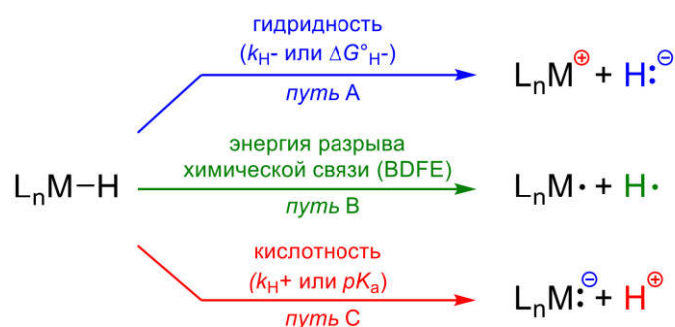
Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 научных работ (в том числе: 4 статьи в научных журналах, индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, 3 тезисов в сборниках докладов научных конференций).

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 178 страницах текста; включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и список литературы (269 наименований); содержит 50 рисунков, 85 схем, и 23 таблицы.

1. Обзор литературы

1.1. Перенос гидрид-иона от гидридных комплексов переходных металлов

Гидриды переходных металлов являются важными интермедиатами во многих гомогенных каталитических процессах, таких как гидрирование [1–[4], гидросилилирование [5, [6], гидроформилирование [7], гидроцианирование [8], изомеризация олефинов [9], [10] и C–H функционализация [11], [12]. В связи с этим, детальное изучение механизмов переноса водорода от гидридных комплексов переходных металлов позволяет не только лучше понимать закономерности протекания широкого спектра каталитических реакций, но и открывает путь к разработке новых каталитических систем [13]–[15]. Реакционная способность гидридов переходных металлов определяется тремя возможными путями расщепления связи M–H (Схема 1, вверху). Гидридные комплексы могут быть донорами гидрид-иона (*путь А*), атома водорода (*путь В*) или протона (*путь С*) [16]–[21], и их реакция определяется природой лигандов и относительным зарядом на атоме металла. Большинство гидридных комплексов переходных металлов проявляют только один тип реакционной способности, и только некоторые нейтральные карбонильные гидриды металлов VI–VIII групп (Схема 1, внизу) могут претерпевать все три варианта расщепления связи M–H в зависимости от условий реакции [18]–[25]. Гидридность (*путь А*) и кислотность (*путь С*) гидридов металлов количественно оценивается с помощью кинетических (k_{H^-} и k_{H^+}) или термодинамических параметров ($\Delta G^{\circ}_{H^-}$ и pK_a) гетеролитического расщепления связи M–H (Схема 1, вверху) [26]–[33], а гомолитическое расщепление связи M–H (*путь В*) с образованием радикалов M^{\bullet} и H^{\bullet} характеризуется свободной энергией диссоциации связи (BDFE) [34].



Группа VI : CpCr(CO)₃H, CpMo(CO)₃H, CpW(CO)₃H

Группа VII : Mn(CO)₅H, Re(CO)₅H

Группа VIII : CpFe(CO)₂H, CpRu(CO)₂H, CpOs(CO)₂H

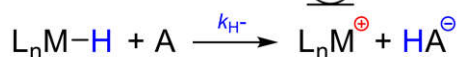
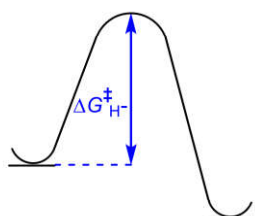
Cp = η^5 -C₅H₅

Схема 1. Основные пути расщепления связи металл-водород (вверху); гидриды металлов, с различными субстратами реагирующие по всем трём механизмам (внизу).

1.1.1. Кинетическая и термодинамическая гидридность

Кинетическая гидридность определяется как относительная скорость (k_{H^-}) или энергия активации ($\Delta G^\ddagger_{H^-}$) реакции переноса гидрид-иона от гидридного комплекса к эталонному акцептору гидрида (Схема 2А). Первая шкала кинетической гидридности (k_{H^-}) комплексов переходных металлов была разработана Р.М. Баллоком на основе экспериментальных значений скорости переноса гидрид-иона от гидридных комплексов металлов VI–VII групп к $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{BF}_4$ [20]–[25]. Поскольку скорость реакции переноса гидрида зависит от природы акцептора гидрид-иона и особенностей механизма, существуют определенные ограничения в проведении кинетических измерений и использовании получаемых значений кинетической гидридности [21], [24].

А) кинетическая гидридность (k_{H^-})



В) термодинамическая гидридность ($\Delta G^\circ_{H^-}$)

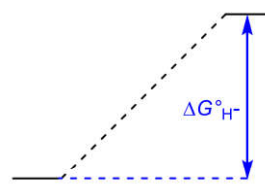


Схема 2. Энергетические диаграммы, определяющие кинетическую $\Delta G^\ddagger_{H^-}$ и термодинамическую $\Delta G^\circ_{H^-}$ гидридность гидридных комплексов переходных металлов.

Термодинамическая гидридность ($\Delta G^\circ_{H^-}$) является свободной энергией, необходимой для разрыва связи М–Н (Схема 2В) и характеризует способность гидрида металла высвободить гидрид-ион (H^-). Например, слабые доноры гидрид-иона имеют высокие значения $\Delta G^\circ_{H^-}$, а сильным донорам гидрид-иона соответствуют малые значения $\Delta G^\circ_{H^-}$. В отличие от кинетической гидридности, термодинамический параметр не зависит от природы акцептора гидрид-иона, что позволяет создать универсальную шкалу для прогнозирования реакционной способности гидридов металлов [35], [36]. Тем не менее, значения термодинамической гидридности напрямую сравнимы только в одном и том же растворителе, так как энергия сольватации катионного металлоорганического комплекса и свободного гидрид-иона меняется в зависимости от природы растворителя [37], [38]. Перенос гидрида приводит к образованию координационной вакансии на металлическом центре, которую может занять либо молекула растворителя, либо другое присутствующее в реакционной смеси основание Льюиса (L'). Общий процесс сольватации делает невозможным прямое определение гидридности электронодефицитных комплексов ранних переходных металлов, поскольку экспериментальные равновесия включают не только стадию разрыва связи М–Н, но также сольватацию и образование связи М– L' . Полученные данные могут быть приведены в

абсолютную шкалу как функция свободной энергии диссоциации M–H (BDFE) или других параметров прочности химической связи. Например, Б. М. Себальос и Дж. И. Янг предложили способ оценки реакционной способности гидридов металлов как зависимость $\Delta G^\circ_{\text{H}^-}$ от pK_a , чтобы определить условия, когда восстановление CO_2 до формиата термодинамически предпочтительнее восстановления протонов до H_2 [39], [40]. При координации лиганда (L'), отличного от растворителя, измеряемая термодинамическая величина содержит энергию сродства металла к конкретному лиганду, и называется *эффективная гидридность* $\Delta G^\circ_{\text{H}^-}(L')$, (Схема 3). В этом случае *термодинамическая гидридность* $\Delta G^\circ_{\text{H}^-}$ может быть определена, если известна энергия ассоциации лиганда ($\Delta G^\circ_{\text{assoc.}}$) [30], [41], [42].

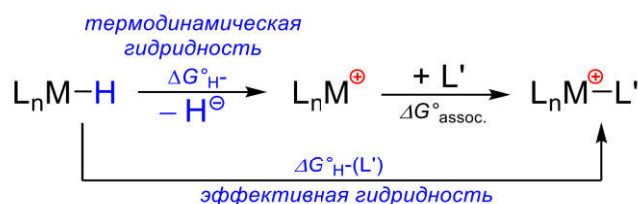


Схема 3. Связь между эффективной $\Delta G^\circ_{\text{H}^-}(L')$ и термодинамической $\Delta G^\circ_{\text{H}^-}$ гидридностью.

1.1.2. Механизм переноса гидрид-иона от гидридов переходных металлов

Экспериментальное определение кинетической гидридности комплексов переходных металлов является сложной задачей, поскольку перенос гидрид-иона может протекать несколькими механическим путями (Схема 4) [43], [44]. Несмотря на универсальность термодинамической гидридности, её определению основано на измерении констант равновесия, что не всегда возможно сделать экспериментально. Для кинетических исследований реакции гидридных комплексов переходных металлов, Р.М. Баллок сделал предположение, что перенос протона от атома металла к тритильному катиону (Ph_3C^+) происходит в одну стадию, исходя из результатов термодинамического и кинетического анализа механизма реакции $\text{CrMo}(\text{CO})_3\text{H}$ (**Mo-1**) и $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{BF}_4$ (Схема 5) [21].

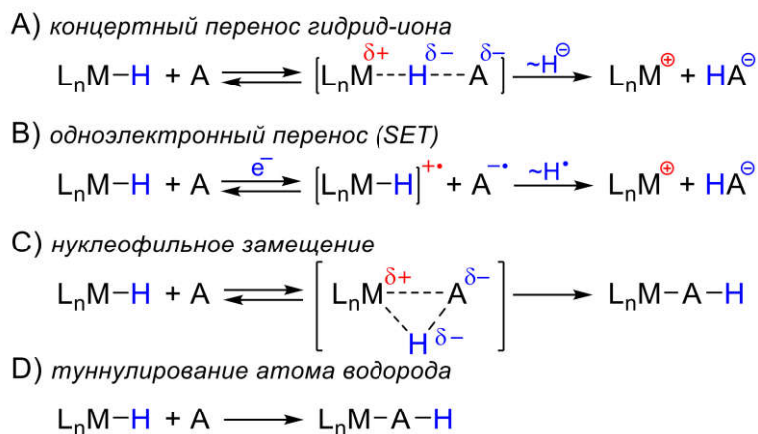


Схема 4. Возможные варианты механизмов переноса гидрид-иона.

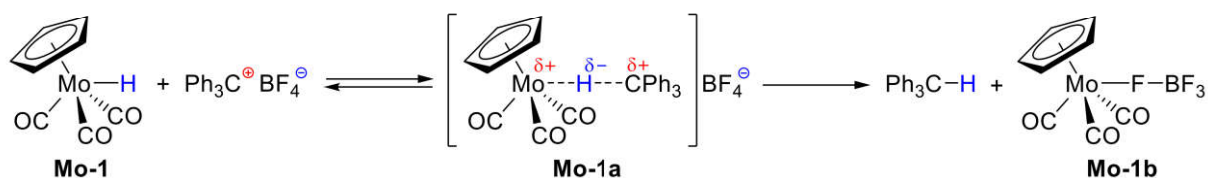


Схема 5. Механизм переноса гидрид-иона от $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{H}$ к $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$.

При реакции гидридов металлов с Ph_3C^+ перенос гидрид-иона от M-H может происходить или как concerted процесс (Схема 4А), или через последовательный перенос электрона и атома водорода (SET) к Ph_3C^+ (Схема 4В). Процесс туннелирования атома водорода (Схема 4D) характерен для ферментативных реакций и, как правило, отличается аномально высоким кинетическим изотопным эффектом [45], чего не наблюдалось в реакциях с Ph_3C^+ . Перенос гидрид-иона в превращении $n\text{BuBr}$ в $n\text{BuH}$ под действием анионных карбонильных гидридов переходных металлов протекает по механизму нуклеофильной атаки (Схема 4С) [46]. Дж. Р. Нортоном и соавторами была исследована нуклеофильность нескольких гидридов металлов в реакции с ацильным комплексом рения (**Re-1**) (Схема 6) [47]. Кинетический анализ показал, что фосфинзамещенный гидрид вольфрама $\text{Cp}(\text{PMe}_3)\text{W}(\text{CO})_2\text{H}$ (**W-3**) в 2 раза менее нуклеофилен, чем $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WH}$ (**W-1**) (Таблица 1, строки 7 и 9). Для аналогичных комплексов молибдена, при проведении реакции $\text{Cp}(\text{PMe}_3)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{H}$ (**Mo-4**) с Ph_3C^+ константа скорости реакции выше в 10^4 раз, чем в случае $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoH}$ (**Mo-1**) (Таблица 1, строки 3 и 6). Таким образом, механизм нуклеофильной атаки не реализуется при взаимодействии нейтральных гидридных комплексов с Ph_3C^+ [21], [47].

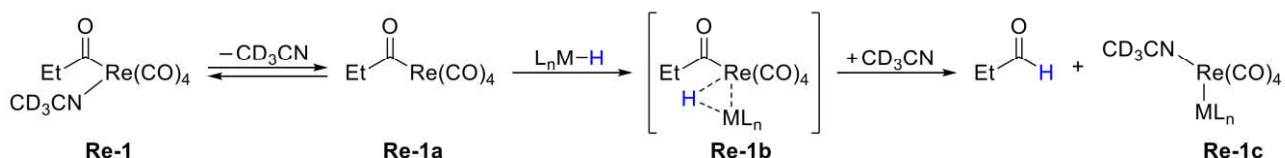


Схема 6. Перенос гидрид-иона от гидридных комплексов переходных металлов к **Re-1**.

Согласно SET механизму (Схема 4С) одноэлектронное окисление **Mo-1** под действием Ph_3C^+ приведёт к образованию 17-электронных частиц $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{H}]^{+\bullet}$ с повышенной кислотностью связи Mo-H , однако этот процесс термодинамически неблагоприятен ($\Delta G^\circ \approx 21$ ккал/моль) [18], [48]. Перенос атома водорода (HAT) от $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{H}]^{+\bullet}$ к тритильному радикалу имел бы максимальную константу скорости $k_{\text{HAT}} = 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, тогда как экспериментально измеренная константа скорости для **Mo-1** была более чем в 10^4 раз выше: $k_{\text{H}^-} = 3.8 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ (Таблица 1, строка 3). Следовательно, перенос гидрид-иона к Ph_3C^+ протекает по concerted механизму вместо SET. Наличие кинетического изотопного эффекта $k_{\text{MoH}}/k_{\text{MoD}} = 1.8$ для систем с $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{H}$ (**Mo-1**) и $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{D}$ (**Mo-1c**) также подтверждает, что разрыв связи M-H (M-D) является скоростью-определяющей стадией,

маловероятной для SET механизма [21], [24]. Аналогичная тенденция наблюдалась для комплекса $\text{Cr}(\text{PPh}_3)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{H}$ (**Mo-3**), окисление которого термодинамически невыгодно лишь на $\Delta G^\circ \approx 7$ ккал/моль, но экспериментально измеренная константа скорости переноса гидрид-тона всё равно оказалась выше теоретически рассчитанной для переноса атома водорода, а кинетический изотопный эффект равен $k_{\text{MoH}}/k_{\text{MoD}} = 1.7$. Окисление гидридов металлов протекает легче с возрастанием электронодонорных свойств лигандного окружения металла для стабилизации образующихся частиц $[\text{L}_n\text{M}-\text{H}]^{+\bullet}$, и для комплекса $\text{Cr}(\text{dppe})\text{Mo}(\text{CO})\text{H}$ (**Mo-5**) ($\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) с донорным хелатирующим фосфиновым лигандом перенос гидрида к Ph_3C^+ происходит по SET механизму [49].

Таблица 1. Сравнение констант скорости реакции для переноса гидрид-иона к Ph_3CBF_4 в CH_2Cl_2 [21] и кинетической нуклеофильности относительно **Re-1** в CD_3CN [47].

№	$\text{L}_n\text{M}-\text{H}$	M-n	Гидридность ($k_{\text{H-}}$), $\text{M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$	Нуклеофильность (k_{Nu}), $\text{M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$
1	$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$	Cr-1	–	$2.0 \cdot 10^{-5}$
2	$\text{Cr}^*(\text{CO})_3\text{H}$	Cr-2	$5.7 \cdot 10^1$	–
3	$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$	Mo-1	$3.8 \cdot 10^2$	–
4	$\text{Cr}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$	Mo-2	$6.5 \cdot 10^3$	–
5	<i>транс</i> - $[\text{Cr}(\text{PPh}_3)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{H}]$	Mo-3	$5.7 \cdot 10^5$	–
6	<i>транс</i> - $[\text{Cr}(\text{PMe}_3)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{H}]$	Mo-4	$4.6 \cdot 10^6$	–
7	$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$	W-1	$7.6 \cdot 10^1$	$1.8 \cdot 10^{-4}$
8	$\text{Cr}^*\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$	W-2	$1.9 \cdot 10^3$	–
9	$\text{Cr}(\text{PMe}_3)\text{W}(\text{CO})_2\text{H}$	W-3	–	$1.0 \cdot 10^{-4}$
10	$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$	Mn-1	$5.0 \cdot 10^1$	$2.0 \cdot 10^{-3}$
11	<i>цис</i> - $[(\text{PPh}_3)\text{Mn}(\text{CO})_4\text{H}]$	Mn-2	$2.3 \cdot 10^2$	–
12	$\text{Re}(\text{CO})_5\text{H}$	Re-2	$2.0 \cdot 10^3$	$2.8 \cdot 10^{-3}$
13	<i>цис</i> - $[(\text{PPh}_3)\text{Re}(\text{CO})_4\text{H}]$	Re-3	$1.2 \cdot 10^4$	–

1.1.3. Экспериментальные методы определения кинетической гидридности комплексов переходных металлов

Экспериментальное определение *кинетической гидридности* основано на мониторинге изменений концентрации реагентов и/или продуктов во времени с помощью методов молекулярной спектроскопии (ЯМР, УФ-Вид. и ИК). Для получения кинетических данных необходимо наличие характеристичных сигналов, позволяющих определить количество вещества в реакционной смеси, относительно медленная скорость реакции, соответствующая временной шкале метода, а также чувствительность спектроскопического прибора достаточная для обнаружения изменений (Таблица 2). Чувствительность методов молекулярной спектроскопии возрастает с увеличением количества сканирований образца для каждой точки, однако это приводит и к увеличению времени измерения, что накладывает ограничения на исследования быстрых процессов.

Таблица 2. Приблизительная чувствительность и временное разрешение распространенных спектроскопических методов, используемых для определения кинетической гидридности [50].

№	Метод	Диапазон концентраций, М	Временная шкала реакции ($t_{1/2}$)
1	ЯМР ^1H и $^{31}\text{P}^a$	10^{-1} – 10^{-3}	> 1 мин
2	ИК ^b	10^{-2} – 10^{-3}	> 10 с
3	УФ-Вид. ^b	10^{-3} – 10^{-5}	> 10 с
4	МОС с УФ-Вид. ^{b,c}	10^{-3} – 10^{-5}	> 0.5 с

^a Предполагается использование прибора с напряженностью поля 400 Гц и ампулы диаметром 5 мм. ^b Предполагается использование ИК и УФ-Вид. кювет толщиной в 1 мм. ^c МОС – метод остановленной струи.

ЯМР спектроскопия позволяет получить больше информации о химической изменении в реакционной смеси, чем УФ-Вид. или ИК спектроскопия, и сигналы гидридных атомов водорода, находящиеся в сильном поле, редко перекрываются с сигналами других групп. Несмотря на низкую чувствительность и относительно медленную регистрацию данных, ЯМР спектроскопия удобна для анализа строения интермедиатов и продуктов реакции, и может использоваться в тандеме с другими спектроскопическими методами. В отличие от ЯМР, УФ-Вид. и ИК спектроскопия имеют высокое временное разрешение, не требуют долгой настройки прибора перед получением спектра, а необходимая концентрация образца для эксперимента достаточно мала и зависит от молярной абсорбции реактивов. Благодаря высокой чувствительности (10^{-3} – 10^{-5} М) УФ-Вид. спектроскопия широко используется для регистрации кинетических профилей реакций. Например, $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{BF}_4$ поглощает в видимом диапазоне света, и превращение Ph_3C^+ в неокрашенный Ph_3CH в результате гидридного переноса можно легко контролировать с помощью этого метода [21]. Тем не менее, интерпретация электронных спектров может быть затруднительна при перекрывании широких полос поглощения реагентов, интермедиатов и продуктов реакции, что в некоторых случаях не позволяет провести анализ стадий реакционных превращений. Решением данной проблемы может быть ИК спектроскопия с более высоким разрешением. Наличие в ИК спектрах характеристичных полос валентных колебаний ν_{CO} и ν_{MN} достаточно для определения природы металлоорганических продуктов, поскольку СО группы очень чувствительны к изменениям в координационной сфере металла. Современные ИК-Фурье спектрометры в режиме быстрого сканирования способны проводить регистрацию одного спектра всего за 10 мс, что расширяет возможности для изучения быстрых реакций. Одним из ограничивающих факторов для ИК мониторинга является поглощение растворителя в ИК области, которое может полностью или частично перекрыть характеристичные сигналы исследуемых соединений. Альтернативой может быть проведение эксперимента в дейтерированных растворителях, за смещения полос поглощения в низкочастотную область при замене Н на D [50].

Реакции, завершающиеся через несколько секунд после смешивания реагентов, можно исследовать с помощью УФ-Вид. или ИК приборов, оснащённых инструментом для метода остановленной струи (МОС). В экспериментах МОС готовятся растворы отдельно взятых реагентов, которые одновременно вводятся и автоматически смешиваются непосредственно перед регистрацией в приборе. Данный метод особенно востребован в экспериментальном определении кинетической гидридности, поскольку многие реакции переноса гидрид-иона протекают слишком быстро для регистрации спектров в обычных условиях. Группа Р.М. Баллока использовала МОС с УФ-Вид. спектроскопией при изучении реакций гидридов переходных металлов с Rh_3C^+ [21], [25], а Н. Хазари и соавторы применили аналогичный метод для исследования взаимодействия гидридных комплексов с CO_2 [50], [51].

Для проведения измерений реактивы должны быть стабильными и растворимыми в выбранном растворителе. Связывание растворителя с координационно-ненасыщенными комплексами влияет на переноса гидрид-иона термодинамически, изменяя свойства основных состояний, кинетически, стабилизируя или дестабилизируя переходное состояние за счет водородных связей или диэлектрических свойств среды. Экспериментальные исследования переноса гидрид-иона к Rh_3C^+ и CO_2 подтверждают зависимость скорости реакции от полярности растворителя [21], [52], [53]. Например, для ряда гидридных комплексов Cr^*M и Cr^*M ($\text{M} = \text{Mo}$ и W) перенос гидрид-иона происходит быстрее в ацетонитриле, чем в менее полярном дихлорметане, благодаря лучшему разделению ассоциированных ионных пар [21], [52].

Выбор акцептора гидрид-иона является ключевым параметром в определении кинетической гидридности, и для этого необходимо учитывать его термодинамическую кислотность. Если акцептор гидрид-иона имеет сопряженный донор гидрид-иона с меньшим значением $\Delta G^\circ_{\text{H}^-}$, чем исследуемый гидрид металла, переноса гидрид-иона не будет. Значения кинетической гидридности напрямую сравнимы только для систем с одинаковым акцептором гидрид-иона. Существует три типа акцепторов гидрид-иона, которые обычно применяют для оценки кинетической гидридности гидридов переходных металлов (Таблица 3). Тритильный катион Rh_3C^+ реагирует со многими гидридами переходных металлов, благодаря слабому сопряженный донору гидрид-иона Rh_3CH ($\Delta G^\circ_{\text{H}^-} = 96\text{--}99$ ккал/моль), что делает его реакционноспособным даже в случае комплексов с низкой гидридностью [21], [24], [25]. Свойства Rh_3C^+ регулируются введением дополнительных заместителей в фенильные группы, расширяя диапазон значений термодинамической гидридности сопряженных доноров гидрид-иона $\Delta G^\circ_{\text{H}^-} = 74\text{--}116$ ккал/моль (Таблица 3, строки 1–3). Кислотность замещенных пиридиновых катионов (Таблица 3, строки 4 и 5) так же модифицируется за счёт электронных

эффектов заместителей, но такие структурные изменения не меняют реакционной способности самих доноров гидрид-иона, что может быть необходимо для определённых каталитических систем [54], [55]. Углекислый газ (Таблица 3, строка 6) представляет интерес для многих каталитических процессов как субстрат, однако из-за низкой кислотности ($\Delta G_{\text{H}^-}^\circ = 44$ ккал/моль для HCOO^-), он вступает в реакцию только с сильными донорами гидрид-иона [50], [51].

Таблица 3. Термодинамическая гидридность распространенных акцепторов гидрид-ионов в MeCN и средние экспериментально наблюдаемые значения констант скорости реакции переноса гидрид-иона [50].

№	Акцептор гидрид-иона (A)	Сопряжённый донор гидрид-иона (AH ⁻)	Гидридность AH ⁻ $\Delta G_{\text{H}^-}^\circ$, ккал/моль	Наблюдаемые константы скорости k_{obs} , M ⁻¹ ·с ⁻¹
1			116	
2		H-CPh_3	96–99	10^{-1} – 10^6
3			74–76	
4			59	10^{-3} – 10^3
5			41	
6	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$		44	10^{-4} – 10^2

1.1.4. Гидридность карбонильных комплексов марганца(I)

Несмотря на растущее число публикаций, посвящённым каталитическому гидрированию и дегидрированию комплексами марганца(I), существует ограниченное количество данных о реакционной способности гидридов Mn(I). Экспериментальные значения *кинетической гидридности* были определены группой Р.М. Баллока [21] для ряда шестикоординационных карбонильных гидридов Mn(I) (Таблица 4, строки 1–3), что позволило оценить влияние лигандного окружения в гидридном комплексе Mn(I) на скорость

переноса гидрид-иона. С возрастанием электродонорности лиганда увеличивается кинетическая гидридность соответствующего комплекса, так комплекс *cis*-(PPh₃)Mn(CO)₄H (**Mn-2**) более гидридный, чем Mn(CO)₅H (**Mn-1**). Значения термодинамической гидридности комплексов Mn(I) были рассчитаны только теоретически в работе К. Сандьи и Ч.Х. Суреша [56], посвященной систематическому изучению влияния лигандов на свойства комплексов металлов 6–8 групп. Авторы также отметили, увеличение термодинамической гидридности гидридных комплексов переходных металлов (Таблица 4, строки 3–16) при замене CO лиганда на более электронодонорные фосфины: PH₃ или dpp (Ph₂P(CH₂)₃PPh₂)

Таблица 4. Значения экспериментальной кинетической (k_{H^-}) [21] и рассчитанной термодинамической ($\Delta G^{\circ}_{H^-}$) [56] гидридности гидридных комплексов Mn(I),.

№	Гидридные комплексы Mn(I)	M-n	k_{H^-} , M ⁻¹ ·с ⁻¹	$\Delta G^{\circ}_{H^-}$, ккал/моль
1	<i>cis</i> -[(PCy ₃)Mn(CO) ₄ H]	Mn-3	1.7·10 ²	–
2	<i>cis</i> -[(PPh ₃)Mn(CO) ₄ H]	Mn-2	2.3·10 ²	–
3	Mn(CO) ₅ H	Mn-1	5.0·10 ¹	59.61
4	<i>cis</i> -[(PH ₃)Mn(CO) ₄ H]	Mn-4	–	49.89
5	<i>trans</i> -[(PH ₃)Mn(CO) ₄ H]	Mn-5	–	54.07
6	<i>fac</i> (<i>P,P-trans</i>)-[(PH ₃) ₂ Mn(CO) ₃ H]	Mn-6	–	40.75
7	<i>mer</i> -[(PH ₃) ₂ Mn(CO) ₃ H]	Mn-7	–	43.55
8	<i>fac</i> (<i>P,P-cis</i>)-[(PH ₃) ₂ Mn(CO) ₃ H]	Mn-8	–	39.40
9	<i>fac</i> (<i>C,C-trans</i>)-[(PH ₃) ₃ Mn(CO) ₂ H]	Mn-9	–	35.90
10	<i>mer</i> -[(PH ₃) ₃ Mn(CO) ₂ H]	Mn-10	–	30.19
11	<i>fac</i> (<i>C,C-cis</i>)-[(PH ₃) ₃ Mn(CO) ₂ H]	Mn-11	–	40.65
12	<i>trans</i> -[(PH ₃) ₄ Mn(CO)H]	Mn-12	–	21.77
13	<i>cis</i> -[(PH ₃) ₄ Mn(CO)H]	Mn-13	–	26.16
14	(PH ₃) ₅ MnH	Mn-14	–	19.71
15	(dpp)Mn(CO) ₃ H	Mn-15	–	37.74
16	(dpp) ₂ Mn(CO)H	Mn-16	–	22.47

1.2. Реакции гидрирования, катализируемые комплексами марганца(II) с бидентатными лигандами

Работы последних лет в области гомогенного катализа свидетельствуют о востребованности систем для высокопродуктивного и стереоселективного органического синтеза с возможностью тонкой настройки свойств катализатора. Каталитическое гидрирование является одним из наиболее широко используемых процессов практически во всех отраслях химической промышленности. Данная реакция представляет собой присоединение одной или нескольких молекул водорода к молекуле субстрата под действием гомогенного катализатора. Гидрирование в присутствии молекулярного водорода включает стадию активации, протекающую либо гомолитически, за счёт окислительного присоединения H_2 к металлическому центру, либо гетеролитически через кооперативное взаимодействие металла и лиганда в активации связи H–H (Схема 7А) [57].

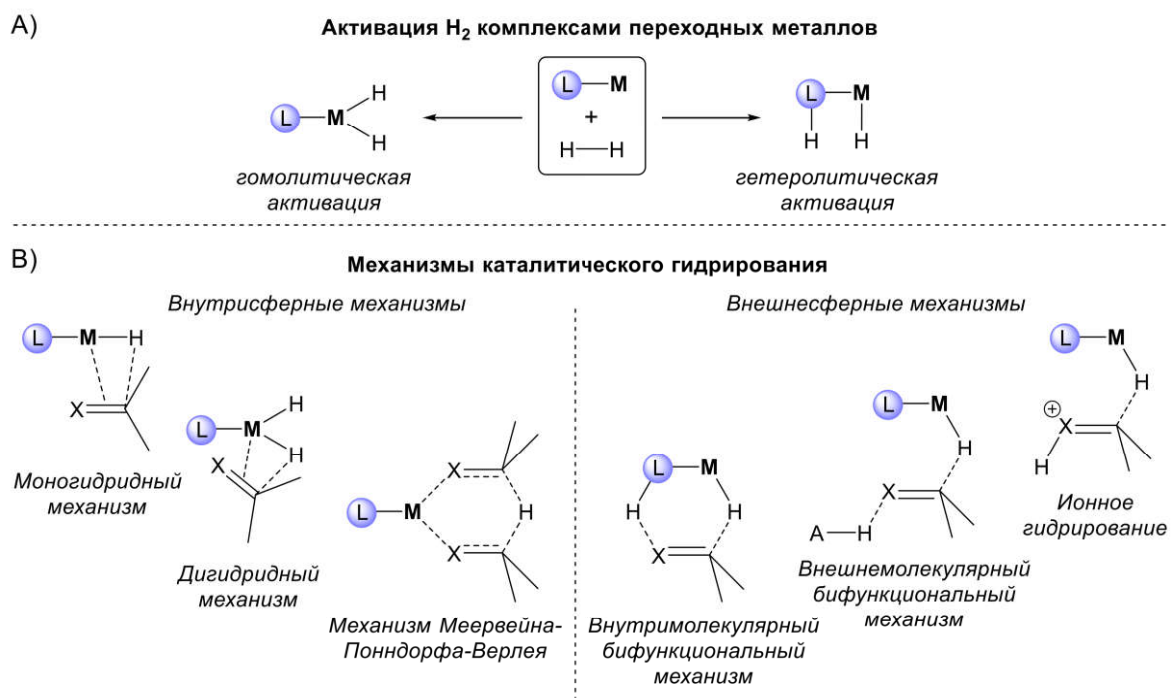


Схема 7. А) Типы активация H_2 комплексами переходных металлов. В) Механизмы каталитического гидрирования ненасыщенных связей комплексами переходных металлов.

Механизмы каталитического гидрирования комплексами переходных металлов (Схема 7В), можно классифицировать в зависимости от природы взаимодействия субстрата с координационной сферой металла в катализаторе. Во внутрисферных механизмах субстрат непосредственно координирован к атому металла, а во внешнесферных механизмах субстрат взаимодействует только с лигандным окружением металла. При осуществлении внешнесферных механизмов степень окисления металлического центра не меняется, что особенно полезно для комплексов переходных металлов первого ряда. [57].

1.2.1. Металл-лиганд кооперативная активация инертных связей

Большинство эффективных каталитических систем гомогенного гидрирования работают по механизму кооперативной металл-лиганд активации, а роль катализатора выполняют бифункциональные комплексы переходных металлов, имеющие в структуре лиганда дополнительный центр для активации субстрата [58]. При кооперации металл-лиганд атом металла обеспечивает координационную вакансию, а лиганд имеет свойства кислоты или основания Льюиса [59].

Металлокомплексы с лигандами, проявляющими реакцию кислот Льюиса, стали предметом интереса только в последние десять лет, благодаря росту числа публикаций, посвящённых катализу комплексами переходных металлов первого ряда. Наличие кислотного реакционного центра в структуре лиганда стабилизирует 3d-металлы в состояниях с низкими степенями окисления, предотвращая осуществление нежелательных побочных процессов [59]. Самым распространённым функциональным фрагментом со свойствами кислоты Льюиса, является боран [60], поскольку металлоборановые комплексы на основе Fe [61], [62], Co [63], [64] и Ni [65], [66] высоко эффективны в окислительном присоединении H_2 по связи металл-бор (Схема 8А и 21В). Комплексы на основе *N*-гетероциклических фосфениевых катионов (NHPs) также могут активировать молекулярный водород по связи М–Р (Схема 8С) [67]. Известен пример NHP комплекса марганца (**Mn-17**), проявляющий реакцию кислот Льюиса при последовательном переносе пары H^-/H^+ и каталитическом дегидрировании борана аммиаком (Схема 8D), однако остаётся инертным в присутствии H_2 [68].

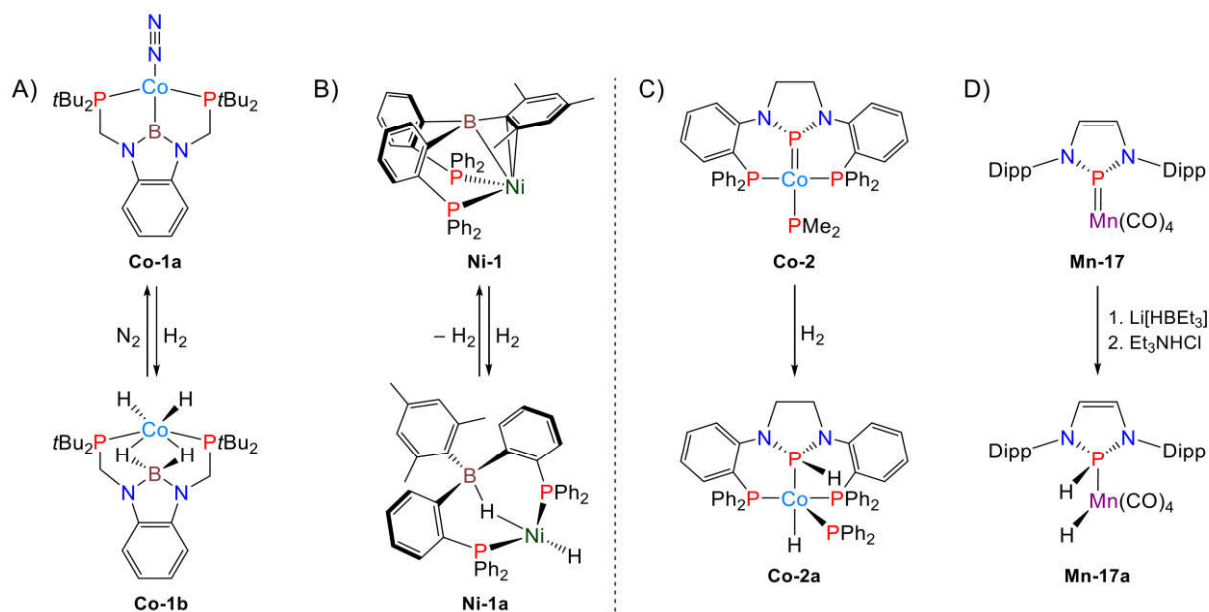


Схема 8. Примеры комплексов 3d металлов с лигандами, проявляющие реакционную способность кислот Льюиса. Dipp = 2,6- i Pr $_2$ C $_6$ H $_3$.

Наиболее изученные металл-лиганд кооперативные системы основаны на синергетическом взаимодействии кислотного металлического центра и основного амин/амидного фрагмента в структуре лиганда (Схема 9) [69]. Образование реакционноспособных 16-электронных частиц происходит или при депротонировании аминогруппы (Схема 9А), или за счёт деароматизации пиридинового фрагмента в результате депротонирования С–Н или N–Н связи в мосту пинцера лиганда (Схема 9В). Гетеролитическое расщепление H₂ по связи М–N на следующей стадии, приводит к восстановлению 18-электронной конфигурации металлокомплекса [59], [69]. Активные электронодефицитные частицы в низкоспиновых состояниях хорошо стабилизируются донорными мультидентатными [P,N]-лигандами сильного поля, и многие комплексы Mn(I) на основе тридентатных PNP, PNN, NNN и аналогичных бидентатных PN, NN лигандов, проявляют высокую эффективность в каталитическом гидрировании [59], [70], [71].

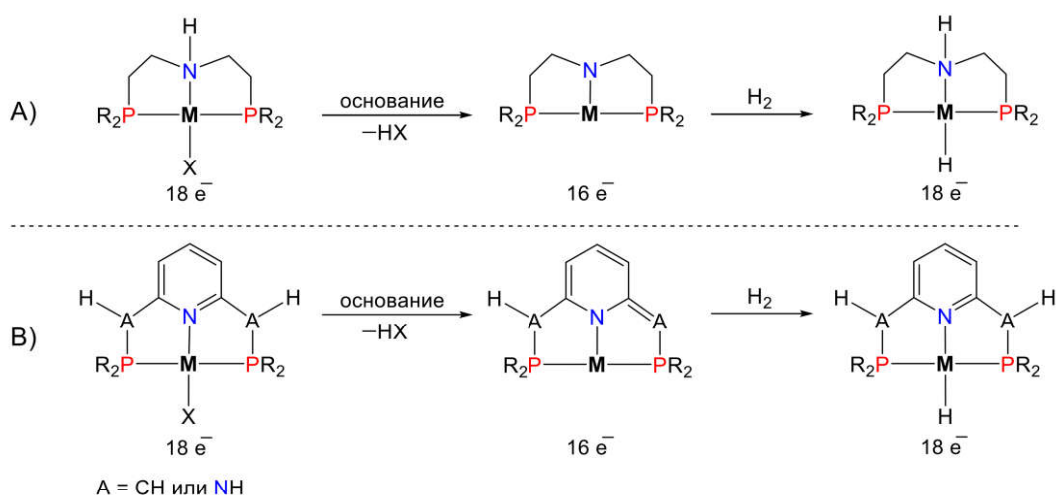


Схема 9. Кооперация металл-лиганд на примере комплексов переходных металлов с амин/амидными фрагментами в структуре лиганда: А) активация по связи М–L; В) ароматизация/деароматизация пиридинового фрагмента лиганда.

Необычный пример металл-лиганд кооперации был обнаружен [72] в процессе активации H₂ комплексом Mn(I) с формально инертным N-гетероциклическим карбен-фосфиновым лигандом (2^{Br}, (P–NHC)Mn(CO)₃H) (Схема 10А) [4]. При депротонировании СН₂-моста P–NHC лиганда образуется циклометаллированный интермедиат **7**, который изомеризуется в неклассический иллидный комплекс **8** с пентавалентным фосфором. Последующая активация водорода комплексом **8** приводит к образованию соответствующего гидрида Mn(I) **2^H**. Данный тип взаимодействия металл-лиганд применим для гомогенного катализа, и комплекс **2^{Br}** относится к наиболее активным катализаторам Mn(I) в гидрировании кетонов [70], [73]. Аналогичная реакционная способность в активации кооперативной H₂ наблюдалась для комплексов Mn(I) **1^{Br}** со структурно более простым dprrt (Ph₂PCH₂PPh₂)

лигандом (Схема 10B) [74]. Оказалось, что природа заместителя в $\text{CH}(\text{R})$ -мосту лиганда влияет на реакционную способность комплексов $\mathbf{1}^{\text{Br}}$, которая уменьшается в ряду для $\text{R} = \text{Ph} > \text{Me} \gg \text{H}$. Согласно DFT-расчетам, наблюдаемое явление связано с более низкими активационными барьерами координации молекулы H_2 к циклометаллированному комплексу $\mathbf{10}$ и последующего внутримолекулярного переноса протона в $\eta^2\text{-H}_2$ интермедиате $\mathbf{11}$ (Схема 10B).

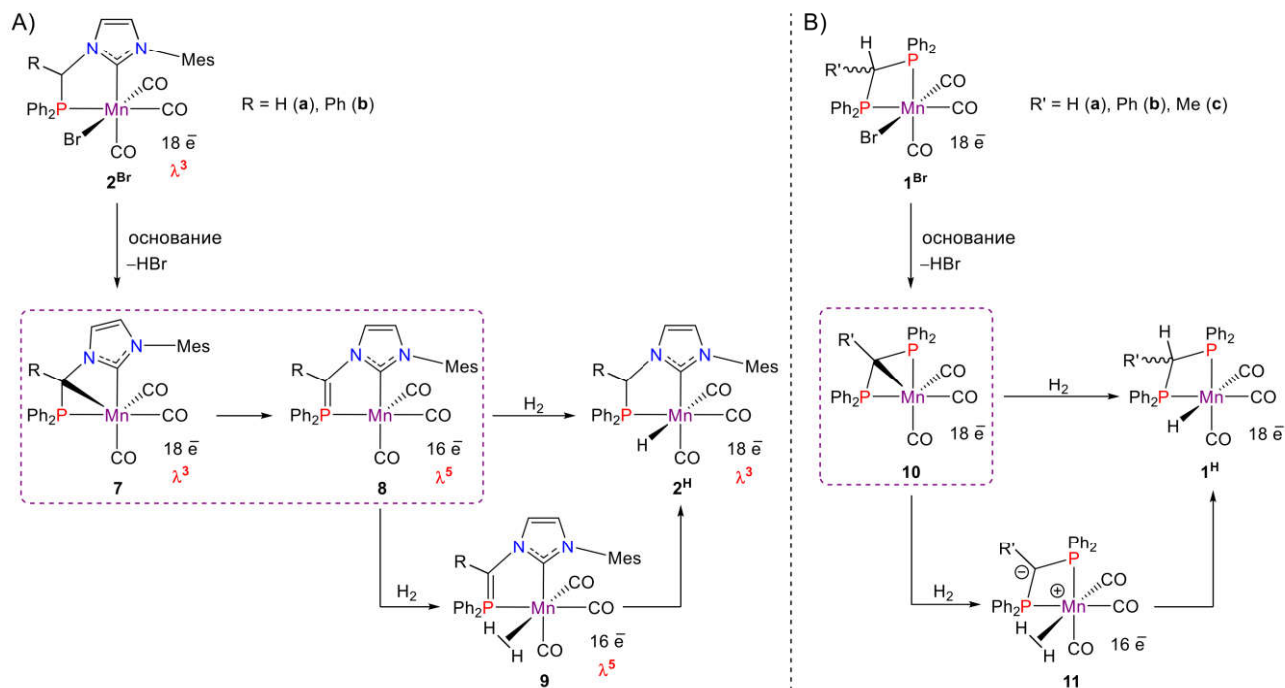


Схема 10. А) Кооперативная активация H_2 ННС-фосфиновыми комплексами $\text{Mn}(\text{I})$ через образование иллидных интермедиатов с пентавалентным фосфором. В) Реакционная способность циклометаллированных комплексов $\mathbf{10}$ в активации H_2 .

1.2.2. Комплексы $\text{Mn}(\text{I})$ с бидентатными PN и PP лигандами

Первый эффективный катализ реакции гидрирования комплексами $\text{Mn}(\text{I})$ с бидентатными лигандами был опубликован в 2017 году группой Е. А. Пидько [75]. Нейтральные (**Mn-18**) и катионные (**Mn-19a**, **Mn-19b**) комплексы $\text{Mn}(\text{I})$ с фосфин-аминовыми лигандами оказались активны в гидрировании сложных эфиров (Схема 11), причем в восстановлении метилбензоата комплекс **Mn-18** был примерно в 2 раза активнее, чем комплекс **Mn-19a**, приводя к конверсии субстрата 75% м против 43%, соответственно. Замена фенильных заместителей у атома фосфора на изопропильные привела к большему снижению каталитической активности, и конверсия метилбензоата в реакции, катализируемой **Mn-19b** в тех же условиях составила всего 13%. Каталитическая система, полученная *in situ* из $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ и одного эквивалента PN -лиганда, обладает активностью, сравнимой с изолированным комплексом **Mn-18**.

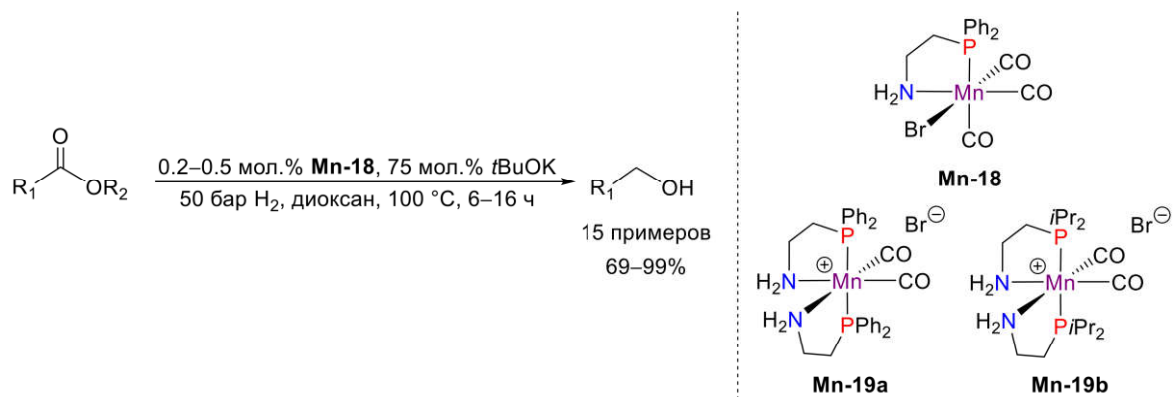


Схема 11. Гидрирование эфиров, катализируемое комплексами Mn(I) с PN лигандами.

Использование всего 0.2 мол.% катализатора **Mn-18** в оптимизированных условиях позволяет гидрировать различные алифатические и ароматические эфиры в соответствующие спирты с TON 350–500, однако для эффективной работы системы требуется высокая загрузка сильного основания (*t*BuOK 75 мол.%). Каталитическая система толерантна к алкеновым молекулам с двойной связью как внутри, так и в конце углеродной цепи, однако сопряженная C=C связь в метиловом эфире коричной кислоты восстанавливается вместе с карбонильной группой до Ph(CH₂)₃OH. Необходимость избытка сильного основания для эффективной работы каталитической системы установили в результате механистических исследований на модельном субстрате MeCO₂Me [75], [76].

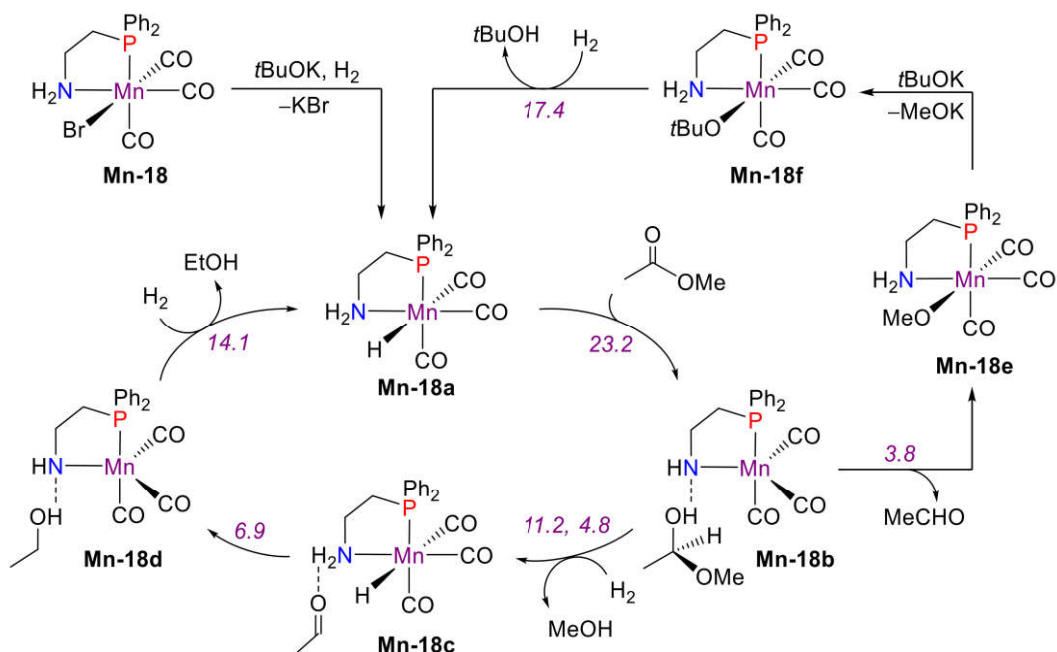


Схема 12. Механизм каталитического гидрирования метил ацетата комплексом **Mn-18** (значения активационных барьеров приведены в ккал/моль, для двухстадийного процесса указано две величины, разделённые запятой).

Согласно квантово-химическим расчётам, ключевой стадией каталитического цикла является согласованный перенос гидрида и протона от **Mn-18a** к молекуле эфира, с образованием интермедиата **Mn-18b** с в котором гемиацетальный продукт соединён с депротонированным PN-лигандом водородной связью (Схема 12). Последующее расщепление связи C–O под действием H₂ приводит к выделению метанола, а оставшийся ацетальдегидный комплекс **Mn-18c** легко восстанавливается до **Mn-18d**, который в присутствии H₂ трансформируется в исходный гидрид **Mn-18a**. Побочное расщепление гемиацетального интермедиата **Mn-18b** в инертный метоксидный комплекс **Mn-18e** деактивирует катализатор, однако высокие концентрации *t*BuOK способствуют превращению **Mn-18e** в более реакционноспособный *трет*-бутоксидный комплекс **Mn-18f**.

В 2018 году группа Ж.-Б. Сортэ сообщила о применении пиридинил-фосфиновых комплексов **Mn-20a** и **Mn-20b** в гидрировании кетонов (Схема 13А) [77]. Как и в случае фосфин-аминовых комплексов **Mn-19a** и **Mn-19b**, прекатализатор **Mn-20a** с донорными Ph₂P группами активнее *i*Pr₂P-аналога **Mn-20b**, согласно конверсии ацетофенона (90% против 65%) при 80°C и загрузке катализатора 1.0 мол.%. В присутствии 0.5 мол.% **Mn-20a** и 2 мол.% основания (KHMDS или *t*BuOK) различные алифатические и ароматические кетоны восстанавливались при 50°C с TON 50–190. Каталитическая система сохраняет эффективность в гидрировании присутствии различных функциональных группам, включая все типы галогенов, CF₃, сложноэфирные группы, амиды, терминальные C=C связи, а также пиридин и ароматические амины. Сопряженная C=C связь в ароматических енонах восстанавливается, однако этот процесс можно провести селективно и получить соответствующие насыщенные кетоны с высоким выходом, а полное восстановление до спирта завершается при более высокой загрузке катализатора и основания (5 мол.% **Mn-20a**, 10 мол.% *t*BuOK) и температуре около 80–100°C. В то же время, каталитическое гидрирование в присутствии **Mn-20a** оказалось неэффективным для стерически объёмные субстратов, а также при наличии нитро-, CN- и тиофеновых функциональных групп.

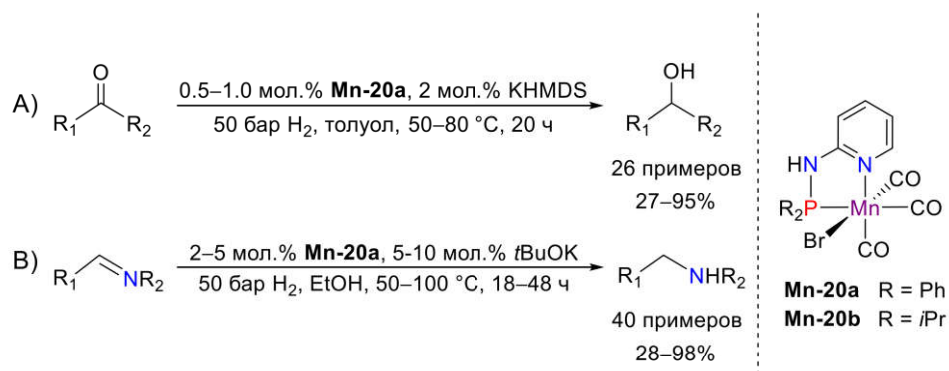


Схема 13. Гидрирование А) кетонов и В) альдименов, катализируемое **Mn-20a** и **Mn-20b**.

Комплексы **Mn-20a** и **Mn-20b** проявляют каталитическую активность и в гидрировании альдеминов (Схема 13B) [78], причём комплекс **Mn-20a** по-прежнему активнее **Mn-20b**. В стандартных условиях конверсия Ph(H)C=NPh составила 74% и 40% при использовании 2 мол.% **Mn-20a** и **Mn-20b**, соответственно. В оптимизированных условиях система продемонстрировала высокую эффективность в гидрировании различных альдеминов с выходом целевых аминов более 90%, оставаясь инертной по отношению к гетероциклическим и другим ненасыщенным функциональным группам (карбонильные, кетиминные, сложноэфирные, амидные и ениловые). Кроме того, каталитическая система оказалась устойчивой к H₂O, поскольку исходные альдемины получали *in situ* конденсацией альдегидов и соответствующих первичных аминов. При гидрировании альдеминов, синтезированных из β- или γ-аминоспиртов, не было обнаружено побочных продуктов конкурентного N-алкилирования, а использование энантимерно чистых аминоспиртов и аминоэфиров не привело к снижению оптической чистоты конечных продуктов гидрирования.

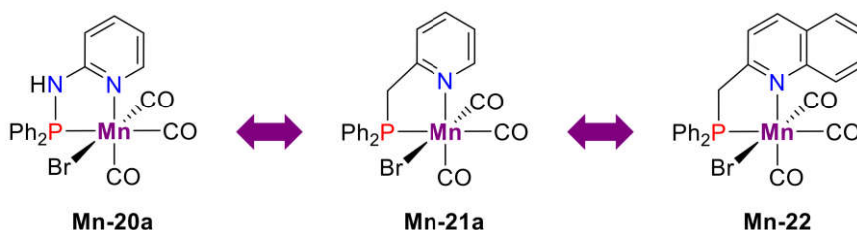


Схема 14. Варьирование структуры пиридинил-фосфиновых лигандов в комплексах Mn(I).

На каталитическую активность PN комплексов Mn(I) влияет не только природа заместителей в фосфиновых группах, но и структура моста между двумя донорными фрагментами лиганда (Схема 14). Замена NH-моста в комплексе **Mn-20a** на CH₂ привела к снижению каталитической активности, и при гидрировании ацетофенона [77] и Ph(H)C=NPh [78] (Схема 13) в стандартных условиях комплексом **Mn-21a** соответствующие конверсии не превышали 15% и 17%. Наличие хинолинового фрагмента в комплексе **Mn-22**, Схема 14) не приводит к изменениям в эффективности восстановления кетонов, но практически полностью подавляет гидрирование альдеминов.

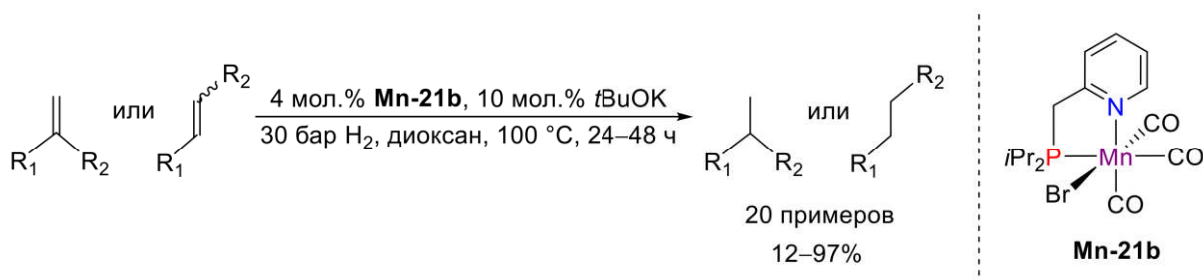


Схема 15. Гидрирование алкенов, катализируемое комплексом **Mn-21b**.

Недавно группой Ю.Р. Хуснутдиновой было обнаружено, что PN-комплекс **Mn-21b** может катализировать гидрирование алкенов (Схема 15) [79]. В гидрировании стиролов и терминальных алифатических алкенов комплекс **Mn-21b** (2 мол.%) демонстрировал умеренную активность с TON 8–24, однако при наличии в субстрате объёмных или электроноакцепторных заместителей снижению выход реакции снижался до 23–34%. Восстановление 1,1-дизамещенных стиролов также осуществляется с выходом продуктов 25–76%, однако внутренние С=С связи остаются незатронутыми. Тем не менее, **Mn-21b** эффективен гидрировании 1,5-циклооктадиена и 1-пентадецина до циклооктена и пентадекана с выходами 92% и 99%, соответственно.

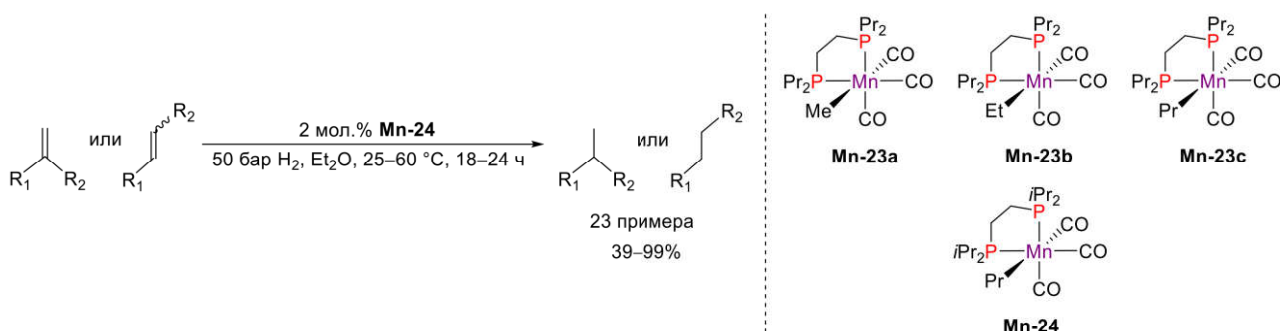


Схема 16. Гидрирование алкенов, катализируемое дифосфиновыми комплексами Mn(I).

В 2019 году группой К. Кирхнера было показано, что большая эффективность в гидрировании алкенов достигается в присутствии σ -алкильных комплексов Mn(I) с алифатическими хелатными дифосфиновыми лигандами (Схема 16) [80]. Все исследованные дифосфиновые комплексы (**Mn-23a-c**, **Mn-24**) оказались активны в гидрировании 1-додецена при отсутствии основания, приводя к полной конверсии субстрата, но только комплекс **Mn-24** работал при комнатной температуре, когда как другие каталитические системы требовали нагревания 40°C (**Mn-23b**, **Mn-23c**) и 100°C (**Mn-23a**). В присутствии **Mn-24** широкий спектр моно- и 1,1-дизамещенных алкенов гидрируется при 25°C с количественным выходом. В отличие от PN-комплекса **Mn-21b**, внутренние С=С связи гидрируются при повышенной температуре (60°C) и загрузке 2 мол.% **Mn-24**. Данная каталитическая система толерантна к три- и тетразамещенные алкенам, а также спиртовой группе. В процессе гидрирования сложноэфирные группы оставались инертны, но α,β -ненасыщенный кетон (*E*)-PhCH=CHCOCH₃ восстанавливался количественно по связям С=С и С=О. Наличие пиридиновой группы в алкене снижало каталитическую активность **Mn-24**, а в присутствии нитрильных или карбоксильных групп процесс полностью ингибировался.

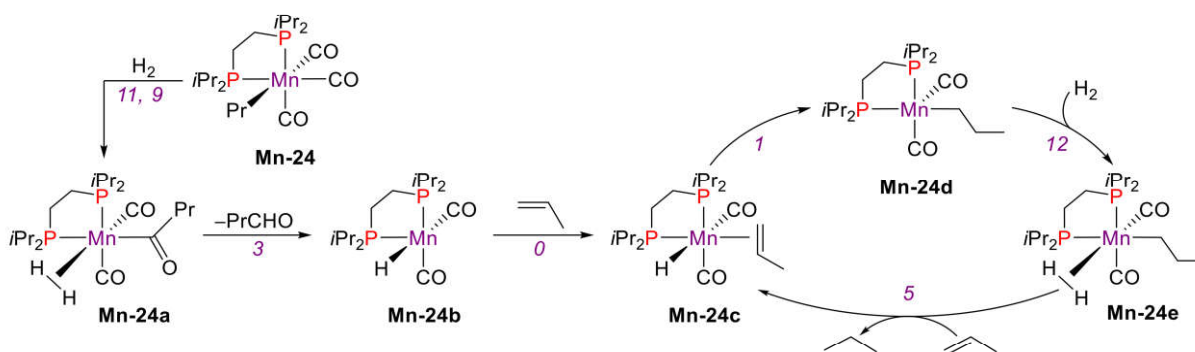


Схема 17. Механизм каталитического гидрирования пропена комплексом **Mn-24** (значения активационных барьеров приведены в ккал/моль, для двухстадийного процесса указано две величины, разделённые запятой).

На основе результатов квантово-химических расчётов был предложен механизм каталитического гидрирования алкенов комплексом **Mn-24** (Схема 17) [80]. Активация исходного σ -алкильного комплекса **Mn-24** протекает как последовательность реакций миграционного внедрения CO по связи Mn–Pr и координации H₂ с образованием промежуточного соединения **Mn-24a**. Элиминирование 1-бутанала из **Mn-24a** приводит к появлению в реакционной смеси 16-электронного гидридного комплекса **Mn-24b**. Данное предположение согласуется с отсутствием каталитической активности у трикарбонильных гидридных комплексов и затруднённой активацией комплекса **Mn-23a** относительно **Mn-23b** и **Mn-23c** из-за увеличения активационного барьера миграционного внедрения CO по связи Mn–алкил в ряду Me>Et>Pr. При координации субстрата к **Mn-24b** образуется η^2 -алкеновый комплекс **Mn-24c**, который в результате внедрения алкена по связи Mn–H трансформируется в **Mn-24c**, присоединяющий молекулу H₂ в η^2 -H₂ интермедиат **Mn-24e**. На следующей стадии перенос протона к связи Mn–C приводит к выделению пропана, а координация новой молекулы субстрата завершает каталитический цикл.

Кроме гидрирования алкенов, комплекс **Mn-23a** способен катализировать гидрирование нитрилов при 100°C и в отсутствии основания (Схема 18) [81]. Многие алифатические и ароматические нитрилы с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями легко восстанавливались до соответствующих аминов при загрузке **Mn-23a** 2 мол.%. Катализатор сохраняет активность при наличии NH₂, CF₃ и гетероциклических функциональных групп, но инертен по отношению к нитропроизводным.

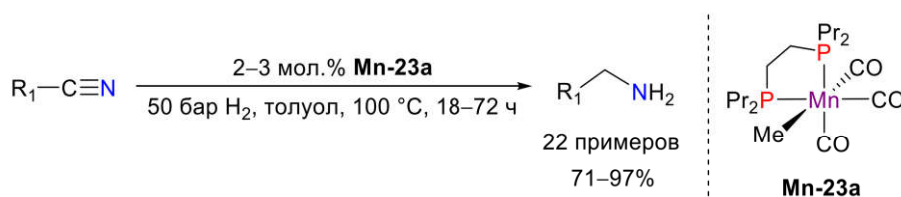


Схема 18. Гидрирование нитрилов, катализируемое комплексом **Mn-23a**.

Активация **Mn-23a** в 16-электронный гидридный комплекс **Mn-23d** (Схема 19) [81] аналогична предложенному ранее процессу для **Mn-24**. Взаимодействие субстрата с координационной вакансией в **Mn-23d** приводит к образованию нитрил-гидрида **Mn-23e**, трансформирующегося в азавинилиденовый комплекс **Mn-23f** в результате внутримолекулярного переноса гидрид-иона. В присутствии молекулярного водорода **Mn-23f** превращается в σ -иминильный комплекс **Mn-23g**, который при последовательном внутримолекулярном переносе протона и гидрид-иона восстанавливается в амидный комплекс **Mn-23i**. Гидрирование связи Mn–N в **Mn-23i** и координация следующей молекулы нитрила регенерирует гидридный комплекс **Mn-23e** и завершает каталитический цикл.

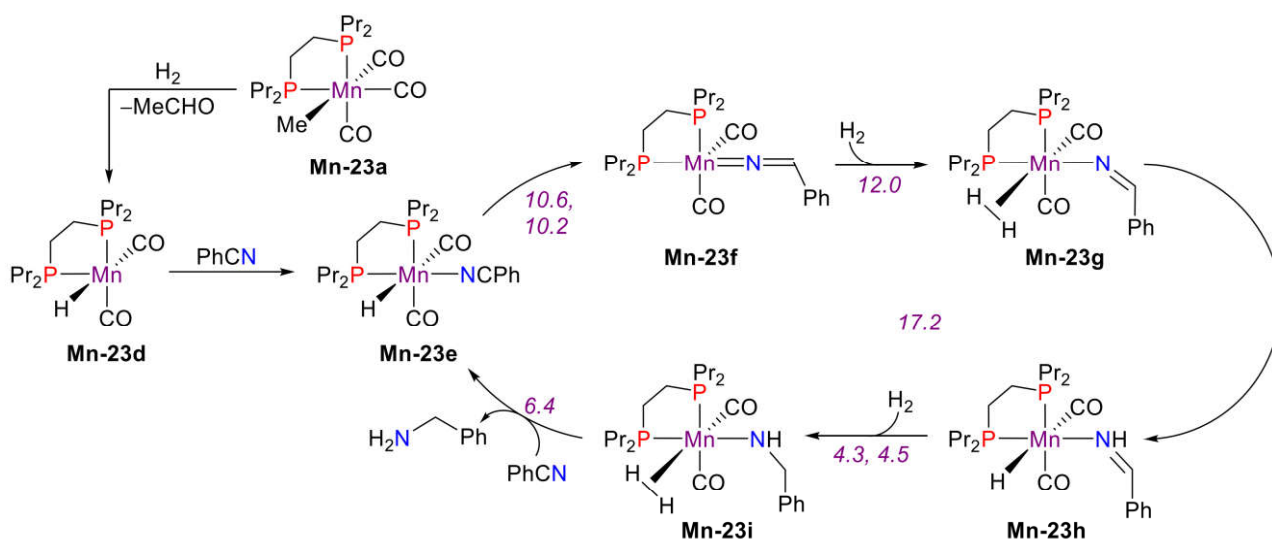


Схема 19. Механизм каталитического гидрирования PhCN комплексом **Mn-23a** (значения активационных барьеров приведены в ккал/моль, для двухстадийного процесса указано две величины, разделённые запятой).

Каталитическое гидрирование кетонов дифосфиновым комплексом **Mn-24** протекает в отсутствие основания и под давлением H_2 всего 10 бар (Схема 20) [82]. Несмотря на высокую загрузку катализатора (1–3 мол.%), это единственный известный на сегодняшний день пример Mn-катализируемого гидрирования кетонов, который не требует добавления основания. Каталитическая система на основе **Mn-24** восстанавливает ароматические и алифатические кетоны с различными функциональными группами (галогены, NH_2 и гетероциклы), за исключением нитро- и цианосодержащих ароматических кетонов. Хемоселективность гидрирования α,β -ненасыщенных альдегидов и кетонов в присутствии **Mn-24** зависит от температуры реакции. Если при $25^\circ C$ восстановление происходит исключительно по карбонильной группе в соответствующие алилиловые спирты, то повышение температуры до $60^\circ C$ приводит к получению насыщенных спиртов.

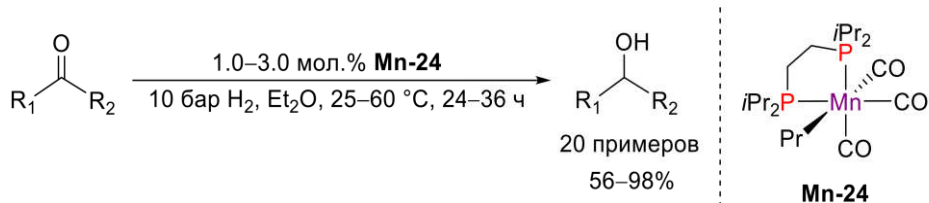


Схема 20. Гидрирование кетонов, катализируемое комплексом **Mn-24**.

Предложенный авторами каталитический цикл гидрирования ацетофенона (Схема 21) начинается с O-координации субстрата к 16-электронному гидриднему комплексу **Mn-24b**, получаемому активацией **Mn-24** под действием H₂. На следующей стадии комплекс **Mn-24f** в результате внутрисферного восстановления C=O связи трансформируется в алкоксидный интермедиат **Mn-24g**, стабилизированный агостическим C–H взаимодействием. Координация молекулы H₂ и последующий внутримолекулярным перенос протона приводит к образованию промежуточного комплекса **Mn-24i**, элиминирующего конечный продукт. Координация новой молекулы ацетофенона регенерирует **Mn-24f** и завершает каталитический цикл [82].

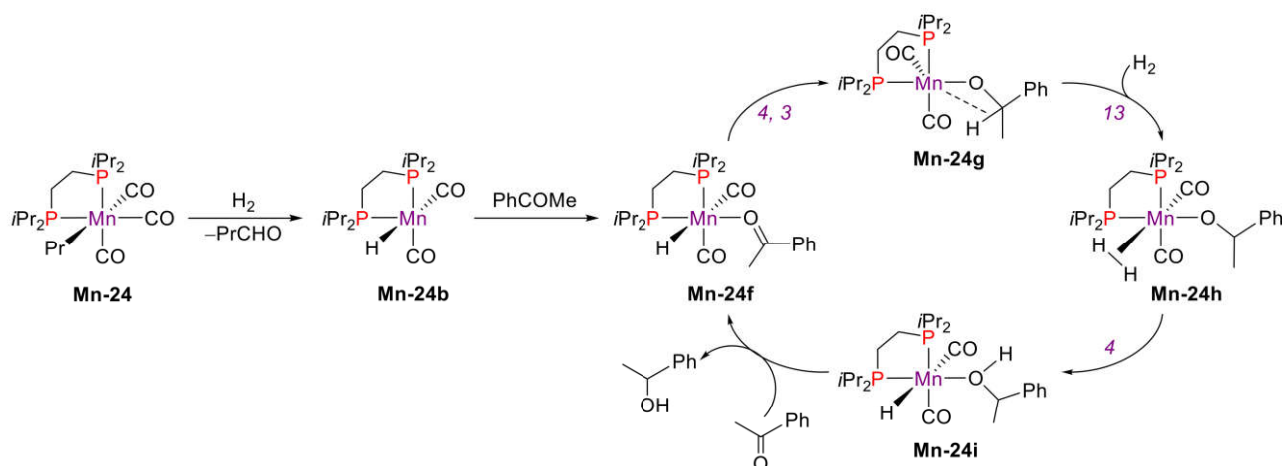


Схема 21. Механизм каталитического гидрирования ацетофенона комплексом **Mn-24** (значения активационных барьеров приведены в ккал/моль, для двухстадийного процесса указано две величины, разделённые запятой).

Недавно К. Кирхнер и Л. Гонсалви опубликовали результаты применения комплекса **Mn-24** в гидрировании CO₂ (Схема 22) [83]. В оптимизированных условиях при загрузке 0.001 ммоль катализатора и 10 ммоль DBU полная конверсия CO₂ в формиат происходит за 24 часа (TON 1000), однако при уменьшение загрузки катализатора до 0.0005 ммоль выхода формиата снижался до 26.8% (TON 540). Использование трифлата лития в качестве промотора и увеличение времени реакции до 48 часов позволило достичь практически количественной конверсии CO₂ с TON 1988.

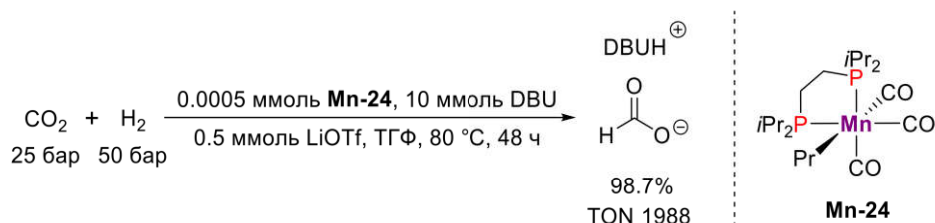


Схема 22. Гидрирование CO_2 , катализируемое комплексом **Mn-24**.

Предполагаемый механизм восстановления CO_2 (Схема 23) начинается с активации **Mn-24** в гидридный комплекс **Mn-24b**, координирующий молекулу CO_2 через атом кислорода. Внутрисферный перенос гидрид-иона в комплексе **Mn-24j** приводит к образованию κ^1 -О-формиатного интермедиата **Mn-24k**, стабилизированного С–Н агостическим взаимодействием. **Mn-24k** находится в равновесии со более стабильной κ^2 -О формой **Mn-24l**, которая является состоянием покоя катализатора. В присутствии H_2 интермедиат **Mn-24k** трансформируется в гидридный комплекс **Mn-24n** с координированной муравьиной кислотой. При содействии DBU муравьиная кислота уходит из **Mn-24n** в виде формиата, а освободившееся координационное место занимает следующая молекула CO_2 .

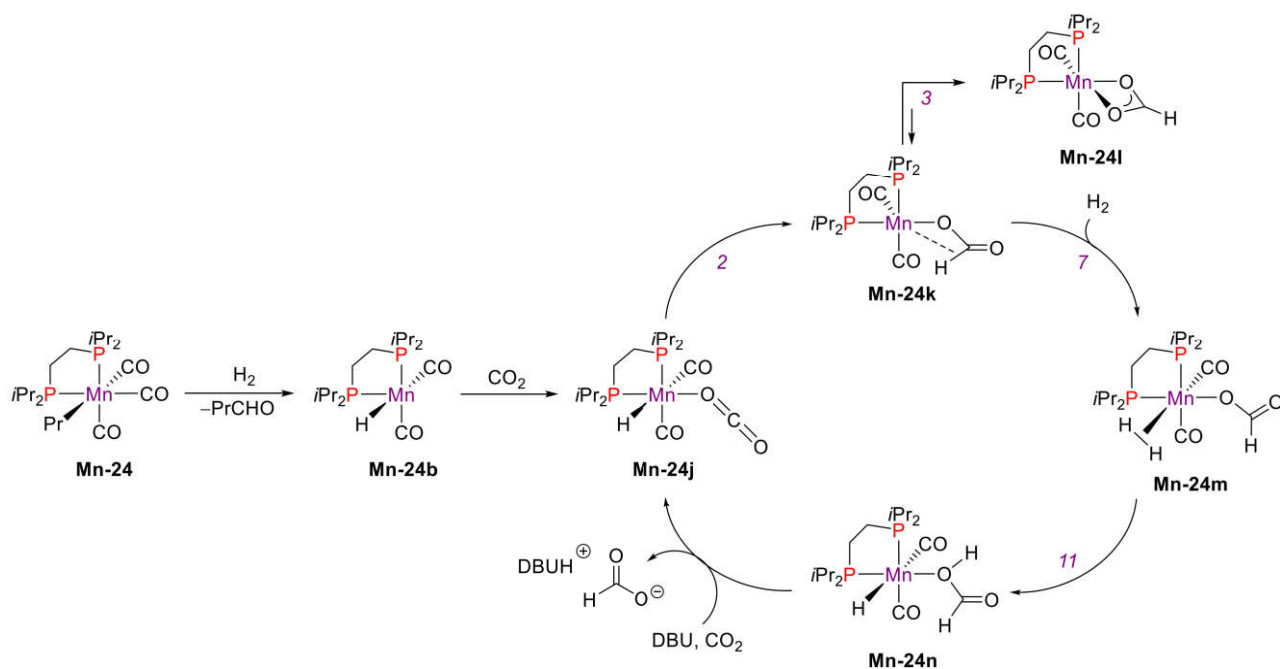


Схема 23. Механизм каталитического гидрирования CO_2 комплексом **Mn-24** (значения активационных барьеров приведены в ккал/моль).

В 2018 году группы К. Кирхнера [84] и Х.Х. Гарсии [85] независимо исследовали гидрирование нитрилов, катализируемое комплексами **Mn-25** и **Mn-26** в присутствии основания (Схема 24). Обе каталитические системы способны восстанавливать с хорошими выходами алифатические, ароматические и гетероароматические нитрилы, не затрагивая другие функциональные группы (сложные эфиры, сопряженные алкены, алкины). Несмотря

на более высокую загрузку катализатора, комплекс **Mn-26** с *iPr*-группами в дифосфиновом лиганде активнее своего *Pr*-замещенного агалого **Mn-25**. В присутствии **Mn-26** восстановление *p*-MeOC₆H₄CN, как субстрата с низкой реакционной способностью, протекает эффективнее (TOF 130 против 2.2 ч⁻¹) при более низкой температуре (90°C против 100°C), давлении водорода (7 против 50 бар) и загрузке основания (3.3 против 5 экв.).

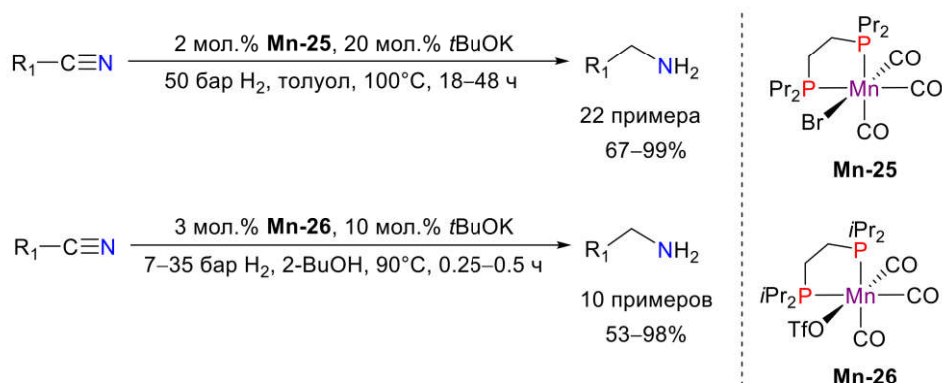


Схема 24. Гидрирование нитрилов, катализируемое комплексами **Mn-25** и **Mn-26**.

В отличие от σ -алкилдифосфинового комплекса **Mn-23a** (Схема 19), механизм гидрирования нитрилов, катализируемого бромидным **Mn-25** и трифлатным **Mn-26** комплексами, до сих пор остается неясным. Методом ЯМР спектроскопии обнаружено присутствие трикарбонильных гидридов *fac*-(R₂PCH₂CH₂PR₂)Mn(CO)₃H в реакционных смесях для обоих процессов [84], [85]. Тем не менее, *iPr*-замещенный гидридный комплекс неактивен в каталитических условиях, и вероятно является продуктом деактивации катализатора [85]. Группа К. Кирхнера предполагает существование внешнесферного механизма переноса гидрид-иона от комплекса *fac*-(Pr₂PCH₂CH₂PPr₂)Mn(CO)₃H (**Mn-25a**) к субстрату в присутствии основания [84]. В публикации Х.Х. Гарсии предлагается внутрисферный механизм гидрирования [85], аналогичный рассчитанному ранее для комплекса **Mn-23a** (Схема 19), где роль активной формы катализатора выполняет координационно ненасыщенный гидрид **Mn-24b**. В присутствии основания 2-BuOK трифлатный лиганд в **Mn-26** замещается на *втор*-бутилоксид (Схема 25). На следующей стадии алкоксильный комплекс **Mn-26a** декарбонируется, и под действием действием H₂ связь Mn–алкоксид расщепляется с выделением 2-BuOH. Оставшийся 16-электронный гидрид **Mn-24b** координирует субстрат и запускает каталитический процесс.

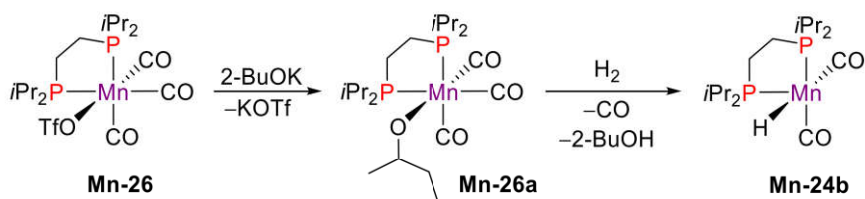


Схема 25. Предполагаемый механизм активации комплекса **Mn-26** в присутствии основания.

Бромидный комплекс **Mn-25** также активен в каталитическом гидрировании ароматических и циклических алифатических кетонов (Схема 26) [84]. Тем не менее, он уступает в эффективности гидрирования ацетофенона каталитической системе на основе фосфин-пиридинового комплекса **Mn-20a**, работающей в похожих условиях (Схема 13А): TON 94 (**Mn-25**) против TON180 (**Mn-20a**) для 1.0 мол. загрузки катализатора при 50°C.

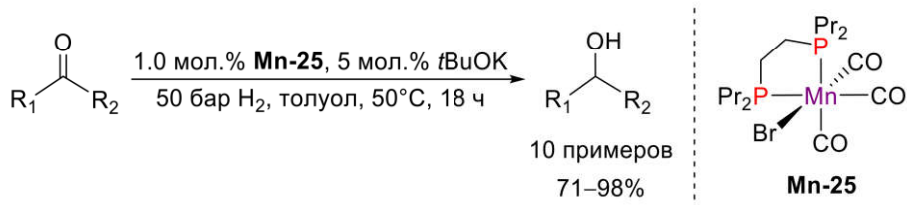


Схема 26. Гидрирование кетонов, катализируемое **Mn-25**.

1.2.3. Комплексы Mn(I) с бидентатными NN лигандами

Группы Дж.Р. Хуснутдиновой и К. Нерви обнаружили, что комплексы Mn(I) на основе бидентатных NN-лигандов с 2-гидроксипиридиновыми фрагментами успешно катализируют гидрирование CO₂ (Схема 27А) [86]. В оптимизированных условиях восстановление CO₂ в формиат в присутствии комплекса **Mn-27a** происходит со значениями TON до 6250. Аналогичная результаты были получены и для катионного комплекса **Mn-27b**, что предполагает диссоциацию бромидного лиганда **Mn-27a** в средах высокой полярности. Активность PP-комплекса **Mn-24** в гидрировании CO₂ (TON 1988, Схема 22) уступает каталитической системе на основе с **Mn-27a** примерно в 3 раза по значению TON. Реакция в присутствии **Mn-27a** протекает при более низкой температуре и оптимальном соотношении H₂/CO₂ 1:1 (против 2:1 для **Mn-24**). Также каталитическая система на основе **Mn-27a** позволяет получать диэтилформиамид с TON до 588, но при более высокой температуре и давлении H₂ (Схема 27В).

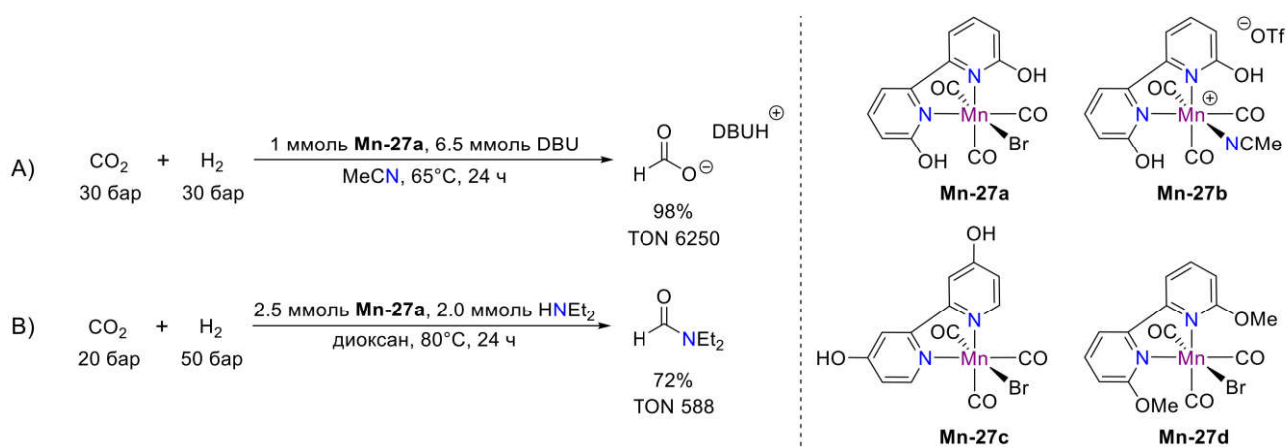


Схема 27. Гидрирование CO₂, катализируемое бидентатными NN-комплексами Mn(I).

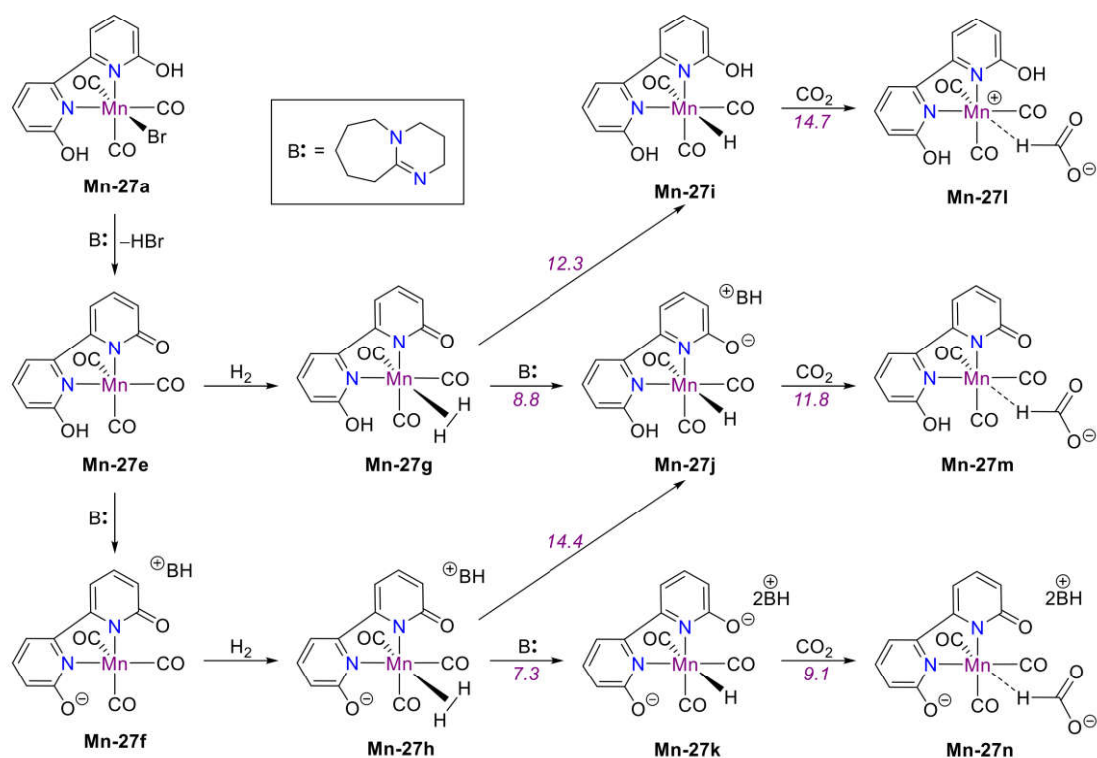


Схема 28. Возможные механизмические пути каталитического гидрирования CO_2 комплексом **Mn-27a** (значения активационных барьеров приведены в ккал/моль).

Механизм каталитического гидрирования CO_2 комплексом **Mn-27a** был изучен методом квантово-химических расчётов группами С.К. Пати [87] и Ш. Янга [88] (Схема 28). В присутствии избытка DBU комплекс **Mn-27a** образует нейтральные (**Mn-27e**) или анионные (**Mn-27f**) интермедиаты, содержащие деароматизированный пиридиновый фрагмент. В присутствии H_2 интермедиаты **Mn-27e** и **Mn-27f** превращаются в соответствующие $\eta^2\text{-H}_2$ комплексы **Mn-27g** и **Mn-27h**, которые могут кооперативно активировать связь H-H при содействии арилоксидной группы лиганда, или депротонироваться молекулой DBU с образованием гидридных комплексов **Mn-27i**, **Mn-27j** и **Mn-27k**. Рассчитанные активационные барьеры для стадии депротонирования оказались ниже, чем для кооперативной активации. На следующей стадии прямой перенос гидрид-иона к CO_2 приводит к получению интермедиатов с нековалентно связанным формиат-анионом, которые при диссоциации высвобождают конечный продукт реакции, регенерируя комплексы **Mn-27g** и **Mn-27h**. Энергетические барьеры превращения CO_2 в формиат уменьшаются в ряду **Mn-27i** < **Mn-27j** < **Mn-27k**, что согласуется более высокой гидридонорной способностью анионных гидридных комплексов. Несмотря на термодинамическую благоприятность превращений **Mn-27(f→h→k→m)**, анионного интермедиата **Mn-27f** в реакционной смеси меньше, чем нейтрального комплекса **Mn-27e**. Следовательно, каталитический цикл с большей вероятностью работает через последовательность превращений **Mn-27(e→g→j→m)**, который лишь незначительно выше по энергии, чем **Mn-27(f→h→k→m)**.

Наличие гидроксильных групп вблизи металлического центра в **Mn-27a** является необходимым для работы катализатора, поскольку в тех же условиях аналогичные комплексы с *para*-гидроксилированными (**Mn-27c**) и метилированными (**Mn-27d**) пиридиновыми фрагментами проявляют незначительную каталитическую активность с TON 18 и 160, соответственно. Ключевая роль гидроксильных групп в комплексе **Mn-27a** была теоретически подтверждена Ш. Янгом и соавторами на примере превращения CO₂ в диэтилформамид (Схема 29) [88]. Каталитический цикл начинается с O-координации молекулы муравьиной кислоты, полученной при восстановлении CO₂, к нейтральному комплексу **Mn-27e** (Схема 28). На следующей стадии нуклеофильная атака диэтиламиноинтермедиата **Mn-27o** осуществляется через переходное состояние **Mn-27TS**, в котором оба атома кислорода NN-лиганда одновременно участвуют в депротонировании связи N–H диметиламина и протонировании карбонильной группы муравьиной кислоты. Затем интермедиат **Mn-27p** элиминирует целевой диэтилформамид и воду, восстанавливая исходный комплекс **Mn-27e**. Наличие двух реакционноспособных центров в лиганде **Mn-27o** способствует протеканию реакции с низким активационным барьером ($\Delta G^\ddagger = 8.1$ ккал/моль), тогда как альтернативные механизмы без участия NN-лиганда или прямой реакции между HCOOH и HNEt₂ энергетически неблагоприятны ($\Delta G^\ddagger > 40$ ккал/моль).

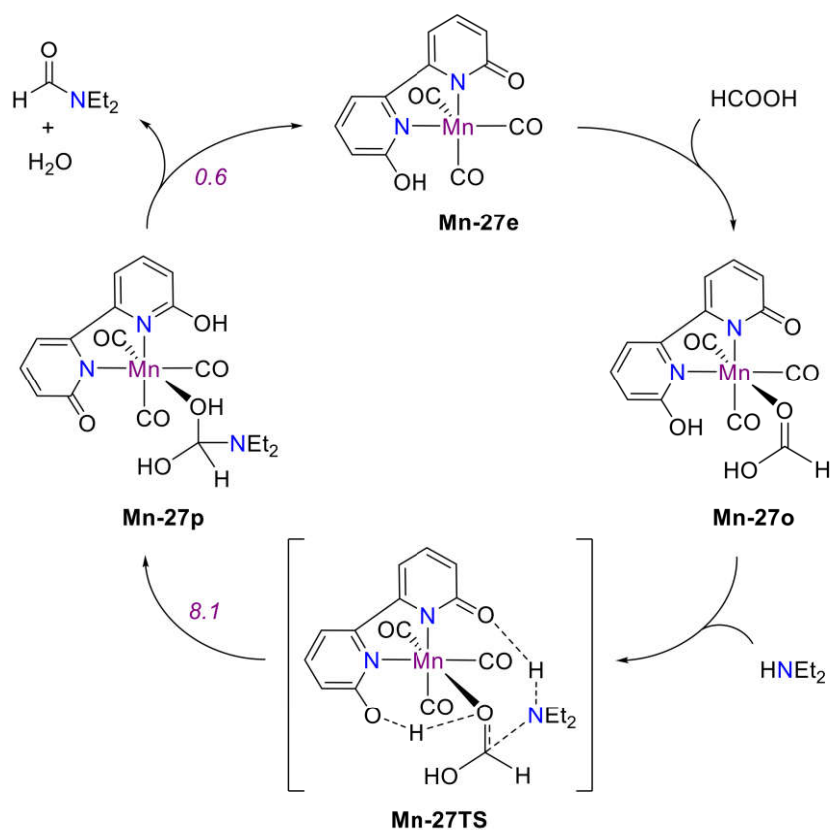


Схема 29. Механизм образования диэтилформамида в присутствии комплекса **Mn-27a** (значения активационных барьеров приведены в ккал/моль).

В 2020 году группа М. Беллера установила, что комплексы Mn(I) с бидентатными NN-лигандами проявляют высокую активность и в дегидрировании муравьиной кислоты, реакции обратной восстановлению CO₂ (Схема 30) [89], [90]. Авторы установили, что для эффективного дегидрирования в структуре лиганда необходимо наличие хотя бы одного циклического N=C–N фрагмента. Первоначально каталитическая система была оптимизирована для среды вода/триглим в соотношении 2:1 (Схема 30, условия А) [89]. Результаты дегидрирования HCOOH комплексами **Mn-28a** и **Mn-28b** показали, что наличие метильного заместителя на некоординированном атоме азота имидазолинового фрагмента не имеет существенного влияния на каталитическую активность, поскольку оба катализатора демонстрируют сходные значения TON. Более того, каталитическая активность комплекса **Mn-28a** идентична системе, сгенерированной *in situ* из Mn(CO)₅Br и пиридин-имидазолина. Исследования кинетики дегидрирования CO₂ системой на основе **Mn-28a** выявили заметное снижение скорости разложения HCOOH на ~30 минуте реакции (~8% конверсия) в связи с увеличением pH среды. Поскольку низкий pH при избытке муравьиной кислоты также оказывает негативный эффект на катализ, в данных условиях только при медленном добавлении муравьиной кислоты в реакционную смесь было достигнуто 67% конверсии субстрата за 45 часов (TON 5763).

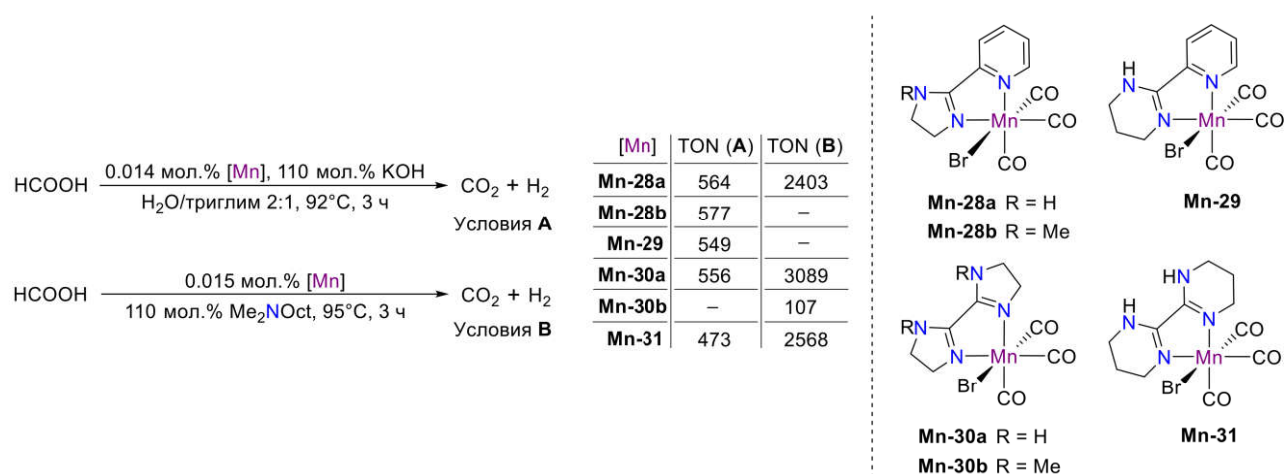


Схема 30. Дегидрирование HCOOH, катализируемое бидентатными NN-комплексами Mn(I).

Замена KOH на диметил(октил)амин (Me₂NOct, Oct = C₈H₁₇) способствовала увеличению эффективности каталитической системы за счёт лучшего контроля pH среды (Схема 30, условия В) [90]. В новых условиях бис-имидазолиновый комплекс **Mn-30a** (TON 3089 за 3 часа) превзошёл по активности **Mn-28a** (2403), обеспечивая полную конверсию муравьиной кислоты за 12 часов (TON 6738). Каталитическая система на основе **Mn-30a** продемонстрировала неизменную скорость выделения H₂ в ходе длительного эксперимента (12 циклов в течение 4 дней) с регулярным добавлением новых порций HCOOH, а максимально достигнутое значение TON составило 7883.

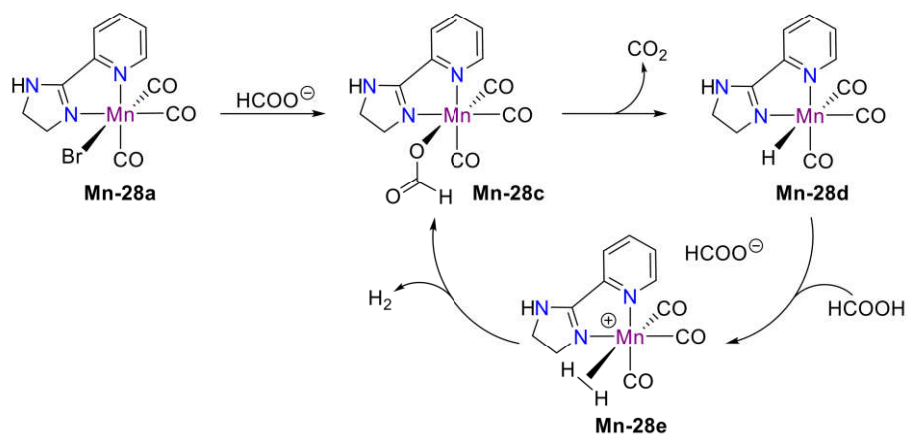


Схема 31. Механизм каталитического дегидрирования муравьиной кислоты комплексом Mn(I) с пиридин-имидазолиновым лигандом (**Mn-28a**).

Дегидрирование муравьиной кислоты в присутствии **Mn-28a** (Схема 31) начинается с образования формиатного комплекса **Mn-28c**, обнаруженного в реакционной смеси методом ЯМР и охарактеризованного с помощью рентгеновской дифракции. В результате декарбоксилирования **Mn-28c** превращается в гидридный комплекс **Mn-28d**, который протонируется муравьиной кислотой в η^2 -H₂ интермедиат **Mn-28e**. Выделение H₂ из **Mn-28e** регенерирует формиатный комплекс **Mn-28c** и замыкает каталитический цикл. Наличие КИЕ для дегидрирования дейтерированного субстрата DCOOD/DCOOK как в H₂O ($k_D/k_H = 1.89$), так и D₂O ($k_D/k_H = 2.08$) указывает, что скорость-определяющей стадией является декарбоксилирование **Mn-28c**. Предложенный механизм объясняет необходимость постоянного рН в поддержании оптимального соотношения формиат-аниона и свободной муравьиной кислоты для образования формиатного комплекса **Mn-28c** и протонирования гидридного комплекса **Mn-28d**.

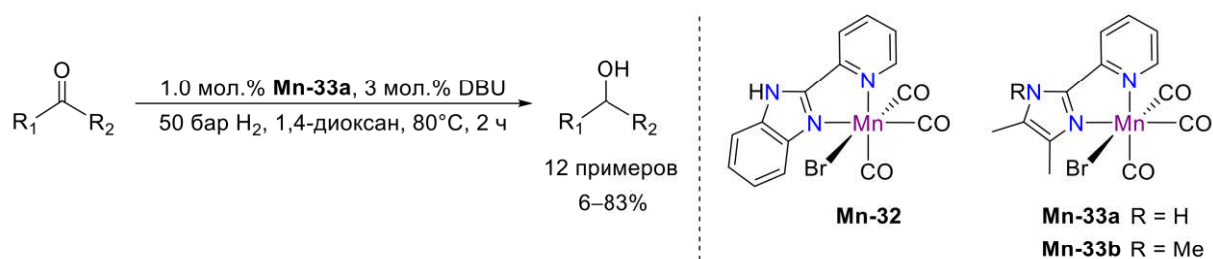


Схема 32. Каталитическое гидрирование кетонов бидентатными NN-комплексами Mn(I).

Недавно группой Н.К. Мёшь-Цанетти был опубликован первый пример гидрирования кетонов, катализируемого комплексами Mn(I) на основе бидентатных пиридил-имидазольных лигандов [91]. Предварительные исследования каталитической активности была проведены для модельной реакции гидрирования ацетофенона при 80°C в присутствии 3 мол.% DBU и давлении H₂ 50 бар. В данном случае DBU (рK_a 13.9 для DBUH⁺ в ДМСО) обеспечивает в реакции более мягкие основные условия, чем обычно используемый для гидрирования

кетонов *t*BuOK (*pK*_a 32.3 для *t*BuOH в ДМСО). За 2 часа при загрузке катализатора 1.0 мол.% реакция достигает конверсии ацетофенона 18% и 47% для **Mn-32** и **Mn-33a**, соответственно. В то же время комплекс **Mn-33b** с метилированным атомом азота в имидазольном фрагменте лиганда оказался неактивен в гидрировании ацетофенона, что указывает на необходимость присутствия в лиганде NH-группы для осуществления каталитической реакции. Каталитическая система на основе комплекса **Mn-33a** продемонстрировала умеренную и высокую конверсию для всех производных ацетофенона, замещенных в *para*-положении, причём более высокие выходы целевого продукта наблюдались для субстратов с электроноакцепторными заместителями. Значительное снижение каталитической активности наблюдалось при наличии объёмных заместителей у α -углерода, из-за затруднённого доступа к карбонильной группе субстрата. Например, за 2 часа реакции конверсия пропиофенона составила 32%, и лишь 10% для изобутирофенона и 2,2-диметилпропиофенона в тех же условиях. Тем не менее, каталитическая система хорошо восстанавливает гетероциклические кетоны, проявляя большую активность в гидрировании 2-ацетилпиридина (TON 83), чем более электроноизбыточных 2-ацетилфурана (TON 41) и 2-ацетилтиофена (TON 30).

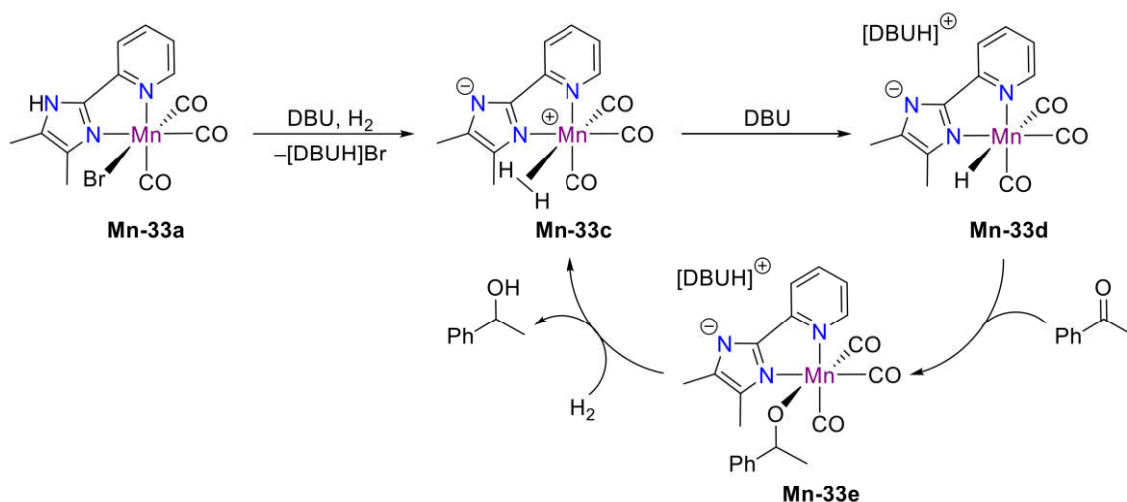


Схема 33. Механизм каталитического гидрирования ацетофенона комплексом **Mn-33a**.

На основании результатов кинетических экспериментов и DFT-расчетов авторами был предложен механизм каталитического гидрирования ацетофенона комплексом **Mn-33a** (Схема 33) [91]. Экспериментальные и теоретические данные подтверждают, что определяющей стадией каталитического цикла является перенос гидрид-иона. Для реакции необходимо два эквивалента DBU относительно катализатора, поскольку первый эквивалент основания депротонирует NH-группу в имидазольном кольце **Mn-33a**. Более электронодонорный анионный лиганд, облегчает замещение бромида на H_2 для получения нейтрального η^2-H_2 интермедиата **Mn-33c**, а второй эквивалент основания участвует в гетеролитическом расщеплении координированного H_2 . Образующийся гидридный комплекс **Mn-33d**

трансформируется в алкоксидный интермедиат **Mn-33e** в результате переноса гидрид-иона на субстрат. Активационный барьер этой стадии ниже для комплекса с анионным лигандом ($\Delta G^\ddagger = 19.3$ ккал/моль), чем с нейтральным ($\Delta G^\ddagger = 27.7$ ккал/моль), поэтому лиганд остается депротонированным на протяжении всего каталитического цикла. Высвобождение конечного продукта из **Mn-33e** и координация следующей молекулы H_2 завершает каталитический цикл.

1.2.4. Комплексы Mn(I) с бидентатными PC и NC лигандами

Ассоциация фосфин- и NHC-донорных фрагментов в бидентатном лиганде значительно повышает эффективность Mn-катализируемого гидрирования кетонов (Схема 34) [4]. Количественная конверсия ацетофенона в толуоле при 60 °С достигается для 0.1 мол.% загрузки комплекса **2^{Br}**. Проведение реакции при более высокой температуре (100°С) позволяет уменьшить количество катализатора до 0.05 мол.%. Лучший результат гидрирования ацетофенона (TON 6200) был получен в *t*AmOH при 100°С с использованием всего 0.01 моль% **2^{Br}** и 1 мол.% *t*BuOK в качестве основания. В оптимизированных условиях разработанная система при загрузке **2^{Br}** 0.1–0.5 мол.% эффективно восстанавливает ароматические и алифатические кетоны с различными функциональными группами, включая галогены, CF_3 и пиридин. В отличие от PN-комплекса **Mn-20a**, субстраты с объёмными заместителями легко гидрируются в присутствии 0.5 мол.% **2^{Br}** с выходом 72–85%.

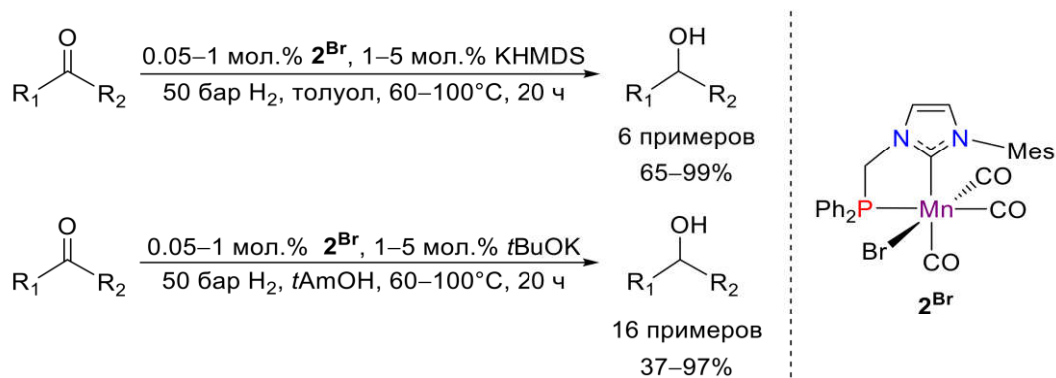


Схема 34. Гидрирование кетонов, катализируемое комплексом **2^{Br}**.

Комплекс **2^{Br}** также проявляет умеренную активность в гидрировании метилбензоата при 100°С (Схема 35). Через 24 часа выход целевого бензилового спирта составил только 31%, при этом основным продуктом в реакционной смеси был бензилбензоат, получаемый в процессе переэтерификации исходного эфира с образующимся спиртом. Замена в фосфин-карбеновом лиганде метиленового моста на этиленовый улучшает каталитическую активность, восстановление метилбензоата в бензиловый спирт, катализируемое комплексом **Mn-34a** достигает практически полной конверсию (98%) при тех же условиях [92]. Снижение загрузки **Mn-34a** до 0.2 мол.% не оказывает существенного влияния на выход целевого спирта

(91%) при конверсии субстрата 97%, однако дальнейшее уменьшение количества катализатора привело к сокращению выхода конечного продукта до 67%. При использовании меньших количеств KHBET_3 (2.5 мол.% вместо 10 мол.%) незначительно снизилась селективность процесса, и выход спирта составил 81% при конверсии метилбензоата 93%. Варьирование заместителей в *N*-гетероцическом карбене (**Mn-34b**, **Mn-34c**) и фосфине (**Mn-34d**) не улучшает каталитической активности, более того, для реакции, катализируемой комплексом **Mn-34b**, конверсия метилбензоата была достаточно низкой (58%).

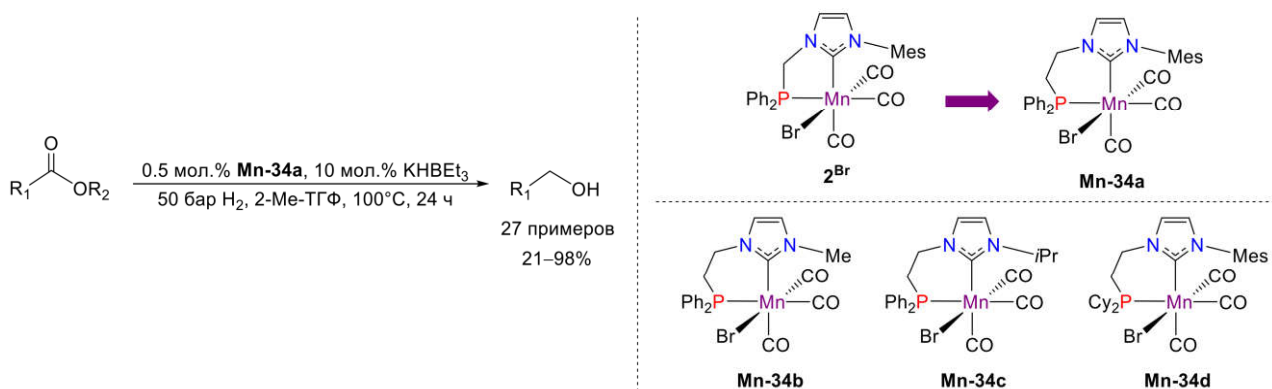


Схема 35. Гидрирование кетонов, катализируемое NHC-фосфиновыми комплексами Mn(I).

Каталитическая система на основе **Mn-34a** эффективно восстанавливает различные ароматические и алифатические эфиры при загрузке катализатора 0.5 или 1 мол.% в течение 24–48 ч. Для гидрирования стерически затрудненного нафтил нафтоата требуются более жесткие условия (1 мол.%, 48 ч), однако *трет*-бутилбензоат в данных условиях оставался инертен. В оптимизированных условиях метилбензоаты с электронодонорными группами в пара- или орто-положениях ароматического кольца, включая галогенированные метилбензоаты, восстанавливались с хорошими выходами без заметной дезактивации катализатора. В отношении метил *para*-гидроксibenзоат и метил *para*-аминобензоат система была неэффективна, вероятно, из-за кислотного характера OH и NH_2 групп в условиях реакции. Стоит отметить, что гидрирование поликапролактона протекает с достаточно высоким выходом 1,6-гександиола (79%).

Донорные углеродные фрагменты бидентатных лигандов для Mn-катализируемого гидрирования, не ограничиваются *N*-гетероцическими карбенами (Схема 36) [93], [94]. Группа 3. Ху показала, что тетракарбонильные комплексы **Mn-35** и **Mn-36** с пиридин-ацильными и пиридин-карбамоильными лигандами могут катализировать гидрирование альдегидов и кетонов в присутствии слабого основания *N*-метилпирролидина (MP). Несмотря на присутствие реакционноспособного 2-гидроксипиридинового фрагмента в комплексе **Mn-35** содержит, его аналог **Mn-36**, не имеющий потенциальных центров кооперативной активации функциональных связей, оказался гораздо активнее в гидрировании кетонов и иминов,

демонстрируя примерно 2-, 7- и 9.5-кратное увеличение значений TON при восстановлении ацетофенона, Ph(H)C=NPh и Ph(Me)C=NPh, соответственно. Несмотря на относительно низкую активность комплекса **Mn-36** в сравнении с лучшими катализаторами на основе Mn(I), данная каталитическая система эффективно катализирует гидрирование арилзамещенных имидазолиниевых солей, в отличие от комплекса **Mn-18** с PN лигандом (Схема 11) [75].

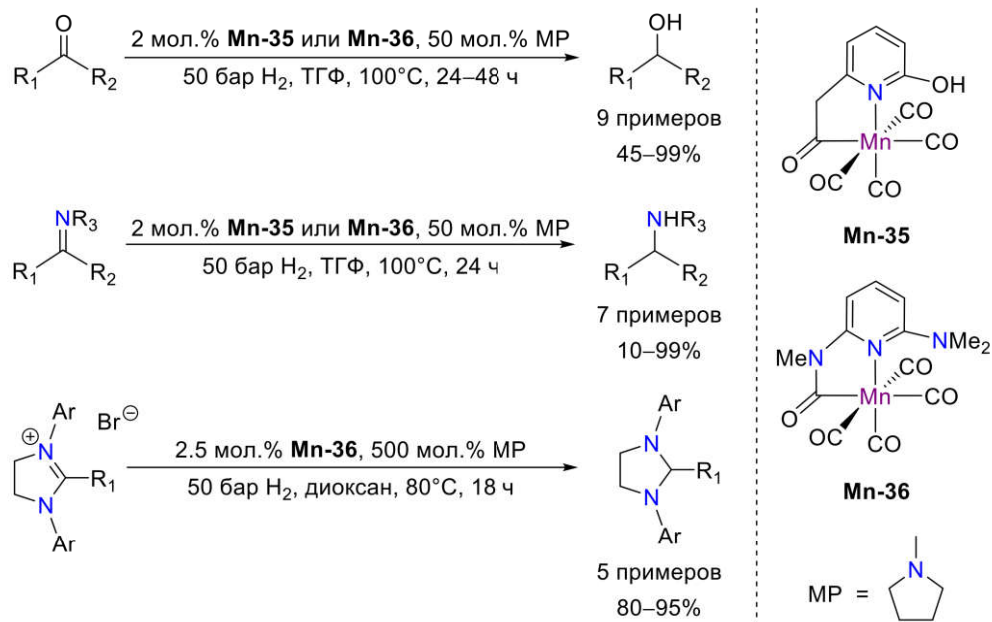


Схема 36. Гидрирование альдегидов, иминов и имидазолиевых солей, катализируемое комплексами **Mn-35** и **Mn-36**.

1.3. Каталитическое дегидрирование амин-боранов комплексами переходных металлов первого ряда

Амин-бораны – стабильные твердые соединения, считающиеся перспективными материалами для систем хранения водорода благодаря высокому содержанию водорода по массе (Схема 37А) [95], [96]. Незамещённый амин-боран (АВ) по количеству водорода ($w(\text{H}_2) = 19.6\%$) превосходит композитные газовые баллоны высокого давления с пределом прочности 2000 МПа ($w(\text{H}_2) = 13.0\%$). Введение органических заместителей в структуру амин-борана позволяет модифицировать растворимость, температуру плавления и физические свойства этих соединений. По массовому содержанию водорода замещённые амин-бораны могут составить конкуренцию только стальным баллонам с пределом прочности 70 МПа ($w(\text{H}_2) = 3.5\text{--}6.0\%$). Тем не менее, они остаются более безопасной альтернативой в хранении и транспортировке водорода высокой чистоты [97].

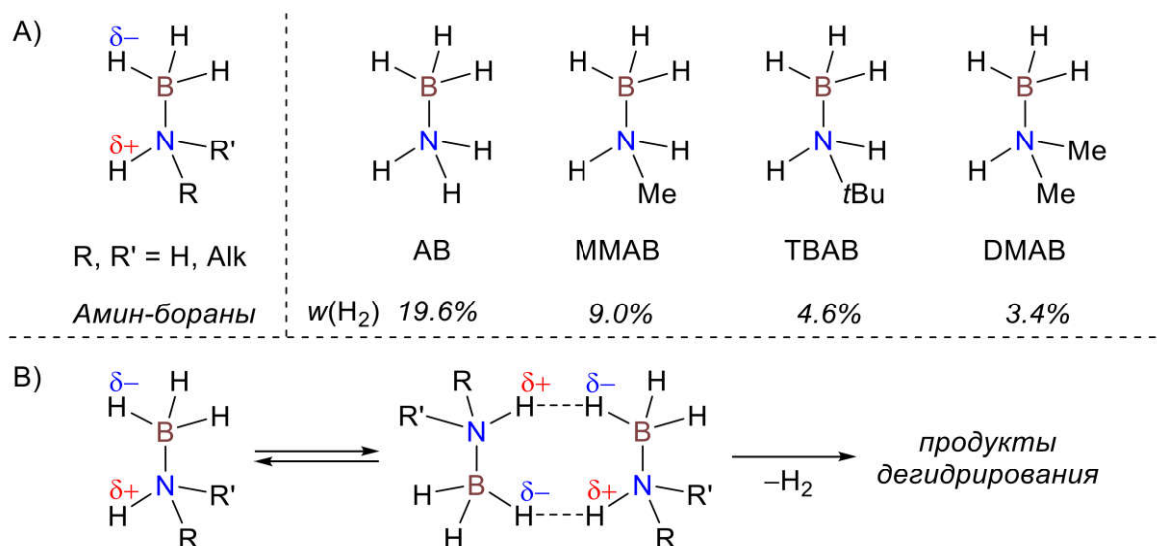


Схема 37. А) Амин-бораны, используемые в исследованиях процесса выделения водорода, и соответствующие значения содержания H_2 по массе $w(\text{H}_2)$. В) Образование диводородносвязанных аддуктов, способствующих выделению H_2 из амин-боранов.

В отличие от изоэлектронных алканов, для которых неокислительное дегидрирование является высокоэндотермичным процессом и требует наличия акцептора H_2 , дегидрирование амин-боранов экзотермично. Взаимодействию между собой кислотных ($\text{NH}^{\delta+}$) и основных ($\text{BH}^{\delta-}$) групп способствует выделению водорода в мягких условиях (Схема 37В) [98], и термическое дегидрирование амин-боранов без катализатора протекает при $70\text{--}120^\circ\text{C}$. Тем не менее, реакция термического дегидрирования не подходит для практического применения. При 70°C выделение водорода происходит достаточно медленно, а при более высоких температурах амин-борана быстрее разлагается с разрывом В–N связей, чем дегидрируется. В целом, термическая реакция протекает неселективно с образованием сложных и трудно

идентифицируемых полимерных продуктов. Из-за высокого экзотермического эффекта реакции, регидрирование и рециклизация получаемых BN-полимеров термодинамически является непростой задачей [99], поэтому цель альтернативных подходов к дегидрированию амин-боранов заключается в достижении контролируемого и устойчивого выделения водорода при температурах ниже 100°C с образованием единственного продукта.

Каталитическое дегидрирование амин-боранов комплексами переходных металлов, открывает путь к контролируемому получению водорода высокой чистоты с образованием низкомолекулярных BN-продуктов при температурах ниже 70°C. Разработка таких каталитических систем привлекала значительное внимание за последние два десятилетия, и хотя в этой области по-прежнему доминируют производные благородных металлов, с 2007 года появляется всё больше исследований катализаторов на основе переходных металлов первого ряда. Наиболее активные в дегидрировании амин-боранов катализаторы на основе 3d-металлов работают при высоких нагрузках (в среднем 1–10 мол. %, в редких случаях 0.1–0.5 мол.%), чувствительны к воздуху и влаге, а также требуют дополнительной активации сильными основаниями или УФ излучением, что ограничивает их потенциальное применение [100], [101]. Очевидно, что поиск доступного, высокопродуктивного и надежного катализатора для дегидрирования амин-боранов на сегодняшний день не завершен.

1.3.1. Механизмы каталитического дегидрирования амин-боранов

Механизм дегидрирования амин-боранов зависит от типа каталитической системы (Схема 38). Как правило, реакция начинается с образования σ -комплексов, содержащих трехцентровые двухэлектронные $M \cdots H-B$ связи между амин-бораном и металлокомплексом [102]. Для внутрисферной активации N–H и B–H связей (Схема 38А) необходимо наличие координационной вакансии на атоме металла. Данный механизм характерен для гидридных комплексов металлов платиновой группы [103]–[108] и электронодефицитных комплексов ранних переходных металлов [109]–[111].

Бифункциональные катализаторы на основе поздних переходных металлов [100], [112]–[114], и в частности 3d-металлов 8–10 групп [115]–[118], способны активировать амин-боран по кооперативному механизму (Схема 38В). В этом случае N–H группа амин-борана взаимодействует с основным центром в лиганде, а B–H координируется к атому металла. Тем не менее, для кооперативных систем благородных металлов нельзя исключать возможность внутрисферного процесса [119]. Внутрисферная и кооперативная активация N–H и B–H связей может протекать согласованно или последовательно, где перенос протона от N–H обычно является скоростью-определяющей стадией [104], [108], [113].

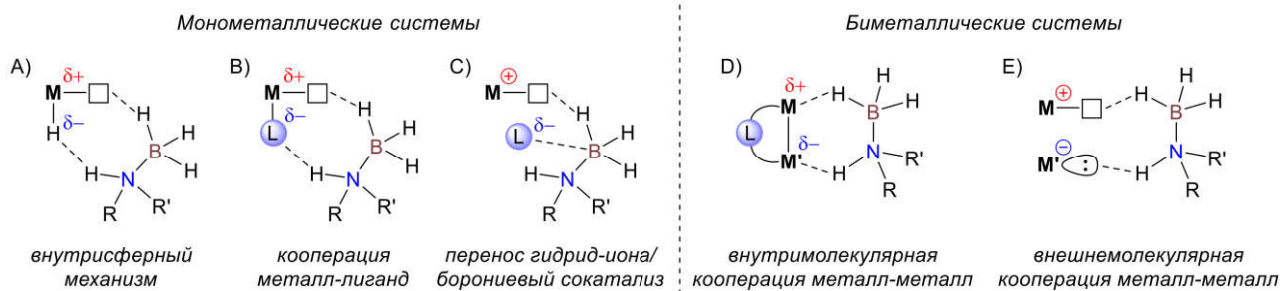


Схема 38. Известные механизмы активации N–H и B–H связей амин-боранов комплексами переходных металлов.

Перенос гидрид-иона от B–H на катионный металлический центр может происходить при содействии растворителя или амина HNRR' (L) с образованием нейтрального гидридного комплекса и стабилизированного катиона борония $[\text{H}_2\text{B}(\text{NRH}_2)(\text{L})]^+$ (Схема 38С). На следующей стадии катиона борония к протонирует гидридный комплекс, что приводит к выделению H_2 и регенерации каталитически активной катионной частицы. Данный механизм был впервые описан для дегидрирования диметиламин-борана (DMAB) катионным комплексом платины с двумя NHC лигандами [120], а затем аналогичная реакционная способность была обнаружена для ряда родиевых катализаторов [121]–[123].

Кооперативная активация N–H и B–H связей при содействии двух металлических центров обычно осуществляется, как *внутримолекулярный* процесс биметаллическими комплексами (Схема 38D), в которых два атома металла соединены мостиковым лигандом [124]–[127] или связью металл-металл [128]. В то же время, существует только один пример *межмолекулярной* кооперативной активации амин-боранов двумя моноядерными комплексами переходных металлов, работающих по принципу биметаллической FLP-системы (Frustrated Lewis pairs) (Схема 38E) [129].

Использование амин-боранов в качестве систем хранения водорода требует высокой производительности выделения водорода с образованием легко перерабатываемых низкомолекулярных VN-продуктов. В исследованиях, направленных на разработку высокоэффективного процесса получения H_2 из амин-боранов, часто применяется два субстрата: NH_3BH_3 (AB) и Me_2NHBH_3 (DMAB). Несмотря на высокое массовое содержание водорода, AB далеко не самый простой субстрат для фундаментальных исследований, так как он обладает ограниченной растворимостью в органических растворителях и дегидрируется с образованием смесей нерастворимых и трудно идентифицируемых полимерных продуктов [99]. Напротив, DMAB с меньшей емкостью водорода растворим в большинстве органических растворителей, термически стабилен до 120°C , не взаимодействует с водой ниже 50°C (начиная с 50°C наблюдается очень медленное выделение газа) [130] и дегидрируется

преимущественно в растворимый димерный продукт $(Me_2N-BH_2)_2$, который превращается обратно в DMAВ при гидролизе [131]. Таким образом, DMAВ является хорошим модельным соединением для исследований реакции дегидрирования и потенциально может быть регенерируемым хранилищем водорода [132]. Практический интерес также представляет процесс дегидрополимеризации для получения полиаминоборанов $(RR'_2N-BH_2)_n$ (PABs), которые могут применяться для создания пьезоэлектрических материалов [133], [134] и прекурсоров BN-керамики [135], [136]. Образование чистых полимерных продуктов определённого строения полимерных продуктов необходима высокая степень контроля роста цепи полимера, а не эффективность выделения водорода [132], [137]. Несмотря на существование значительного количества эффективных катализаторов дегидрирования и дегидрополимеризации амин-боранов, общее понимание механизмов этих реакции остаётся достаточно ограниченным.

Выделение водорода, олигомеризация и полимеризация аминоборана $(R'R_2N=BH_2)$, диссоциация B–N связи, а также множество других процессов, протекающих одновременно в реакционной смеси [100], [101], [132], создают значительные проблемы в исследовании механизма каталитического дегидрирования и дизайне катализаторов. Для дегидрирования АВ катализаторами на основе переходных металлов Р. Т. Бейкер и соавторы предложили два механических пути образования BN продуктов (Схема 39А, В) [98], [117], [138], различимых по наличию/отсутствию свободного аминоборана в реакционной смеси (Схема 39А).

Аминобораны обладают высокой реакционной способностью, и быстро олигомеризуются в тримерные или димерные продукты, в зависимости от количества и объёма заместителей (Схема 39С, D) [139], [140]. Аминоборан активно вступает в реакцию с циклогексеном образуя соответствующий продукт гидроборирования $H_2N=BC_6H_{11}$, что позволяет улавливать некоординированный аминоборан в реакционной смеси. С помощью данной реакции было обнаружено, что свободный аминоборан обычно образуется в реакциях, где на одну молекулу АВ выделяется более одного эквивалента H_2 за счёт повторного дегидрирования олигомерных продуктов до боразина (BZ) или полиборазиленов (PBZ) (Схема 39С). Каталитические системы, где образование свободного аминоборана не наблюдалось (Схема 39В), производили только 1 эквивалент H_2 на молекулу АВ, а основными продуктами реакции были *линейные* или *циклические олигомеры* $(H_2NBH_2)_n$ (Схема 39Е, F), которые не дегидрируются в термических условиях [138], [141]. Соответственно, если аминоборан остаётся связанным с атомом металла, процесс полимеризации происходит *на металлическом центре* катализатора, в отличие от олигомеризации свободного аминоборана *вне координационной сферы металла*.

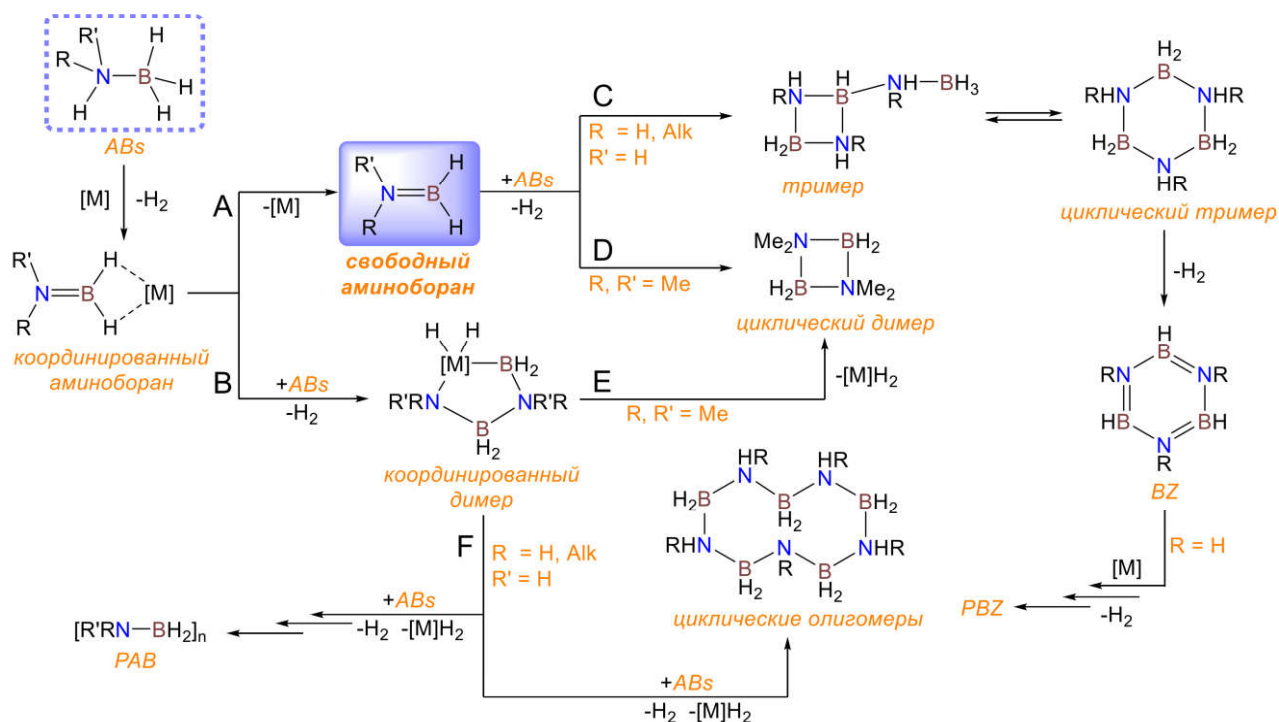


Схема 39. Предполагаемые пути дегидрирования амин-боранов (ABs) комплексами переходных металлов.

Предварительный анализ продуктов дегидрирования не даёт представления о механизме активации амин-боранов, но позволяет оценить потенциал системы в дегидрировании или дегидрополимеризации. В 2011 году группа Т. Дж. Уильямса разработала эффективный бифункциональный Ru-катализатор для дегидрирования АВ при 80°C, позволяющий получать исключительно боразины и полиборазилены с выделением более 2.5 эквивалентов H_2 на молекулу субстрата [142]. Данная каталитическая система и другие катализаторы с высокой производительностью водорода при дегидрировании [143] подтверждают необходимость бифункциональных катализаторов в каталитическом дегидрировании АВ, поскольку они способствуют образованию свободного аминоборана и дегидрированию продуктов его олигомеризации. За последние 12 лет были исследованы различные бифункциональные комплексы Fe [117], [143]–[148], Co [63], [149], [150] и Ni [118], работающие по металл-лиганд кооперативному механизму. В то же время, комплексы ранних переходных металлов первого ряда с химически инертными лигандами, работают преимущественно по *внутриферному* механизму с активацией субстрата на металлическом центре. К этой группе относятся и описанные в литературе катализаторы на основе марганца, исследованные в дегидрировании амин-боранов [151]–[155].

1.3.2. Комплексы ранних переходных металлов первого ряда

Среди первых работ, посвященных каталитическим системам на основе переходных металлов первого ряда для дегидрирования амин-боранов, можно отметить исследования реакции дегидрополимеризации, катализируемой титанорганическими соединениями [109], [110], [156]–[161]. В 2006 году исследовательская группа И. Маннерса впервые использовала высоко реакционноспособные частицы $[\text{Cr}_2\text{Ti}]$ в дегидрировании вторичных аминов-боранов. Генерация $[\text{Cr}_2\text{Ti}]$ проводилась *in situ* в толуоле добавлением *n*BuLi к стабильным комплексам Cr_2TiCl_2 (**Ti-1**) и $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$ (**Ti-2**) [156] (Схема 40). При 20°C в присутствии 2 мол.% **Ti-1** полная конверсия DMAВ в димерный продукт $(\text{Me}_2\text{N}-\text{BH}_2)_2$ достигается за 4 часа, для аналогичной реакции с **Ti-2** в тех же условиях только за 7 часов [110] (Схема 40). Примечательно, что катализатор $[\text{Cr}_2\text{Ti}]$ оказался неактивен в дегидрировании менее замещённых амин-боранов: MMAВ и АВ.

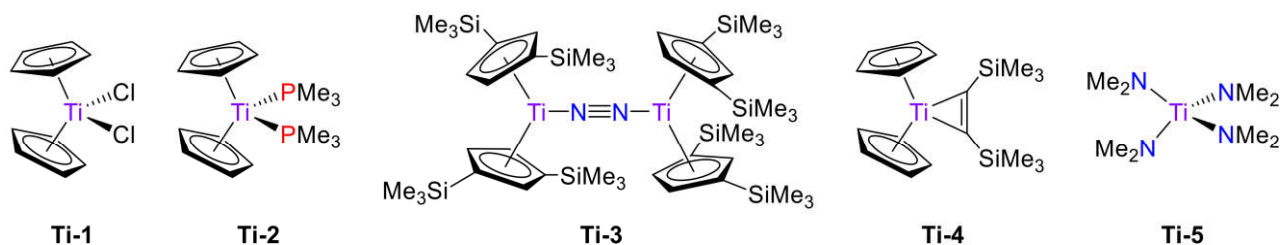


Схема 40. Комплексы титана, исследованные в процессах Ti-катализируемого дегидрирования DMAВ.

В 2007 году группа П. Дж. Чирика сообщила о высокой каталитической активности комплекса **Ti-3** ($\text{TOF} > 420 \text{ ч}^{-1}$) в дегидрировании DMAВ при комнатной температуре в C_6D_6 [157]. Данный катализатор также способен дегидрировать АВ до боразина при 65°C с $\text{TOF} 0.23 \text{ ч}^{-1}$ в C_6D_6 и $\text{TOF} 0.31 \text{ ч}^{-1}$ в ТГФ. Затем в 2011 году группой У. Розенталя была исследована реакционная способность алкиновых комплексов титаноцена (**Ti-4**, Схема 40) и диметиламида титана(IV) (**Ti-5**, Схема 40) [158]. Реакция дегидрирования DMAВ протекала в толуоле при комнатной температуре с конверсией 86% за 16 ч для **Ti-4** и за 22 ч для **Ti-5**, демонстрируя довольно низкую эффективность в сравнении с $[\text{Cr}_2\text{Ti}]$.

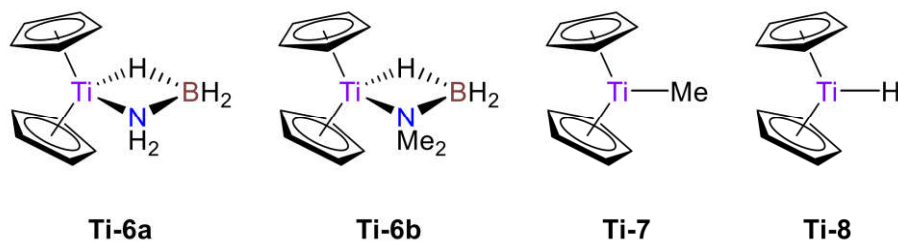


Схема 41. Комплексы титана(III).

В 2010 году группой Г. С. МакГрейди был синтезирован парамагнитный амидоборановый комплекс Ti(III) $[\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}(\text{NMe}_2\text{-BH}_3)]$ (**Ti-6a**, Схема 41) с выходом 65% в реакции между Cp_2TiCl_2 и 2 эквивалентами $\text{Li}[\text{NH}_2\text{BH}_3]$ [159]. Каталитическая активность аналогичного парамагнитного комплекса **Ti-6b** в дегидрировании DMAB (TOF 10.7 ч^{-1}) была сравнима реакции, катализируемой $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ (TOF 11.1 ч^{-1}) в тех же условиях [160], [161]. На основе этих результатов группой И. Маннерса было сделано предположение, что комплексы Ti(III) могут быть ключевыми интермедиатами в процессе дегидрирования, и в 2019 году они сообщили о применении Cp^*_2TiMe (**Ti-7**) и Cp^*_2TiH (**Ti-8**, Схема 41) в дегидрополимеризации первичных амино-боранов $\text{RNH}_2\text{-BH}_3$, включая олефин- и арил- и галогенсодержащие производные [109]. Мониторинг процесса выделения водорода из DMAB в присутствии 2 мол.% **Ti-7** и **Ti-8**, показал высокую скорость дегидрирования (TOF $> 45000 \text{ ч}^{-1}$) в начале реакции с последующим замедлением. При меньшей загрузке катализатора (0.5 мол.%) среднее значение TOF, рассчитанное на все время реакции, составило 3200 ч^{-1} .

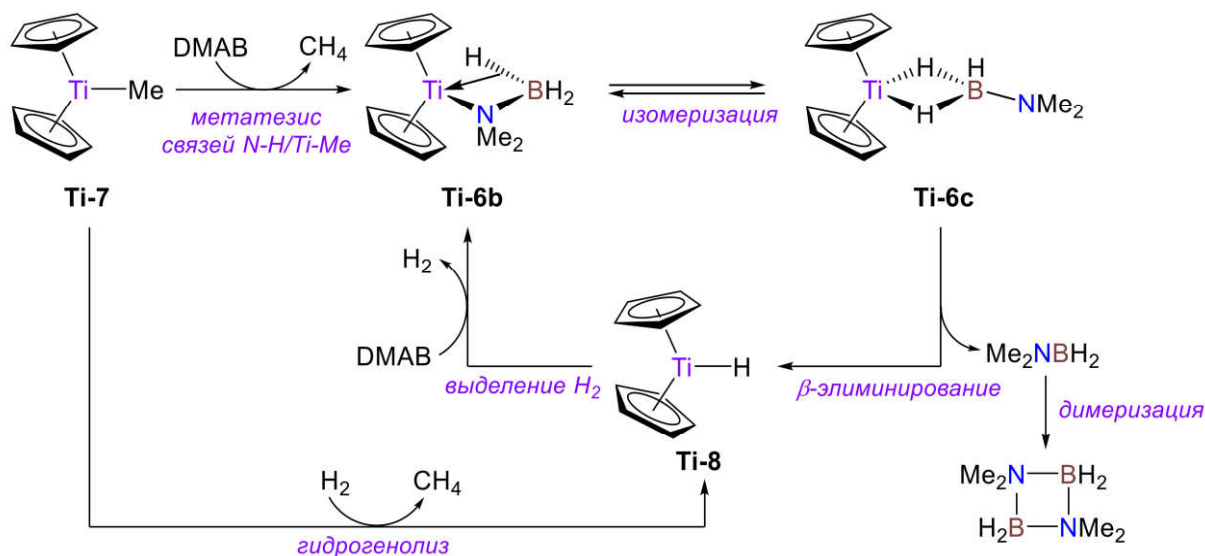


Схема 42. Механизм каталитического дегидрирования DMAB комплексами **Ti-7** и **Ti-8**.

Согласно предложенному механизму (Схема 42), дегидрирование DMAB комплексом **Ti-7** протекает как редокс-нейтральный процесс с образованием гидридного комплекса **Ti-8** в качестве состояния покоя катализатора. Активация **Ti-7** осуществляется или через метатезис связей N-H в DMAB и Ti-Me комплекса **Ti-7** с образованием интермедиата **Ti-6b**, или при гидрировании за под действием выделяющегося водорода с получением **Ti-8**. Свободный диметиламиноборан, вероятно, димеризуется *вне* координационной сферы металла, однако при дегидрополимеризации MMAVB свободный аминоборановый интермедиат не был обнаружен. Предположительно, в процессе полимеризации мономелиламиноборан может быстро вступать в реакцию сразу после элиминирования от металлокомплекса [161].

В 2009 году Ю. Кавано описал дегидрирование амин-боранов карбонильными комплексами 6-й группы под действием УФ излучения в растворе ТГФ [111]. Публикация включает результаты для хрома $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (**Cr-3**). Фотолиз проводили в течение 1 ч при 8°C с использованием ртутной лампы мощностью 450 Вт, чтобы вызвать декоординацию CO лиганда и образование σ -борановых комплексов. Дегидрирование DMAВ в присутствии 5 мол.% **Cr-3** привело к 95 % конверсии субстрата с преимущественным образованием циклических димеров $(\text{Me}_2\text{N}-\text{BH}_2)_2$ (выход 90% по данным ЯМР ^{11}B). Реакцию с меньшей загрузкой катализатора (**Cr-3**, 0.6 мол.%) облучали в течение 1 ч и затем оставляли перемешиваться при комнатной температуре в течение 1 суток, что дало димер $(\text{Me}_2\text{N}-\text{BH}_2)_2$ с выходом 69%. Эта система также оказалась активной в отношении дегидрирования MMAВ. После 1 ч фотолиза конверсия MMAВ составила 98%, и приблизительно равный выход 30% циклических олигомеров и *N*-метилборазина. Дальнейшее облучение и последующая реакция без света при комнатной температуре привели к образованию *N*-метилборазина с выходом 80%. Механизм был рационализирован методом DFT, предполагающим координацию амин-борана к активной частице $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ (**Cr-3c**, Схема 43), образовавшейся в результате диспропорционирования первоначально образовавшегося $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (**Cr-3a**) [111]. После последующей активации и расщепления связей N–H и B–H свободный аминоборан $\text{Me}_2\text{N}=\text{BH}_2$ элиминируется, образуя дигидридный комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{H}_2$ (**Cr-3h**), который сразу же теряет молекулу водорода, восстанавливая активный комплекс $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ (**Cr-3c**).

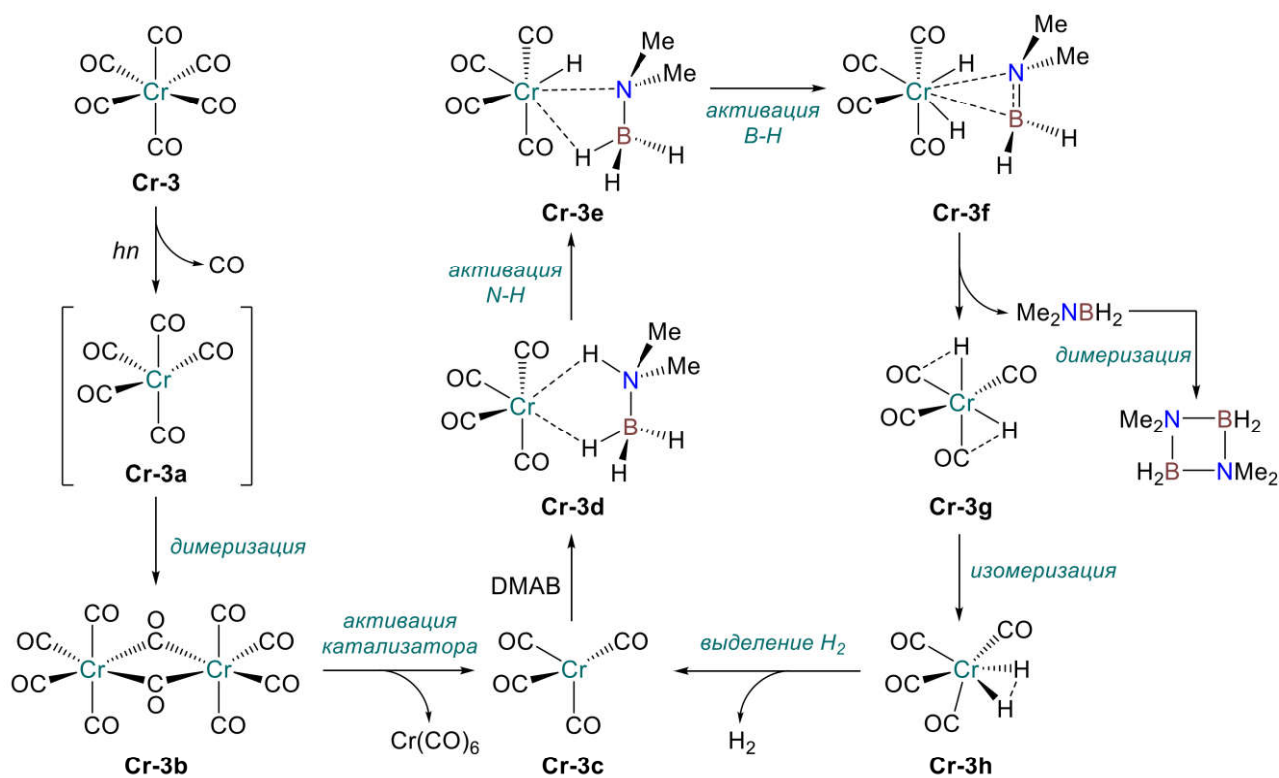


Схема 43. Механизм каталитического дегидрирования DMAВ комплексом **Cr-3**.

В продолжение этого исследования в 2011 году та же группа сообщила о сходной активности в дегидрировании amino-боранов полусэндвич-карбонильных комплексов $[\text{CpV}(\text{CO})_4]$ (**V-1**) и $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (**Cr-4**) [151]. УФ-фотолиз DMAВ и **V-1** (5 мол.%) в растворе C_6D_6 привел к выделению H_2 , и через 1 ч облучения конверсия субстрата составила 73%. После дополнительного перемешивания в темноте в течение 24 ч при комнатной температуре конверсия достигла 79%. Интересно, что реакция также протекала при флуоресцентном освещении, в то время как при хранении образца в темноте реакция не происходила, что указывает на необходимость облучения для активации катализатора. Проведение дегидрирования DMAВ с помощью **V-1** при флуоресцентном свете дало 87% конверсии за 1 день. Полная конверсия так и не была достигнута из-за вероятной дезактивации ванадиевых соединений путем димеризации в дидерный комплекс $\text{Cp}_2\text{V}_2(\text{CO})_5$ [162]. Та же реакция, катализируемая комплексом хрома **Cr-4**, привела к 73%-ной конверсии DMAВ после 1 ч фотолиза. После того как раствор оставили на сутки в темноте, конверсия достигла 94%, а реакция, проведенная под флуоресцентным светом, привела к 96% конверсии за 1 сутки. Эволюция водорода также наблюдалась при дегидрировании MMAВ под действием **Cr-4** в условиях фотолиза. Примечательно, что продуктом этой реакции был полимер $[\text{MeNH-BH}_2]_n$, в отличие от катализируемого **Cr-3** дегидрирования MMAВ, где основным продуктом был N-метилборазин. Б. Бера и Б. Р. Джагирдар использовали фотолитическую активацию **Cr-4** в дегидрировании АВ и ТВАВ [163]. Облучение АВ в присутствии 2 мол.% **Cr-4** в ТГФ привело к выделению 2.5 экв. H_2 и образованию полиборазилена за 1.5 ч. В то же время дегидрирование ТВАВ протекало медленнее, чем АВ, что привело к образованию 2 эквивалентов H_2 и полимерных продуктов.

В 2013 году Д. Гарсия-Виво и соавторы изучили реакционную способность amino-боранов в присутствии биметаллических циклопентадиенильных комплексов 6-й группы с одинарными и тройными М–М связями [164]. Они показали, что при мягкой термической активации димерный комплекс $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2$ (**Cr-5**) с одной связью катализирует прогрессивное дегидрирование АВ, и при 5 мол.% загрузке катализатора при 60°C количественная конверсия была достигнута через 24 ч с выходом около 2 эквивалента H_2 . Основными продуктами дегидрирования были боразин и полиборазилен. Согласно экспериментальным данным, реакция протекает через образование свободного aminoборанового интермедиата, а активной формой катализатора является моноядерный гидридный комплекс $\text{CpCr}(\text{CO})_3\text{H}$ (**Cr-5b**, Схема 44). Рационализированный механизм предполагает первоначальное образование высокоактивных радикальных форм $[\text{MCr}(\text{CO})_3]$ (**Cr-5a**) путем гомолитического расщепления связи Cr–Cr, которые затем превращаются в **Cr-5b** путем абсорбции водорода из aminoборана (Схема 44). Затем гидридный комплекс **Cr-5b**

имеет два вероятных пути регенерации **Cr-5**. Первый путь включает термическое дегидрирование **Cr-3b** с получением радикальной частицы **Cr-5a**, в то время как альтернативный путь предполагает прямую реакцию с амин-бораном, приводящую к образованию нестабильного борильного промежуточного соединения **Cr-3c**. Последующее удаление β -гидрида из **Cr-5c** регенерирует **Cr-5b**, высвобождая свободный аминоборан [164].

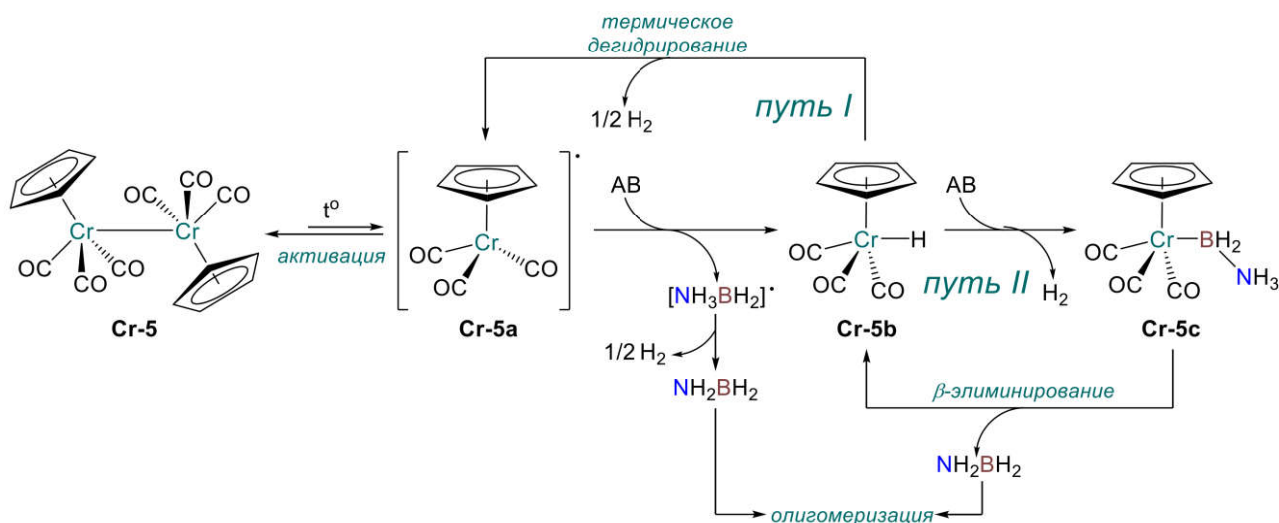


Схема 44. Механизм каталитического дегидрирования АВ комплексом **Cr-5**.

Аналогичные результаты были получены для дегидрирования DМАВ и ТВАВ в этих условиях, хотя скорость дегидрирования была значительно ниже, чем у АВ, за счет депротонирования активного гидроида **Cr-5a** свободными аминами, образующимися при расщеплении связи В–N, и образования неактивного моноядерного аниона $[\text{CrCr}(\text{CO})_3]^-$ (**Cr-5d**). Так, для DМАВ конверсия 90% была достигнута через 14 ч с образованием циклического димера $(\text{Me}_2\text{N}-\text{BH}_2)_2$ в качестве основного продукта, а для ТВАВ через 44 ч конверсия составила 82%. Однако образование *N*-трет-бутилборазина не было полным, и реакционная смесь содержала значительные количества плохо растворимых полимерных материалов даже через 144 ч [164].

Таблица 5. Каталитическая активность комплексов ранних переходных металлов первого ряда в дегидрировании амин-боранов.

№	Комплекс	Загрузка, мол. %	Субстрат	TON ^a	TOF ^a , ч ⁻¹	Условия	Ссылка
1	Ti-1	2	DMAB	44	11.1	<i>n</i> BuLi(2 экв.), толуол, 20°C	[110].
2	Ti-2	2	DMAB	~50	7.1	толуол, 20°C	[110].
3	Ti-3	2	DMAB	50	>420	C ₆ H ₆ , 23°C	[157]
4	Ti-4	2	DMAB	43	2.7	толуол, RT	[158]
5	Ti-5	2	DMAB	43	1.2	толуол, RT	[158]
6	Ti-6	2	DMAB	49	10.7	толуол, 20°C	[160]
7	Ti-7/Ti-8	0.5	DMAB	200	~3200	толуол или C ₆ D ₆ , 20°C	[109]
8	V-1	5	DMAB	15	15	УФ 1 ч, C ₆ D ₆	[151]
9	Cr-3	5	DMAB	19	19	УФ 1 ч, ТГФ, 8°C	[111]
10	Cr-4	0.6	DMAB	160	6.4	УФ 1 ч, ТГФ, 1 день	[111]
11	Cr-4	5	DMAB	15	15	УФ 1 ч, C ₆ D ₆	[151]
12	Cr-5	5	DMAB	9	0.6	ТГФ, RT, 14 ч	[164]
13	Ti-7/Ti-8	4	MMAB	25	25	толуол, 20°C	[109]
14	Cr-3	5	MMAB	~26	0.8	УФ 8 h, ТГФ, RT, 1 день	[111]
15	Cr-4	5	MMAB	15	15	УФ 1 ч, C ₆ D ₆	[151]
16	Ti-3	2	AB	~100	0.29	C ₆ H ₆ , 65°C	[157]
17	Ti-3	2	AB	~100	0.31	ТГФ, 65°C	[157]
18	Ti-3	2	AB	~100	0.23	ТГФ, 23°C	[157]
19	Cr-4	2	AB	125	83	УФ 1.5 ч, толуол, 0°C	[163]
20	Cr-5	5	AB	17	0.7	ТГФ, RT, 24 ч	[164]

^a среднее значение TOF, рассчитанное на момент достижения реакцией максимального TON.

1.3.3. Комплексы поздних переходных металлов первого ряда, реагирующие по внутрисферному механизму

Достигнут определенный прогресс в разработке катализаторов на основе поздних 3d-металлов для дегидрирования и дегидрополимеризации amino-боранов [97]. Хотя общее количество изученных кобальтовых [63], [114], [150], [165], [166] и никелевых [118], [167] комплексов остается небольшим, системы на основе железа представляют особый интерес, поскольку железо чрезвычайно актуально для промышленности, являясь самым дешевым и наиболее распространенным переходным металлом в земной коре [168]. На сегодняшний день существует не так много комплексов железа, способных к эффективному дегидрированию, требующему высокой загрузки катализатора, инертной атмосферы и в некоторых случаях дополнительной активации УФ-облучением.

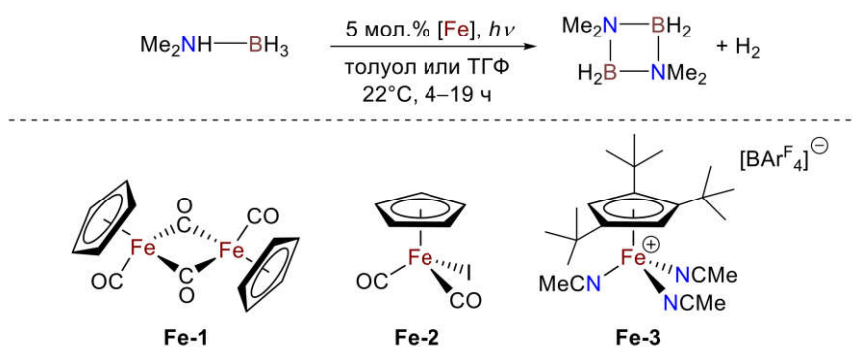


Схема 45. А) Дегидросочетание DMAВ, катализируемое комплексами **Fe-1**, **Fe-2** и **Fe-3**. $\text{BAr}^{\text{F}_4} = [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(m\text{-CF}_3)_2)_4]^-$.

Первые подробные исследования железного катализатора $[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2$ (**Fe-1**, Схема 45) для дегидрирования amino-боранов были проведены группой И. Маннерса в 2011 году [169]. При фотолитическом облучении в толуоле этот коммерчески доступный димерный комплекс железа (5 мол.%) оказался эффективным в дегидросоединении различных amino-боранов при комнатной температуре. Почти полная конверсия DMAВ в циклический димер $(\text{Me}_2\text{N}-\text{BH}_2)_2$ была достигнута за 4 часа с выделением около 0.95 экв. H_2 , а для АВ 95% конверсия была достигнута за 3 часа с выделением около 1.4 экв. H_2 , тримерных боразанов и боразина. Также было исследовано дегидрирование ММАВ. После трехчасового фотооблучения образовался полиаминоборан $(\text{MeNH}-\text{BH}_2)_n$ с выходом около 90%. Длительное облучение в присутствии **Fe-1** привело к дальнейшему выделению водорода и образованию *N*-метилборазина, и через 16 часов остатков полиаминоборана обнаружено не было, *N*-метилборазин был единственным идентифицируемым продуктом с выходом 60%. На основании предварительных результатов авторы предположили двухстадийный процесс, в котором промежуточное соединение aminoборана сначала образуется в результате

дегидрирования, опосредованного металлом, а затем декоординируется от металлического центра и подвергается циклодимеризации в процессе вне металла. В отличие от ранее описанных механизмов с образованием полимерных продуктов [138], [141], линейный димер $\text{Me}_2\text{NH}-\text{BH}_2-\text{NMe}_2-\text{BH}_3$ не был основными промежуточными продуктом в реакции с **Fe-1**. Позже, в 2014 году, они изучили другой комплекс $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ (**Fe-2**) в реакции с DMAB [170] и сравнили реакционную способность между двумя железными катализаторами. После 4 ч облучения конверсия DMAB в присутствии **Fe-2** составила всего 55%, что было ниже, чем в случае **Fe-1**. Детальные механистические исследования показали, что в зависимости от природы прекатализатора могут действовать как гетерогенные, так и гомогенные механизмы. Димерный комплекс **Fe-1** генерировал мелкие наночастицы железа, вызывая дополнительный гетерогенный процесс [171], в то время как дегидрирование под действием **Fe-2** было действительно гомогенным, с участием амин-борановых лигированных катионов $[\text{CpFe}(\text{CO})(\kappa^2\text{-H}_2\text{BH}-\text{NHMe}_2)]^+$ (**Fe-2a**) и линейного боразанового димера $\text{Me}_2\text{NH}-\text{BH}_2-\text{NMe}_2-\text{BH}_3$ как ключевых промежуточных продуктов во внутрисферном механизме активации N-H/B-H связей (Схема 46).

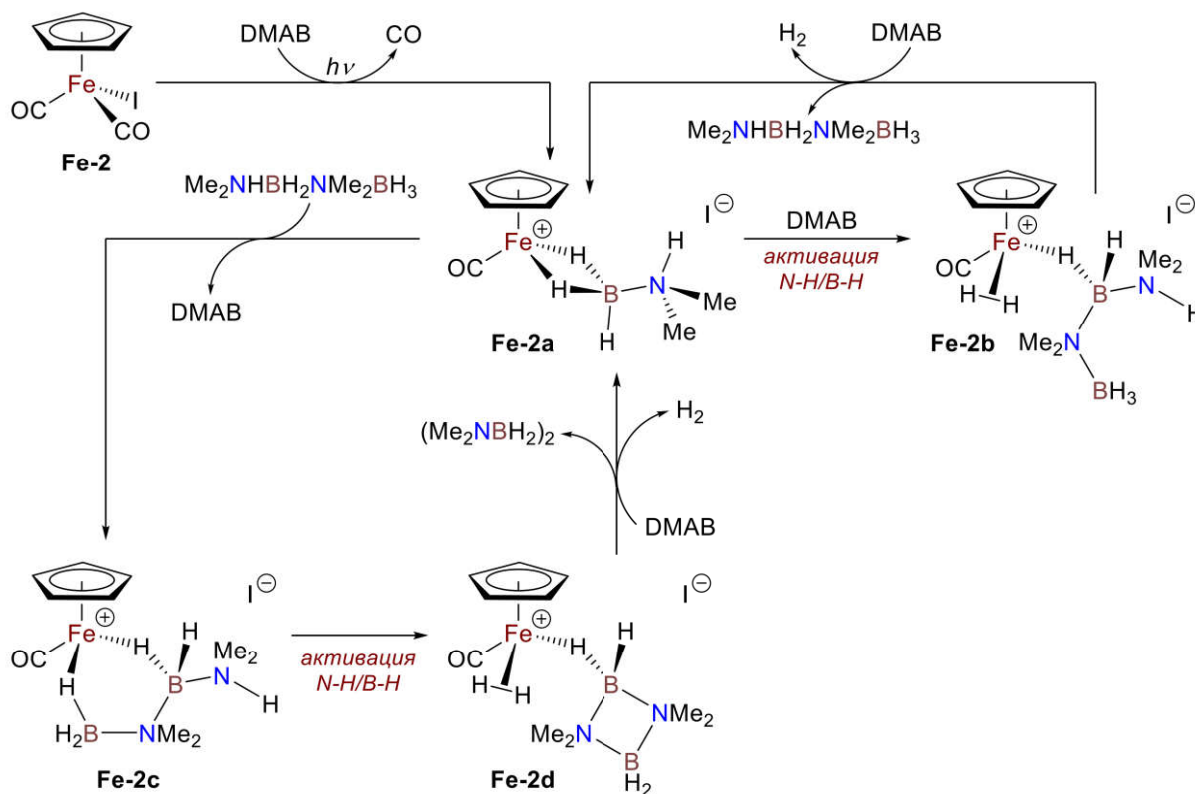


Схема 46. Механизм каталитического дегидрирования DMAB комплексом **Fe-2**.

Эта работа была продолжена, и в 2018 году те же авторы сообщили об исследовании реакционной способности ряда комплексов Fe(II) и Fe(III), содержащих громоздкие лиганды Cp' ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-}((1,2,4\text{-}t\text{Bu})_3\text{C}_5\text{H}_2)$), в дегидросоединении DMAB [172]. Прекатализатор **Fe-3** оказался наиболее активным и не нуждался в УФ-облучении. Гомогенность процесса для этого

комплекса была доказана экспериментами по отравлению фосфином. Доминирующим VN интермедиатом, наблюдаемым в реакционной смеси, был линейный димер $\text{Me}_2\text{NH}-\text{BH}_2-\text{NMe}_2-\text{BH}_3$, а электроспрей масс-спектрометрия показала начальное образование аминборанового σ -комплекса, $[\text{Cr}^*\text{Fe}(\text{MeCN})(\kappa^2-\text{H}_2\text{BH}-\text{NMe}_2\text{H})[\text{VAr}^{\text{F}}_4]]$ ($\text{VAr}^{\text{F}}_4 = [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(m-\text{CF}_3)_2)_4]$)), что подтверждает ранее предложенный механистический путь. Согласно данным спектроскопии ЯМР ^1H , эти σ -комплексы, вероятно, являются предшественниками для образования гидридов железа, однако истинное строение активных каталитических частиц в данном процессе до сих пор не определено [172]. Исходя из результатов данной работы, эти реакции, вероятно, протекают с участием гидридных комплексов железа.

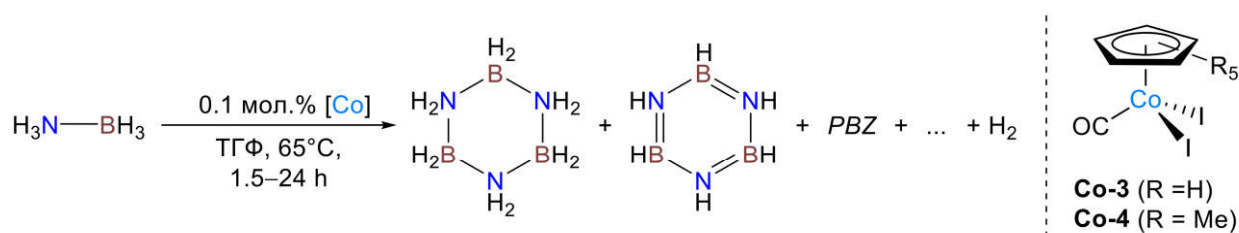


Схема 47. Каталитическое дегидрирование АВ комплексами **Co-3** и **Co-4**.

В 2015 году Р. Уотерман представил дегидрирование АВ двумя соединениями кобальта $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ (**Co-3**) и $\text{CpCo}(\text{CO})\text{I}_2$ (**Co-4**) ($\text{Cp}^* = \eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5$, $\text{Cp} = \eta^5-\text{C}_5\text{H}_5$) [166], схожих по строению с ранее описанными комплексами **Fe-2** и **Fe-3** (Схема 47). В отличие от Fe-катализаторов, эти кобальтовые комплексы не требуют дополнительной активации, но проявляют низкую активность при температуре окружающей среды, конвертируя лишь 12% АВ за 72 ч. Тем не менее, при 65°C оба комплекса демонстрируют очень высокую эффективность в дегидрировании АВ в анаэробных и аэробных условиях, давая TON 1924 и TOF 496 ч^{-1} . Приблизительно за 2 ч каталитической реакции в качестве основных продуктов образуются боразин и полиборазилены, а на одну молекулу АВ выделяется 1.91 эквивалентов H_2 . Гомогенность системы была доказана с помощью фильтрационного теста, поскольку кобальт не образует амальгамы с ртутью [173]. Кроме того, эти катализаторы способны эффективно осуществлять трансферное гидрирование ненасыщенных органических субстратов (этилбензола, 2-этилпиридина, 2,2-диметилбутана и др.), используя АВ в качестве источника водорода [166].

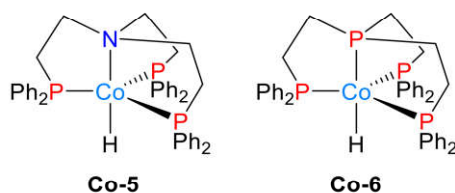


Схема 48. Структуры комплексов кобальта(I): **Co-5** и **Co-6**.

Еще одна гомогенная каталитическая система на основе кобальта, активная в дегидрировании АВ, была опубликована двумя годами позже, в 2017 году, исследовательскими группами Е.С. Шубиной и М. Перуццини [114]. Два комплекса (κ^4 -*E,P,P,P*-E(CH₂CH₂PPh₂)₃)CoH (E = N, P; **Co-5**, **Co-6**, Схема 48), содержащие триподальные полифосфиновые лиганды, работали при 55°C в ТГФ по разным механизмам реакции (Схема 49). Если комплекс **Co-5** (5 мол.%) способствовал выделению более 2 эквивалентов H₂ с одновременным образованием боразина, то реакция в тех же условиях в присутствии **Co-6** (5 мол.%) давала только 1 эквивалент H₂ на молекулу АВ с образованием полиаминоборанов. Сочетание экспериментальных и теоретических данных позволило рационализировать механизмы для обоих комплексов.

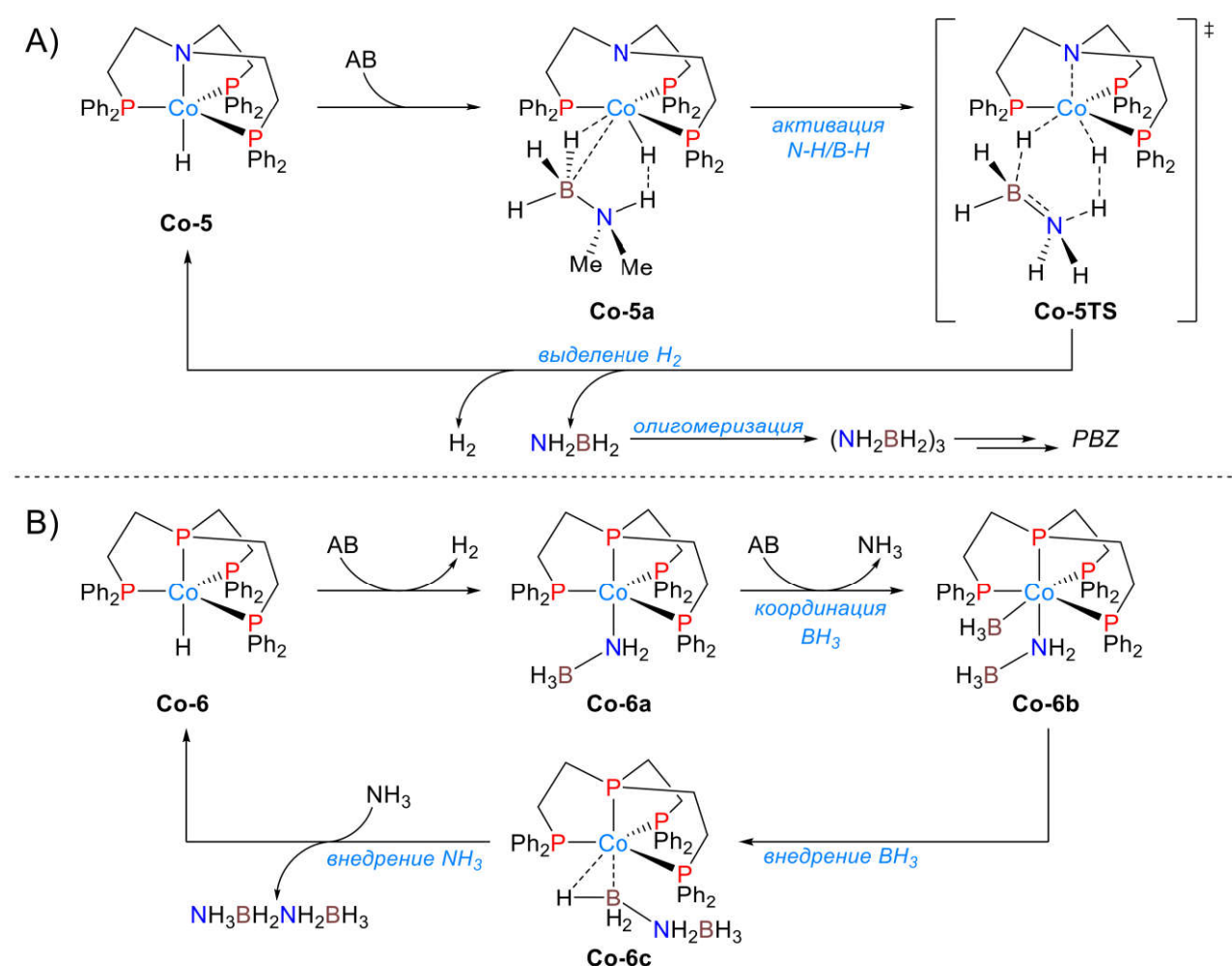


Схема 49. Механизмы каталитического дегидрирования АВ для: А) **Co-5** и В) **Co-6**.

В случае **Co-5** одновременная активация N–H/B–H связей происходит после предварительной координации АВ к металлическому центру (Схема 49А) в то время как координация субстрата к металлическому центру комплекса **Co-6** субстрат не осуществляется. Вместо этого АВ диссоциирует на свободные BH₃ и NH₃, которые последовательно встраиваются в образованный амидоборановый комплекс [Co]–NH₂BH₃ (**Co-6a**, Схема 49В).

Co-5 проявляет более высокую каталитическую активность, чем **Co-6**, благодаря координационной гибкости триподального полифосфинового лиганда $N(CH_2CH_2PPh_2)_3$. Изменение гаптости лиганда от κ^4-N,P,P,P к κ^3-P,P,P играет решающую роль в настройке каталитических характеристик **Co-5**, в то время как лиганд PP_3 в **Co-6** не обладает такой же степенью гибкости.

В том же году группа Р. Л. Вебстера сообщила о новом типе катализатора Fe(II), содержащего β -дикетиминатный лиганд и лабильный со-лиганд CH_2TMS (**Fe-4**, Схема 50) [174] Было установлено, что этот катализатор является высокоэффективным катализатором дегидросоединения ряда амин-боранов, работающим по внутрисферному механизму. Дегидрирование DMAB проводили при комнатной температуре с 1 мол.% железного прекатализатора, и через 12 ч конверсия DMAB достигла 98%. Начальное значение TOF, основанное на расходе продукта, составило 68 ч^{-1} , а общее время реакции 8 ч^{-1} . Таким образом, **Fe-4** является наиболее активным катализатором среди ранее опубликованных систем на основе Fe для дегидрирования DMAB. В ходе реакции наблюдалось образование линейного интермедиата $Me_2NH-BH_2-NMe_2-BH_3$, который затем циклизуется с образованием конечного продукта. Исследования DMAB с меченым дейтерием дали значения кинетического изотопного эффекта (KIE) of 1.7 ± 0.1 для N-H/D, 2.0 ± 0.1 для B-H/D, и 3.0 ± 0.2 при использовании полностью дейтерированного субстрата, что указывает на вероятную концертную N-H/B-H активацию.

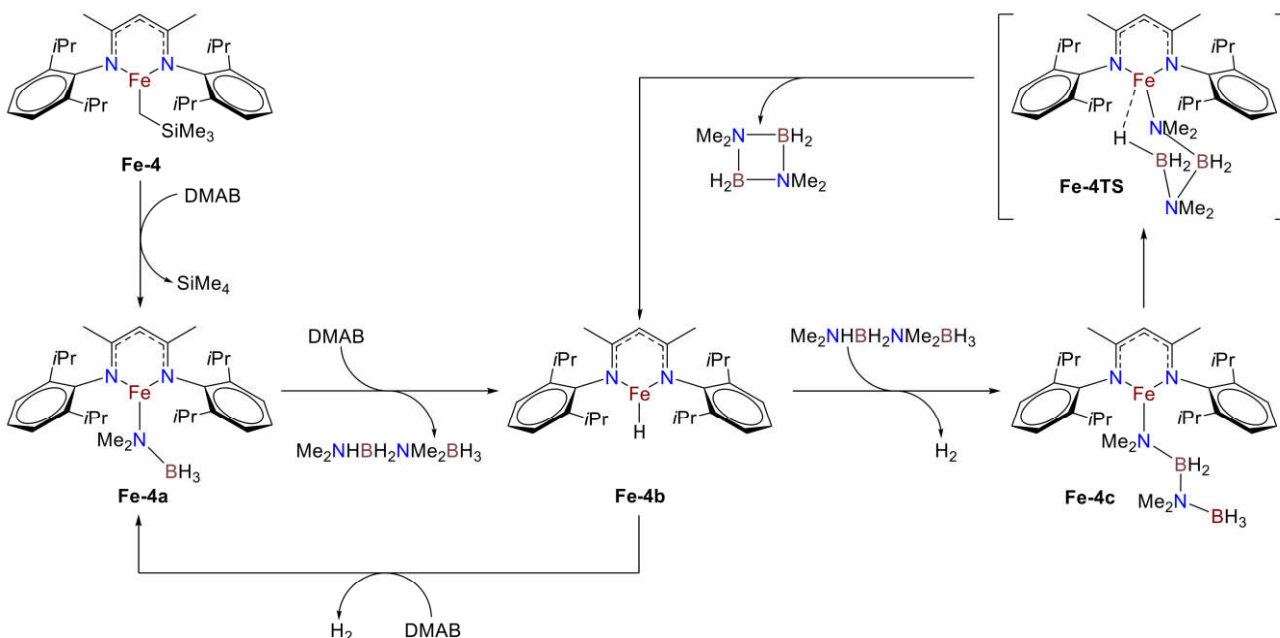


Схема 50. Механизм каталитического дегидрирования DMAB комплексом **Fe-4**.

Предложенный механизм включает серию стадий метатезиса σ -связей (Схема 50). Прекатализатор активируется DMAВ, образуя амидо-борановый комплекс (**Fe-4a**) и высвобождая свободный $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Промежуточный комплекс **Fe-4a** подвергается быстрой реакции с другой молекулой DMAВ с образованием гидроида железа (**Fe-4b**) и устранением линейного димера $\text{Me}_2\text{NH}-\text{BH}_2-\text{NMe}_2-\text{BH}_3$, который затем превращается в циклический димер через **Fe-4**. Последующая реакция гидроида железа (**Fe-4b**) с другой молекулой DMAВ завершает каталитический цикл с выделением водорода и регенерацией амидо-боранового комплекса (**Fe-4a**) [174].

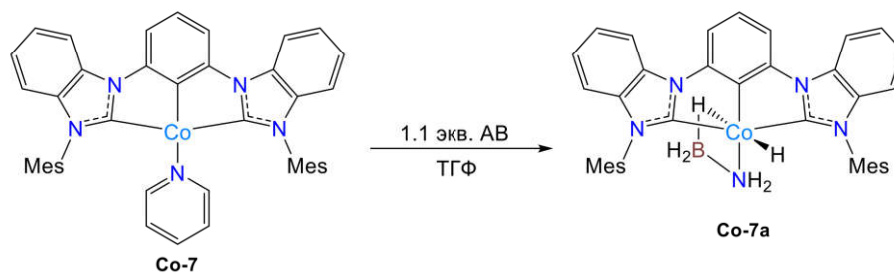


Схема 51. Образование интермедиата **Co-7a** из АВ и **Co-7**. Mes = 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$.

Недавно в 2020 году группа А. Р. Фоу разработала гомогенную систему дегидрирования АВ на основе комплекса $\text{Co}(\text{I})$ с богатым электронами моноанионным бис(карбеновым) ариловым пинкерным лигандом $(\text{MesCCC})\text{CoPy}$ (**Co-7**; MesCCC = бис(2,4,6-триметилфенил-бензимидазол-2-илиден)фенил) [165]. Комплекс **Co-7** дегидрирует АВ в ТГФ при 60°C , выделяя около 1.7 эквив. H_2 на молекулу АВ с одновременным образованием боразина, полиборазилена и линейных полиаминоборанов. Одновременное образование этих ВN продуктов в реакционной смеси предполагает существование двух конкурирующих механизмов дегидрирования и дегидрополимеризации АВ, включающих как олигомеризацию на металле, так и образование свободных аминоборанов, подвергающихся полимеризации вне металла. Исследуя эквимольное взаимодействие между **Co-7** и АВ, авторы получили и охарактеризовали первый гидридно-амидоборановый комплекс позднего переходного металла $(\text{MesCCC})\text{CoH}(\text{NH}_2\text{BH}_3)$ (**Co-7a**) (Схема 51). Образование амидоборанового комплекса **Co-7a** происходит путем активации N–H через центр $\text{Co}(\text{I})$ с последующим высвобождением аминоборана $\text{NH}_2=\text{BH}_2$ из кобальтового центра. Было установлено, что этот выделенный амидоборановый комплекс также каталитически активен при повторном введении в реакцию. Кроме того, предварительные исследования показали, что **Co-7** дегидрирует MMAВ и DMAВ в ТГФ при 40°C . Полная конверсия обоих субстратов была достигнута за 18 ч при содержании 5 мол.% **Co-7**.

Таблица 6. Каталитическая активность комплексов поздних переходных металлов первого ряда в дегидрировании DMAB и AB.

№	Катализатор	Загрузка, мол. %	Субстрат	TON ^a	TOF ^a , ч ⁻¹	Условия	Ссылка
1	Fe-1	5	DMAB	19	4.8	УФ, толуол, 22°C	[169]
2	Fe-2	5	DMAB	11	2.8	УФ, толуол, 22°C	[170], [172]
3	Fe-2	5	DMAB	6	1.5	УФ, ТГФ, 22°C	[172]
4	Fe-3	5	DMAB	11	2.7	ТГФ, 22°C	[172]
5	Fe-4	1	DMAB	98	8.3	C ₆ D ₆ , 22–25°C	[174]
6	Co-5	5	DMAB	20	1.1	ТГФ, 40°C	[165]
7	Co-3/Co-4	0.1	AB	1924	496	ТГФ, 65°C	[166]
8	Co-5	5	AB	40	2.0	ТГФ, 55°C	[114]
9	Co-6	5	AB	20	1.0	ТГФ, 55°C	[114]
10	Co-7	10	AB	17	0.7	ТГФ, 60°C	[165]

^a среднее значение TOF, рассчитанное на момент достижения реакцией максимального TON.

1.3.4. Биметаллические системы на основе переходных металлов первого ряда

Кооперативное действие двух атомов металлов для активации органических молекул, часто сопровождающееся расщеплением инертных связей, широко распространено в гетерогенных катализаторах [175], [176], металлоферментах [177] и соответствующих биомиметических системах [178], [179]. Несмотря на замечательные результаты, уже достигнутые в области гомогенного катализа с использованием биметаллического сотрудничества для активации инертных связей или малых молекул, в большинстве случаев использовались либо комбинации двух монометаллических комплексов [119], либо структуры с двумя металлическими центрами [178]–[182]. Для дегидрирования амино-боранов использование биметаллических систем, в которых оба металлических центра активны в активации связей N–H/B–H, является менее разработанным подходом, чем катализ монометаллическими комплексами или их димерами [164], [169].

Активность биоинспирированных комплексов диирона (μ -SCH₂–X–CH₂S)[Fe(CO)₃]₂ (**Fe-5–10**, Схема 52) в фотоактивируемом дегидросоединении DMAВ была изучена А. А. Бенгали и соавторами [124]. Декоординация лиганда СО при УФ-облучении приводит к образованию координационной вакансии на одном из атомов железа, что приводит к связыванию и активации молекулы амин-борана. В ходе реакции на один эквивалент DMAВ выделяется один эквивалент H₂. Спектры ЯМР ¹¹B подтвердили, что циклический димер (Me₂N–BH₂)₂ является основным продуктом этой реакции.

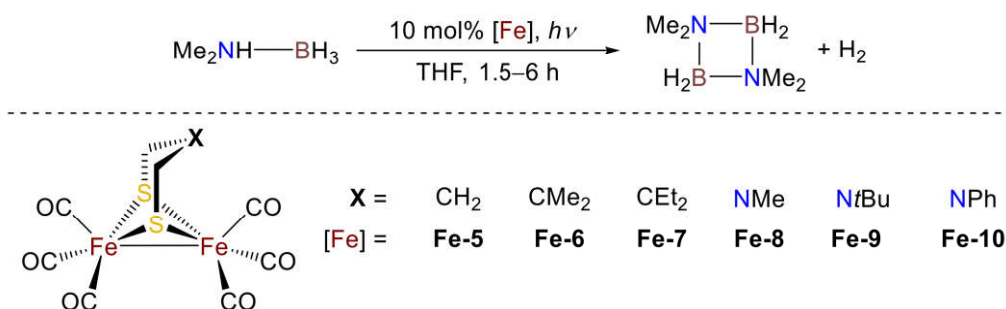


Схема 52. Каталитическое дегидрирование DMAВ биметаллическими комплексами **Fe-5–10**.

Механизм для лигандного мостика на основе С (Схема 53А) был предложен на основе ранее представленного М. Б. Холлом и А. С. Веллером расчетного исследования выделения водорода из дифосфинового комплекса Rh(I) [183]. Механизм для N-мостовых производных (Схема 53В) аналогичен расчетно-экспериментальным разработкам двух других исследований, в которых использовались комплексы железа и рутения, содержащие N-донор в составе хелатного лиганда [116], [117].

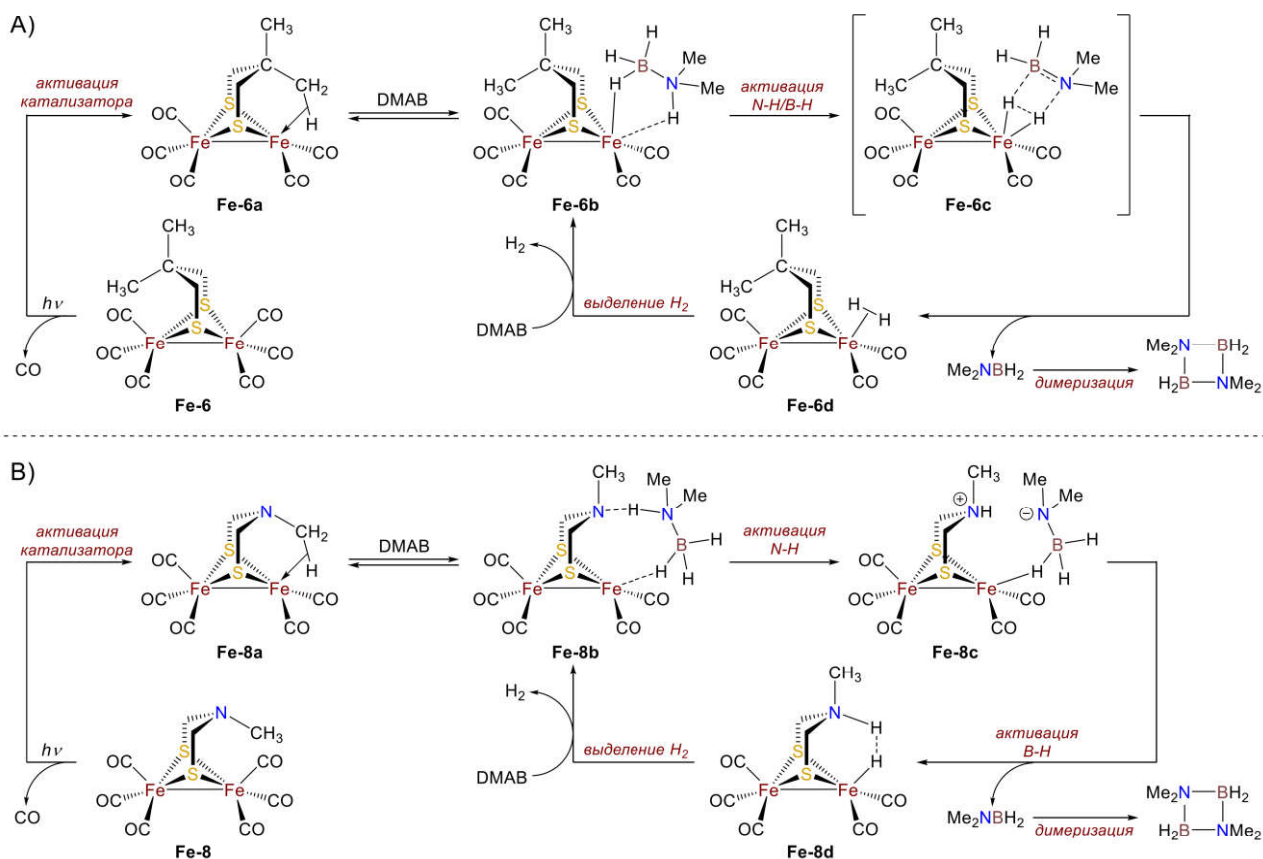


Схема 53. Механизмы каталитического дегидрирования DMAB для биметаллических комплексов железа с: А) С-мостом в лиганде (**Fe-6**) and В) N-мостом в лиганде (**Fe-8**).

Каталитическая активность исследованных комплексов зависит от типа мостиковой группы в хелатирующем лиганде и возрастает в ряду: **Fe-7** < **Fe-6** < **Fe-9** < **Fe-8** < **Fe-10** < **Fe-5**. Таким образом, комплексы **Fe-6** и **Fe-7** демонстрируют более низкие скорости реакции с DMAB, поскольку С-основанные мостиковые группы, участвующие в агостических взаимодействиях, препятствуют координации субстрата. Напротив, для комплексов **Fe-8**, **Fe-9** и **Fe-10** присутствие аминной группы увеличивает скорость реакции за счет участия в качестве основного центра в кооперативной активации субстрата (Схема 53В). Однако комплекс **Fe-5** имеет самую высокую скорость высвобождения H_2 по сравнению с другими производными, так как агостическое взаимодействие между С–Н алкила в замещенном мостике и координационной вакансией (**Fe-6a**, **Fe-8a**, Схема 53) уменьшает время пребывания субстрата на металлическом центре [124].

Недавно В. Пельменщиков, Г. Казерта и соавторы исследовали биметаллический комплекс $[(NO)_2Fe(\mu-MePyr)(\mu-CO)Fe(NO)_2]^-$ (**Fe-11**, Схема 54) на основе редокс-активной единицы $[Fe(NO)_2]$ в качестве прекатализатора дегидрирования DMAB [184]. Добавление **Fe-11** (10 мол.%) к раствору DMAB в ТГФ приводит к выделению H_2 . Реакция завершилась через 4 ч с выделением всего 0.6 эквивалентов H_2 на молекулу DMAB (TOF 1.5 ч⁻¹). Полная

конверсия DMAВ была достигнута при увеличении загрузки катализатора до 20 мол.%. Экспериментальные попытки изучить механизм реакции выявили превращение **Fe-11** в железогидридный интермедиат $[(\text{NO})_2(\text{CO})\text{Fe}(\mu\text{-H})\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2]^-$ (**Fe-11a**, Схема 54). DMAВ способствует диссоциации $[\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-MePyr})\text{Fe}]$ с образованием переходных форм $[(\text{CO})\text{Fe}(\text{NO})_2]$, которые собираются в **Fe-11a** в результате расщепления связи В–Н в молекуле DMAВ. Этот процесс сопровождается выделением водорода и образованием неактивного побочного продукта **Fe-11b** и катионного $[\text{BH}_2\text{NHMe}_2]^+$. Выделение водорода в ходе активного каталитического дегидрирования DMAВ синхронизировано с присутствием **Fe-11a** в реакционной смеси. Как только выделение водорода прекращается, промежуточный продукт **Fe-11a** превращается в неактивный димерный комплекс $[(\text{NO})_2\text{Fe}(\mu\text{-CO})_2\text{Fe}(\text{NO})_2]^-$ (**Fe-11c**)

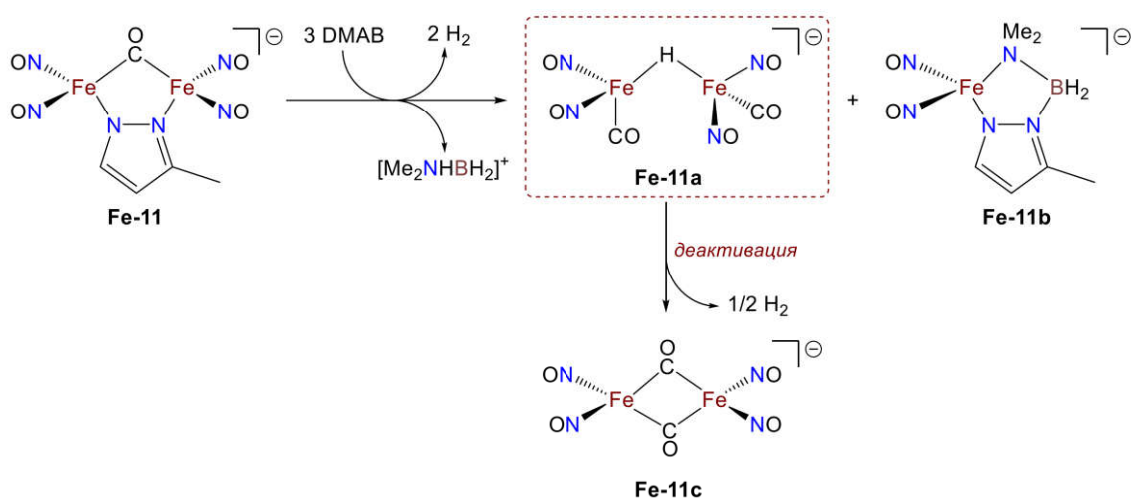


Схема 54. Трансформация прекатализатора $[(\text{NO})_2\text{Fe}(\mu\text{-MePyr})(\mu\text{-CO})\text{Fe}(\text{NO})_2]^-$ (**Fe-11**) в активный интермедиат **Fe-11a** при каталитическом дегидрировании DMAВ. MePyr = 3-метилпиразолатная группа.

Один из первых примеров гетеробиметаллических систем для гидрирования DMAВ через взаимодействие металл-металл был описан исследовательской группой Ю. Нишибаяси в 2011 году [127]. Авторы синтезировали серию гетеробиметаллических комплексов, включая $[\text{ZrMe}(\mu\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{PEt}_2)_2\text{FeCp}^*]$ (**Fe-12**, Схема 55). Дегидрирование DMAВ 5 мол.% **Fe-12** в толуоле при 50°C дало 0.75 эквивалентов H₂ за 3 ч (TOF 5.0 ч⁻¹). Значительная каталитическая активность наблюдалась и для аналогичных гетеробиметаллических комплексов Zr-Ru и Hf-Ru, причем наиболее активным оказался катализатор Zr-Ru (TON 47, TOF 7.8 ч⁻¹). Полученные экспериментальные данные позволили предложить каталитический цикл, в котором два металлоцентра кооперативно участвуют в дегидрировании DMAВ, а электронная природа металлоцентров в гетеробиметаллических комплексах напрямую влияет на каталитическую активность. Согласно предложенному механизму, кооперативная активация N–H и В–Н связей DMAВ приводит к образованию промежуточного гидридного комплекса **Fe-12a**, в

котором гидридный мотив стабилизирует реакционноспособный низковалентный центр циркония(II). Затем **Fe-12a** взаимодействует с другой молекулой DMAB с образованием амидоборанового дигидридного комплекса **Fe-12b** через окислительное присоединение N–H связи в центре Zr(II). Последующее удаление H₂ позволяет получить амидоборановый комплекс **Fe-12c**, который подвергается B–H активации на центре Fe(II), регенерируя **Fe-12a** для завершения каталитического цикла.

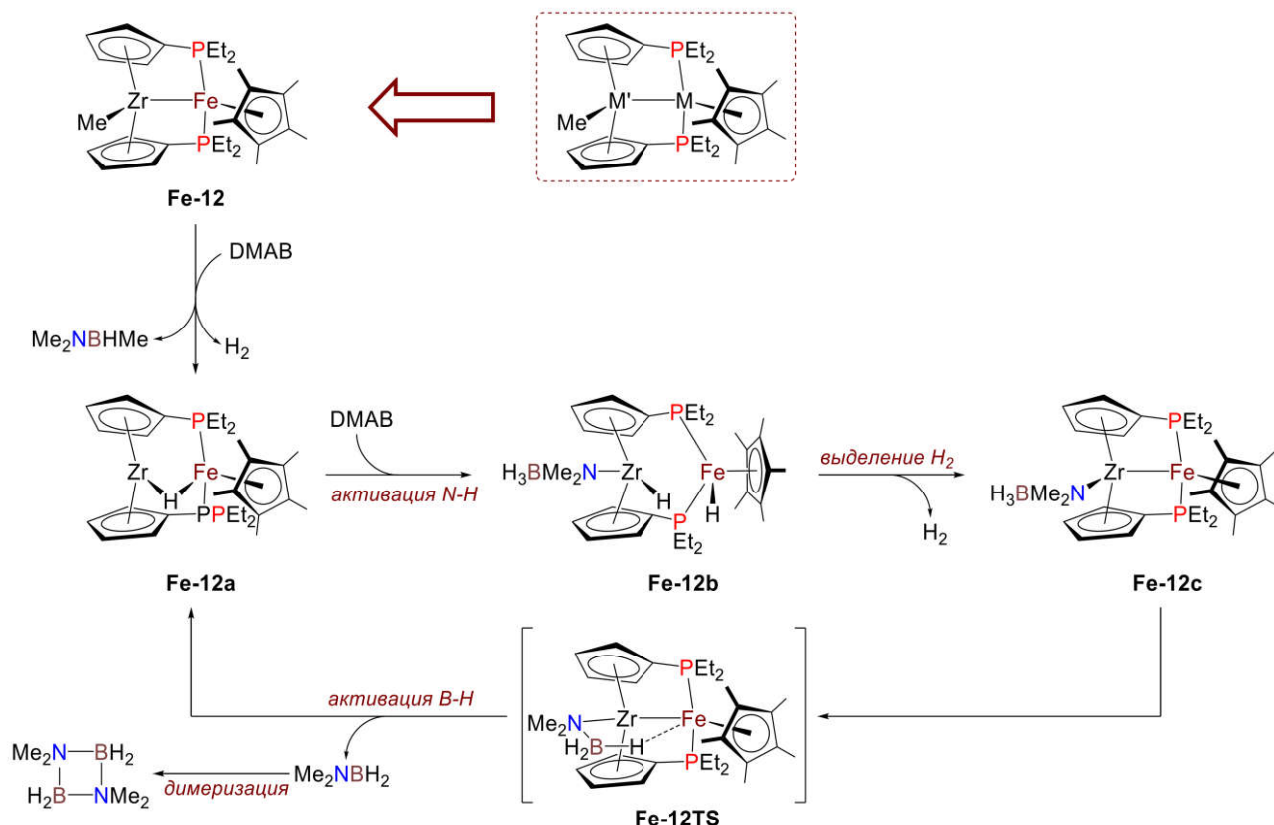


Схема 55. Механизм каталитического дегидрирования DMAB гетеробиметаллическим комплексом [ZrMe($\mu\eta^5$: η^1 -C₅H₄PEt₂)₂FeCp*] (**Fe-12**). Адаптация опубликованной оригинальной схемы для аналогичного гетеробиметаллического комплекса Zr-Ru [127].

В 2021 году С. Заккини и соавторы протестировали биметаллические комплексы Fe–Cu–NHC (**Fe-13**, **Fe-14**) и Co–Cu–NHC (**Co-8**, **Co-9**, Схема 56) в катализируемом дегидрировании АВ [128]. Однако механизм этой реакции не был рационализирован. Эксперименты проводили при 25°C и 50°C в растворе ТГФ при загрузке катализатора 5 мол.%. В отличие от нейтральных комплексов (**Co-8**, **Fe-13**, **Fe-14**), [Cu(IPr)₂][Cu{Co(CO)₄}₂] (**Co-9**, IPr = C₃N₂H₂(2,6-^{*i*}Pr₂C₆H₃)₂) состоит из двух ионных фрагментов и проявляет самую низкую каталитическую активность, давая лишь 54% конверсии субстрата за 24 ч при 50°C (TON 11, TOF 0.5 ч⁻¹), и оставаясь неактивным при 25°C. Полная конверсия при 25°C через 24 ч была достигнута только в присутствии **Co-6**, который уже через 4 ч показал 94% (TOF 4.7 ч⁻¹). Повышение температуры приводит к значительному снижению эффективности **Co-6**:

конверсия DMAB составляет всего 45% через 4 ч (TOF 2.3 ч⁻¹) и 70% через 24 ч. Противоположная тенденция наблюдалась для комплексов Fe-13, Fe-14. Оба комплекса проявляют умеренную активность при 25°C, давая 80% и 39% конверсии DMAB через 24 ч, соответственно. При 50°C реакция, катализируемая **Fe-13**, достигает полной конверсии, и только 70% в случае **Fe-14**. Родственные гомометаллические комплексы Cu(IPr)Cl, Cu(IMes)Cl (IMes = C₃N₂H₂(2,4,6-Me₃C₆H₂)₂) и Na[Co(CO)₄] оказались практически неактивными в аналогичных экспериментальных условиях.

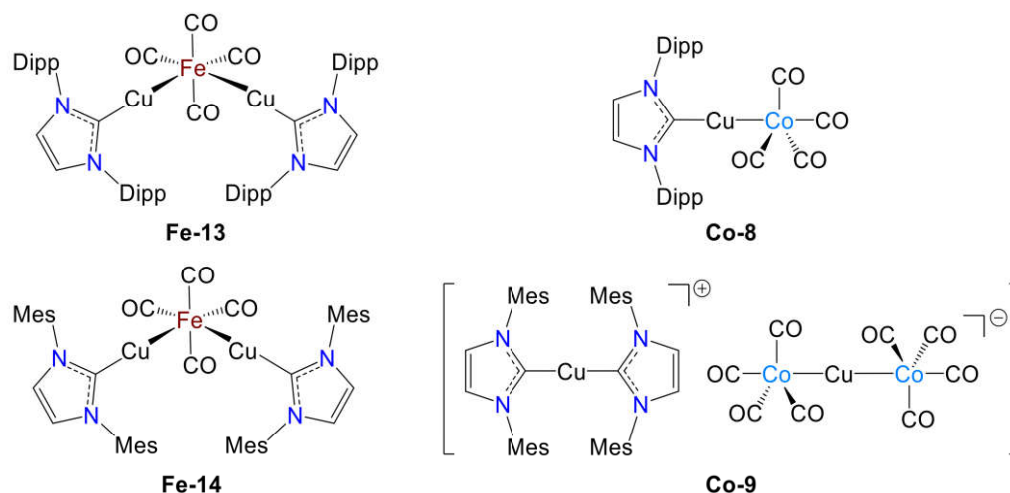


Схема 56. Биметаллические комплексы [Fe(CO)₄{Cu(IPr)}₂] (**Fe-13**), [Fe(CO)₄{Cu(IMes)}₂] (**Fe-14**), [Co(CO)₄{Cu(IPr)}] (**Co-8**) и [Cu(IPr)₂][Cu{Co(CO)₄}₂] (**Co-9**). IPr = C₃N₂H₂(2,6-ⁱPr₂C₆H₃)₂, IMes = C₃N₂H₂(2,4,6-Me₃C₆H₂)₂; Dipp = 2,6-ⁱPr₂C₆H₃, Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂.

Таблица 7. Каталитическая активность биметаллических комплексов переходных металлов первого ряда в дегидрировании DMAB и АВ.

№	Катализатор	Загрузка, мол.%	Субстрат	TON ^a	TOF ^a , ч ⁻¹	Условия	Ссылка
1	Fe-5	10	DMAB	10	7.1	УФ, ТГФ, RT	[124]
2	Fe-6	10	DMAB	10	2.2	УФ, ТГФ, RT	[124]
3	Fe-7	10	DMAB	10	1.7	УФ, ТГФ, RT	[124]
4	Fe-8	10	DMAB	10	5.0	УФ, ТГФ, RT	[124]
5	Fe-9	10	DMAB	10	4.3	УФ, ТГФ, RT	[124]
6	Fe-10	10	DMAB	10	6.0	УФ, ТГФ, RT	[124]
7	Fe-11	10	DMAB	10	6.0	ТГФ, RT	[184]
8	Fe-12	5	DMAB	15	5.0	толуол, 50°C	[127]
9	Fe-13	5	AB	16	0.7	ТГФ, 25°C	[128]
10	Fe-13	5	AB	20	0.8	ТГФ, 50°C	[128]
11	Fe-14	5	AB	8	0.3	ТГФ, 25°C	[128]
12	Fe-14	5	AB	14	0.6	ТГФ, 50°C	[128]
13	Co-8	5	AB	20	0.8	ТГФ, 25°C	[128]
14	Co-8	5	AB	14	0.6	ТГФ, 50°C	[128]
15	Co-9	5	AB	0	0	ТГФ, 25°C	[128]
16	Co-9	5	AB	11	0.5	ТГФ, 50°C	[128]

^a среднее значение TOF, рассчитанное на момент достижения реакцией максимального TON.

1.3.5. Комплексы марганца в дегидрировании амин-боранов

Несмотря на то, что марганцевые комплексы были разработаны для различных процессов гидрирования/дегидрирования [70], [71], [212], существует всего шесть публикаций, посвященных катализируемому марганцем дегидрированию аминоборанов [68], [151], [153]–[155], [185]. В двух из них амино-бораны используются исключительно в качестве источника водорода для трансферного гидрирования алкинов [155] и нитрилов [185], без детального исследования процесса выделения водорода. Другие описанные системы на основе Mn имеют низкую эффективность при получении водорода из амино-боранов, требуя высокой загрузки катализатора [68], [151], [153], [154].

Фотоактивируемое дегидрирование амино-боранов простым полусэндвичевым карбонильным комплексом CpMn(CO)_3 (**Mn-37**) было описано Ю. Кавано в 2011 году [151], а в 2014 году А. А. Бенгали были изучены промежуточные продукты реакции с помощью быстрой ИК-Фурье спектроскопии с временным разрешением [152]. Ближнее УФ-облучение раствора DMAВ в C_6D_6 и 5 мол.% **Mn-37** в течение 1 ч привело к 32% конверсии DMAВ и образованию циклического димера $(\text{Me}_2\text{N-BH}_2)_2$ в качестве основного продукта. Полная конверсия субстрата была достигнута после дополнительного выдерживания реакционной смеси при комнатной температуре в течение 24 ч. ИК-спектроскопический мониторинг реакционной смеси показал, что фотолиз **Mn-37** УФ-светом индуцирует потерю лиганда CO, приводя к образованию σ -боранового комплекса $\text{CpMn(CO)}_2(\eta^1\text{-NBH}_2\text{-NHMe}_2)$ (**Mn-37a**). После короткого индукционного периода Mn-1a исчезает из реакционной смеси, превращаясь в диводородный комплекс $\text{CpMn(CO)}_2(\eta^2\text{-H}_2)$ (**Mn-37f**) [152]. Интересно, что дегидрирование MMAВ под действием **Mn-37** приводит к образованию полимерного продукта после 12 ч фотолиза, аналогично фотолитической реакции $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Mn(CO)}_3$ (**Cr-4**) с DMAВ [151].

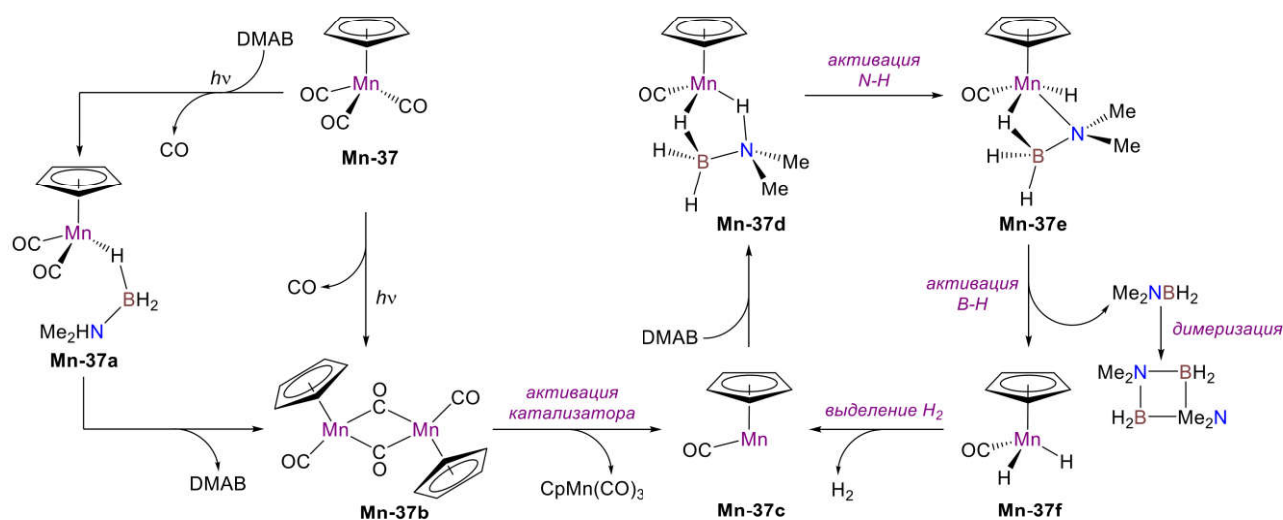


Схема 57. Механизм каталитического дегидрирования DMAВ комплексом **Mn-37**.

Согласно квантово-химическим расчетам, в механизме реакции активной формой катализатора является 14-электронный комплекс $[\text{Mn}(\text{CO})\text{Cp}]$ (**Mn-37c**) (Схема 57) [151]. Такие частицы могут образовываться в результате диспропорционирования димера $(\text{CpMn}(\text{CO})_2)_2$ (**Mn-37b**), образующегося при диссоциации σ -боранового комплекса **Mn-37a** или непосредственно при фотолизе **Mn-37**. Координация DMAВ к **Mn-37c** с последующей активацией N–H и B–H приводит к образованию $\eta^2\text{-H}_2$ комплекса **Mn-37f**. Высвобождение молекулы H_2 , регенерирует **Mn-37c** и закрывает каталитический цикл Гидридный перенос от B–H к центру Mn имеет самый высокий расчетный барьер $\Delta G^\ddagger = 23.2$ ккал/моль, что хорошо объясняет низкую каталитическую активность марганцевого катализатора.

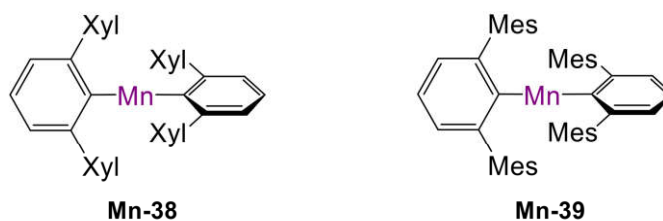


Схема 58. Комплексы марганца(II): **Mn-38** и **Mn-39**. Xyl = 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, Mes = 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$.

В 2017 году Д. Л. Кайс и соавторы сообщили о дегидрировании DMAВ, катализируемом *m*-терфенильными комплексами Mn(II) в мягких условиях [153]. Было замечено, что небольшие изменения в координационной сфере металла оказывают значительное влияние на механизм реакции, которая может протекать как в гомогенном, так и в гетерогенном режиме. Так, для двухкоординационных комплексов (**Mn-38**, **Mn-39**, Схема 58) реакция протекала действительно гомогенно, в то время как при катализе трехкоординационными комплексами образовывались наночастицы марганца, участвующие в гетерогенном катализе. Двухкоординатные комплексы показали низкую эффективность при комнатной температуре. Реакция в растворе C_6D_6 при загрузке катализатора 5 мол.% привела к конверсии DMAВ только 15% и 33% через 16 ч для **Mn-38** и **Mn-39**, соответственно. ЯМР ^1H и ^{11}B анализ реакционной смеси спектроскопии показал, что основным продуктом является линейный димер $\text{Me}_2\text{NH}-\text{BH}_2-\text{NMe}_2-\text{BH}_3$. Повышение температуры до 60 °C позволило достичь практически полной конверсии DMAВ в циклический димер $(\text{Me}_2\text{NBH}_2)_2$ за 1.7 ч для **Mn-38** (TOF 11.1 ч^{-1}) и 3.8 ч для **Mn-39** (TOF 5.1 ч^{-1}). Снижение загрузки катализатора до 2 мол.% показало такую же конверсию для **Mn-38** через 16 ч, в то время как для **Mn-39** она достигла лишь 75%. Оба катализатора были протестированы в реакциях рециклизации путем добавления трех последовательных загрузок DMAВ до 7 мол.% катализатора. Конверсии, полученные во втором цикле, были сопоставимы с первым, но каталитическая активность значительно снизилась в третьем цикле. Это объясняется эффектом разбавления реакционной смеси, поскольку разложения катализатора не наблюдалось.

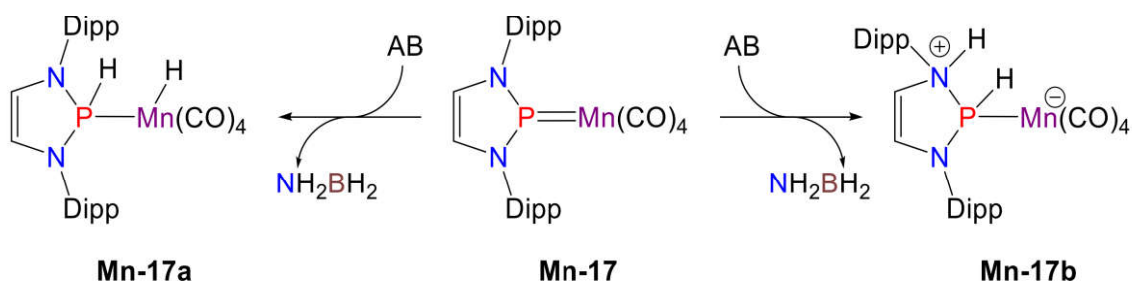


Схема 59. Два пути активации АВ комплексом **Mn-17**. Dipp = 2,6-ⁱPr₂C₆H₃.

Единственная работа, посвященная Mn-катализируемому дегидрированию АВ, была опубликована в 2017 году Д. Гудатом [68]. Циклический диаминофосфониевый лиганд в комплексе **Mn-17** проявляет реакционную способность кислоты Льюиса при кооперативной активации АВ (Схема 59), и реакция в смеси ТГФ/толуол с 2.5 мол.% загрузкой **Mn-17** достигает полной конверсии субстрата за 24 ч при 50°C. Выделение водорода прекращается через 30 ч с общим количеством 1.7 эквивалента на молекулу АВ. Единственными ВН продуктами, наблюдаемыми после завершения выделения водорода, были боразин (42%), циклический триборазилен (33%) и полиборазилен (25%). DFT расчёты позволяют предположить два возможных пути реакции, в которых активация АВ происходит либо за счёт гидрирования двойной связи Mn=P (**Mn-17a**), либо передачей пары H⁺/H⁻ от на на атом фосфора и азота в фосфониевом лиганде (**Mn-17b**, Схема 59).

Таблица 8. Каталитическая активность комплексов марганца в дегидрировании DMAB и АВ.

№	Катализатор	Загрузка, мол.%	Субстрат	TON ^a	TOF ^a , ч ⁻¹	Условия	Ссылка
1	Mn-37	5	DMAB	20	0.8	УФ, 1 ч, C ₆ D ₆ , RT	[151]
2	Mn-38	5	DMAB	19	11.1	C ₆ D ₆ , 60°C	[153]
3	Mn-38	2	DMAB	47	2.9	C ₆ D ₆ , 60°C	[153]
4	Mn-39	5	DMAB	19	5.1	C ₆ D ₆ , 60°C	[153]
5	Mn-39	2	DMAB	38	2.3	C ₆ D ₆ , 60°C	[153]
6	Mn-17	2.5	AB	68	2.3	ТГФ/толуол, 50°C	[68]

^a среднее значение TOF, рассчитанное на момент достижения реакцией максимального TON.

2. Обсуждение результатов

2.1. Перенос гидрида от $fac\text{-}[(L-L')Mn(CO)_3H]$ к кислотам Льюиса

В процессах гидрирования и дегидрирования, катализируемых соединениями Mn(I) $fac\text{-}[(L-L')Mn(CO)_3Br]$ ($fac\text{-}n^{Br}$), гидридные комплексы $fac\text{-}[(L-L')Mn(CO)_3H]$ ($fac\text{-}n^H$) являются ключевыми интермедиатами [4], [21], [187]. Согласно квантово-химическим расчётам прямая атака гидрид-иона полярной связи C=X протекает через образование нековалентных аддуктов гидридных комплексов Mn(I) с органическим субстратом. (Схема 60, слева) [70], [188]–[190]. Установление гидриродонорной способности комплексов Mn(I) необходимо для рационального объяснения механизмов каталитического гидрирования, однако в литературе существует крайне мало исследований кинетической гидридности производных Mn(I).

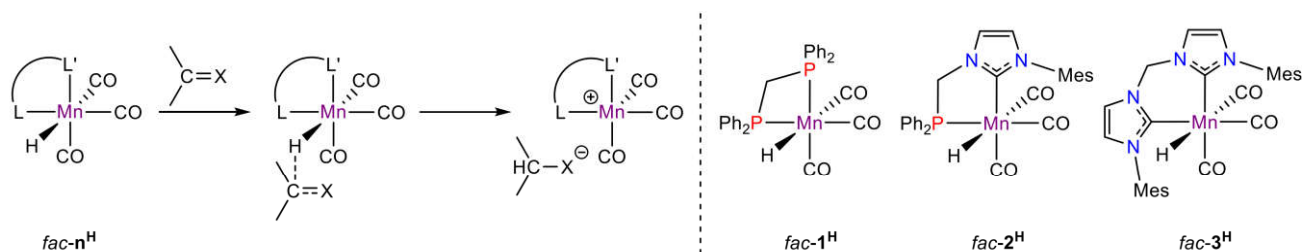


Схема 60. Перенос гидрид-иона от $fac\text{-}[(L-L')Mn(CO)_3H]$ к C=X связи (слева), гидридные комплексы Mn(I) с бидентатными лигандами, выбранные для исследования (справа).

Учитывая растущее значение комплексов Mn(I) с бидентатными лигандами в разработке новых эффективных каталитических систем для процессов гидрирования, был выбран ряд гидридов Mn(I) (Схема 60, справа) для определения кинетической гидридности в реакциях с двумя акцепторами гидрид-иона $[Ph_3C]BAR_4$ и BAR_3 ($Ar = C_6F_5$), различающимися по кислотности Льюиса [191]. Гидридный комплекс $fac\text{-}[(dppm)Mn(CO)_3H]$ ($fac\text{-}1^H$) является активным интермедиатом в Mn-катализируемой реакции Гербе (Схема 61) [187]. Теоретически, замена фосфиновой группы на более электронодонорные *N*-гетероциклические карбены (NHC) увеличивает кинетическую гидридность комплекса, и, соответственно, более высокая реакционная способность ожидается для гидридов $fac\text{-}[(P-NHC)Mn(CO)_3H]$ ($fac\text{-}2^H$) и $fac\text{-}[(bisNHC)Mn(CO)_3H]$ ($fac\text{-}3^H$), образуемых из соответствующих бромидов в каталитическом гидрировании кетонов [4] и эфиров [92], [192].

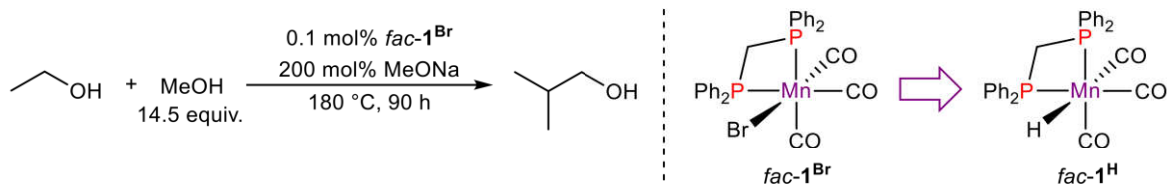


Схема 61. Mn-катализируемая реакция Гербе и активный интермедиат $fac\text{-}1^H$.

2.1.1. Перенос гидрида от $fac\text{-}[(dppm)Mn(CO)_3H]$ к $[Ph_3C]BAr_4$

Для определения интермедиатов и продуктов переноса гидрид-иона, реакция $fac\text{-}1^H$ с эквимолярным количеством $[Ph_3C]BAr_4$ была предварительно изучена с помощью ИК-спектроскопии (Рисунок 1). Мониторинг реакционной смеси в CH_2Cl_2 при 180–290 К показал постепенное превращение исходного гидридного комплекса $fac\text{-}1^H$ в катионный продукт $fac\text{-}[1^{DCM}](BAr_4)$ (ν_{CO} 2044, 1978, 1957 cm^{-1}), в котором шестое координационное место занимает молекула растворителя нековалентную связь (Схема 62). Согласно DFT-расчетам, данный процесс термодинамически благоприятен ($\Delta G_{190K} \sim -1.5$ ккал/моль), а наличие двух характерных Mn-CO резонансов при δ_C 219.7 и 214.8 м.д в спектрах ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ согласуется с *фасиальной* геометрией комплекса $fac\text{-}[1^{DCM}](BAr_4)$ (Рисунок 3А) [193], [194]. Кроме того, при 193 К наблюдается широкий сигнал координированного CD_2Cl_2 (δ_C 62.5 м.д.) в более слабом поле в сравнении со свободным дейтерированным растворителем (δ_C 53.8 м.д.) (Рисунок 3В) [195], [196].

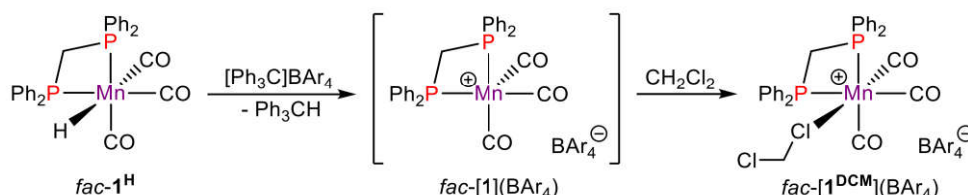


Схема 62. Предполагаемый механизм переноса гидрид-иона от $fac\text{-}1^H$ к $[Ph_3C]BAr_4$.

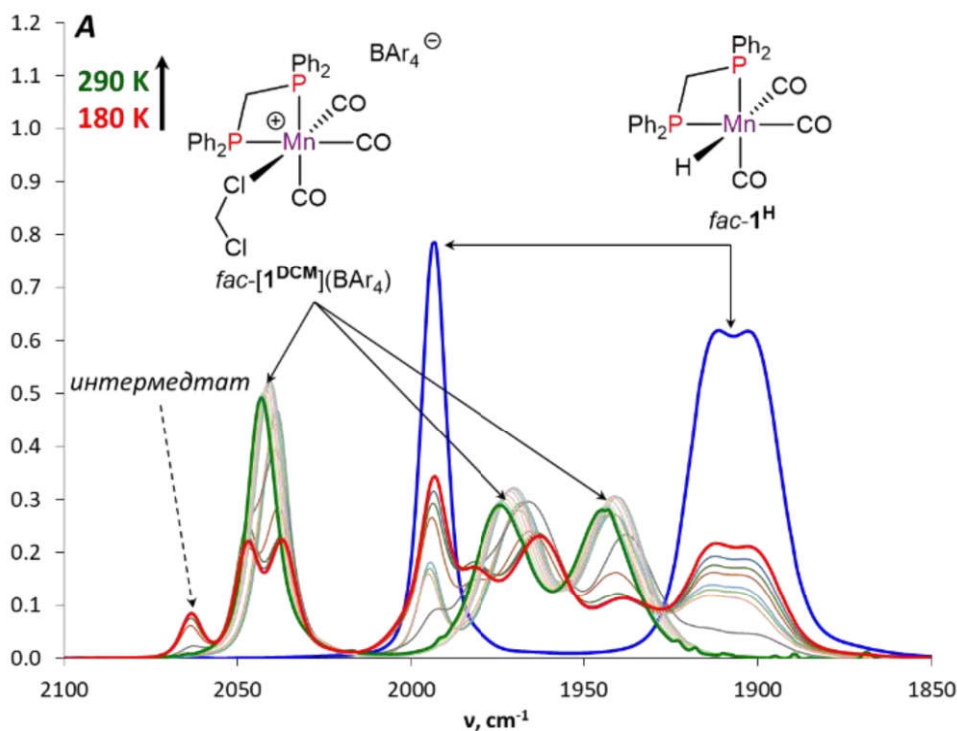


Рисунок 1. ИК мониторинг реакции между $fac\text{-}1^H$ ($c = 0.003$ М) и $[Ph_3C]BAr_4$ (1 экв.) в CH_2Cl_2 при 180–290; $l = 0.05$ см.

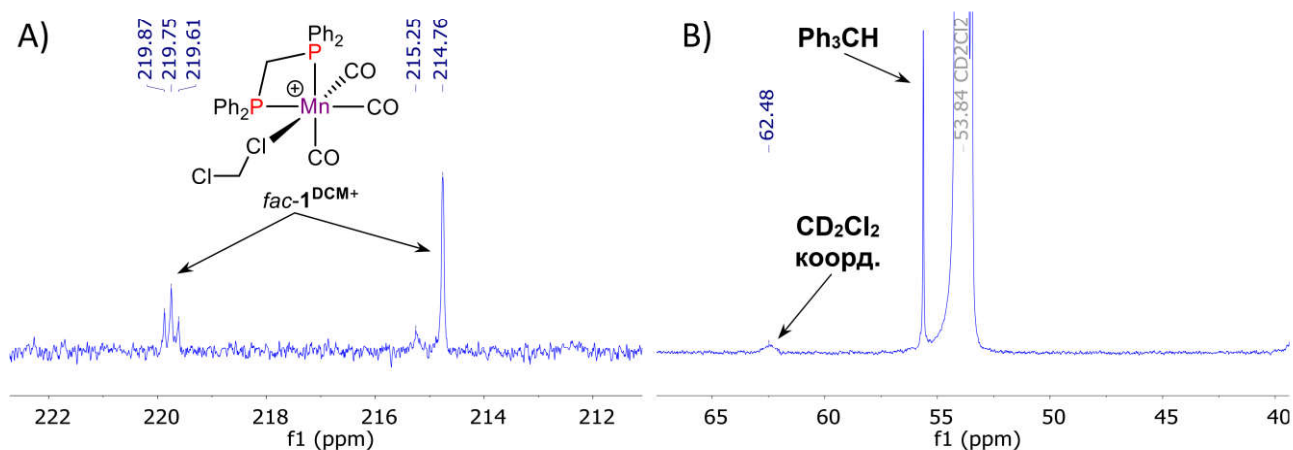


Рисунок 2. Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (150.9 МГц) комплекса $\text{fac-}[1^{\text{DCM}}]$ (BAr_4) в CD_2Cl_2 : А) при 243 К, область сигналов CO группы; В) при 183 К, область сигналов растворителя.

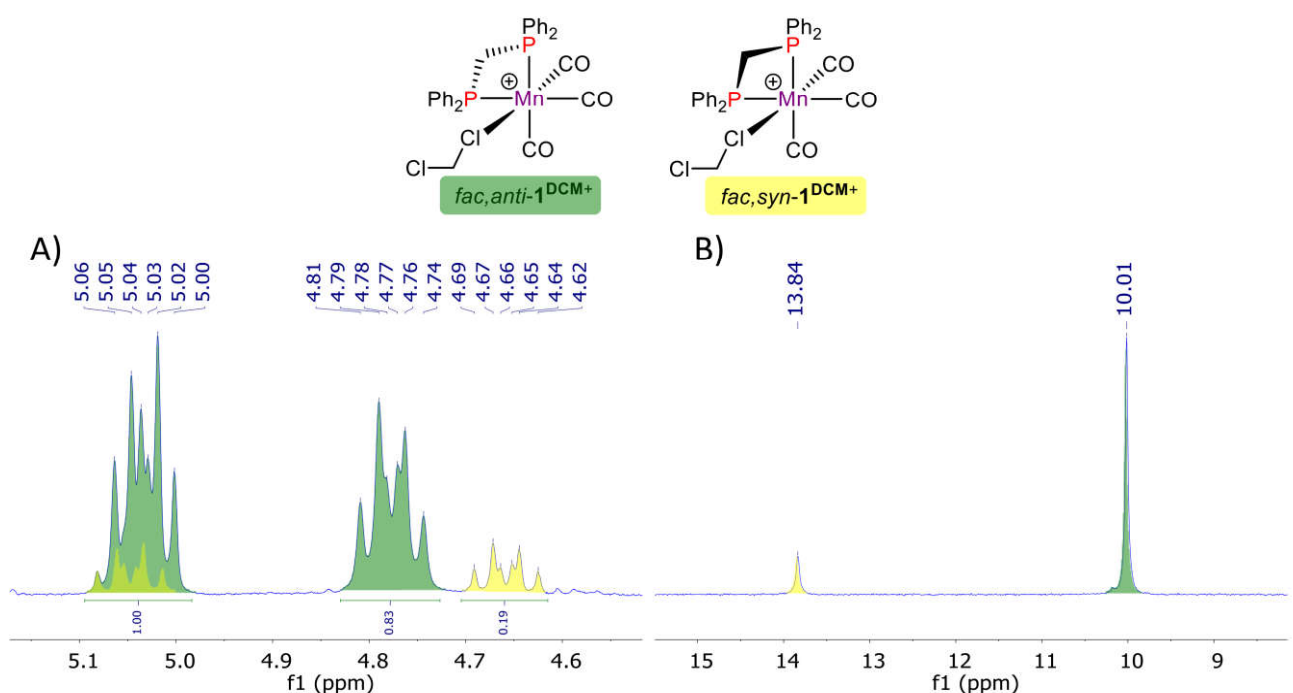


Рисунок 3. Спектры ЯМР комплекса $\text{fac-}[1^{\text{DCM}}]$ (BAr_4) в CD_2Cl_2 при 298 К: А) ^1H (600.1 МГц), область сигналов PCH_2P ; В) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (243.0 МГц).

Согласно спектрам ЯМР ^1H и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ при комнатной температуре комплекс $\text{fac-}[1^{\text{DCM}}]$ (BAr_4) существует в виде смеси двух изомеров в соотношении 4:1 (Рисунок 3). DFT-расчеты показали, что наблюдаемые в растворе комплексы различаются изгибом неплоского металлического цикла MnPCR относительно лиганда CH_2Cl_2 и определяются как fac,anti- (основная) and fac,syn- (минорная) формы $1^{\text{DCM}+}$ (Рисунок 4В). Для 16-электронного катионного комплекса $\text{fac-}1^+$ термодинамически предпочтительной формой является anti- изомер (Рисунок 4А), однако сольватация CH_2Cl_2 существенно меняет энергетическую картину устойчивости катионных комплексов, и наиболее стабильным изомером в этих условиях является $\text{fac,syn-}1^{\text{DCM}+}$. Тем не менее, относительная устойчивость syn- и anti-

изомеров зависит от координационной сферы атома Mn. Если ковалентная связь образуется в гидридном или бромидом комплексе, то можно обнаружить только *syn*-форму, но в случае нестабилизированного катиона с координационной вакансией на атоме Mn формируется преимущественно *anti*-изомер.

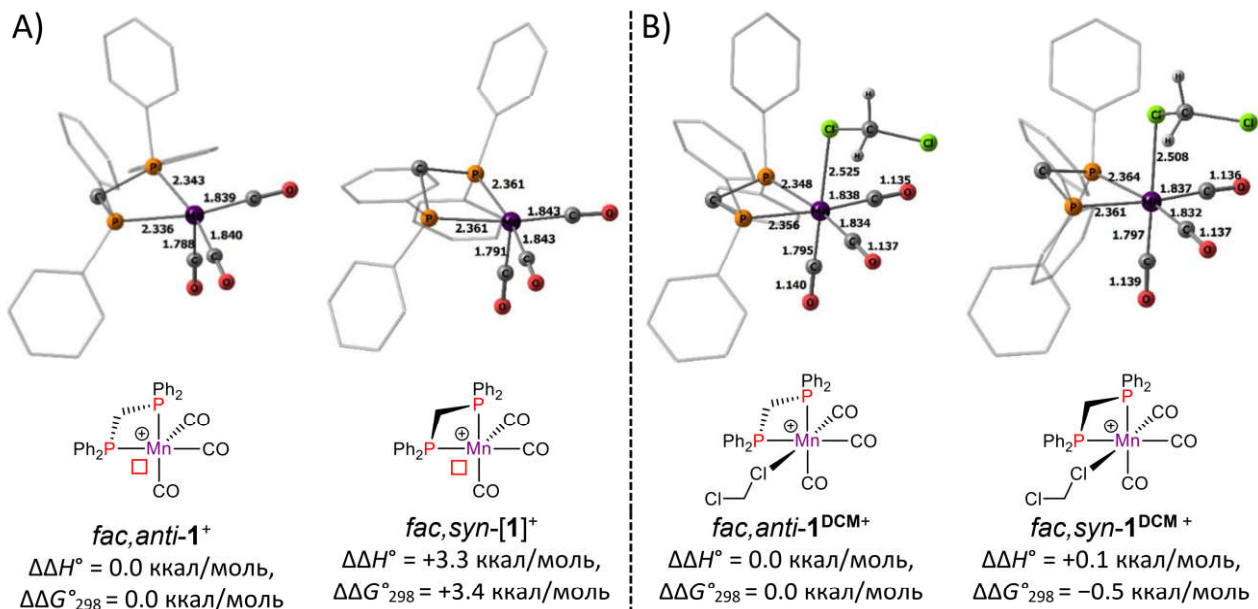


Рисунок 4. Оптимизированные структуры изомеров катионных комплексов: А) *fac-1⁺* и В) *fac-1^{DCM+}*. Атомы водорода, за исключением CH_2Cl_2 , не показаны, фенильные заместители изображены в виде углеродного каркаса. Значения $\Delta\Delta H^\circ$ и $\Delta\Delta G^\circ_{298}$ приведены относительно соответствующих *fac,anti*-изомеров.

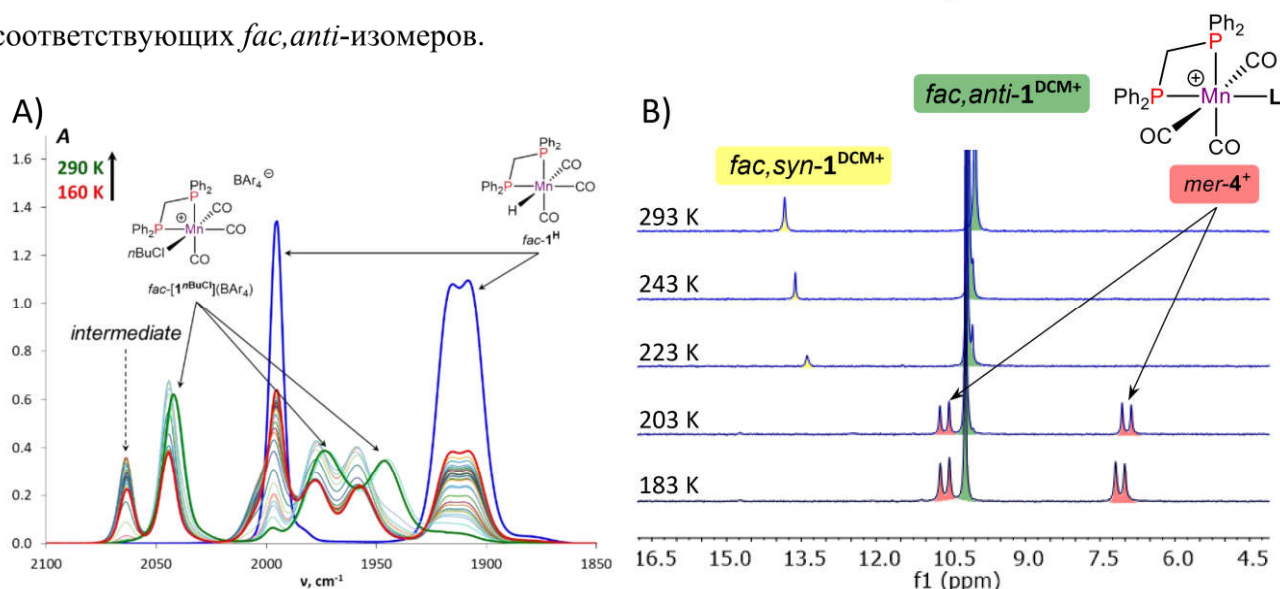


Рисунок 5. Взаимодействие между *fac-1^H* и 1 экв. $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{BAR}_4$: А) ИК мониторинг в *n*BuCl при 160–290 К ($c = 0.004$ М, $l = 0.05$ см); В) ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ мониторинг (243 МГц,) в CD_2Cl_2 .

При углублённом анализе ИК спектров, полученных в CH_2Cl_2 при 183–220 К, был обнаружен интермедиатный комплекс ($\nu_{\text{CO}} 2063, 2049$ cm^{-1}) с более высокими значениями ν_{CO} , чем у катионного комплекса *fac*-[**1^{DCM+}**](BAR_4) (Рисунок 1). Проведение реакции в *n*BuCl при

более низких температурах позволило спектрально наблюдать *интермедиат* в большей концентрации (Рисунок 5А). Согласно спектрам ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ эквимольной смеси *fac-1^H* и $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{VAr}_4$ при 183 К (Рисунок 5В), перенос гидрида завершается в течение 10–15 минут после смешения реагентов с образованием двух катионных комплексов. Синглетный сигнал при δ_{P} 10.2 м.д. соответствует основному продукту *fac-[1^{DCM}](VAr₄)*. Дублетные сигналы δ_{P} 10.6 и 7.1 м.д. ($^2J_{\text{PP}} = 44.4$ Гц), свидетельствующие о структуре с неэквивалентными атомами фосфора, были идентифицированы как промежуточный катионный комплекс *mer-[4](VAr₄)*. Меридиональная геометрия комплекса *mer-[4](VAr₄)* подтверждается наличием в спектре ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ трех различных резонансов карбонильной группы (δ_{C} 218.9, 218.1, 213.6 м.д.; Рисунок 6А) благодаря непланарности цикла MnPCP .

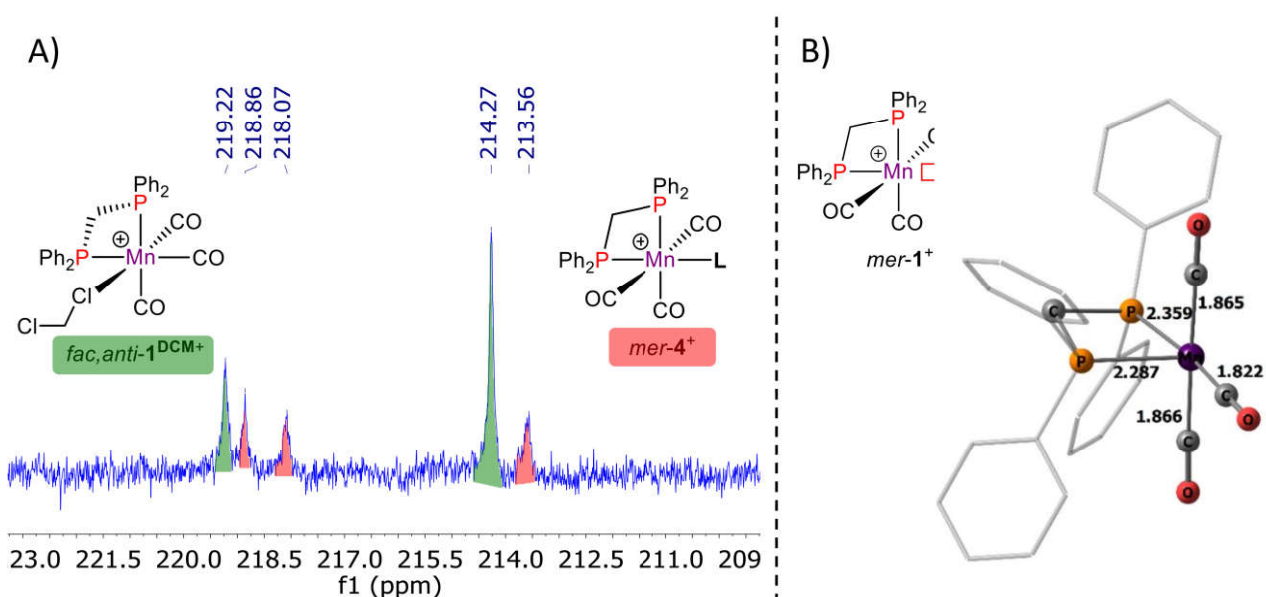


Рисунок 6. А) ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (150.9 МГц) взаимодействия между *fac-1^H* и $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{VAr}_4$ в CD_2Cl_2 при 183 К, область сигналов СО группы. В) Оптимизированная структура нестабилизированного катионного комплекса *mer-1⁺*. Атомы водорода не показаны.

Структура *mer-[4](VAr₄)* была подтверждена с помощью ЯМР ^1H мониторинга (Рисунок 7). Два дублетных сигнала при δ_{H} 5.05 и 4.50 м.д. ($^2J_{\text{HH}} = 24.6$ Гц) относятся к CH_2 группе dppm лиганда. Шесть СН-резонансов при δ_{H} 6.44, 5.78, 5.51, 4.41, 2.23 и 2.06 м.д. соответствуют деароматизованной фенильной группе, координированной к атому марганца (Рисунок 8). Эти результаты представляют собой первое свидетельство нуклеофильной атаки гидрид-иона в *para*-положение фенильного заместителя в Ph_3C^+ , обусловленной стерическими ограничениями аналогично реакционной способности радикалов $\text{Ar}_3\text{C}^\bullet$ [197], [198]. При нагревании *mer-[4](VAr₄)* трансформируется в *fac-[1^{DCM}](VAr₄)* (Схема 63) путем последовательной диссоциации циклического диенового лиганда и изомеризации меридионального катионного комплекса в *фасиальный*. Появление трех сигналов δ_{H} 6.44, 5.88 и 3.07 м.д. в спектрах ЯМР ^1H указывает на превращение **5** в Ph_3CH [199].

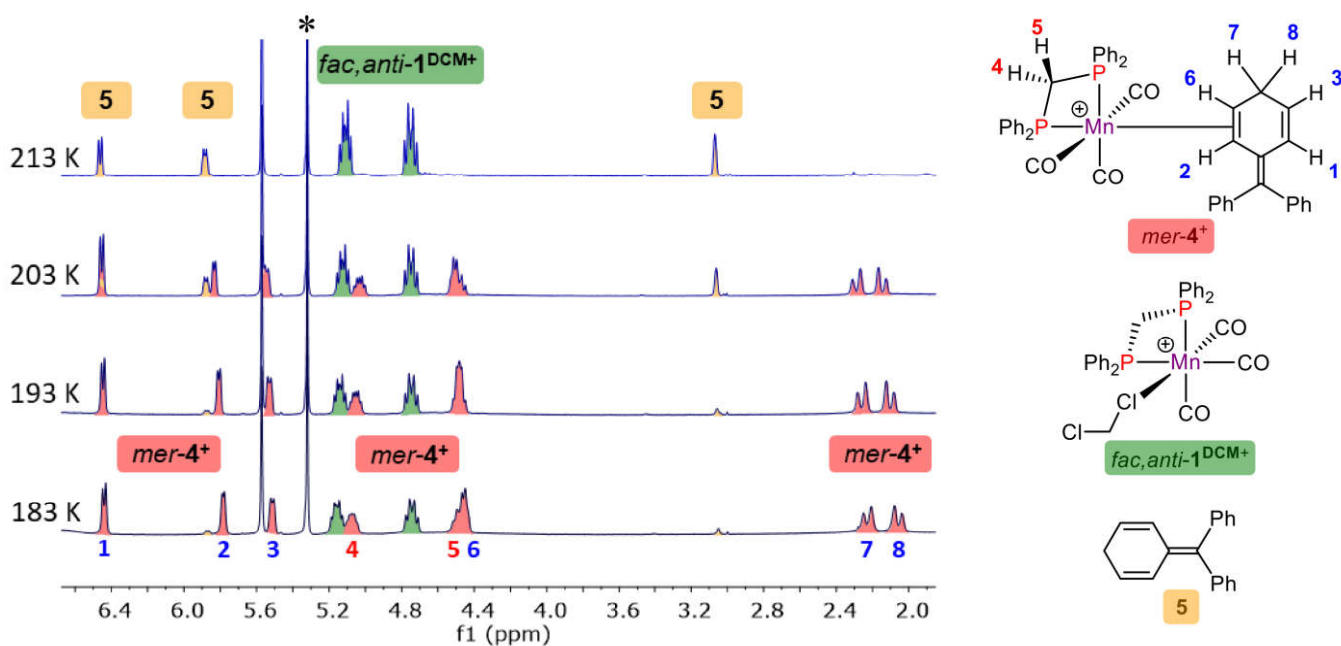


Рисунок 7. Спектры ЯМР ^1H (600.1 МГц, CD_2Cl_2) при 183–213 К, демонстрирующие превращение катионного комплекса $\text{mer-}[4](\text{BAr}_4)$ (■) в $\text{fac-}[1^{\text{DCM}^+}](\text{BAr}_4)$ (■) и **5** (■), сигналы Ph_3CN отмечены звёздочкой (*).

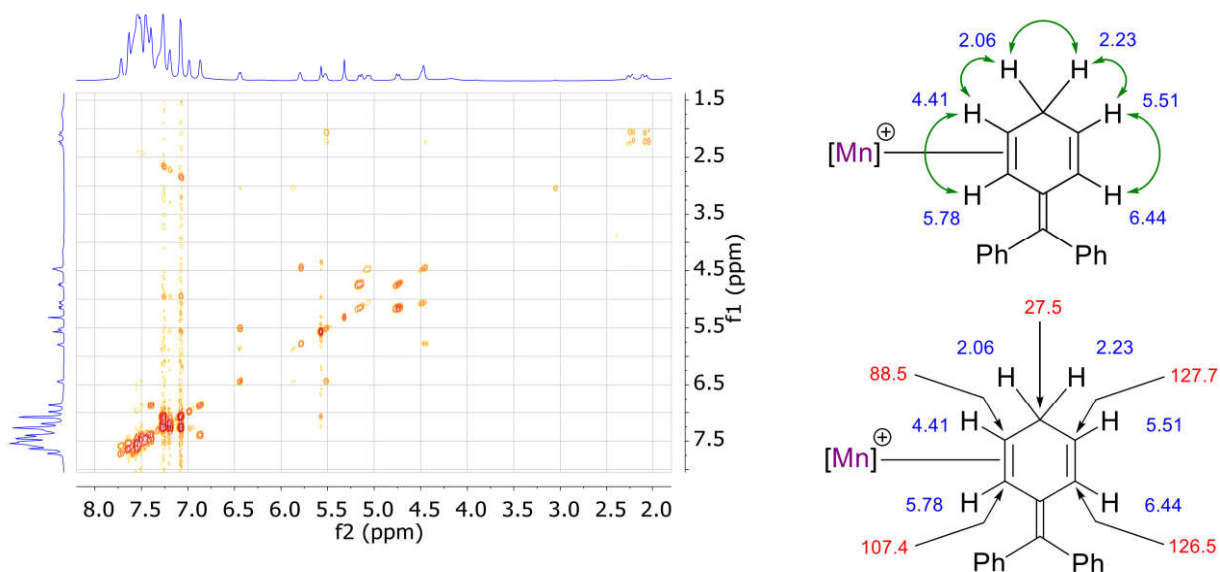


Рисунок 8. Спектр ЯМР ^1H - ^1H COSY (600.1 МГц, CD_2Cl_2 , 183 К) с развязкой по атомам ^{31}P взаимодействия между fac-1^{H} и $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{BAr}_4$, и корреляционные схемы 1,4-циклогексадиенового лиганда, полученные при анализе 2D ЯМР спектров (химические сдвиги ^1H и ^{13}C отмечены синим и красным, соответственно, а наблюдаемая корреляция между протонами в COSY изображена зелёными стрелами).

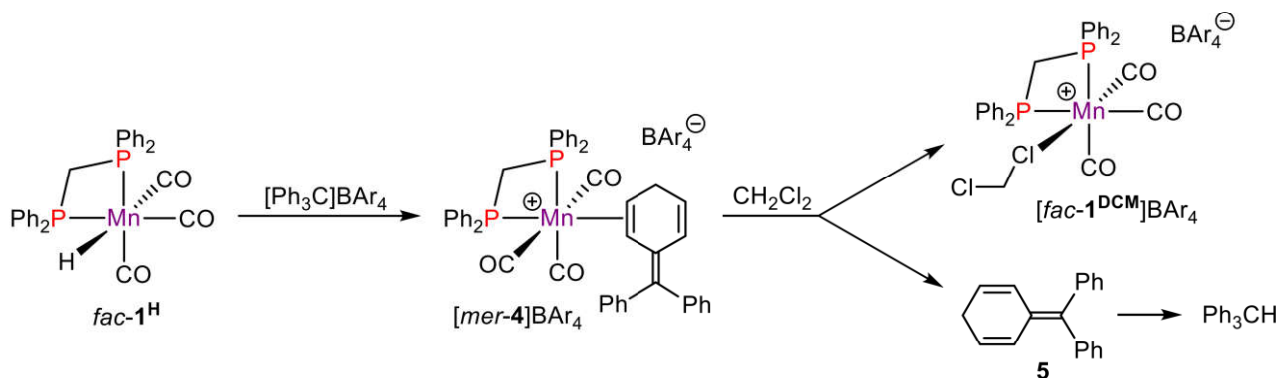


Схема 63. Механизм реакции между гидридным комплексом $fac-1^H$ и $[Ph_3C]BAr_4$, предложенный на основании результатов ЯМР мониторинга.

Экспериментальное обнаружение катионного комплекса $mer-[4](BAr_4)$ в качестве кинетического продукта свидетельствует о возможном участии *меридиональных* Mn–H производных в переносе гидрид-иона от $fac-1^H$ (Схема 63). Среди известных координационных соединений Mn(I) с бидентатными лигандами в литературе существует лишь несколько примеров *меридиональных* галогенидных комплексов $mer-[(L-L')Mn(CO)_3X]$ ($X = Cl, Br$), что связано с их меньшей термодинамической стабильностью в сравнении с *фасиальными* изомерами [200]–[203]. Структурно похожие гидридные комплексы $mer-[(L-L')Mn(CO)_3H]$ экспериментально никогда не были охарактеризованы, и лишь недавно их участие в *syn/anti* изомеризации комплексов $fac-[(dppm^R)Mn(CO)_3H]$ (Схема 64) предположили на основании DFT-расчетов [74].

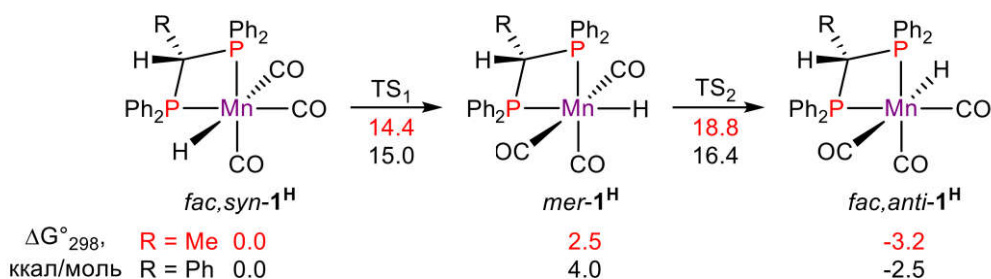


Схема 64. Механизм изомеризации гидридных комплексов $fac, syn-1^H$ в $fac, anti-1^H$ через интермедиат $mer-1^H$ [74].

2.1.2. Перенос гидрида от $fac-[(dppm)Mn(CO)_3H]$ к $B(C_6F_5)_3$

Поскольку перенос гидрид-иона от $fac-1^H$ к $[Ph_3C]B(C_6F_5)_4$ протекает быстро уже при 183 К, а для наблюдения *меридиональных* катионных частиц существует лишь узкая область температур, реакция $fac-1^H$ с более слабой кислотой Льюиса $B(C_6F_5)_3$ (BAr_3) [191] позволила спектрально охарактеризовать интермедиаты процесса переноса гидрида. При низкотемпературном ИК мониторинге смеси $fac-1^H$ и BAr_3 (1.5 экв.) в CH_2Cl_2 (Рисунок 9А)

были зарегистрированы полосы валентных колебаний CO катионного комплекса $mer-[1^{DCM}](BAr_3)$ (ν_{CO} 2063, 2003 cm^{-1}) и две новые полосы при 2049, 1993 cm^{-1} , которые быстро исчезают при нагревании до 220 К. Учитывая относительно высокую частоту колебаний ν_{CO} , эти полосы были отнесены к нековалентно связанному аддукту с меридиональной геометрией $mer-1^H \cdots BAr_3$ (Рисунок 9В).

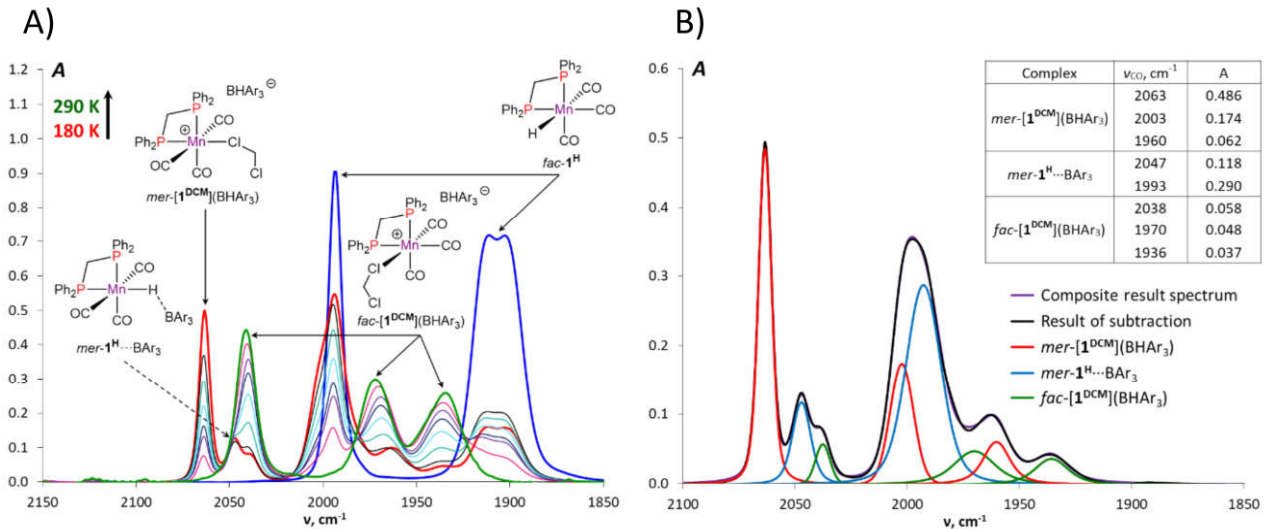
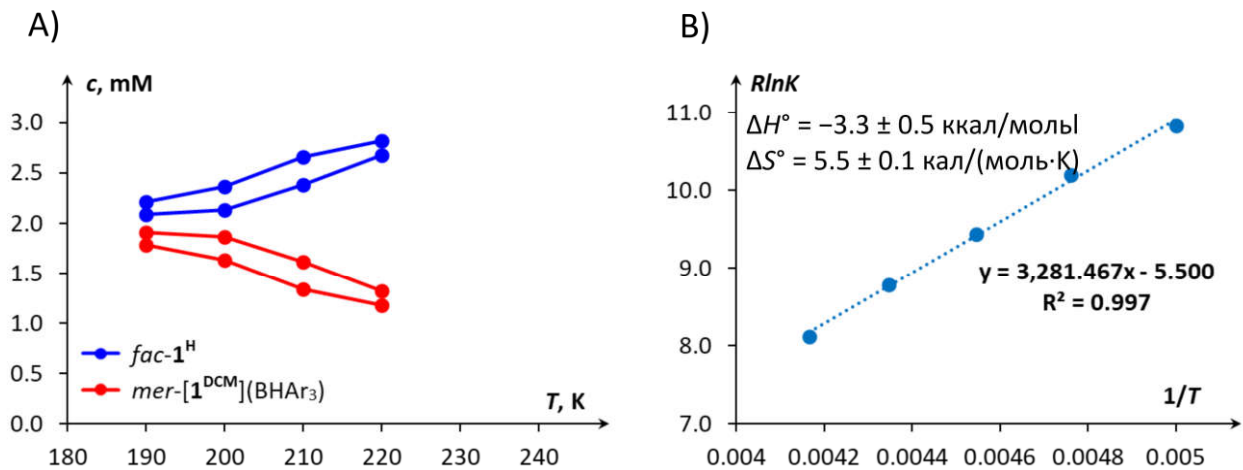


Рисунок 9. А) ИК мониторинг взаимодействия между $fac-1^H$ и 1.5 экв. BAr_3 в CH_2Cl_2 при 180–290 К ($c = 0.003$ М, $l = 0.05$ см). В) ИК спектр смеси $fac-1^H$ и BAr_3 (1.5 экв.) в CH_2Cl_2 при 180 К и его математическое разложение на составляющие полосы поглощения с вычетом вклада полос поглощения исходного $fac-1^H$.



Анализ низкотемпературных ИК-данных позволил экспериментально оценить как термодинамические, так и кинетические параметры гидридного переноса от *fac-1^H* к VAr_3 . Термодинамические параметры ($\Delta H^\circ = -3.3 \pm 0.5$ ккал/моль, $\Delta S^\circ = 5.5 \pm 0.1$ кал/(моль·К)) были получены методом Вант-Гоффа из зависимости $R \ln K_p - 1/T$ (Рисунок 10А) по формуле: $\Delta H/T - \Delta S = -R \cdot \ln K_p$, где экспериментальные константы равновесия были рассчитаны для интервала 210–240 К (Рисунок 10В, Таблица 9). При 180 К в ИК спектрах наблюдались только следовые количества *фасиального* катиона *fac-[1^{DCM+}](VAr₃)*, что свидетельствует о переносе гидрид-иона преимущественно через *меридиональные* производные.

Таблица 9. Экспериментальные константы равновесия для процесса *fac-1^H* + $\text{VAr}_3 \leftrightarrow \text{mer-[1^{DCM+}](VAr}_3)$, полученные из данных низкотемпературного ИК мониторинга.

№	T, К	1/T	$c(\text{mer-1}^{\text{DCM}^+})$, М	$c(\text{fac-1}^{\text{H}})$, М	$c(\text{VAr}_3)$, М	K	RlnK
1	190	0.0053	0.0023	0.0017	0.0033	388	11.8
2	200	0.0050	0.0019	0.0021	0.0037	233	10.8
3	210	0.0048	0.0016	0.0024	0.0040	170	10.2
4	220	0.0045	0.0013	0.0027	0.0043	116	9.4

Взаимодействие между *fac-1^H* и VAr_3 можно описать как реакцию второго порядка с двумя предравновесиями, поскольку образование *mer-1^{DCM+}* обратимо при низких температурах, а нагревание от 160 К до 190 К сдвигает равновесие в сторону образования исходного гидрида *fac-1^H* (Рисунок 10А). В то же время *mer/fac* изомеризация для *mer-1^{DCM+}* практически необратима. Если не учитывать процесс *fac/mer* изомеризации для исходных гидридов *1^H* и аддуктов *1^H...VAr₃*, механизм описывается следующими кинетическими уравнениями (Схема 65). Учитывая, что определяющей стадией является изомеризация *mer-1^{DCM+}* → *fac-1^{DCM+}*, общая скорость процесса будет равна $r = k[\text{mer-1}^{\text{DCM}^+}]$, где концентрация *mer-1^{DCM+}* выражается как $[\text{mer-1}^{\text{DCM}^+}] = K_1 K_2 [1^{\text{H}}][\text{VAr}_3]$. Скорость реакции в этом случае будет $r = k_{\text{eff}}[1^{\text{H}}][\text{VAr}_3]$, где $k_{\text{eff}} = K_1 K_2 k$.

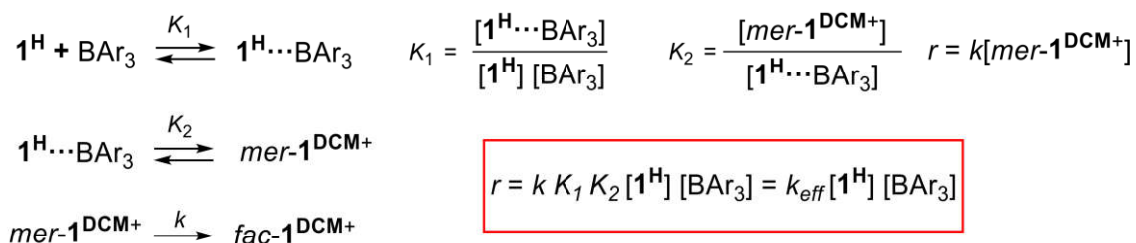


Схема 65. Уравнения химической кинетики для переноса гидрид-иона от *fac-1^H* к VAr_3 .

Экспериментальные эффективные константы скорости реакции между *fac*-**1**^H и ВAr₃ в *n*BuCl при 220–250 К были получены с помощью интегрального уравнения для скорости реакции второго порядка с неравными начальными концентрациями реагентов: $kt = \frac{1}{[1^H]_0[BAr_3]_0} \ln \frac{[BAr_3]_0[1^H]}{[1^H]_0[BAr_3]}$. Затем активационные активации ($\Delta H^\ddagger = 10.1 \pm 0.5$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = -24 \pm 2$ кал/(моль·К)) (Рисунок 11) были рассчитаны с помощью уравнения Эйринга для бимолекулярной реакции в растворе: $k_{eff} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{T}}$. Сравнение констант скорости реакции при 230 К для взаимодействия *fac*-**1**^H и его дейтерированного аналога *fac*-**1**^H-d₃ с ВAr₃ показало отсутствие кинетического изотопного эффекта $k_H/k_D = 0.9 \pm 0.1$ (Рисунок 12).

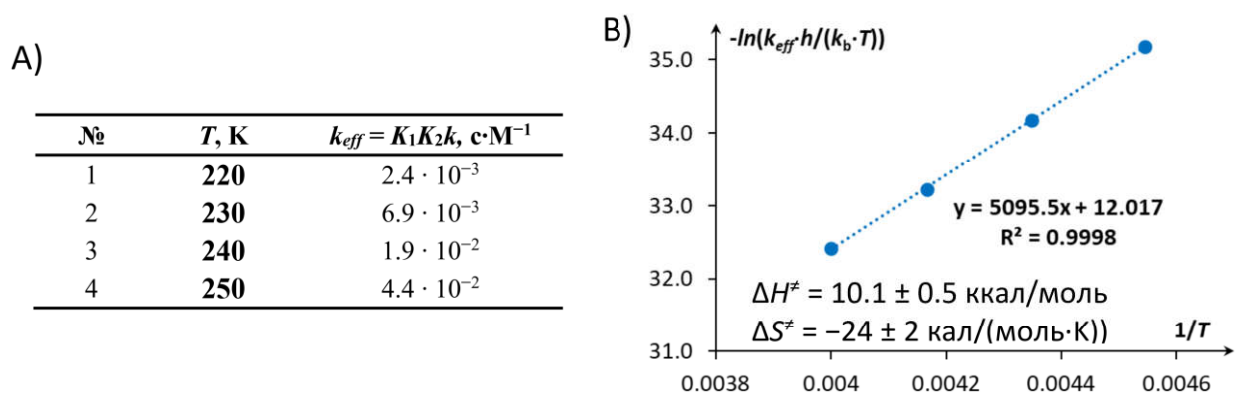


Рисунок 11. А) Экспериментальные эффективные константы скорости реакции *fac*-**1**^H и ВAr₃ (1.2 экв.) в *n*BuCl при 220–250 К. В) График зависимости $-\ln(k_{eff} \hbar / (T \cdot k_B))$ от $1/T$, использовавшийся для определения активационных параметров переноса гидрид-иона.

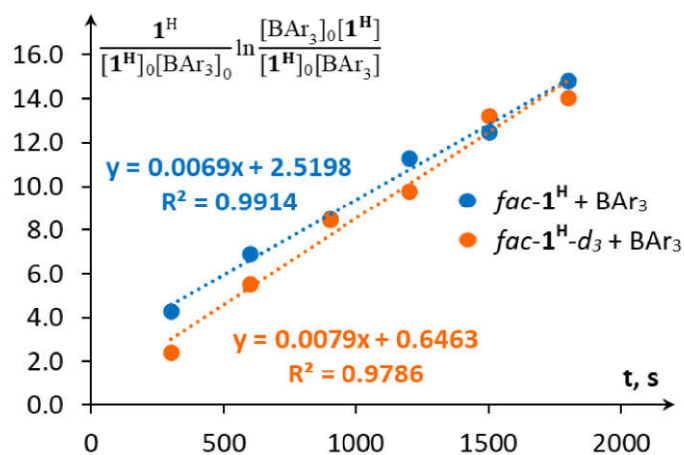


Рисунок 12. Определение эффективных констант скорости переноса гидрид-иона (*fac*-**1**^H + ВAr₃, голубой) и дейтерид-иона (*fac*-**1**^H-d₃ + ВAr₃, оранжевый) при 230 К.

Образование нековалентно связанных аддуктов в реакционной смеси также наблюдается при ЯМР мониторинге раствора *fac*-**1**^H и ВAr₃ в CD₂Cl₂ (Рисунок 13). В спектрах ЯМР ¹H при 193–243 К аддуктам гидридного комплекса с кислотой Льюиса **1**^H…ВAr₃ соответствует широкий сигнал при $\delta_H -6.44$ м.д. (Рисунок 13А), смещённый в сильное поле

относительно сигнала свободного гидридного комплекса $fac-1^H$ ($\delta_H -5.64$ м.д.) [19] и не меняющийся при подавлении спин-спинового взаимодействия протонов с атомами ^{31}P и ^{11}B . В спектрах ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (Рисунок 13В) сигналы нековалентно связанных аддуктов представлены сигналами с близкими к $fac-1^H$ ($\delta_P 32.1$ м.д.) химическими сдвигами. Фасиальный аддукт $fac-1^H \cdots BAr_3$ характеризуется синглетом при $\delta_P 29.1$ м.д., а аддукту с меридиональной геометрией $mer-1^H \cdots BAr_3$ соответствует спиновая система типа АВ, состоящая из двух дублетов при $\delta_P 30.7$ и 23.2 м.д. ($^2J_{PP} = 77.5$ Гц).

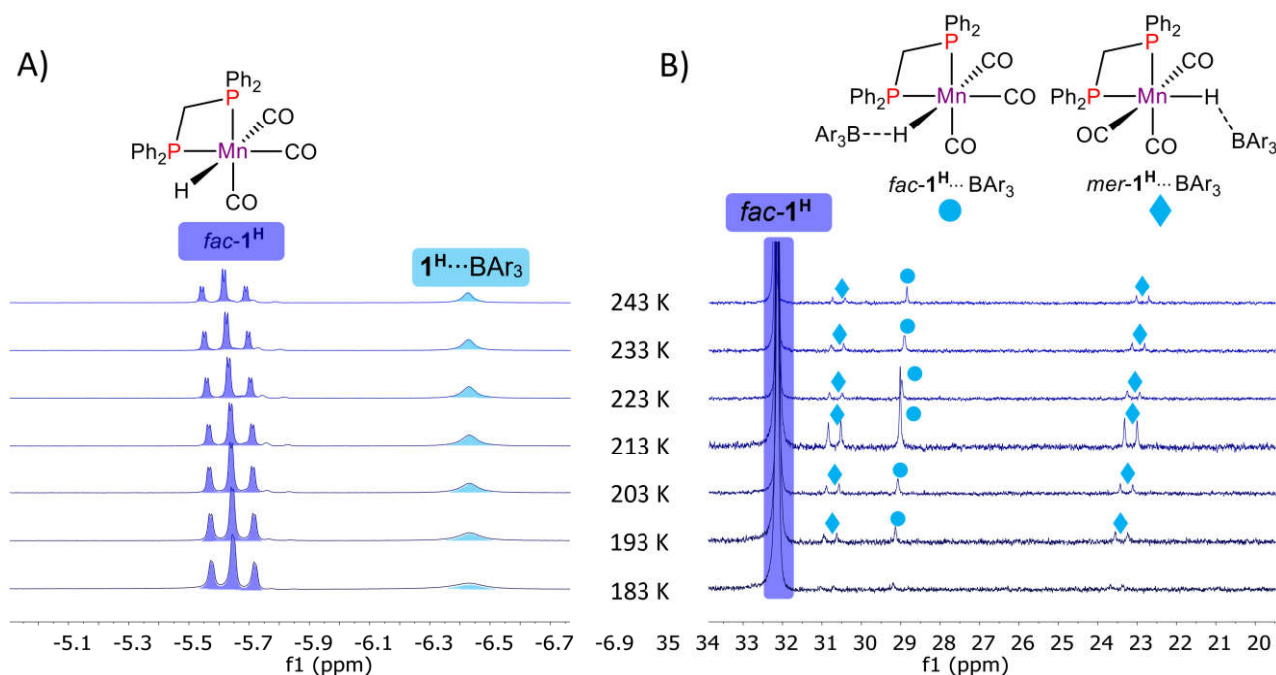


Рисунок 13. ЯМР мониторинг реакции между $fac-1^H$ и BAr_3 в CD_2Cl_2 при 183–243 К, иллюстрирующий образование нековалентно связанных аддуктов $fac-1^H \cdots BAr_3$ (●) и $mer-1^H \cdots BAr_3$ (◆): А) 1H (600.1 МГц), область гидридных сигналов; В) $^{31}P\{^1H\}$ (243 МГц).

В отличие от результатов ИК мониторинга (Рисунок 9), в спектрах ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ значительное количество конечного продукта $fac-[1^{DCM}](BAr_3)$ присутствует даже при 183 К, а сигналов $mer-[1^{DCM}](BAr_3)$ этих условиях отсутствует. Такое расхождение в спектральных данных может быть связано с более высокой концентрацией ЯМР образца (примерно в 30 раз), что приводит к ускорению реакции. Тем не менее, при температурах 253–273 К наблюдается два новых широких дублета при $\delta_P 45.8$ и 10.6 м.д. с $^2J_{PP} \sim 40$ Гц (Рисунок 14), соответствующие меридиональным катионным интермедиатам. При 243 К лабильный лиганд CH_2Cl_2 диссоциирует от $fac-[1^{DCM}](BAr_3)$ с образованием $fac-[1](BAr_3)$, стабилизированного взаимодействием В–Н связи с металлическим центром (Рисунок 15А). Согласно спектрам ЯМР 1H , комплекс $fac-[1](BAr_3)$ становится основным продуктом при температура выше 263 К (Рисунок 15В).

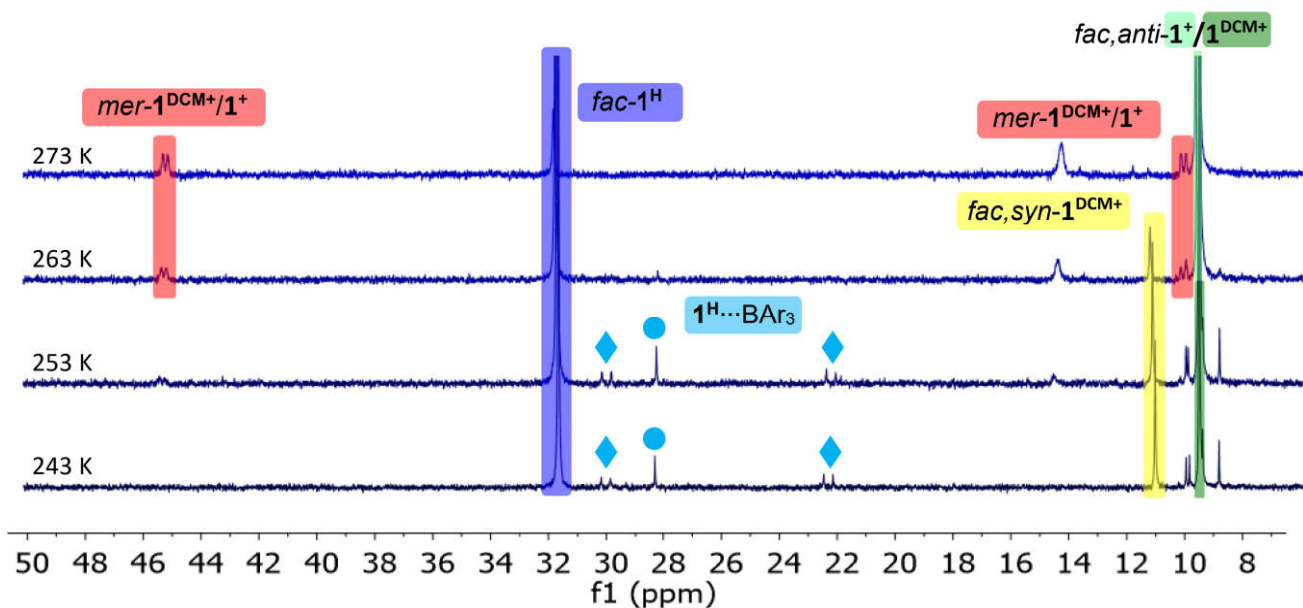


Рисунок 14. Область спектров ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ реакции между fac-1^{H} и BAr_3 в CD_2Cl_2 при 243–273 К, иллюстрирующая образование *меридиональных* катионных интермедиатов (■). Сигналы нековалентно связанных аддуктов $\text{fac-1}^{\text{H}}\cdots\text{BAr}_3$ и $\text{mer-1}^{\text{H}}\cdots\text{BAr}_3$ отмечены голубыми кружками (●) и ромбиками (◆), соответственно.

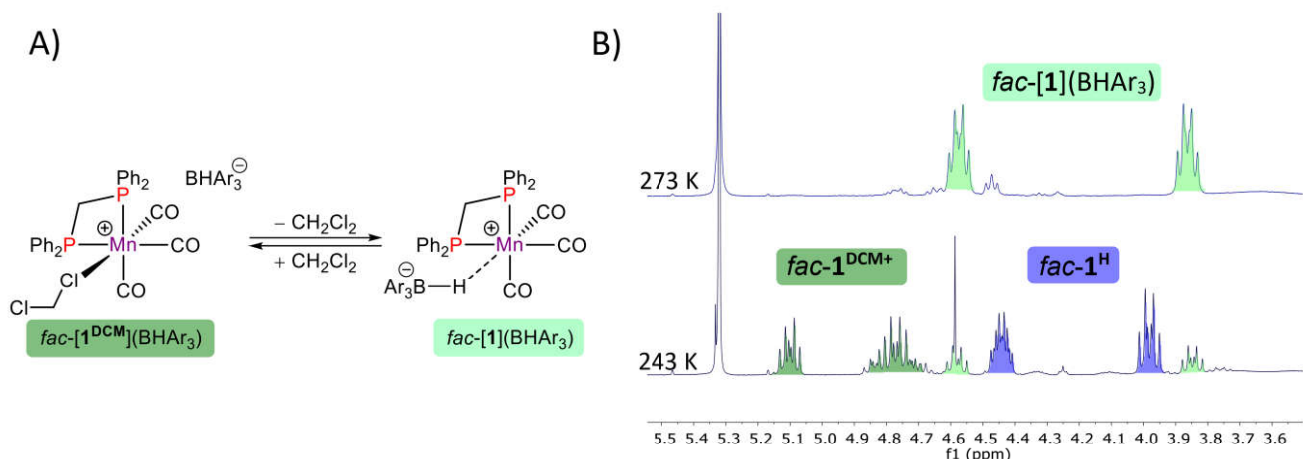


Рисунок 15. А) Превращение $\text{fac-[1}^{\text{DCM}}\text{](BAr}_3\text{)}$ в $\text{fac-[1](BAr}_3\text{)}$ при $T > 243$ К. В) Спектры ЯМР ^1H (600.1 МГц) реакции между fac-1^{H} и BAr_3 в CD_2Cl_2 при 243 и 273 К, область сигналов PCH_2P .

2.1.3. Теоретические исследования механизма переноса гидрида

Теоретические DFT расчёты позволили рационализировать механизм процесса переноса гидрида от fac-1^{H} и BAr_3 в CH_2Cl_2 (Схема 66). Согласно полученным результатам, при 298 К и при 190 К *меридиональные* изомеры гидрида марганца и катионных продуктов менее термодинамически стабильны, чем *фасиальные*, однако для нековалентно связанных аддуктов наблюдается обратная тенденция (Рисунок 16). Доминирующий путь реакции между

fac-**1**^H и BAr₃ проходит через образование *фасиального* нековалентно связанного аддукта *fac*-**1**^H...BAr₃ и его изомеризацию в более стабильный *меридиональный* аддукт *mer*-**1**^H...BAr₃, обладающий большей гидридностью. Дальнейший перенос гидрида приводит к формированию *меридионального* катионного комплекса *mer*-[**1**^{DCM}](BAr₃), который затем трансформируется в стабильный *фасиальный* продукт *fac*-[**1**^{DCM}](BAr₃) (Схема 66).

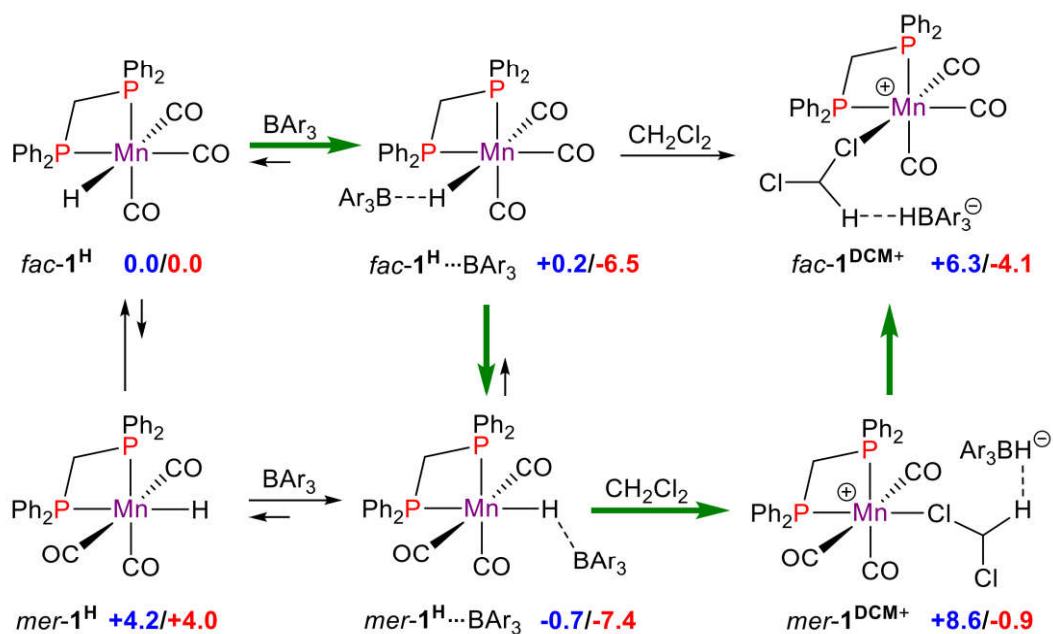


Схема 66. Механизм переноса гидрида от *fac*-**1**^H к BAr₃, основанный на результатах DFT расчётов (ω B97XD/def2-TZVP/SMD(CH₂Cl₂)). Значения разницы между свободными энергиями образования комплексов $\Delta G^{\circ}_{298}/\Delta G^{\circ}_{190}$ отображены синим/красным и указаны в ккал/моль. Основной путь реакции отмечен зелёными стрелками.

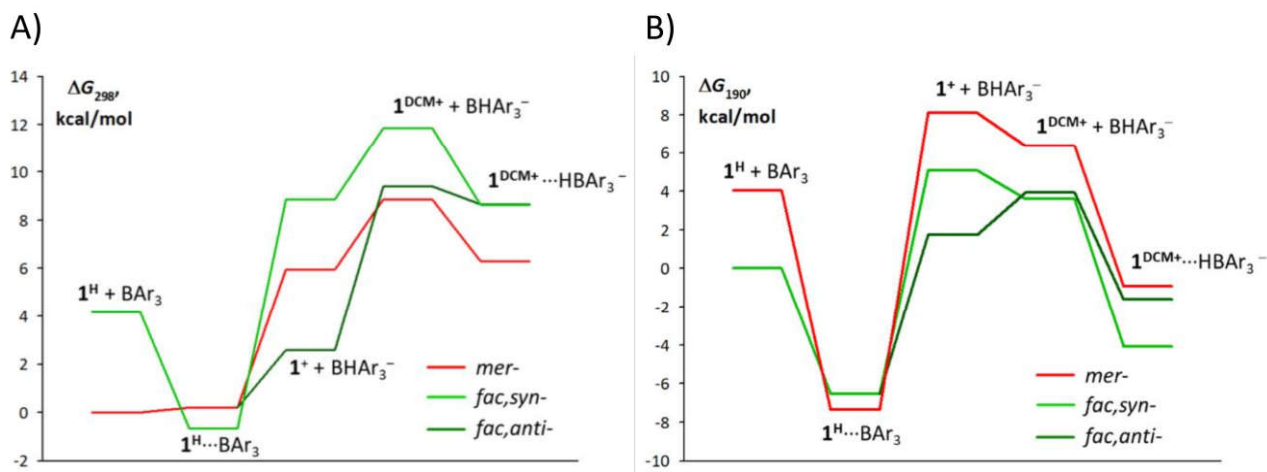


Рисунок 16. Рассчитанные (DFT/ ω B97XD/def2-TZVP/SMD(CH₂Cl₂)) энергетический профили для реакции между *fac*-**1**^H и BAr₃ при: А) 298 К и В) 190 К.

Альтернативный путь реакции через изомеризацию комплекса 1^H из *фсиальной* в *меридиональной*, предшествующей взаимодействию с кислотой Льюиса, также возможен, но с меньшей вероятностью из-за относительно небольшое количество *mer-1^H* в равновесной смеси. Таким образом, связь Mn–H в аддукте *mer-[1^H]*⋅⋅VAr₃ характеризуется большей гидридностью, чем в *fac-1^H*⋅⋅VAr₃, что способствует переносу гидрид-иона и образованию комплекса *mer-[1^{DCM}]*(VHAr₃) в качестве кинетического продукта. Дальнейшая изомеризация в термодинамически стабильный комплекс *fac-[1^{DCM}]*(VHAr₃) протекает с более высоким активационным барьером, чем в случае нейтральных гидридных комплексов [200], способствуя накоплению *меридиональных* катонных интермедиатов при очень низкой температуре. Отсутствие изотопного эффекта в реакции между дейтеридным производным *fac-1^{H-d3}* и VAr₃ ($k_H/k_D = 0,9 \pm 0,1$) свидетельствует, что расщепление связи Mn–H не является скоростью определяющей стадией, подтверждая ключевую роль *fac/mer* изомеризации в процессе переноса гидрида.

2.1.4. Перенос гидрида от *fac-[P–NHC)Mn(CO)₃H]* и *fac-[bisNHC)Mn(CO)₃H]*

Экспериментальные и теоретические результаты исследования механизма переноса гидрид-иона от *fac-1^H*, показали, что невозможно достоверно оценить кинетическую гидридность, поскольку процесс *fac/mer* изомеризации является скоростью-определяющей стадией. С целью определить, является ли данный тип механизма общим для бидентатных гидридов Mn(I) (Схема 67), были изучены реакции между VAr₃ и бидентатными комплексами, содержащими NHC-лиганды, и которые потенциально обладают большей гидридностью связи Mn–H: *fac-[P–NHC)Mn(CO)₃H]* (*fac-2^H*) и *fac-[bisNHC)Mn(CO)₃H]* (*fac-3^H*) (Схема 60, справа). Действительно, после добавления VAr₃ при 160 К в *n*BuCl для обоих комплексов в ИК спектрах наблюдалось образование катионных продуктов (Рисунок 17). Температурное поведение высокочастотных полос ν_{CO} , соответствовало ранее наблюдаемому для *меридиональных* катионов *mer-1^{DCM+}* (Таблица 10). Таким образом, перенос гидрид-иона от *fac-2^H* и *fac-3^H* также протекает через образование *меридиональных* катионных интермедиатов и их последующую изомеризацию в *фсиальные* катионные продукты.

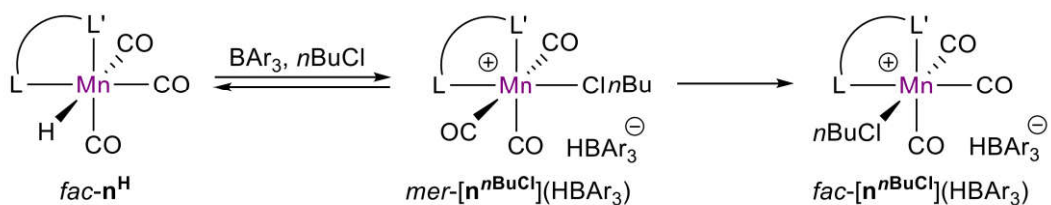


Схема 67. Общий механизм взаимодействия комплексов *fac-n^H* с VAr₃ при *n*BuCl, (L–L' = dpmm, P–NHC, bisNHC).

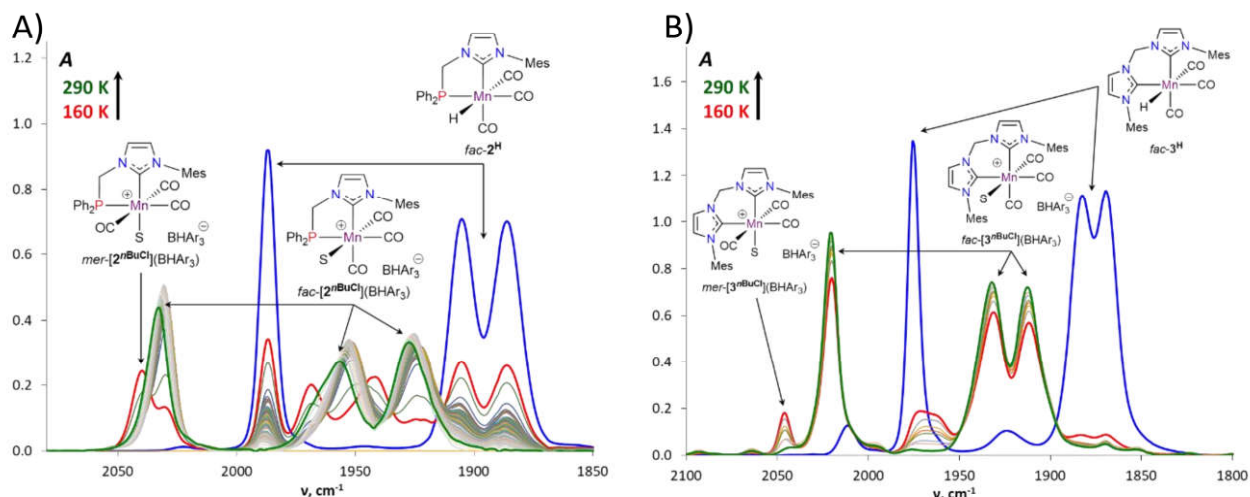


Рисунок 17. ИК мониторинг в *n*BuCl при 160–290 К реакции 1.1 экв. BAr₃ с: А) *fac*-2^H и В) *fac*-3^H; (*c* = 0.003 М, *l* = 0.05 см), S = *n*BuCl.

Таблица 10. Частоты валентных колебаний CO (ν_{CO}) и химический сдвиг (δ_P) фосфорных сигналов гидридных и катионных комплексов Mn(I).

№	Комплекс	ν_{CO} , см ⁻¹ ^a	δ_P , м.д. ^b
1	<i>fac</i> -1 ^H	1993, 1911, 1902	32.1
2	<i>fac</i> -2 ^H	1987, 1905, 1886	95.8
3	<i>fac</i> -3 ^H	1976, 1881, 1869	–
4	<i>mer</i> -[1 ^{DCM}](BAr ₃)	2064	45.8, 10.6
5	<i>mer</i> -[2 ^{DCM}](BAr ₃)	2038, 1968, 1942	–
6	<i>mer</i> -[3 ^{DCM}](BAr ₃)	2047, 1968, 1964	–
7	<i>fac</i> -[1 ^{DCM}](BAr ₃) / <i>fac</i> -[1](BAr ₃)	2040, 1970, 1943	10.1 (<i>anti</i>), 11.2 (<i>syn</i>) / 10.1
8	<i>fac</i> -[2 ^{DCM}](BAr ₃) / <i>fac</i> -[2](BAr ₃)	2032, 1949, 1921	78.1 / 71.1
9	<i>fac</i> -[3 ^{DCM}](BAr ₃)	2020, 1933, 1911	–

^a ИК спектроскопия в *n*BuCl; ^b ЯМР ³¹P{¹H} спектроскопия в CD₂Cl₂.

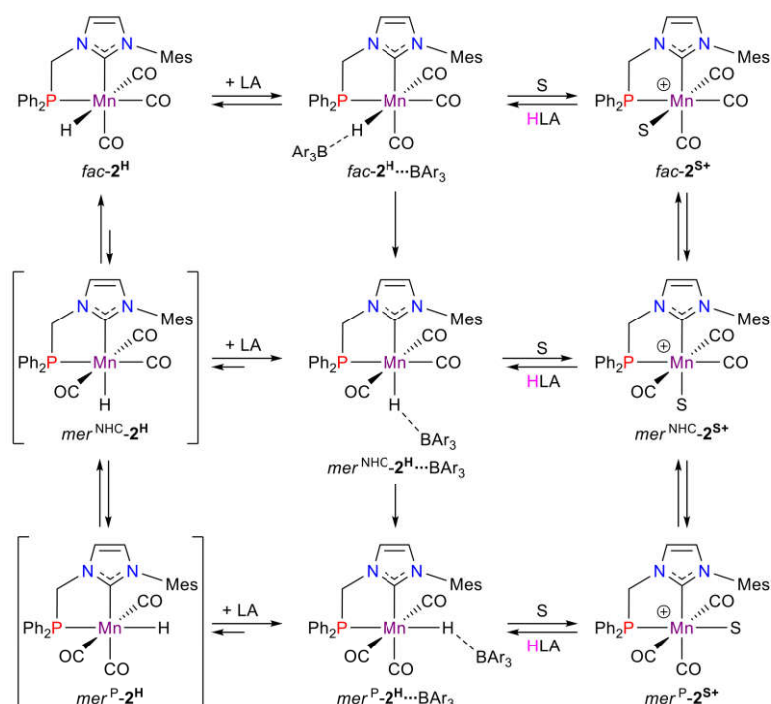


Схема 68. Механизм переноса гидрид-иона от *fac*-2^H к BAr₃, S = CH₂Cl₂, *n*BuCl.

В отличие от изоструктурных комплексов $fac-1^H$ и $fac-3$, для комплекса $fac-2^H$ возможны две конфигурации с *меридиональным* расположением фрагмента $Mn(CO)_3$, когда гидридный лиганд расположен в *транс*-положении к атому фосфора (mer^P-2^H) или к атому углерода в NHC ($mer^{NHC}-2^H$) (

Схема 68). Поскольку комплекс mer^P-2^H , обладает большей гидридностью Mn–H, чем $mer^{NHC}-2^H$, из-за *транс*-эффекта атома фосфора [204], перенос гидрид-иона может происходить через *меридиональный* аддукт $mer^P-2^H \cdots BAr_3$.

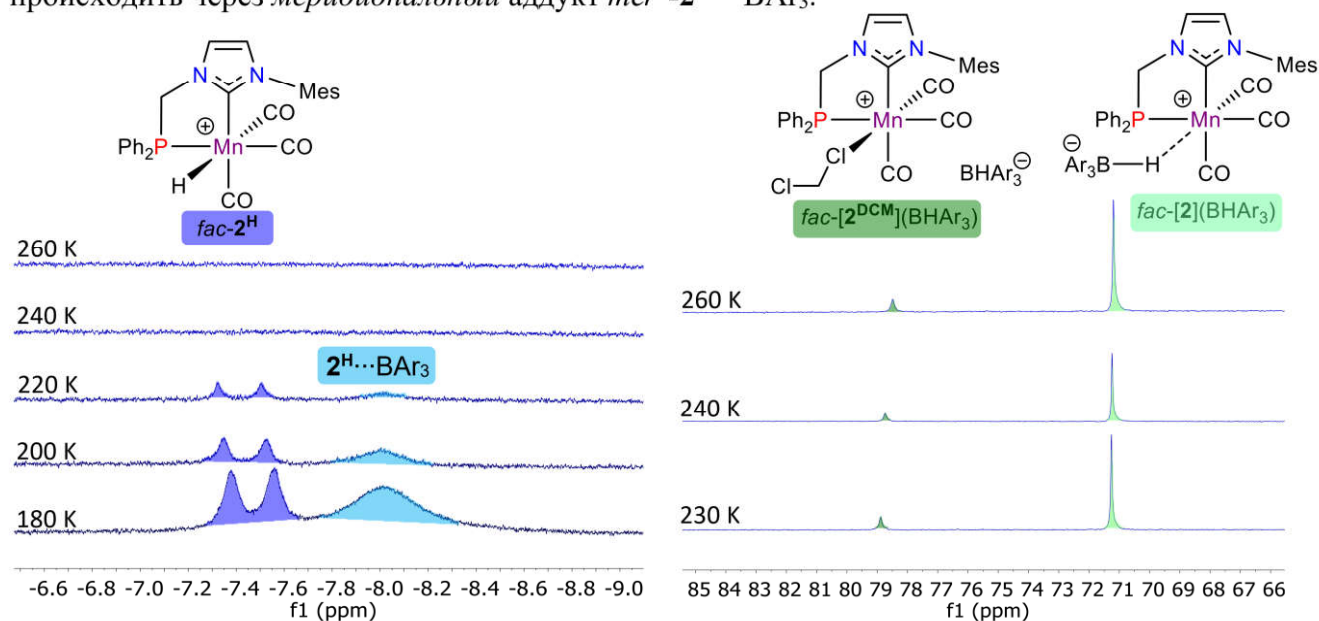


Рисунок 18. Реакция между $fac-2^H$ и BAr_3 в CD_2Cl_2 : А) ЯМР 1H мониторинг (300.1 МГц, 180–260 К), область гидридных сигналов; В) ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ мониторинг (162 МГц, 230–260 К).

Образование нековалентно связанных аддуктов в реакции между $fac-2^H$ и BAr_3 в CD_2Cl_2 подтверждается наличием при низких температурах в спектрах ЯМР 1H уширенного гидридного резонанса $\delta_H -7.98$ м.д., находящегося в области сильного поля относительно сигнала исходного гидрида $fac-2^H$ ($\delta_H -7.42$) (Рисунок 18А). Выше 230 К равновесие полностью смещается в сторону катионных продуктов, и в спектрах $^{31}P\{^1H\}$ присутствует только два сигнала $\delta_P 78.0$ и 71.0 м.д. в соотношении 1:4 (Рисунок 18В). Более того, $^{31}P\{^1H\}$ химический сдвиг сигнала минорного комплекса смещается от 74.1 до 78.1 м.д.) при замене растворителя (толуол, $nBuCl$, $PhCl$, CH_2Cl_2), а сигнал основного продукта сохраняет постоянное положение (Таблица 11). Чувствительность фосфорного резонанса к среде указывает, что минорный продукт содержит координированную молекулу растворителя $fac-[2^{DCM}](BAr_3)$. Аналогичный катионный комплекс $fac-[2^{MeCN}]BF_4$, синтезированный в среде $MeCN$ из бромид марганца $fac-2^{Br}$ и $AgBF_4$, имеет $^{31}P\{^1H\}$ сигнал при $\delta_P 77.5$ м.д. в CD_2Cl_2 , находящийся в той же области, что и у $fac-[2^{DCM}](BAr_3)$ (Рисунок 19). Таким образом, основной продукт переноса гидрид-иона с независимым от растворителя поведением

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ резонанса является ионной парой *fac*-[2](BAr₃), стабилизированной взаимодействием В–Н связи с металлическим центром.

Таблица 11. Химические сдвиги сигналов $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR для $fac\text{-}[2^{\text{DCM}}](\text{BAr}_3)$ и $fac\text{-}[(2)(\text{BAr}_3)]$ в различных растворителях при 298 К.

№	Растворитель	$fac\text{-}[2^{\text{DCM}}](\text{BAr}_3)$	$fac\text{-}[(2)(\text{BAr}_3)]$
		δ_{P} , м.д.	δ_{P} , м.д.
1	Толуол	74.1	71.1
2	<i>n</i> BuCl	76.1	71.5
3	PhCl	77.7	71.1
4	CH_2Cl_2	78.1	71.1

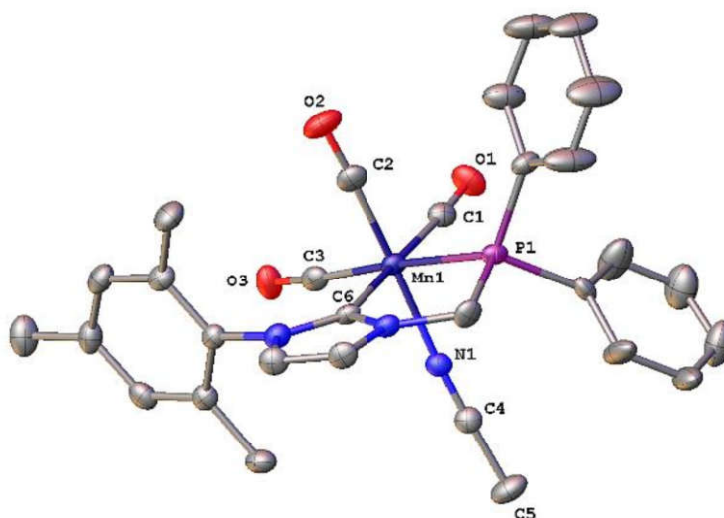


Рисунок 19. Структура комплекса $fac\text{-}[(\text{P}\text{-NHC})\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{MeCN})]\text{BF}_4$ ($fac\text{-}[2^{\text{MeCN}}]\text{BF}_4$) (40% вероятность эллипсоидов), анион BF_4^- и атомы водорода арильных групп не показаны.

При низких температурах перенос гидрид-иона из комплекса $fac\text{-}2^{\text{H}}$ в BAr_3 протекает достаточно медленно, чтобы экспериментально измерить скорости и получить кинетические параметры процесса. В то же время, реакция между $fac\text{-}3^{\text{H}}$ и BAr_3 при 160 К завершается менее чем за минуту ($k_{\text{eff.}} > 8,3 \text{ M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$), что делает невозможным её анализ методами, использованными для $fac\text{-}1^{\text{H}}$ и $fac\text{-}2^{\text{H}}$. Тем не менее, скорость реакции увеличивается (Таблица 12) при возрастании электронодонорных свойств лиганда ($fac\text{-}1^{\text{H}} < fac\text{-}2^{\text{H}} < fac\text{-}3^{\text{H}}$), а ключевым этапом процесса переноса гидрида является образование *меридиональных* аддуктов с повышенной кинетической гидридностью (Схема 69).

Таблица 12. Эффективные константы скорости и активационные параметры взаимодействия BAr_3 с $fac\text{-}1^{\text{H}}$ и $fac\text{-}2^{\text{H}}$ в *n*BuCl при 220 и 298 К.

№	Complex	$k_{\text{eff.}}^{220\text{K}}$, $\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	ΔH^\ddagger , ккал/моль	ΔS^\ddagger , ккал/(моль·К)	$\Delta\text{G}^\ddagger_{220\text{K}}$, ккал/моль	$\Delta\text{G}^\ddagger_{298\text{K}}$, ккал/моль
1	$fac\text{-}1^{\text{H}}$	0.006	9.4 ± 0.6	-26 ± 3	15.0 ± 0.2	17.0 ± 0.2
2	$fac\text{-}2^{\text{H}}$	0.706	3.8 ± 0.2	-43 ± 1	13.2 ± 0.1	16.5 ± 0.1
3	$fac\text{-}3^{\text{H}}$	$> 8.3^a$	–	–	$< 8.5^a$	–

^a Estimated at 160 K

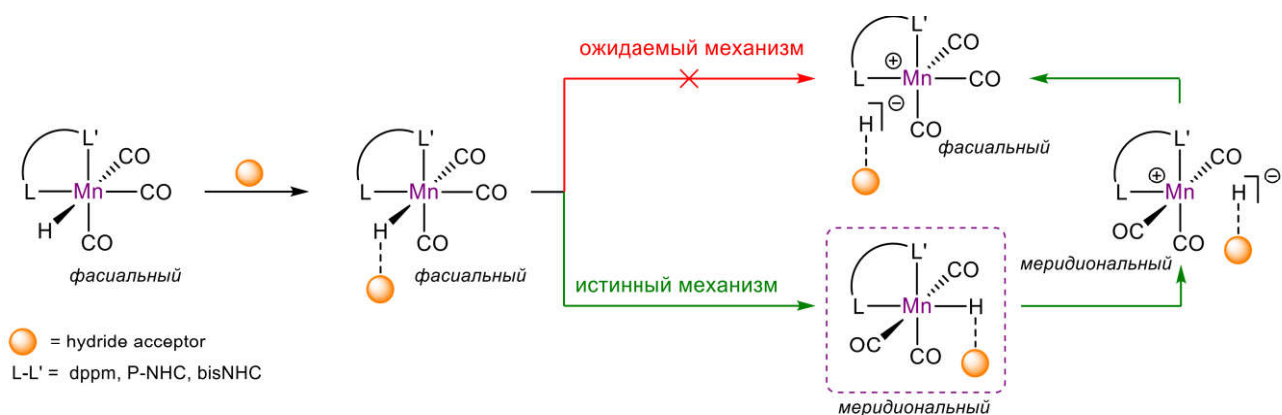


Схема 69. Возможные пути переноса гидрид-иона от октаэдрических комплексов Mn(I) с бидентатными донорными лигандами $fac\text{-}[(L-L')Mn(CO)_3H]$.

2.1.5. Депротонирование $fac\text{-}[(dppm)Mn(CO)_3H]$

В реакциях гидрирования, катализируемых комплексами Mn(I), обычно требуется минимум двукратный избыток сильного основания, как *трет*-бутилат калия (*t*BuOK) или бис(триметилсилил)амид калия (KHMDs) [70], [205]. Если один эквивалент основания расходуется на стадии активации катализатора, то оставшееся количество может взаимодействовать с гидридными комплексами Mn(I) за счёт депротонирования связи Mn–H. Получаемые анионные комплексы, затем могут вступать в реакцию с субстратом и претерпевать дальнейшие каталитические превращения. Благодаря наличию бидентатного бисфосфинового лиганда, связь Mn–H в комплексе $fac\text{-}1^H$ обладает высокой гидридодонорной способностью и низкой кислотностью, поэтому перенос протона от $fac\text{-}1^H$ маловероятен. Тем не менее, достаточно кислые протоны содержатся в CH₂ мосту dppm лиганда, и в присутствии сильного основания возможна генерация анионного гидридного комплекса, обладающего повышенной гидридностью связи Mn–H, в сравнении с нейтральным гидридом $fac\text{-}1^H$ [44]. В настоящее время в литературе существуют многочисленные примеры Mn-катализируемого гидрирования при участии анионных гидридов Mn(I) с PNP [206], [207], [208], PCP [209], NN [91] лигандами, что побудило исследовать поведение гидридов Mn(I) $fac\text{-}[(L-L')Mn(CO)_3H]$ в присутствии сильных оснований. Комплекс $fac\text{-}1^H$ был выбран в качестве модели для изучения реакции депротонирования из-за его относительно простой структуры, более низкой гидридности и общей высокой стабильности, в сравнении с комплексами $fac\text{-}2^H$ с и $fac\text{-}3^H$.

В толуоле отсутствует взаимодействие между $fac\text{-}1^H$ и избытком KHMDs (5 экв.), однако замена растворителя на ТГФ ($pK_a(\text{HMDS}) = 26$ [210]) в тех же условиях приводит к количественному образованию продукта переноса протона $K[fac\text{-}6]$ (ν_{CO} 1957, 1871, 1876 cm^{-1}). Полосы нового соединения смещены в низкочастотную область относительно исходного гидридного комплекса $fac\text{-}1^H$ всего на 40 cm^{-1} (Рисунок 20А), что не согласуется с

наличием отрицательного заряда на атоме металла, ожидаемого при депротонировании связи Mn–H. В гидридной области спектра ЯМР ^1H продукту депротонирования $\text{K}[fac-6]$ соответствует триплетный сигнал ($\delta_{\text{H}} -5.54$ м.д., $^2J_{\text{PH}} = 41.8$ Гц), имеющий близкий химический сдвиг с сигналом исходного нейтрального гидрида $fac-1^{\text{H}}$, который представляет собой триплет дублетов при $\delta_{\text{H}} -5.53$ м.д. ($^2J_{\text{PH}} = 44.0$ Гц, $^4J_{\text{HH}} = 5.6$ Гц), благодаря спин-спиновому взаимодействию атомов фосфора с одним из атомов водорода в CH_2 мосту лиганда (Рисунок 20В). В спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ фосфорный сигнал комплекса $\text{K}[fac-6]$ ($\delta_{\text{P}} 10.9$ м.д.) находится в области сильного поля относительно сигнала $fac-1^{\text{H}}$ ($\delta_{\text{P}} 30.1$ м.д.) (Рисунок 20С). Полученные спектральные данные указывают, что депротонирование происходит в CH_2 мосту dppm лиганда с образованием $\text{K}[fac-6]$ (Рисунок 20А). Локализация отрицательного заряда в мосту лиганда комплекса $\text{K}[fac-6]$, подтверждается наличием триплетного сигнала анионного углерода CH^- ($\delta_{\text{C}} 20.8$ м.д., т, $^1J_{\text{CP}} = 51.4$ Гц, PCH-P) в спектрах ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ комплекса $\text{K}[fac-6]$, смещённого в сторону сильного поля в сравнении с сигналом CH_2 группы нейтрального лиганда в $fac-1^{\text{H}}$ ($\delta_{\text{C}} 48.0$ м.д., т, $^1J_{\text{CP}} = 22.4$ Гц, PCH_2P) (Рисунок 21). Полное депротонирование $fac-1^{\text{H}}$ в ТГФ происходит только в присутствии более чем четырёхкратного избытка KHMDS . При реакции с 1 эквивалентом KHMDS конверсия $fac-1^{\text{H}}$ не превышает 14% ($K = 2.6 \cdot 10^{-2}$), и рассчитанное значение кислотности ($\text{p}K_{\text{a}}$) CH_2 -моста в dppm лиганде комплекса $fac-1^{\text{H}}$ равно 28 в ТГФ (Рисунок 22) [31].

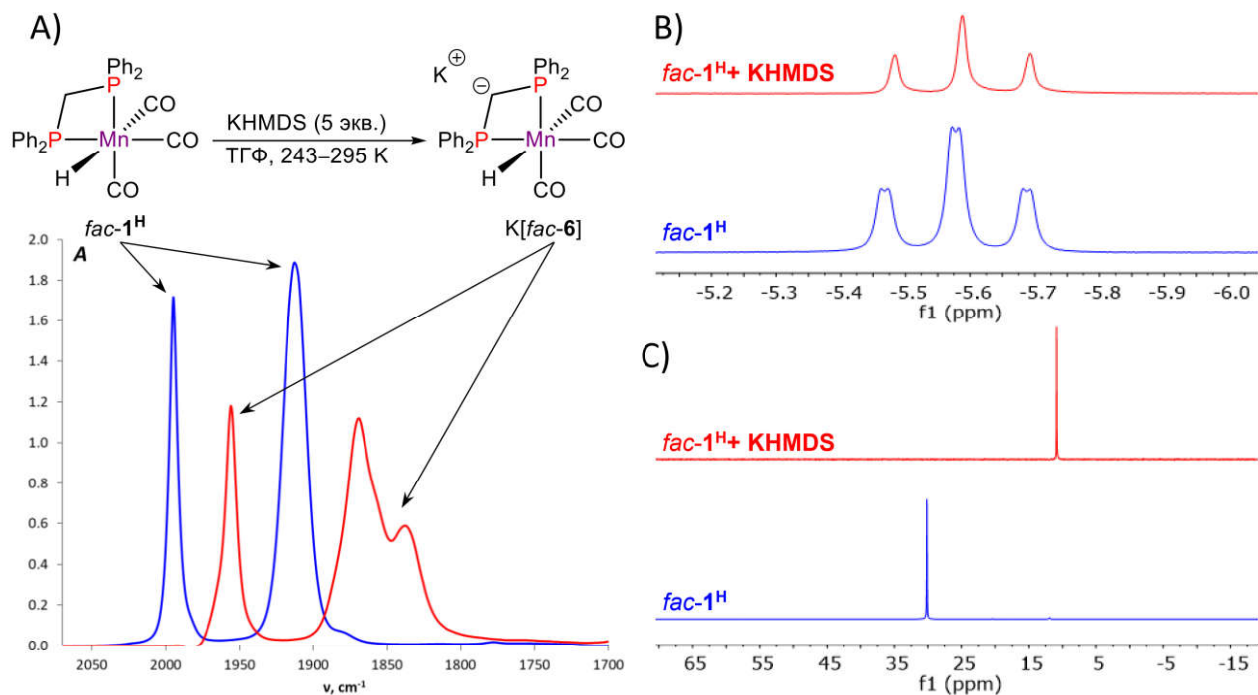


Рисунок 20. Спектры комплекса $fac-1^{\text{H}}$ ($n = 0.038$ ммоль, **синий**) и смеси, после добавления KHMDS (5 экв., **красный**). А) ИК спектры в ТГФ при 295 К ($l = 0.01$ см); В) Спектры ЯМР ^1H (400.1 МГц) и С) ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.0 МГц) в ТГФ- d_8 при 243 К.

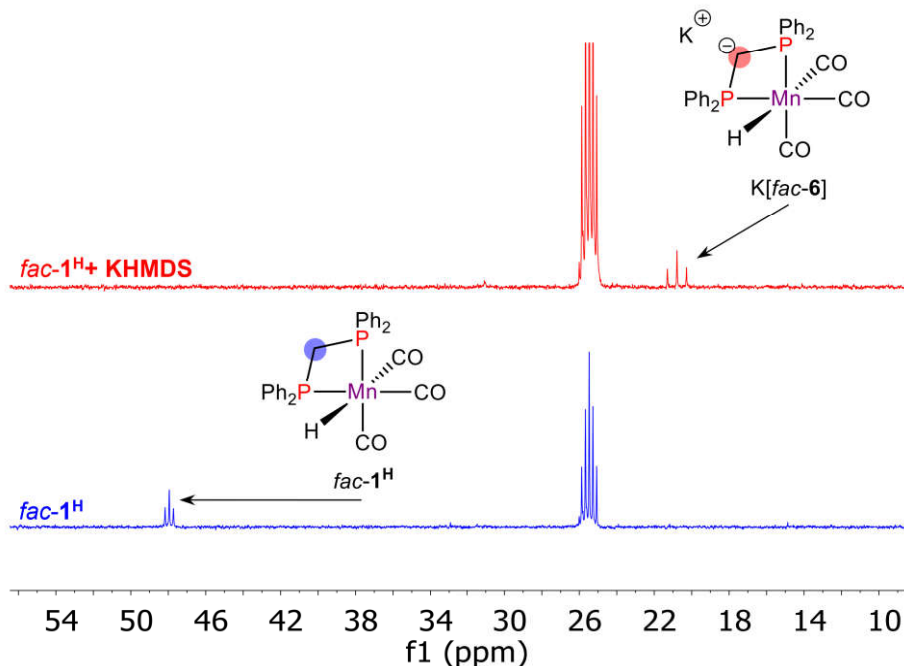


Рисунок 21. Спектры ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 МГц) комплекса fac-1^{H} ($n = 0.038$ ммоль, **синий**) и смеси после добавления КНМДС (5 экв., **красный**) в ТГФ- d_8 при 243 К.

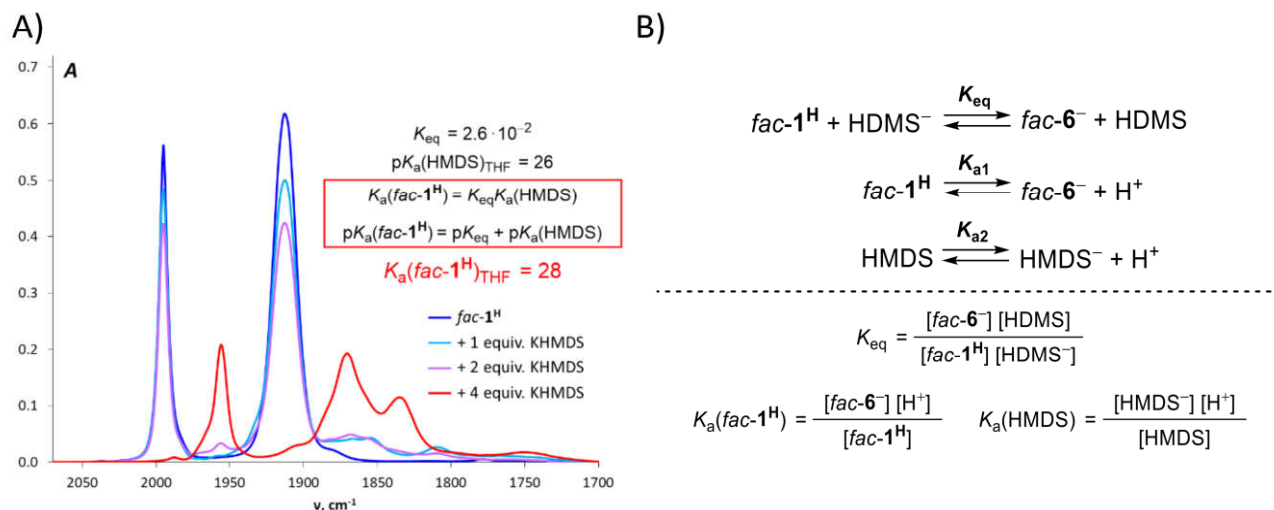


Рисунок 22. Оценка значения $\text{p}K_{\text{a}}(\text{fac-1}^{\text{H}})$ в ТГФ по данным ИК спектров. А) ИК спектры исходного гидридного комплекса fac-1^{H} ($n = 0.019$ ммоль, **синий**) и его смесей с 1–4 экв. КНМДС в ТГФ при 295 К ($l = 0.01$ см). В) Равновесные уравнения и константы равновесия для переноса протона от fac-1^{H} к КНМДС.

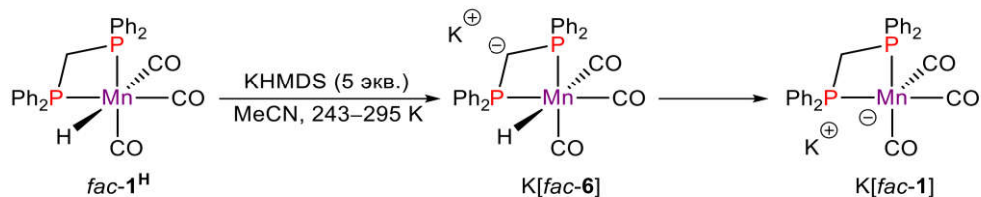


Схема 70. Образование $\text{K}[\text{fac-1}]$ и $\text{K}[\text{fac-6}]$ при депротонировании fac-1^{H} избытком КНМДС (5 экв.) в MeCN.

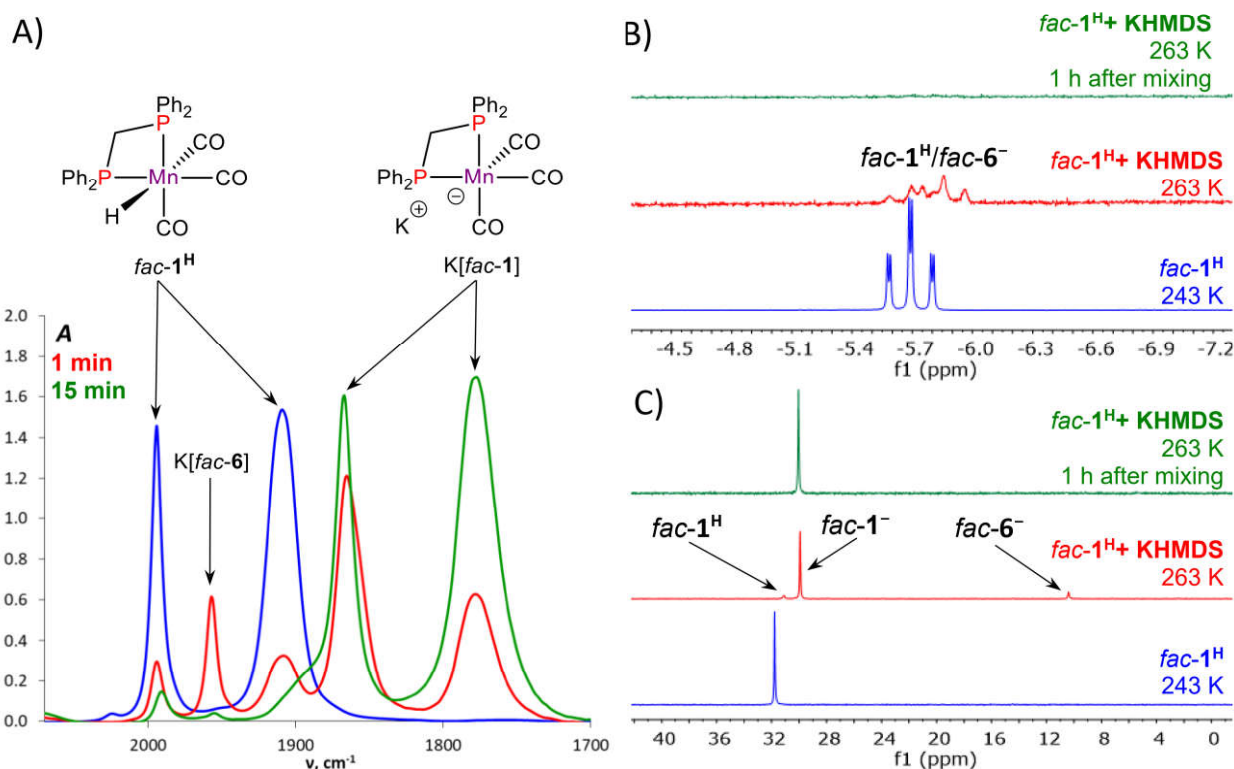


Рисунок 23. Спектры комплекса $fac-1^H$ ($n = 0.038$ ммоль, **синий**) и смеси, после добавления КНМДС (5 экв., **красный/зелёный**). А) ИК спектры в MeCN при 295 К ($l = 0.01$ см); В) Спектры ЯМР 1H (400.1 МГц) и С) ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (162.0 МГц) в MeCN- d_3 при 243 К и 263 К.

Таблица 13. ИК и ЯМР спектральные характеристики комплексов $fac-1^H$, K[$fac-6$] и K[$fac-1$] в ТГФ и MeCN.

№	Растворитель	Комплекс	ν_{CO} , cm^{-1}	δ_{MnH} , м.д.	δ_P , м.д.	δ_{PCNP} , м.д.
1		$fac-1^H$	1995, 1913	-5.53, тд, $^2J_{PH} = 44.0$ Гц, $^4J_{HH} = 5.6$ Гц	30.1	48.0, т, $^1J_{PC} = 22.4$ Гц
2	ТГФ / ТГФ- d_8	K[$fac-6$]	1957, 1871, 1876	-5.54, т, $^2J_{PH} = 41.8$ Гц	10.9	20.8, т, $^1J_{PC} = 51.4$ Гц
3		K[$fac-1$]	—	—	—	—
4		$fac-1^H$	1994, 1909	-5.69, тд, $^2J_{PH} = 43.4$ Гц, $^4J_{HH} = 5.7$ Гц	30.1	45.7, т, $^1J_{PC} = 23.0$ Гц
5	MeCN / MeCN- d_3	K[$fac-6$]	1957, 1870	-5.88, т, $^2J_{PH} = 41.9$ Гц	10.4	—
6		K[$fac-1$]	1867, 1778	—	29.9	44.5, т, $^1J_{PC} = 22.1$ Гц

В ацетонитриле, отличающимся большей полярностью, чем ТГФ, реакция $fac-1^H$ с избытком КНМДС не останавливается на образовании K[$fac-6$], и конечным продуктом является комплекс K[$fac-1$] (Схема 70). Оба комплекса можно наблюдать в ИК и ЯМР спектрах сразу после добавления основания (Рисунок 23), но через 15 минут при комнатной температуре промежуточный комплекс с депротонированным лигандным мостом K[$fac-6$] (ν_{CO} 1956, 1870 cm^{-1} ; δ_P 10.4 м.д.) за счёт внутримолекулярного переноса протона от Mn(I) к CH^- в мосту лиганда полностью превращается в K[$fac-1$] (ν_{CO} 1867, 1779 cm^{-1} ; δ_P 29.9 м.д.), не имеющий сигналов в гидридной области спектра ЯМР 1H (Таблица 13). Согласно DFT

расчётам (Таблица 14), в ацетонитриле миграция протона происходит благодаря большей термодинамической устойчивости $K[fac-1]$ ($\Delta\Delta G^{\circ}_{298} = -0.2$ ккал/моль) относительно $K[fac-6]$. Таким образом, даже марганцевые комплексы с ярко выраженным гидридным характером [21],[56], например $fac-1^H$, могут депротонироваться в сильных основных средах., позволяя соответствующим анионным промежуточным соединениям с повышенной гидридностью участвовать в реакциях гидрирования.

Таблица 14. Рассчитанные (DFT/ ω B97XD/def2-TZVP/SMD(растворитель)) относительные термодинамические параметры формирования $K[fac-1]$ в ТГФ и MeCN.

Параметр/Растворитель	ТГФ	MeCN
$\Delta\Delta H^{\circ}$, ккал/моль	+2.0	-0.2
$\Delta\Delta G^{\circ}_{298}$, ккал/моль	+2.5	-0.2

2.2. Влияние заместителя в мосту ННС–фосфинового лиганда комплексов Mn(I) на кооперативную активацию H₂ и каталитическое гидрирование кетонов

Кооперативная металл-лиганд активация водорода ННС-фосфиновым комплексом Mn(I) **2^{Br}** (Схема 71) применима для высокоэффективного каталитического гидрирования кетонов [4]. Сравнение двух катализаторов **2a^{Br}** и **2b^{Br}** в реакции гидрирования ацетофенона при 100°C (Схема 72) показало, что наличие фенильного заместителя в мосте лиганда позволяет снизить загрузку катализатора **2b^{Br}** до 0.005 мол.% [73], при этом достигаемое значение TON 15200 значительно превышает максимальную активность катализатора с незамещённым лигандом (**2a^{Br}**, TON 6200) [4]. С целью выявления причин улучшения каталитической активности при введении фенильного заместителя в мост ННС-фосфинового лиганда был исследован механизм гидрирования ацетофенона комплексами **2a^{Br}** и **2b^{Br}**.

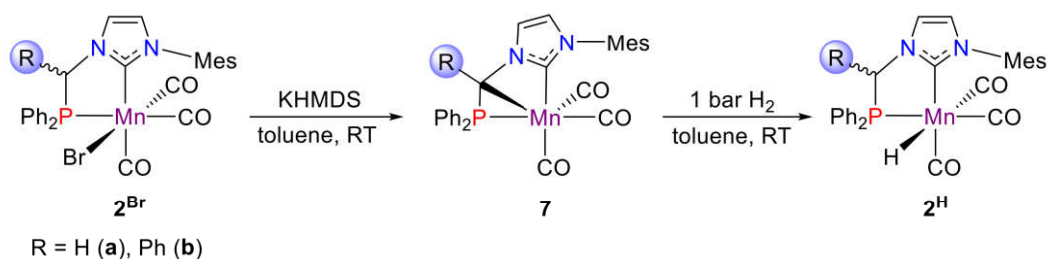


Схема 71. Стехиометрическая активация H₂ ННС-фосфинометанидным комплексом **7**, получаемым при депротонировании ННС-фосфинового прекурсора **2^{Br}**.

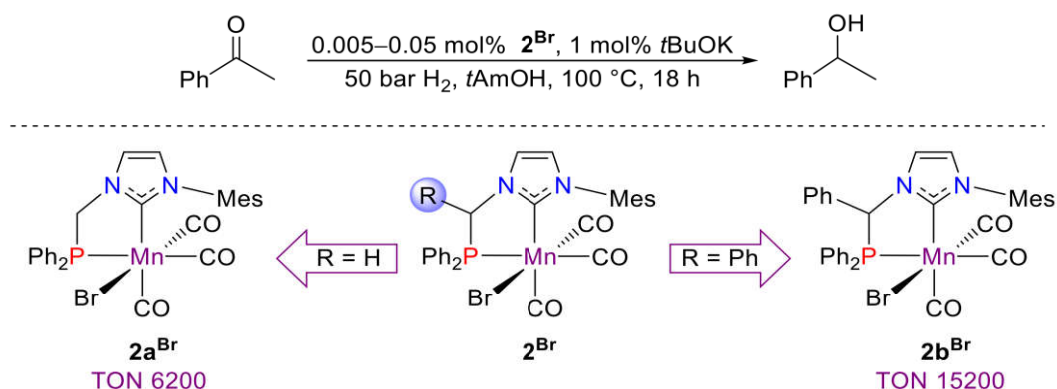


Схема 72. Гидрирование ацетофенона, катализируемое ННС–фосфиновыми комплексами **2^{Br}**.

Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в Mn-катализируемых реакциях гидрирования [70], [211], [212], стандартная загрузка катализатора для гидрирования кетонов бидентатными комплексами Mn(I) остается в диапазоне от 0.5 до 1.0 мол.%. В связи с этим, лиганды на основе ННС обладают большим потенциалом в разработке высокоэффективных и стабильных катализаторов Mn(I), поскольку каталитические характеристики комплекса **2b^{Br}** сравнимы с полученными ранее для PNN пинцетных комплексов Mn(I) (TON 9800–13000) [213]–[215], и уступают только чрезвычайно активному ННС-амин-фосфиновому комплексу (TON до 200000) [216].

2.2.1. Эффект СН₂ и СНPh мостов в комплексах Mn(I) с NHC–фосфиновыми лигандами в стехиометрической активации H₂

Благоприятный эффект Ph заместителя в мосту фосфинового лиганда ранее наблюдался в кооперативной активации водорода родственными дифосфинометанидными комплексами **9** (Схема 73) [74]. Действительно, Ph-замещенный комплекс **10b** способен активировать H₂ в очень мягких условиях (1 бар H₂, 25°C, 5 мин.), образуя соответствующий гидрид **1b^H** с выходом 89%, тогда как реакция с незамещенным аналогом **10a** требует более жестких условий (50 бар H₂, 50°C, 16 ч) при меньшей эффективности (**1a^H** выход 50%). Согласно DFT расчётам, присутствие Ph-группы стерически дестабилизирует циклометаллированный интермедиат и увеличивает кислотность связи C–H в мостиковом положении, способствуя более лёгкой активации H₂. Однако влияние заместителя в мосту лиганда на кооперативную активацию инертных связей ранее не исследовалось. С целью выявления причин улучшения каталитической активности при введении фенильного заместителя в мост NHC–фосфинового лиганда был исследован механизм гидрирования ацетофенона комплексами **2a^{Br}** и **2b^{Br}**.

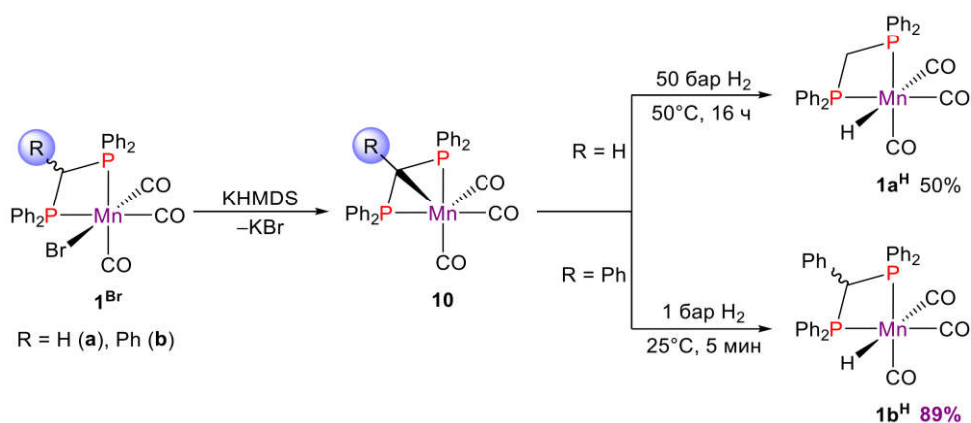


Схема 73. Активация H₂ дифосфинметанидными комплексами Mn(I) **10**.

В каталитическом гидрировании ацетофенона стехиометрическая активация молекулярного водорода относится к стадии активации прекатализаторов **2a^{Br}** и **2b^{Br}**, и происходит за счёт кооперации металл-лиганд в комплексах **7a** и **7b** (Схема 71). Анализ рассчитанных энергетических профилей ΔG_{298} показал, что активация H₂ протекает легче в случае фенилзамещённых комплексов, поскольку барьеры для реакционного пути **7b** \rightarrow *fac,syn*-**2b^H** меньше по энергии, чем для **7a** \rightarrow *fac*-**2a^H** (Схема 74). Наиболее значительные различия между двумя кооперативными системами были получены для образования неклассических NHC-илидных интермедиатов **8**, и их относительной стабильности в сравнении с исходными циклометаллированными комплексами **7**. Двукратное уменьшение энергии переходного состояния **TS1b** в сравнении с незамещённым **TS1a**, обусловлено более слабой связью Mn–C(R) в **7b**, что следует из её большей длины (**7b**: 2.268 Å; **7a**: 2.186) и

меньшей электронной плотности, характеризуемой индексом связи Виберга (**7b**: 0.318; **7a**: 0.370) [217]. Более того, маталлоцикл MnPCP в **7b** стерически менее напряжен, чем в **7a**, на что указывает меньшее значение угла укуса θ [218] координированного NHC фрагмента: 28.5° против 29.5°, соответственно. Данные характеристики существенно отличаются от дифосфинометанидных комплексов **10**, где бициклическая система MnPCP была стерически более дестабилизирована для Ph-замещенных производных.

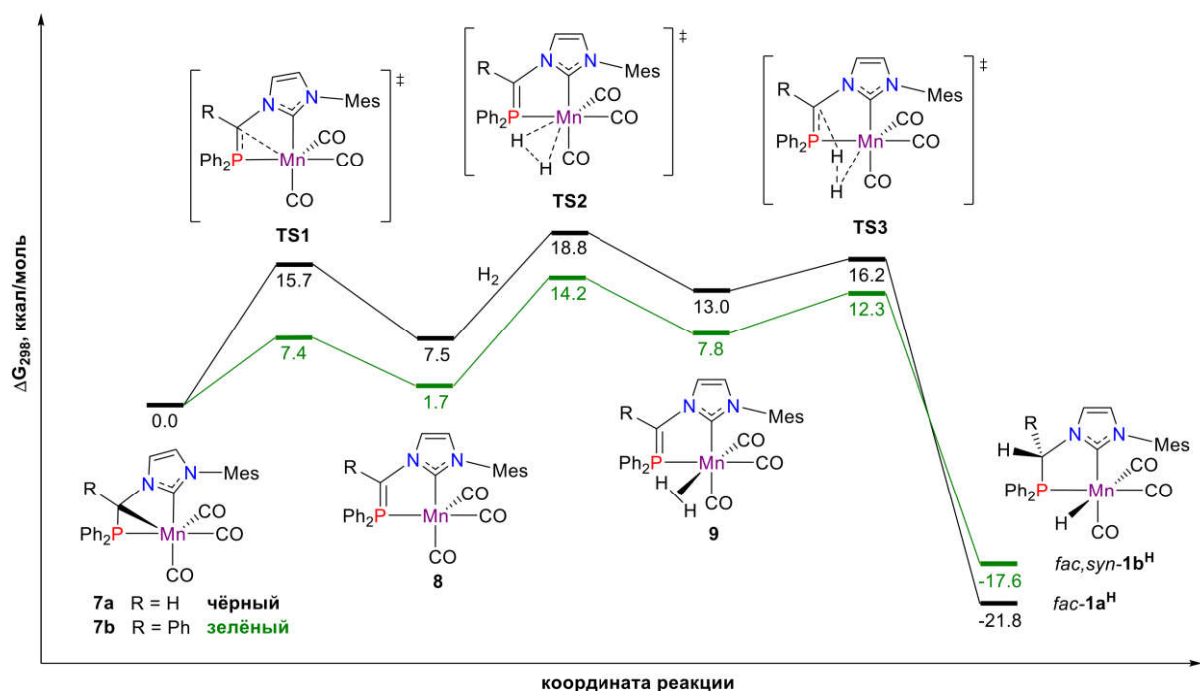


Схема 74. Рассчитанные (DFT/BP86/def2-TZVP/SMD(толуол)) энергетические профили кооперативной активации H_2 комплексами **7a** (чёрный) и **7b** (зелёный). Значения ΔG_{298} приведены в ккал/моль относительно **7a** или **7b** для каждого профиля, соответственно.

Таблица 15. Рассчитанные (DFT/BP86/def2-TZVP/SMD(толуол)) значения длин связей и NBO зарядов для комплексов **1b**^H, **7b**, **8b**, **9b** и их незамещённых аналогов [4].

№	Complex	Длина связи, Å			NBO заряды			
		P–С _{мост}	Mn–P	Mn–NHC	P	С _{мост}	С _{NHC}	Mn(CO) ₃
1	7a	1.788	2.271	2.065	1.092	-0.511	0.306	-0.486
2	7b	1.804	2.261	2.046	1.132	-0.283	0.321	-0.477
3	<i>fac-2a</i> ^H	1.871	2.259	2.045	1.173	-0.531	0.343	-0.744
4	<i>fac,syn-2b</i> ^H	1.928	2.259	2.041	1.178	-0.314	0.348	-0.741
5	<i>fac-8a</i>	1.741	2.329	2.040	1.102	-0.527	0.099	-0.365
6	<i>fac-8b</i>	1.775	2.313	1.992	1.142	-0.306	0.162	-0.349
7	9a	1.726	2.384	2.060	1.130	-0.732	0.243	-0.434
8	9b	1.753	2.337	2.064	1.169	-0.435	0.270	-0.425

Теоретически оцененные длины связи P=C в комплексах **8** и **9** (1.717–1.734 Å) сопоставимы с экспериментально наблюдаемыми для Mn(I) (1.73(1) Å) [219] и Fe(II) (1.766(11) Å) [72] производных с неклассическими иллидными лигандами, а также для комплексов Pd(II)

с обычными NHC-илидами (1.750(7)–1.794(8) Å) [220]–[222]. Модификация лигандного моста не влияет на структурные характеристики комплексов **8** и **9** (Таблица 15), но Ph-замещенные производные термодинамически более стабильны за счёт большей делокализации отрицательного заряда на иллидном атоме углерода (**8b**: –0.306; **9b**: –0.435), чем в незамещенных аналогах (**8a**: –0.527; **9a**: –0.730), напоминая нестабилизированные и полустабилизированные свободные фосфониевые иллиды [223].

2.2.2. Расчёт возможных механизмов гидрирования кетонов комплексами Mn(I) с NHC–фосфиновыми лигандами

Для каталитического гидрирования ацетофенона в присутствии комплексов **2^{Br}** было рассмотрено несколько возможных вариантов механизма реакции. Механизм внутрисферного переноса гидрид-иона был ранее описан для гидрирования кетонов бидентатными пиридил-имидазольными комплексами Mn(I) [91]. Теоретические расчёты показали, что внутрисферный перенос гидрид-иона от образуемых на стадии активации гидридов *fac*-**2a^H** и *fac,syn*-**2b^H** к ацетофенону неосуществим, поскольку переходные состояния, приводящие к образованию алкоксидных комплексов *fac*-**12** из *fac*-**2a** не удалось локализовать. (Схема 75).

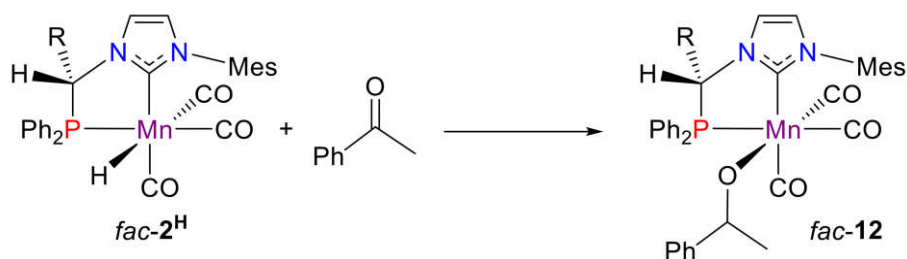


Схема 75. Образование алкоксидов Mn(I) при внутрисферном переносе гидрид-иона от **2^H**.

Следующее предположение было основано на существовании внешнесферного бифункционального механизма [57], [224], где NHC-фосфиновый лиганд выступает в роли донора протона (Схема 76), аналогично исследованному каталитическому циклу гидрирования CO₂ в MeOH комплексом **2a^H** [225]. Соответствующие энергетические профили для гидридных комплексов *fac*-**2a^H** и *fac,syn*-**2b^H** были рассчитаны методом DFT/ωB97XD/def2-TZVP с использованием универсальной модели сольватации (SMD), где в качестве растворителя выбран *t*BuOH. Реакция начинается с образования нековалентно связанных аддуктов **2^H...Me(Ph)C=O** (Схема 76), дестабилизированных на 6.0 и 4.7 ккал/моль относительно исходной смеси ацетофенона и гидридных комплексов **2a^H** и **2b^H**, соответственно. Затем они трансформируются через согласованные переходные состояния **TS4** (Рисунок 24) в соответствующие NHC-илидные комплексы **8** и продукт гидрирования Me(Ph)CHOH. Последующая активация молекулярного водорода комплексами **8** приводит к

регенерации исходных гидридов 2^H . Рассчитанные значения энергий $TS4$ выше 30 ккал/моль свидетельствуют, что данный механизм крайне маловероятен. Он не согласуется и с экспериментальными наблюдениями, поскольку при 60°C в толуоле или $t\text{AmOH}$ в отсутствие основания комплексы $2a^H$ и $2b^H$ оказались неэффективны в гидрировании ацетофенона даже при загрузках 5 мол.%. Восстановление каталитической активности наблюдалось в присутствии основания, что указывает на реализацию более сложного механизма.

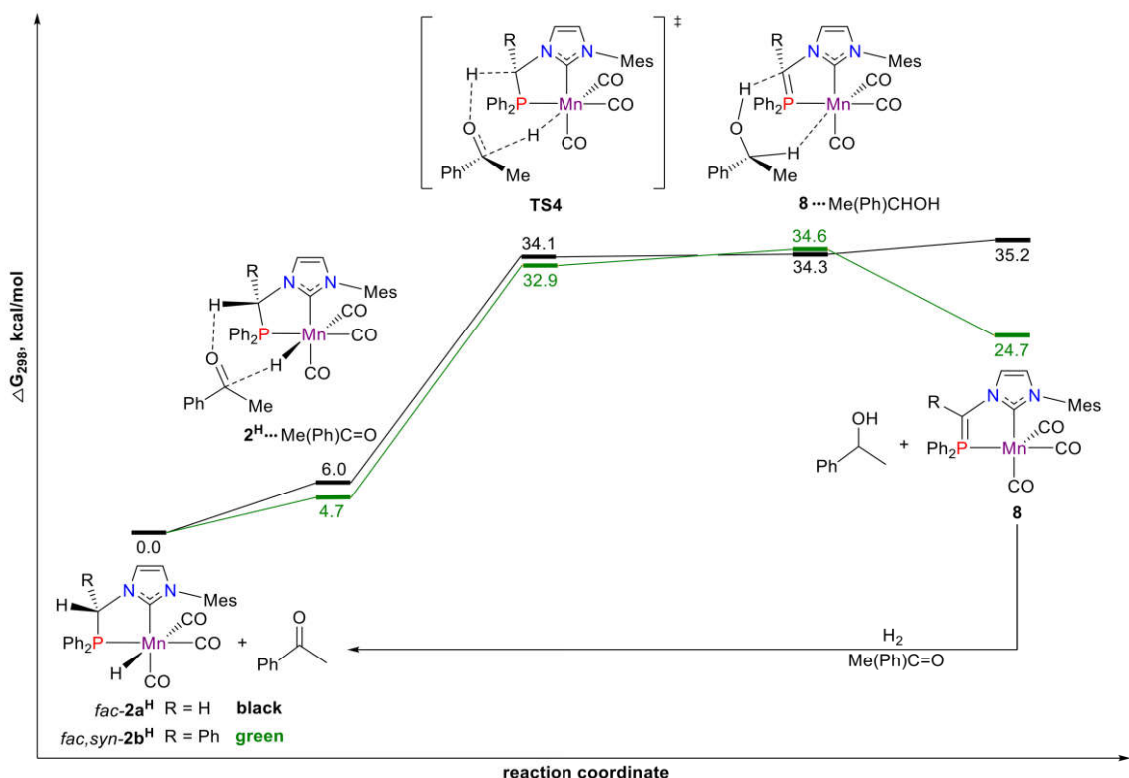


Схема 76. Рассчитанные (DFT/ ω B97XD/def2TZVP/SMD($t\text{BuOH}$)) энергетические профили дляconcertной активации ацетофенона гидридными комплексами Mn(I) $fac-2a^H$ (чёрный) and $fac,syn-2b^H$ (зелёный). Значения ΔG_{298} приведены в ккал/моль относительно $2a^H$ или $2b^H$ для каждого профиля, соответственно.

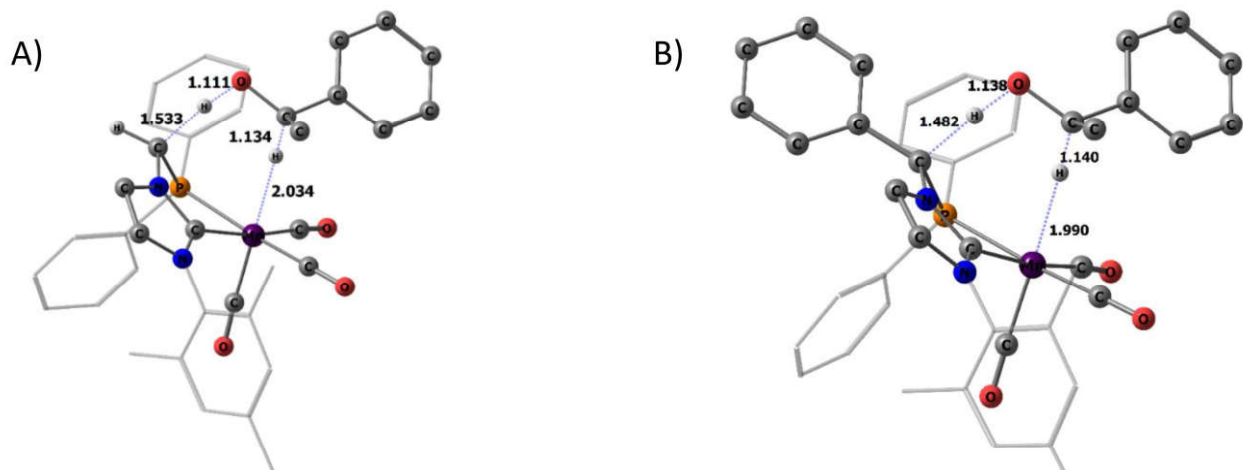


Рисунок 24. Оптимизированная геометрия (DFT/ ω B97XD/def2TZVP/SMD($t\text{BuOH}$)) переходных состояний: A) $TS4a$; B) $TS4b$.

2.2.3. Депротонирование комплексов Mn(I) с ННС-фосфиновыми лигандами и роль основания в гидрировании кетонов

Результаты, полученные при депротонировании С–Н связей в мосту *dpfm* лиганда в комплексе *fac-1^H*, позволили предположить существование подобной реакционной способности для гидридных комплексов **2^H** в присутствии сильных оснований. Гидридный комплекс **2^H** существует в растворе C₆D₆ в виде смеси изомеров *fac,anti-2b^H* и *fac,syn-2b^H* в соотношении 4:1, и в спектрах ЯМР ³¹P{¹H} они характеризуются сигналами при δ_p 117.9 и 113.4 м.д., соответственно (Рисунок 25). В спектрах ЯМР ¹H гидридный сигнал от *fac,anti-2b^H* (δ_H –6,49 м.д., д, ²J_{PH} = 52.3 Гц) находится в более слабом поле относительно сигнала *fac,syn-2b^H* (δ_H –6,73 м.д., д, ²J_{PH} = 51.7 Гц). В ИК спектрах оба изомера **2^H** имеют практически одинаковые положения полос валентных колебаний СО, характерные для *фасиального* расположения карбонильных лигандов (ν_{CO} 1987, 1908, 1893 см⁻¹ в ТГФ).

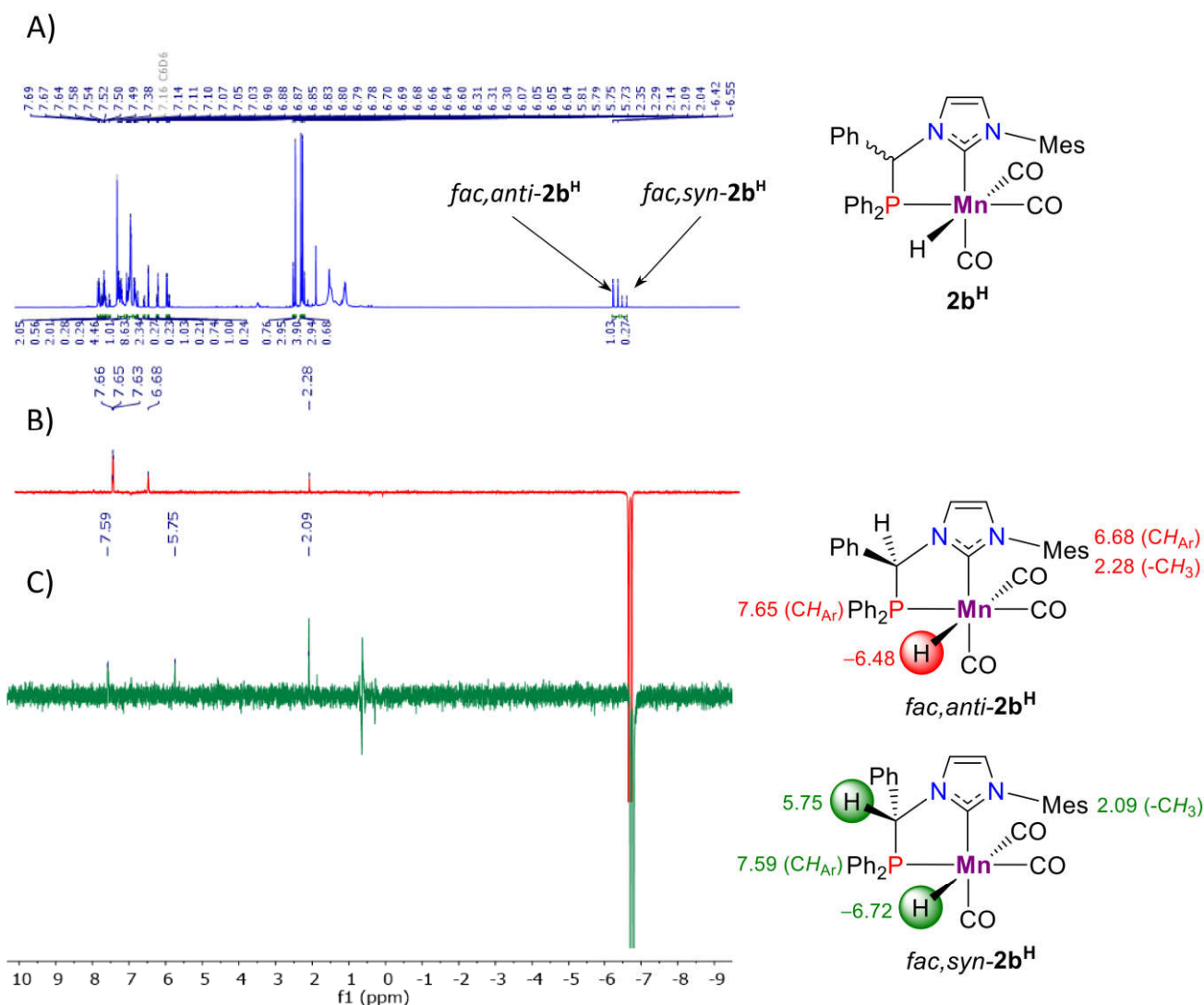


Рисунок 25. Спектры ЯМР комплекса **2^H** в C₆D₆ при 25°C: А) ¹H (400.1 МГц). В) ¹H ¹D NOESY (600.1 МГц, селективное облучение –6.48 м.д.). С) (600.1 МГц, селективное облучение –6.72 м.д.).

В толуоле комплекс **2b^H** не реагировал с избытком KHMDS (5 экв.; $pK_a = 26$ в ТГФ), однако в ТГФ наблюдалась частичная конверсия **2b^H** с образованием термически неустойчивого комплекса K[**13b**] с депротонированным мостом NHC–фосфинового лиганда (Рисунок 26А). В ИК спектрах K[**13b**] характеризуется двумя полосами ν_{CO} при 1960 и 1872 cm^{-1} , сдвинутыми на 30 cm^{-1} в низкочастотную область относительно ν_{CO} исходного **2b^H**. Наличие нового гидридного резонанса при $\delta_H -6.87$ м.д. (д, $^2J_{PH} = 45.3$ Гц) в спектрах ЯМР 1H смеси **2b^H** и KHMDS (Рисунок 26С), подтверждает, что депротонирование **2b^H** происходит на СН(Ph) мост NHC-фосфинового лиганда. В спектрах ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ смеси **2b^H** и KHMDS в ТГФ- d_8 (Рисунок 26В) наблюдается сигнал комплекса K[**13b**] ($\delta_P 79.3$ м.д.), значительно сдвинутый в область сильного поля относительно сигналов изомеров **2b^H** ($\delta_P 112.7$ и 117.5 м.д.). Депротонирование в тех же условиях CH_2 моста в комплексе **2a^H**, обладающего меньшей кислотностью (pK_a HMDS 26 в ТГФ [210]), приводит к сложной смеси продуктов разложения (Рисунок 27). Аналогичная тенденция наблюдалась при депротонировании комплексов Pd(II) с CH_2 and C(H)Ph мостами в NHC-фосфиновом лиганде [226].

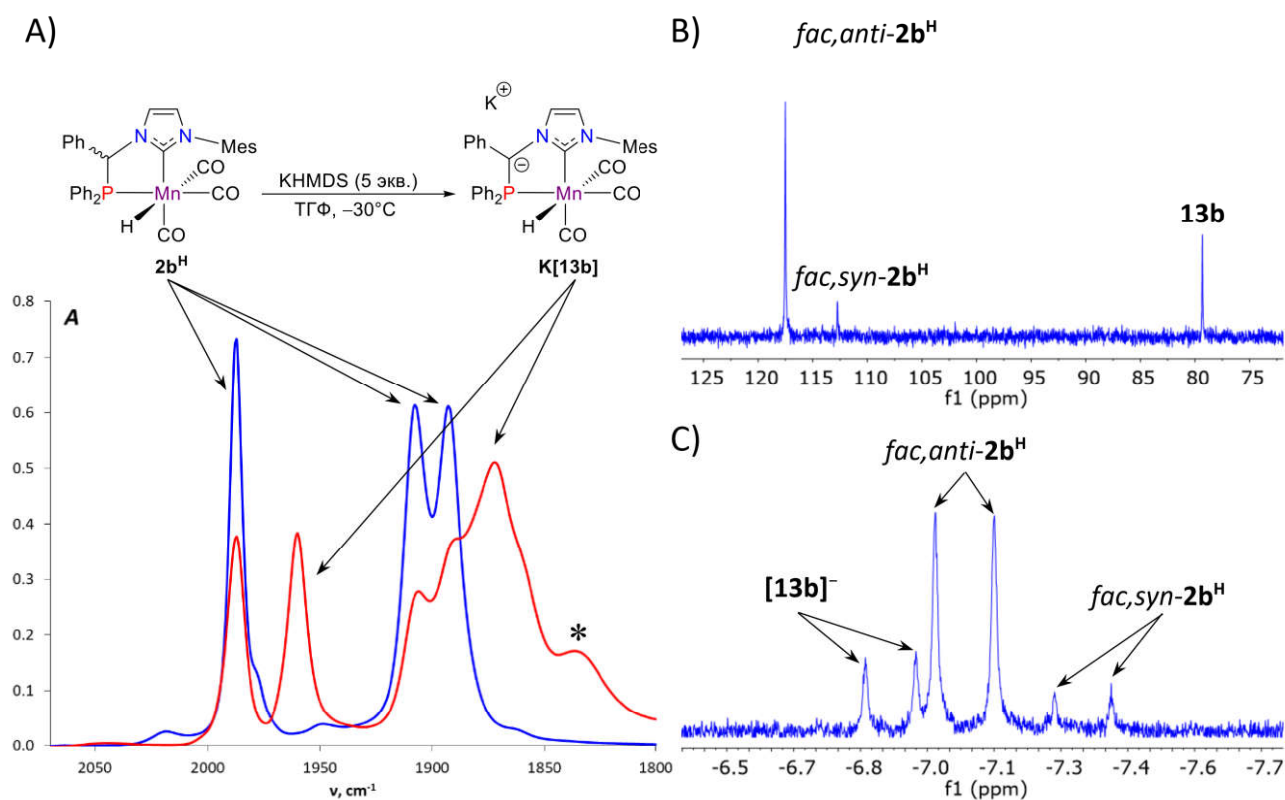


Рисунок 26. ИК спектры комплекса **2b^H** ($n = 0.019$ ммоль, **синий**) и смеси после добавления KHMDS (5 экв., **красный**) в ТГФ при 243 К ($-30^\circ C$); $l = 0.01$ см. Полоса, относящаяся к неидентифицируемым продуктам разложения комплекса K[**13b**] отмечена звёздочкой (*). В) Спектры ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (162.0 МГц) и С) 1H (400. 1 МГц) смеси комплекса **2b^H** ($n = 0.038$ ммоль) и KHMDS (5 экв.) в ТГФ- d_8 при 243 К ($-30^\circ C$).

В присутствии более сильного основания LiNiPr₂ (LDA, p*K*_a = 36 в ТГФ [227]) комплекс **2b^H** депротонируется количественно с образованием Li[**13b**] (Рисунок 28). Несмотря на то, что основные характеристичные сигналы Li[**13b**] в спектрах ЯМР ¹H и ³¹P{¹H} оказались аналогичны наблюдаемым для K[**13b**] (Рисунок 28А), в ИК спектре полосы валентных колебаний CO комплекса Li[**13b**] (ν_{CO} 1976, 1893, 1876 см⁻¹) смещены всего на 15 см⁻¹ от ν_{CO} полос исходного гидрида **2b^H** (Рисунок 28В). Наличие сигнала четвертичного углерода при δс 71.8 м.д. (¹J_{PC} = 88.5 Гц) в спектрах ЯМР ¹³C{¹H} комплекса Li[**13b**] однозначно подтверждает депротонирование **2b^H** по C(H)Ph мосту лиганда.

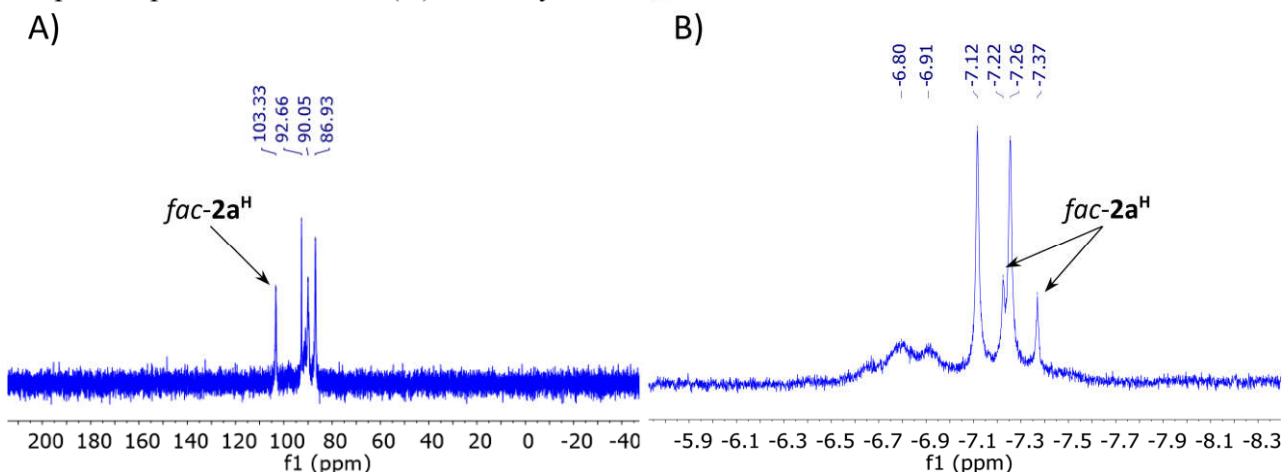


Рисунок 27. Спектры ЯМР А) ³¹P{¹H} (162.0 МГц) и В) ¹H (400.1 МГц) смеси комплекса **2a^H** (*n* = 0.038 ммоль) и KNMDS (5 экв.) в ТГФ-*d*₈ при 243 К (-30°C).

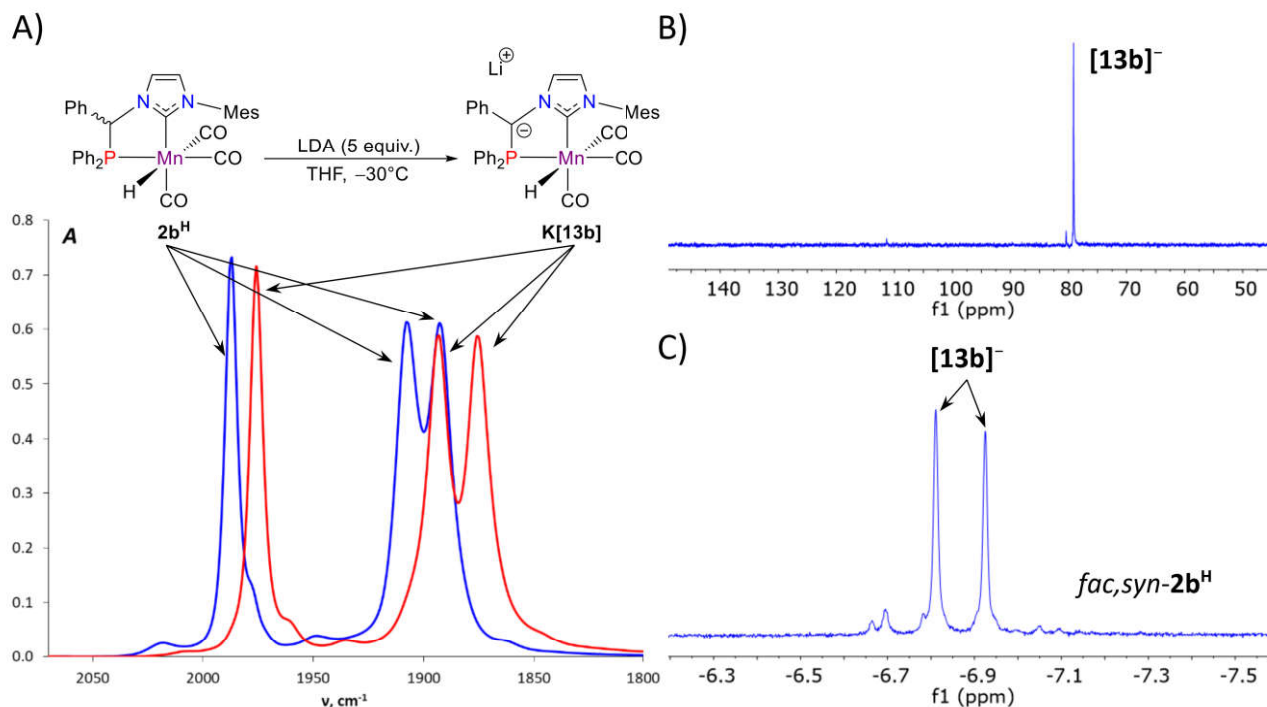


Рисунок 28. ИК спектры комплекса **2b^H** (*n* = 0.019 ммоль, **синий**) и смеси после добавления LDA (5 экв., **красный**) в ТГФ при 243 К (-30°C); *l* = 0.01 см. В) Спектры ЯМР ³¹P{¹H} (162.0 МГц) и С) ¹H (400.1 МГц) смеси комплекса **2b^H** (*n* = 0.038 ммоль) и LDA (5 экв.) в ТГФ-*d*₈ при 243 К (-30°C).

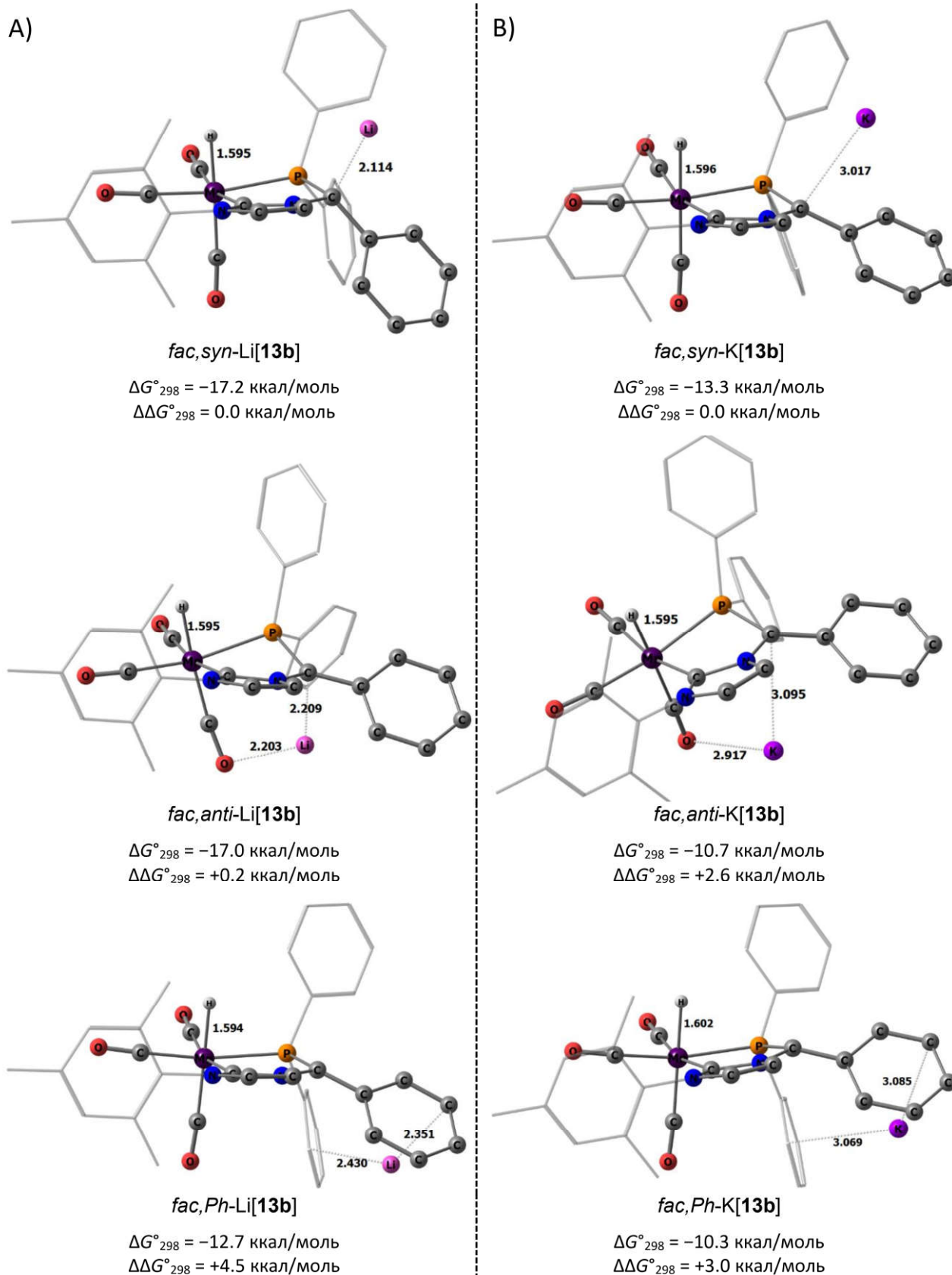


Рисунок 29. Оптимизированная геометрия (ω B97/def2TZVP/SMD(*t*BuOH)) изомеров анионных гидридных комплексов Mn(I): А) Li[13b] и В) K[13b]. Разность в энергии образования $\Delta\Delta G^\circ_{298}$, посчитана относительно *fac,syn*-изомеров.

Сравнение рассчитанных термодинамических параметров образования возможных изомеров с катионами Li^+ или K^+ для $[\text{fac-13b}]^-$ (Рисунок 29) показало, что fac, syn-Li[13b] и fac, syn-K[13b] , где катион щелочного металла координирован к мостиковому карбаниону, термодинамически более стабильны, чем их fac, anti- изомеры, характеризующиеся дополнительными металл-карбонильными взаимодействиями. Более того, образование fac, syn-Li[13b] на 3,9 ккал/моль более выгодно, чем fac, syn-K[13b] , и, следовательно, он склонен к более легкой диссоциации в полярных растворах, давая ионную пару, разделенную растворителем. В то же время комплексы fac, Ph-Li[13b] и fac, Ph-K[13b] с катионами щелочных металлов, координированными между двумя фенильными кольцами молекул CPh и PPh , оказались менее стабильными.

Таблица 16. Рассчитанные (DFT/ $\omega\text{B97XD/def2TZVP/SMD}(t\text{BuOH})$) частоты полос валентных колебаний CO нейтральных и анионных гидридных комплексов Mn(I).

№	Комплекс	$\nu_{\text{CO}}, \text{cm}^{-1}$
1	$\text{fac, anti-2b}^{\text{H}}$	1986, 1898, 1878
2	fac-[13b]^-	1966, 1867, 1856
3	fac, syn-Li[13b]	1975, 1881, 1867
4	fac, anti-Li[13b]	1971, 1895, 1777
5	fac, Ph-Li[13b]	1973, 1879, 1863
6	fac, syn-K[13b]	1975, 1879, 1868
7	fac, anti-K[13b]	1974, 1895, 1825
8	fac, Ph-Li[13b]	1972, 1876, 1860

Согласно данным колебательного анализа, все полосы ν_{CO} в свободном анионном гидридном комплексе $[\text{fac-13b}]^-$ смещены к более низким частотам на 20–31 cm^{-1} в сравнении с нейтральным $\text{fac, anti-2b}^{\text{H}}$ (Таблица 16, записи 1 и 2). Этот низкочастотный сдвиг согласуется с более высокой донацией α -депротонированного фосфинового лиганда в $[\text{fac-13b}]^-$. Координация катиона щелочного металла приводит к увеличению сдвига значений ν_{CO} на 9–14 cm^{-1} для наиболее стабильных fac, syn- изомеров (Таблица 16, записи 3 и 6). В то время как теоретические значения, полученные для fac, syn-Li[13b] (ν_{CO} 1975, 1881, 1867 cm^{-1}), полностью совпадают с экспериментальными (ν_{CO} 1976, 1893, 1876 cm^{-1}), значения ν_{CO} для менее стабильных fac, anti- и fac, Ph- изомеров (Таблица 16, записи 4, 5, 7 и 8) не согласуются с экспериментальными наблюдениями. Таким образом, полосы (ν_{CO} 1960, 1872 cm^{-1}), наблюдаемые экспериментально при депротонировании $\text{fac, anti-2b}^{\text{H}}$ с помощью KNMDS , вероятно, принадлежат сольватно-сепарированной ионной паре $\text{fac-[13b]}^-//[\text{K}(\text{TGF})_n]^+$, обладающей сходными со свободным анионным гидридом $[\text{fac-13b}]^-$ ИК характеристиками (ν_{CO} 1966, 1867, 1856 cm^{-1} ; Таблица 16 запись 2).

В противоположность нейтральному гидридному комплексу **2b^H**, инертному в гидрировании кетонов, добавление бензофенона (2 экв.) к растворам K[**13b**] или Li[**13b**] в ТГФ привело к восстановлению карбонильной группы. После гидролиза в реакционной смеси присутствовал продукт реакции гидрирования Ph₂CHOH, обнаруженный с помощью ЯМР-спектроскопии (Рисунок 30). Этот же продукт был идентифицирован в аналогичных условиях и после гидролиза реакционной смеси **2a^H**/KHMDS/Ph₂C=O, что согласуется с образованием анионного интермедиата K[**13a**].

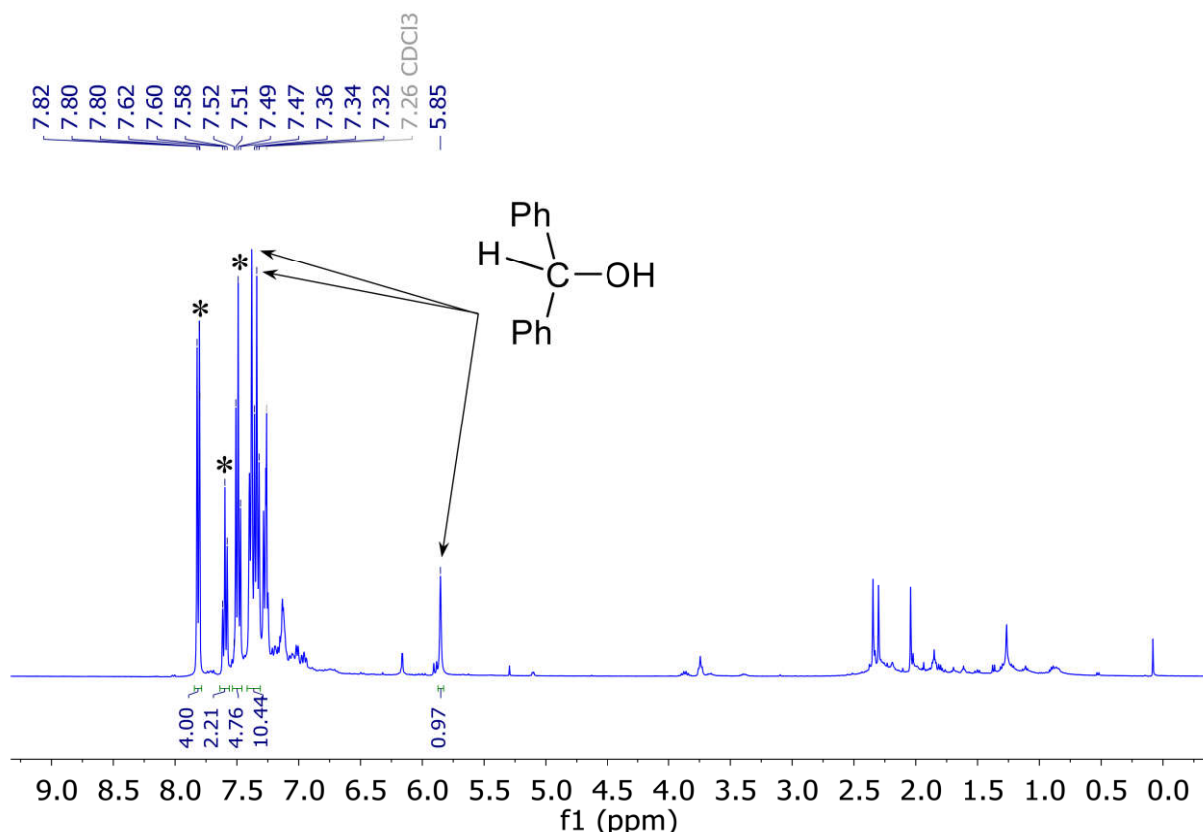


Рисунок 30. Спектр ЯМР ¹H (400.1 МГц, CDCl₃, 25°C) реакционной смеси, полученной из Li[**13b**] и Ph₂CO (2 экв.) после гидролиза. Сигналы остаточного бензофенона отмечены звёздочкой (*).

Различная реакционная способность нейтральных и анионных гидридов Mn(I) с кетонами, вероятно, связана с их гидридодонорными способностями [44]. Рассчитанные термодинамические значения гидридности ΔG^o_{H⁻} (Таблица 17) показывают, что нейтральный гидрид **2a^H** на 3,5 ккал/моль более гидридный, чем **2b^H**. Значительное уменьшение значения ΔG^o_{H⁻} происходит при депротонировании мостика C(H)Ph, что соответствует более высокой гидридности анионных комплексов [13]⁻. Разница в гидридности для анионных комплексов [13a]⁻ и [13b]⁻ незначительна, но с учетом эффекта противокатионирования *fac,anti*-Li[**13b**] оказался на 3,7 ккал/моль более гидридным, чем незамещенный аналог *fac,anti*-Li[**13a**] (Таблица 17).

Таблица 17 Рассчитанные (ω B97XD/def2-TZVP/SMD(*t*BuOH)) значения длин связей, NBO зарядов и гидридононой способности ($\Delta G_{\text{H}^-}^{\circ}$ 298) для нейтральных и анионных ННС-фосфин гидридных комплексов Mn(I).

№	Комплекс	Длины связей, Å		NBO заряды			$\Delta G_{\text{H}^-}^{\circ}$, ккал/моль
		P–C _{мост}	Mn–H	H _{Mn}	C _{мост}	Mn(CO) ₃	
1	<i>fac</i> -2a ^H	1.843	1.595	–0.104	–0.531	–0.708	45.4
2	<i>fac,syn</i> -2b ^H	1.881	1.605	–0.113	–0.335	–0.687	48.9
3	[13a] [–]	1.739	1.604	–0.137	–0.849	–0.768	35.2
4	[13b] [–]	1.750	1.605	–0.143	–0.504	–0.733	35.5
5	<i>fac,anti</i> -Li[13a]	1.780	1.596	–0.122	–0.929	–0.767	42.7
6	<i>fac,anti</i> -Li[13b]	1.762	1.594	–0.125	–0.478	–0.711	39.0

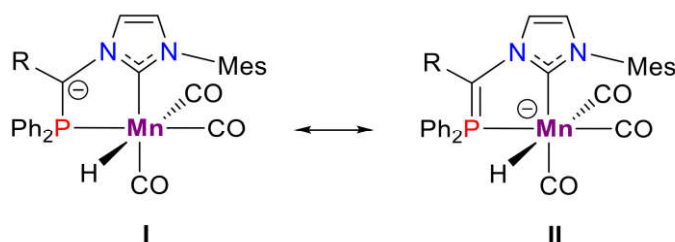


Схема 77. Две резонансные формы структуры анионных гидридных комплексов [13a][–] (R = H) и [13b][–] (R = Ph).

Для анионных гидридных комплексов можно предложить две резонансные формы (Схема 77). Сравнивая теоретические данные по молекулярной геометрии нейтральных 2^H и анионных гидридов [13][–] (Таблица 17) Связь P–C(R) укорачивается примерно на 0.1 Å при депротонировании ННС-фосфинового мостика, тогда как связь Mn–H остается почти незатронутой. Естественно, заряды на мостиковом атоме углерода (C_{мост}) в анионных комплексах [13a][–] и [13b][–] более отрицательны, чем в соответствующих нейтральных гидридах, в то время как гидридный лиганд и [Mn(CO)₃] молекула демонстрируют меньшее изменение заряда. Таким образом, электронная структура гидридных комплексов [13][–] ближе к резонансной форме с анионным ННС-фосфином (Схема 77, I), а не к неклассическому ННС-иллиду (Схема 77, II).

2.2.4. Анионные гидридные комплексы в неклассическом механизме каталитического гидрирования кетонов

Экспериментальные наблюдения позволили предположить участие анионных гидридных комплексов Mn(I) [13][–] в процессе гидрирования кетонов. Предложенный внешнесферный межмолекулярный механизм, в котором анионный гидрид выступает в качестве донора гидрид-иона, а *трет*-бутиловый спирт в качестве донора протона, имеет разумные барьеры активации (Схема 78). Самые высокие рассчитанные барьеры активации 20.5 и 25.3 ккал/моль

соответствуют переносу гидрида из $[13a]^-$ и $[13b]^-$, соответственно. Эти значения на 8–10 ккал/моль ниже, чем в ранее рассмотренном внутримолекулярном бифункциональном механизме (Схема 76).

Каталитический цикл начинается с образования аддукта анионного гидрида $[13]^-$, ацетофенона и *t*BuOH. Последующий прямой перенос гидрида через **TS5** приводит к образованию NHC-илидного комплекса **8** и $Me(Ph)CHO^-$, связанного водородной связью с молекулой *t*BuOH. В результате кооперативной активации H_2 комплексом **8** образуется нейтральный гидрид 2^H . Депротонирование 2^H регенерирует анионный комплекс $[13]^-$ и замыкает каталитический цикл. Более низкая энергия активации была получена для гидридного переноса от *меридионального* изомера $mer^{NHC}-[13a]^-$ ($\Delta G_{298}^\ddagger = 18.9$ ккал/моль) (Схема 79). Тем не менее, участие *меридиональных* комплексов в этой реакции маловероятно, так как термодинамическая стабильность $mer^{NHC}-[13a]^-$ на 2.2 ккал/моль ниже, чем у *фасиального* изомера $fac-[13a]^-$. Наличие фенильного заместителя в комплексе 2^H увеличивает кислотность связи C–H в мосту лиганда и стабилизирует анионный гидридный комплекс $[13b]^-$ (Схема 80), необходимый для переноса гидрида на субстрат, что приводит к повышению каталитической активности.

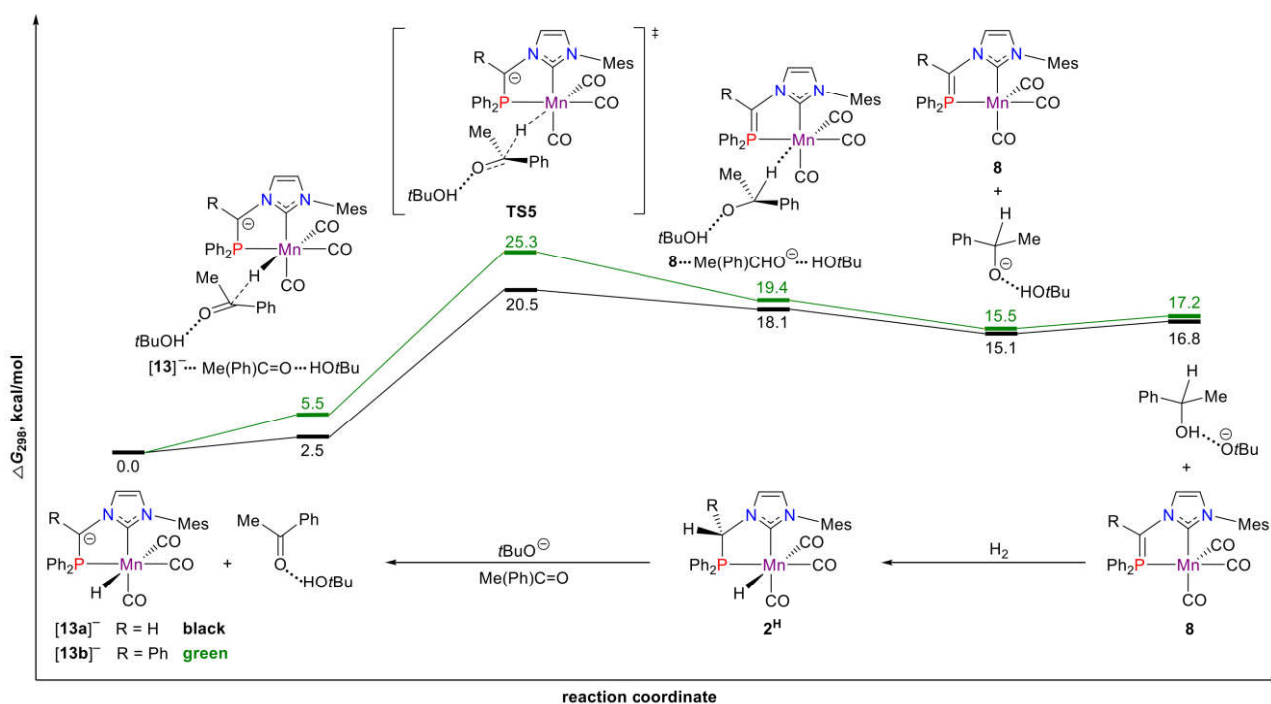


Схема 78. Рассчитанные (DFT/ ω B97XD/def2TZVP/SMD(*t*BuOH)) энергетические профили для, ассилируемой *t*BuOH, реакцией между ацетофеноном и гидридными комплексами Mn(I) $[13a]^-$ (чёрный) and $[13b]^-$ (злѐный). Нековалентные взаимодействия отмечены точками. Значения ΔG_{298} приведены в ккал/моль относительно $[13a]^-$ или $[13b]^-$ для каждого профиля, соответственно.

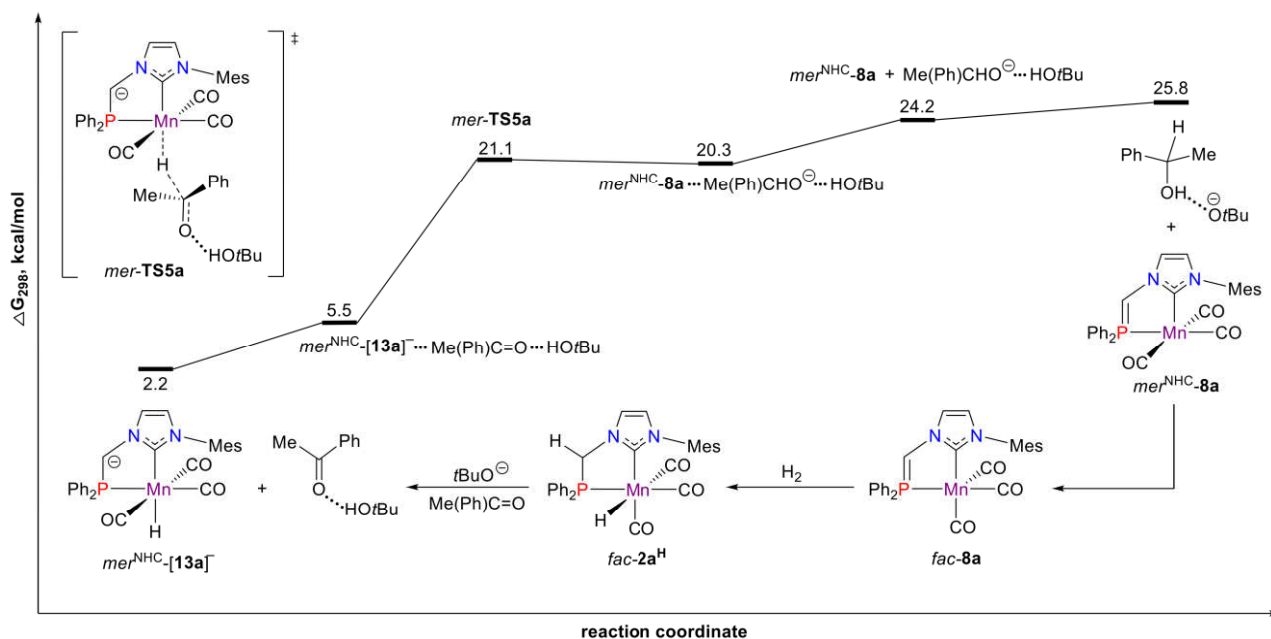


Схема 79. Нековалентные взаимодействия отмечены точками. Значения ΔG_{298} приведены в ккал/моль относительно *fac,syn*-[**13a**]⁻ для каждого профиля, соответственно. Нековалентные взаимодействия отмечены точками.

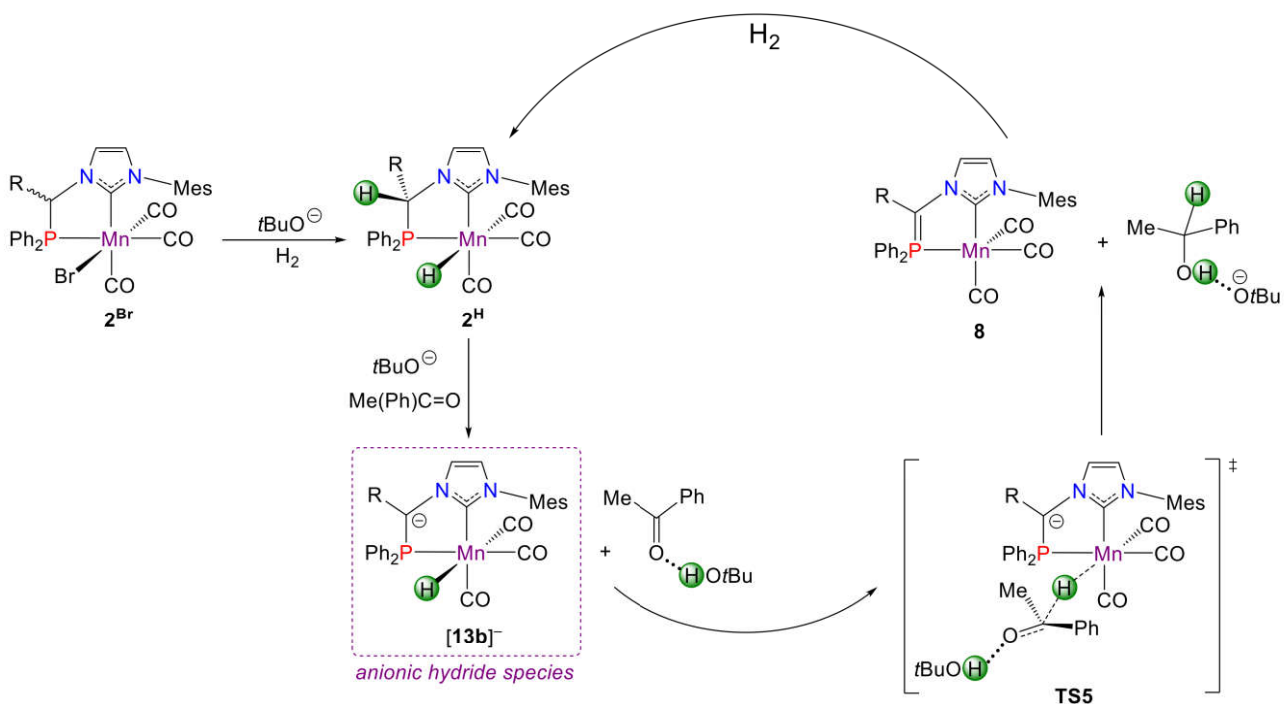


Схема 80. Внешнесферный межмолекулярный механизм гидрирования ацетофенона комплексами **2a^{Br}** и **2b^{Br}**.

2.3. Межмолекулярная биметаллическая кооперация в Mn(I)-катализируемом дегидрировании амин-боранов

В процессе исследования реакции переноса гидрид-иона от *fac*-[(L-L')Mn(CO)₃H] (**1^H**–**3^H**) к кислотам Льюиса, была неожиданно обнаружена способность катионного комплекса **1^{BuCl+}** дегидрировать Me₂NHBH₃ (DMAВ) (Схема 81). Добавление при 50°C избытка DMAВ к катионному комплексу **1^{BuCl+}**, сгенерированному *in situ* из **1^H** и [Ph₃C](B(C₆F₅)₄) в *n*BuCl, приводит к медленному выделению H₂ с TOF 0.6 ч⁻¹. Дальнейшие исследования показали, что аналогичные комплексы **2^{BuCl+}** и **3^{BuCl+}** с более электронодонорными лигандами проявляют бóльшую каталитическую активность в тех же условиях. В случае 4 мол.% комплекса **2^{BuCl+}** полная конверсия Me₂NHBH₃ достигается за 2.8 ч (TOF 9 ч⁻¹). Реакция, катализируемая **3^{BuCl+}** при загрузке 1 мол.%, завершается менее чем за 1 ч (TOF 143 ч⁻¹) с выделением 1 эквивалента водорода на молекулу Me₂NHBH₃. По активности комплекс **3^{BuCl+}** превосходит известные катализаторы на основе Mn для дегидрирования DMAВ (TOF 0.8–11 ч⁻¹) [151], [153], была проведена дальнейшая оптимизация этой системы.

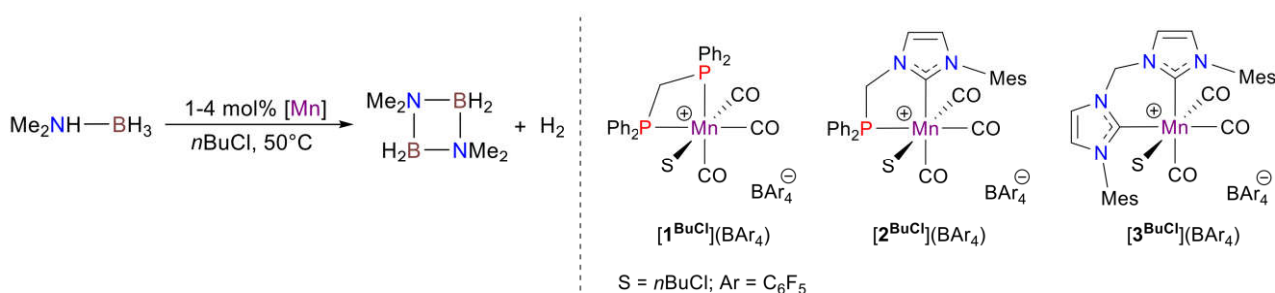


Схема 81. Дегидрирование Me₂NHBH₃ в присутствии катионных комплексов Mn(I).

2.3.1. Оптимизация каталитического процесса

Поскольку гидриды марганца чувствительны к воздуху и медленно разлагаются в хлорированных растворителях, были использованы альтернативные источники катионных частиц Mn(I). Сначала был получен стабильный катионный комплекс **[3^{MeCN}](BF₄)** из соответствующего бромидного комплекса **3^{Br}** и AgBF₄ в растворе MeCN. Это соединение было выделено с выходом 85% и полностью охарактеризовано методами ИК и ЯМР спектроскопии, а также рентгеновской дифракции (Рисунок 31А). Синтез **3^{Br}** был модифицирован [228], [229], и согласно новой методике, использование слабого основания K₂CO₃ в ДМФА при 120°C позволяет получать целевой продукт с выходом 82%, а также избежать образования свободных карбенов под действием сильных оснований, таких как KHMDS и *t*BuOK.

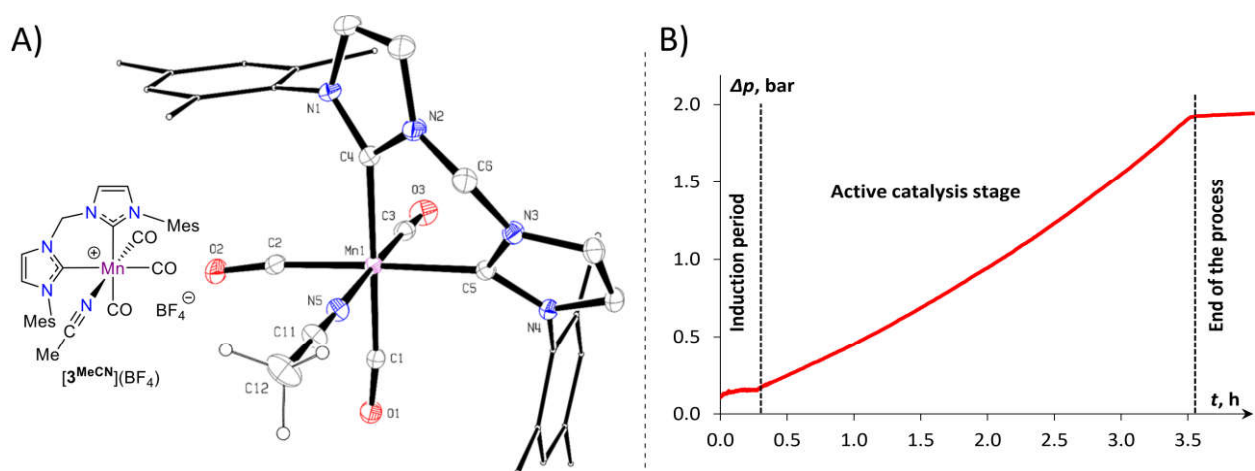


Рисунок 31. А) Структура комплекса $[3^{\text{MeCN}}](\text{BF}_4)$ (20% вероятность эллипсоидов, противоион BF_4^- и атомы водорода в ННС и мезитильных группах не отображены). В) Общий вид кинетической кривой (зависимость Δp от времени) выделения H_2 при дегидрировании DMAV системой $3^{\text{Br}}/\text{NaBPh}_4$.

Таблица 18. Optimization of DMAV^a dehydrogenation catalyzed by bis(NHC) Mn(I) complexes.

№	Катализатор	Растворитель	Добавка	Время, ч	TON ^b	TOF ^c , ч ⁻¹
1	$[3^{\text{MeCN}}](\text{BF}_4)$	PhCl	–	26	981	38
2	3^{Br}	PhCl	NaBF_4	69	902	13
3	3^{Br}	PhCl	NaBPh_4	3.9	1000	259
4	3^{Br}	PhCl	$\text{NaB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$	4.1	1000	244
5	3^{Br}	PhF	NaBPh_4	6.7	1000	149
6	3^{Br}	ТГФ	NaBPh_4	26	1000	38
7 ^d	3^{Br}	CH_2Cl_2	NaBPh_4	11	100	9
8 ^e	3^{Br}	PhCl	NaBPh_4	4.0	1000	256
9	3^{Br}	PhCl	–	118	535	5
10	3^{H}	PhCl	–	69	253	4

^a Me_2NHBH_3 (1.5 ммоль), катализатор (0.1 мол.%), натриевая соль (1.0 мол.%), 2 мл растворителя в закрытом сосуде при 50°C.
^b Значения TON рассчитаны по изменению давления выделяющегося H_2 . ^c Значения TOF рассчитаны с учётом периода индукции в 10–20 минут, необходимого для активации катализатора. ^d 3^{Br} (1 мол.%) и NaBPh_4 (10 мол.%) при 30°C. ^e В присутствии 250 экв. ртути.

Дегидрирование DMAV комплексом $[3^{\text{MeCN}}](\text{BF}_4)$ в *n*BuCl протекает с незначительной эффективностью, однако в более химически инертном растворителе PhCl количественная конверсия DMAV достигается всего при 0.1 мол.% катализатора (Таблица 18, строка 1). Аналогичный катионный комплекс можно получить *in situ* из 3^{Br} и NaBF_4 в PhCl (Таблица 18, строка 2), однако каталитическая активность этой системы ниже, чем у изолированного катионного комплекса $[3^{\text{MeCN}}](\text{BF}_4)$. Использование натриевых солей с некоординирующими анионами улучшило характеристики каталитической системы с 3^{Br} (Таблица 18, строки 3–4), и значения TOF 244–259 ч⁻¹ превзошли первоначально полученные для комплекса 3^{BuCl^+} в *n*BuCl. Короткий индукционный период (10–15 мин) до начала активного выделения водорода наблюдался во всех экспериментах с системами 3^{Br} /натриевая соль (Рисунок 31В).

Проведение каталитической реакции в различных растворителях показало несколько худшие результаты для PhF (Таблица 18, строка 5) в сравнении с PhCl, а использование ТГФ заметно снизило эффективность каталитической системы (Таблица 18, строка 6). Присутствие координирующего растворителя или противоиона препятствует координации субстрата к катионному комплексу, что приводит к низкой скорости реакции. Медленная кинетика реакции также наблюдается в CH₂Cl₂ при 30°C (Таблица 18, строка 7) при загрузке катализатора 1 моль%. Поскольку дегидрирование амин-боранов катализируется металлическими наночастицами [153], [169], [230], гомогенность каталитической системы была проверена с помощью ртутного теста [231]–[233]. Добавление ртути не повлияло на скорость и выход каталитической реакции дегидрирования (Таблица 18, строка 8), подтверждая гомогенный механизм. Кроме того, нейтральные комплексы **3^{Br}** и **3^H** без добавления натриевой соли проявляют незначительную активность (Таблица 18, строки 9–10), что указывает на необходимость участия катионного комплекса для эффективного катализа.

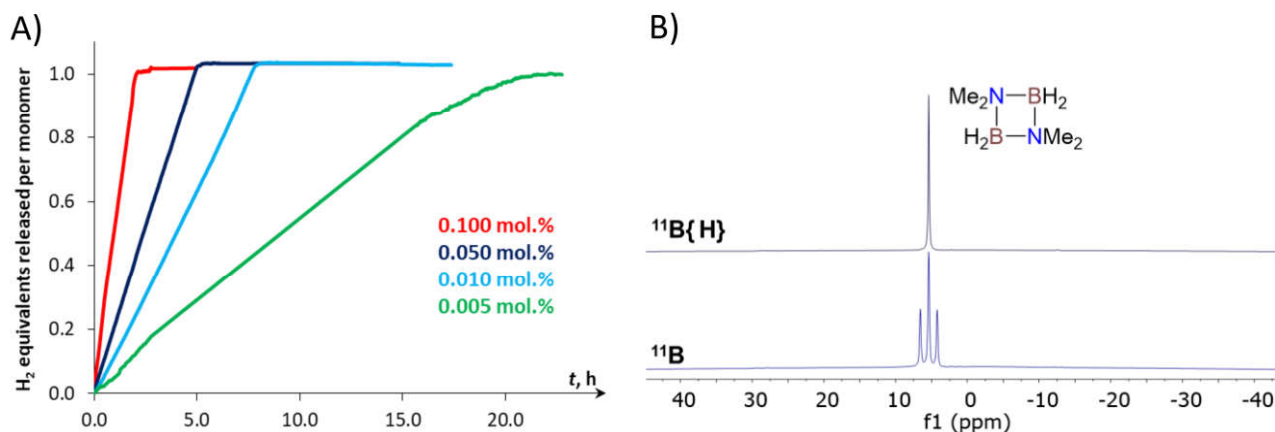


Рисунок 32. А) Кинетические кривые выделения H₂ для дегидрирования DMAВ в присутствии различных концентраций **3^{Br}** и загрузке NaBPh₄ 1 мол.% при 60°C. В) Спектры ЯМР ¹¹B и ¹¹B{¹H} (128.3 МГц, PhCl/C₆D₆, 25°C) продуктов полученных в результате дегидрирования DMAВ, катализируемого комплексом **3^{Br}** (0.005 мол.%) и NaBPh₄ (1.0 мол.%) при 60°C.

Таблица 19. Дегидрирование Me₂NBH₃^a при различных загрузках **3^{Br}**/NaBPh₄.

№	3^{Br} , мол.%	Время, ч	H ₂ , экв. ^{b,c}	TON ^{b,c}	TOF, ч ⁻¹ ^{b,c}
1	0.1	2.1	>0.99	1000	476
2	0.02	4.8	>0.99	5000	1058
3	0.01	8.7	>0.99	10000	1157
4	0.005	24.6	0.81	16221	661
5	0.005 ^d	14.4	0.91	18242	1267
6	–	60	<0.01 ^e	–	–

^a Me₂NBH₃ (1.5 ммоль), NaBPh₄ (0.5–1.0 мол.%), PhCl (2 мл) в закрытом сосуде при 60°C. ^b Среднее значение, полученное из двух независимых экспериментов при одинаковых условиях. ^c Значения рассчитаны по изменению давления выделяющегося H₂ и результатам интегрирования сигналов продуктов в ЯМР ¹¹B спектрах реакционной смеси. ^d В темноте. ^e Эксперименты сравнения проводились в условиях идентичных Mn-катализируемому процессу.

Повышение температуры до 60°C значительно ускоряет скорость реакции (Таблица 19, строка 1), и загрузка катализатора может быть уменьшена до 0.005 мол.%. В таких условиях максимально достигаемое значение TON составило 16221 при TOF 661 ч⁻¹, что соответствует 0.81 экв. выделившегося водорода (Таблица 19, строки 2–4). Проведение каталитического процесса в темноте способствовало увеличению эффективности, и достигнутое значение TON составило 18242 при 0.005 мол.% комплекса **3^{Br}** (Таблица 19, строка 5). В этих же условиях, но в отсутствии катализатора, выделение газа из Me₂NHBH₃ не наблюдалось (Таблица 19, строка 6). Согласно спектрам ЯМР ¹¹B реакционной смеси, основным продуктом дегидрирования Me₂NHBH₃ является циклический димер (Me₂NBH₂)₂.

Достигнутая каталитическая эффективность системы **3^{Br}**/NaBPh₄ более чем в 50 раз превосходит результаты, полученные ранее для других катализаторов на основе 3d металлов (TON 20–330) для дегидрирования DMAВ, учитывая, что для большинства из них необходима активация сильными основаниями (*n*BuLi, *t*BuOK) [109], [118] или УФ-светом [111], [169]. Установленные значения TON также оказались выше соответствующих для производных благородных металлов (TON до 2240) [234]–[240]. Единственная сопоставимая по производительности каталитическая система была Ru(асас)₃/олеиламин (TON 15000), однако скорость дегидрирования DMAВ в этом случае была медленнее (TOF 78 ч⁻¹ при 60°C) [236].

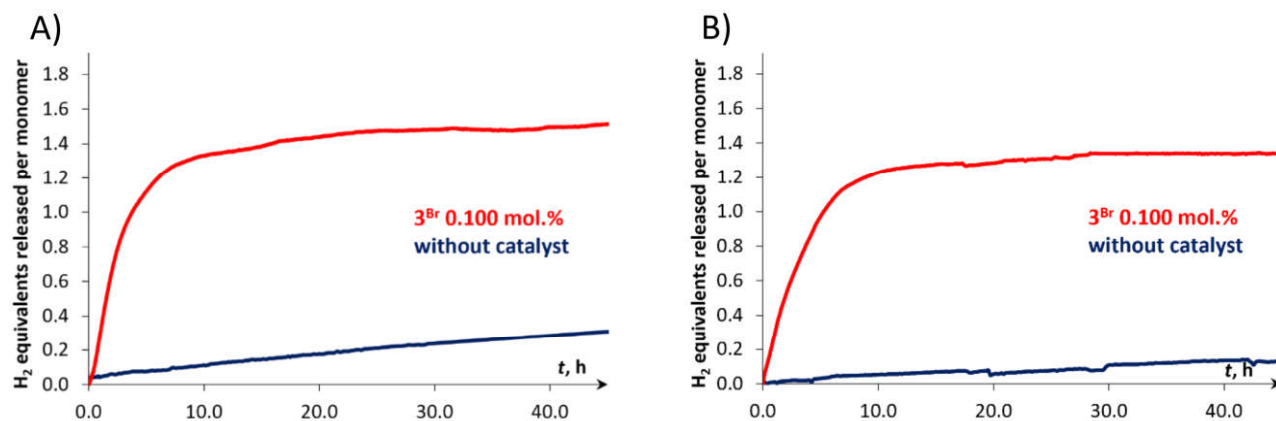


Рисунок 33. Кинетические кривые выделения H₂ для дегидрирования А) ТВАВ (69.6 мг, 0.8 ммоль) и В) ММАВ (35.9 мг, 0.8 ммоль) в PhCl (2 мл) при 60°C, катализируемом комплексом **3^{Br}** (0.1 мол.%) в присутствии NaBPh₄ (1 мол.%). Кривые, соответствующие термическому дегидрированию субстратов в отсутствии катализатора, изображены тёмно-синим.

Каталитическая система **3^{Br}**/NaBPh₄ также продемонстрировала умеренную активность и на менее реакционноспособных первичных амин-боранах: *t*BuNH₂BH₃ (ТВАВ), MeNH₂BH₃ (ММАВ) (Рисунок 33). Согласно предварительным результатам, из ТВАВ в присутствии всего 0.1 мол.% катализатора выделяется 1.53 эквивалента H₂ (Таблица 20, строка 1). Анализ реакционной смеси после завершения выделения водорода методом ЯМР ¹¹B показал

конверсию субстрата 90%, где основные продукты дегидрирования: *N*-*трет*-бутилборазин ($t\text{BuNBH}$)₃ (42%) и циклический тример ($t\text{BuNHBH}_2$)₃ (35%). Также в спектрах ЯМР ¹¹B реакционной смеси после завершения катализа (Рисунок 34А) были обнаружены следы интермедиата *N*-*трет*-бутиламиноборана и небольшое количество [B₂H₄(μ-NH*t*Bu)(μ-H)] (8%) и [HB(NH*t*Bu)₂] (5%), получаемых в результате побочного процесса расщепления связи В–N в ТВАВ. Несмотря на медленный процесс выделения водорода при нагревании в PhCl без катализатора (Таблица 20, строка 2), реакция в присутствии **3**^{Br}/NaBPh₄ протекает с более высокой скоростью, высвобождая 1.34 эквивалента H₂ за первые 10 ч реакции (TOF 130 ч⁻¹ за этот период). Далее процесс значительно замедлялся, и в течение следующих 38 часов выделялись только 0.2 дополнительных эквивалента H₂ (Рисунок 33А). Снижение выделения водорода после освобождения первого эквивалента, вероятно, может быть вызвано более трудным поглощением каталитической системой частично дегидрированных продуктов, однако достигнутые значения TON представляет собой лучший результат, когда-либо полученный для ТВАВ среди всех других металлокомплексов [129], [164], [241]–[243].

Таблица 20. Dehydrogenation of various amine-boranes^a catalyzed by **3**^{Br}.

№	Субстрат	3 ^{Br} , мол.%	Время, ч	H ₂ , экв. ^{b,c}	TON (TOF, ч ⁻¹) ^{b,c}
1	ТВАВ	0.1 ^d	48.6	1.53	1527 (31)
2	ТВАВ	–	60	0.36 ^e	–
3	ММАВ	0.1 ^d	28.4	1.34	1343 (47)
4	ММАВ	–	60	0.20 ^e	–
5	АВ	0.1 ^d	60	0.61	611 (10)
6	АВ	–	60	0.07 ^e	–

^a Амин-боран (0.8 ммоль), NaBPh₄ (0.5–1.0 мол.%), PhCl (2 мл) в закрытом сосуде при 60°C. ^b Среднее значение, полученное из двух независимых экспериментов при одинаковых условиях. ^c Значения рассчитаны по изменению давления H₂ и из интегрирования сигналов в ЯМР ¹¹B спектрах. ^d В темноте. ^e Эксперименты сравнения проводились в условиях идентичных Mn-катализируемому процессу.

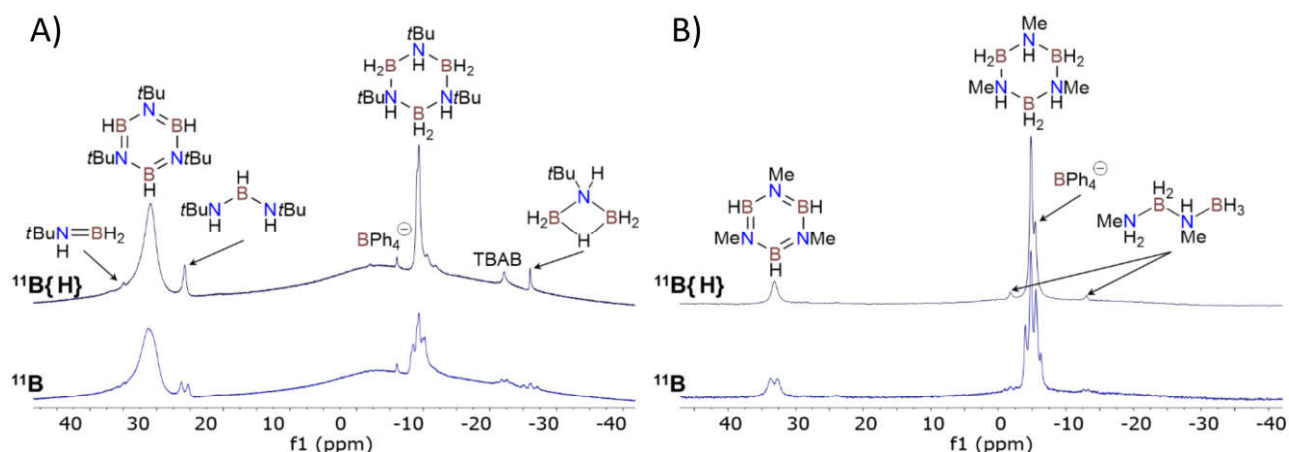


Рисунок 34. Спектры ЯМР ¹¹B и ¹¹B{¹H} (128.3 МГц, PhCl/C₆D₆, 25°C) реакционной смеси после дегидрирования А) ТВАВ и В) ММАВ, катализируемого **3**^{Br} (0.1 мол.%) и NaBPh₄ (1.0 мол.%) при 60°C.

Выделение водорода при дегидрировании ММАВ в присутствии $3^{\text{Br}}/\text{NaBPh}_4$ (Таблица 20, строка 3) протекает медленнее (TOF 123 ч^{-1} за 10 ч), чем в случае $t\text{BuNH}_2\text{BH}_3$, и с меньшим выходом H_2 (1.2 экв. за 10 ч; Рисунок 33В). Снижение реакционной способности каталитической системы, вероятно, обусловлено меньшей растворимостью ММАВ в PhCl и образованием преимущественно полимерных продуктов $[\text{MeNHBH}_2]_n$, выпадающих в осадок по ходу реакции. В спектрах ЯМР ^{11}B жидкой фазы реакционной смеси были обнаружены циклические тримерные BN-продукты и линейный интермедиат $\text{MeNH}_2\text{-BH}_2\text{-MeNH-BH}_3$ (Рисунок 34В), подтверждающий протекание побочной реакции полимеризации метиламиноборана. В отличие от ТВАВ, продуктов расщепления B-N связи не наблюдалось. Каталитическая эффективность системы $3^{\text{Br}}/\text{NaBPh}_4$ (TON 1343) превосходит известные катализаторы на основе 3d-металлов (TON 20–250) [145], [146], [149], [161], [244], уступая лишь высокоактивным комплексам Co (TON до 5000) [150].

Дегидрирование незамещённого амин-борана АВ в тех же условиях приводит к выходу 0.61 эквивалентов газообразного водорода за 60 ч (Таблица 20, строка 5), и образованию смеси нерастворимых полимерных продуктов $[\text{NH}_2\text{BH}_2]_n$. Значение TON каталитического процесса находится в диапазоне 500–550 с учетом поправки на некатализируемое дегидрирование субстрата при нагревании в PhCl (Таблица 20, строка 6). Растворимых олигомерных продуктов в спектрах ЯМР ^{11}B не было обнаружено. Соответственно, полимеризация аминоборана протекает *на металлическом центре*, что может быть связано с низкой растворимостью субстрата в PhCl. Реакция в ТГФ с загрузкой 0.2 мол.% 3^{Br} и 1.0 мол.% NaBPh_4 при 60°C производит 1.5 эквивалентов H_2 за 65 часов (TON 771, TOF 12 ч^{-1}), однако в кипящем ТГФ (66°C) в отсутствие катализатора АВ полностью разлагается с выделением 1 эквивалента H_2 всего за 14 ч. [245]. Относительно результатов лучших каталитических систем на основ комплексов переходных металлов первого ряда, позволяющих выделять 1.7–2.5 эквивалентов H_2 на NH_3BH_3 при 0.1–5 мол.% загрузке катализатора [114], [143], [144], [165]–[167], система $3^{\text{Br}}/\text{NaBPh}_4$, несмотря на медленную скорость реакции в PhCl и низкий выход водорода, все еще превосходит по общей эффективности (TON > 500) катализатор на основе марганца, разработанного группой Д. Гудата (TON *ок.* 70) [68].

2.3.2. Экспериментальные и теоретические исследования реакции дегидрирования диметиламин-борана

Несмотря на кажущуюся простоту каталитической системы $\mathbf{3}^{\text{Br}}/\text{NaBPh}_4$, основанной на генерируемом *in situ* катионном комплексе, причина ее высокой эффективности была неясна. Классические механизмы каталитического дегидрирования амин-боранов, рассмотренные ранее в (Схема 38), *априори* неприемлемы в данном случае. Использование комплексов марганца с bis(NHC) лигандом для активации E–H связей и процессов с переносом водорода систематически учитывает образование гидридного комплекса *fac*-[(bisNHC)Mn(CO)₂H] ($\mathbf{3}^{\text{H}}$) в качестве промежуточного соединения [228], [246], [247]. Тем не менее, для $\mathbf{3}^{\text{H}}$ диссоциация CO лиганда для создания координационной вакансии никогда не была доказана экспериментально. Более того, система $\mathbf{3}^{\text{Br}}/\text{NaBPh}_4$ работает на свету хуже, чем в темноте, когда подавляется вероятное фотоактивируемое выделение CO [151]. Образование дикарбонильного комплекса *fac*-[(bisNHC)Mn(CO)₂(η^2 -H₂)H] из H₂ и $\mathbf{3}^{\text{H}}$ недавно было предложено для Mn-катализируемого гидрирования сложных эфиров [248], но рассчитанный активационный барьер замещения CO на H₂ равный 38.5 ккал/моль, достаточно высок для наблюдаемых значений TOF. Следовательно, *внутрисферный* механизм активации амин-боранов маловероятен для $\mathbf{3}^{\text{Br}}/\text{NaBPh}_4$. Возможная *металл-лиганд кооперация* для bisNHC лиганда также исключена, поскольку реакционная способность подобных dpmm и NHC-фосфиновых лигандов проявляется только при депротонировании CH₂ моста сильными основаниями, [4], [74]. Кроме того, в литературе до сих пор не было зафиксировано кооперативного поведения лиганда bisNHC в наиболее активных катализаторах на его основе. *Биметаллическая активация* также исключена, так как амин-бораны неспособны восстанавливать $\mathbf{3}^{\text{Br}}$ в соответствующие Mn(0) производные, а образование связи металл-металл из радикалов [(bisNHC)Mn(CO)]₃ невозможно из-за стерических препятствий [249].

Исследования механизма дегидрирования DMAВ были начаты с ИК и ЯМР мониторинга каталитического процесса в CH₂Cl₂. Этот растворитель был выбран вместо PhCl благодаря более медленной скорости реакции (Таблица 18, запись 7), отсутствию полос поглощения растворителя в области ν_{CO} и доступности дейтерированного производного для ЯМР исследований. Анализ области ν_{CO} в ИК спектрах раствора $\mathbf{3}^{\text{Br}}/\text{NaBPh}_4/\text{DMAВ}$ показал, что изначально из бромида $\mathbf{3}^{\text{Br}}$ образуется катионный комплекс с координированным субстратом $\mathbf{3}^{\text{DMAВ}^+}$ (Рисунок 35А), который затем трансформируется в гидридный комплекс $\mathbf{3}^{\text{H}}$ (Рисунок 35В). Первоначальное превращение $\mathbf{3}^{\text{DMAВ}^+}$ в $\mathbf{3}^{\text{H}}$ согласуется с периодом индукции, наблюдаемым при мониторинге выделения H₂. Превращение DMAВ в димер (Me₂NBH₂) также наблюдалось по характерным изменениям в области ν_{NH} (Рисунок 36).

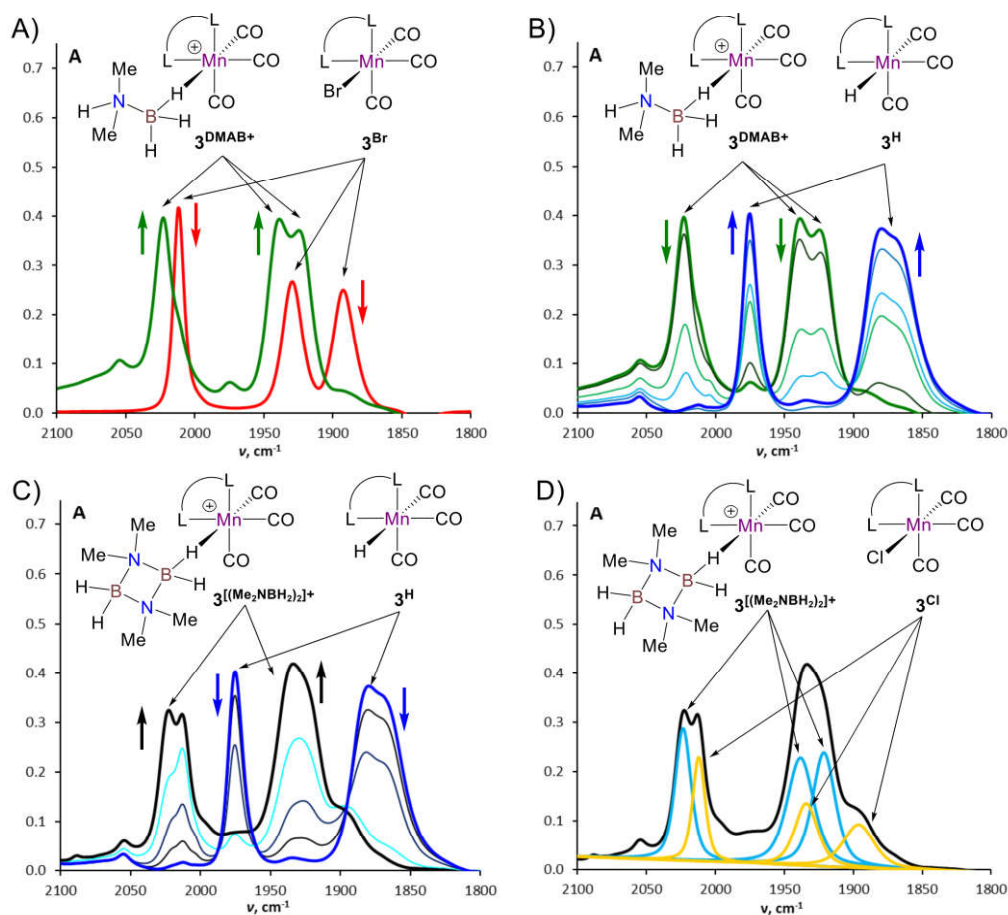


Рисунок 35. ИК мониторинг (область ν_{CO}) дегидрирования DMAB ($c_0 = 0.30$ M) в присутствии 3^{Br} (3.3 мол.%) и $NaBPh_4$ (16.5 мол.%) в CH_2Cl_2 при $30^\circ C$; $l = 0.01$ см, L–L = bisNHC. А) ИК спектры 3^{Br} (красный) и реакционной смеси через 2 мин. после добавления DMAB (зелёный). В) Спектры реакционной смеси от 2 мин. (зелёный) до 20 мин. (синий) и С) от 20 мин. (синий) до 40 мин. (чёрный) реакционного времени.. D) Математическое разложение ИК спектра, полученного через 40 мин. После начала реакции, на составляющие полосы ν_{CO} .

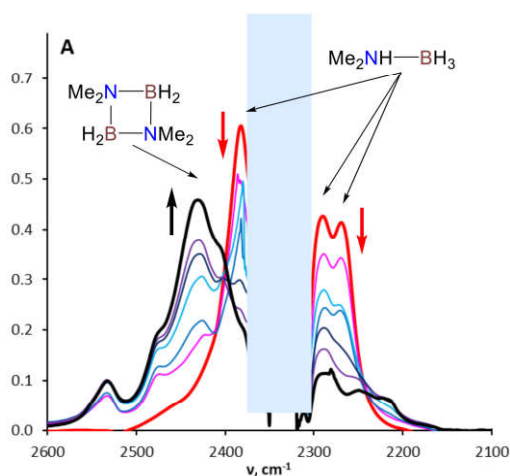


Рисунок 36. ИК мониторинг (область ν_{NH}) дегидрирования DMAB ($c_0 = 0.15$ M) в присутствии 3^{Br} (3.3 мол.%) и $NaBPh_4$ (16.5 мол.%) в CH_2Cl_2 при $30^\circ C$; $l = 0.01$ см. Спектры реакционной смеси после добавления DMAB через: 2 мин. (красный) и 20 мин. (чёрный). Область поглощения растворителя скрыта светло-голубым прямоугольником.

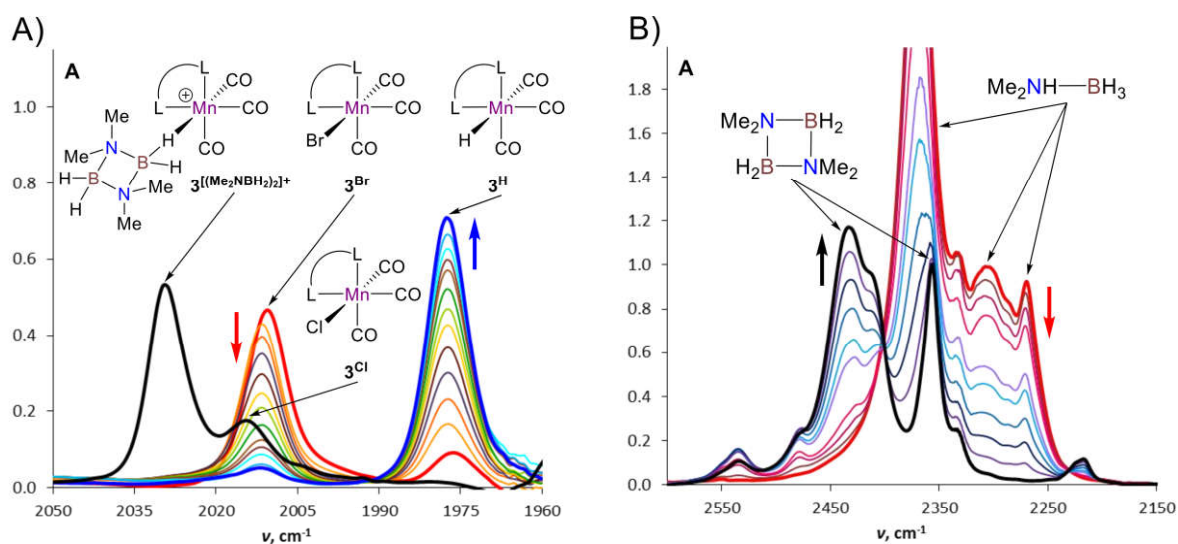


Рисунок 37. ИК мониторинг (в области ν_{BH}) дегидрирования ДМАВ ($c_0 = 0.09 \text{ M}$) в присутствии 3^{Br} (3.3 мол.%) и NaBPh_4 (16.5 мол.%) в PhCl при 30°C ; $l = 0.01 \text{ см}$; $\text{L-L} = \text{bisNHC}$. А) Спектры реакционной смеси в области А) ν_{CO} и В) ν_{BH} , после добавления ДМАВ через: 2 мин. (красный), 55 мин. (синий) и 120 мин. (чёрный).

По окончании реакции в системе остаётся катионный комплекс $3^{[(\text{Me}_2\text{NBH}_2)_2]^+}$ с координированным продуктом реакции дегидрирования $(\text{Me}_2\text{NBH}_2)_2$ и нейтральный хлоридный комплекс 3^{Cl} (Рисунок 35С и 5D). Аналогичная спектральная картина наблюдалась и при проведении ИК мониторинга в PhCl (Рисунок 37), однако в этом растворителе невозможно получить полный набор характеристик промежуточных продуктов реакции.

Во время ЯМР ^{11}B мониторинга реакционной смеси (Рисунок 38, Рисунок 39) был обнаружен сигнал интермедиата $\text{Me}_2\text{N}=\text{BH}_2$ при $\delta_{\text{B}} 37.4 \text{ м.д.}$, что свидетельствует о процессе димеризации в конечный продукт $(\text{Me}_2\text{N}-\text{BH}_2)_2$ вне координационной сферы металла. Спектры ЯМР ^1H в CD_2Cl_2 (Рисунок 40) подтвердили присутствие гидридного комплекса 3^{H} ($\delta_{\text{H}} -7.04 \text{ м.д.}$) во время каталитического процесса, а дополнительный широкий сигнал при $\delta_{\text{H}} -3.38 \text{ м.д.}$ был отнесен к катионному Mn(I) σ -борановому комплексу 3^{DMAVB^+} , наблюдаемому в ИК-спектрах (Рисунок 35А и 35В). Для подтверждения этого предположения был синтезирован, не способный к дегидрированию, модельный катионный комплекс $[3^{\text{TMAVB}}](\text{BPh}_4)$ реакцией Me_3NBH_3 (ТМАВ) с 3^{Br} и NaBPh_4 в CH_2Cl_2 . Структура $[3^{\text{TMAVB}}](\text{BPh}_4)$ (Рисунок 41В) содержит η^1 -ВН координированную молекулу ТМАВ, что ранее наблюдалось для аналогичных полусэндвичевых комплексов Mn(I) [250], [251]. Фрагмент BH_3 проявляется в спектрах ЯМР ^1H $[3^{\text{TMAVB}}](\text{BPh}_4)$ в виде широких сигналов при $\delta_{\text{B}} -11.9 \text{ м.д.}$ и $\delta_{\text{H}} -3.30 \text{ м.д.}$ (Рисунок 41А), и последнее значение хорошо согласуется с ЯМР наблюдениями для каталитического дегидрирования ДМАВ, явно указывая на образование и последующее участие комплекса такой структуры в каталитическом процессе.

Согласно данным ИК и ЯМР, только трикарбонильные комплексы Mn(I) участвуют во всех превращениях каталитического цикла, а образование нейтральных дикарбонилгидридных частиц *fac*-[(bisNHC)Mn(CO)₂(DMAB)H], необходимых для *внутрисферного* механизма N–H/B–H активации, спектрально обнаружено не было.

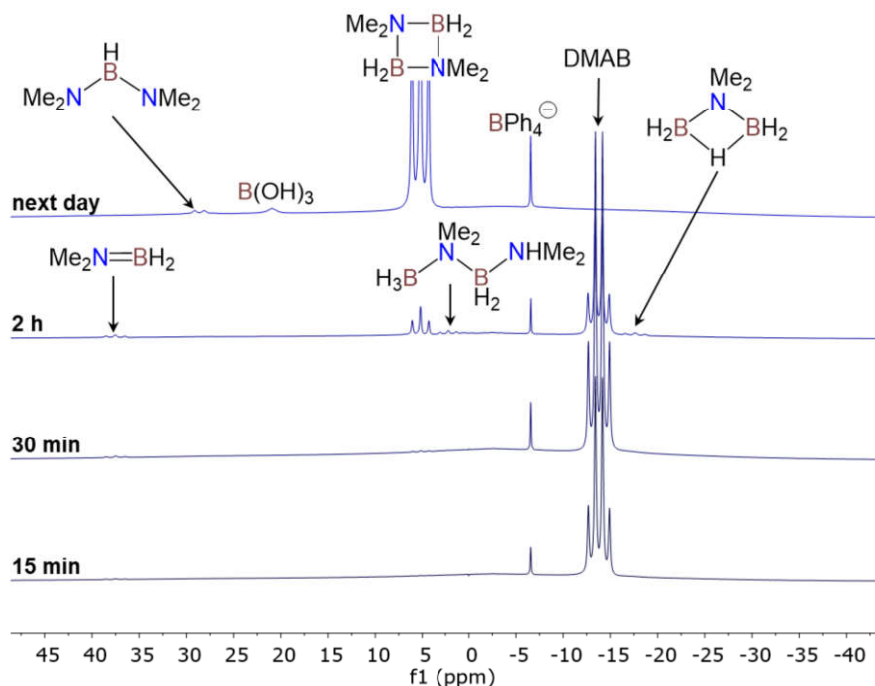


Рисунок 38. ЯМР ¹¹B мониторинг (128.3 МГц, CD₂Cl₂, 25°C) дегидрирования DMAB (*c* = 0.6 М), катализируемого **3**^{Br} (*c* = 0.02 М, 3.3 мол.%) и NaBPh₄ (16.5 мол.%).

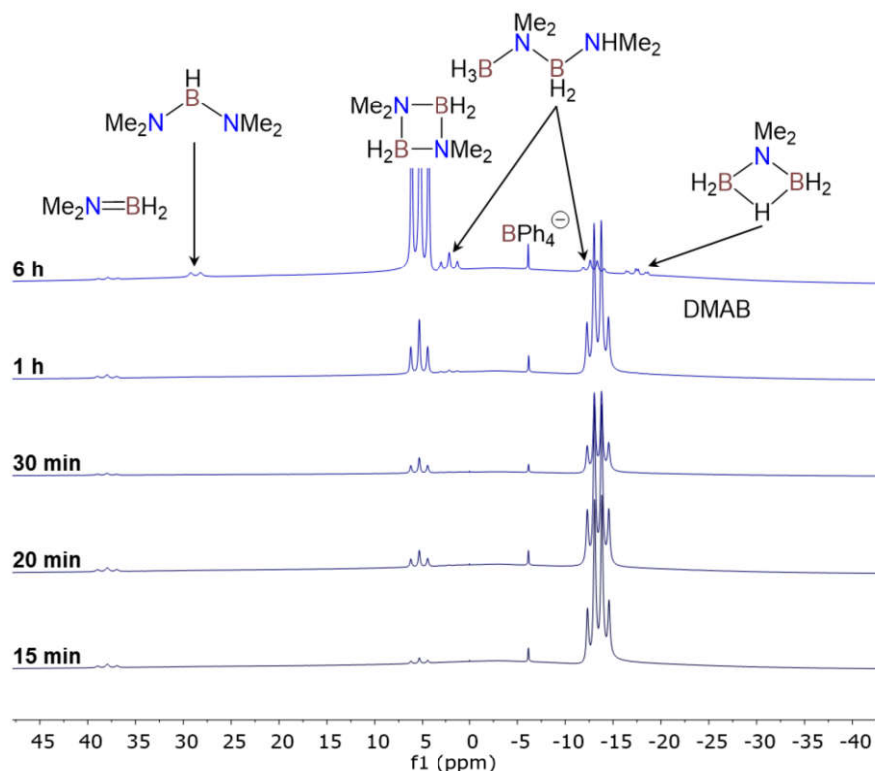


Рисунок 39. ЯМР ¹¹B мониторинг (128.3 МГц, PhCl/C₆D₆, 25°C) DMAB (*c* = 0.6 М), катализируемого **3**^{Br} (0.003 ммоль, 1.0 мол.%) and NaBPh₄ (0.015 ммоль, 5.0 mol.%).

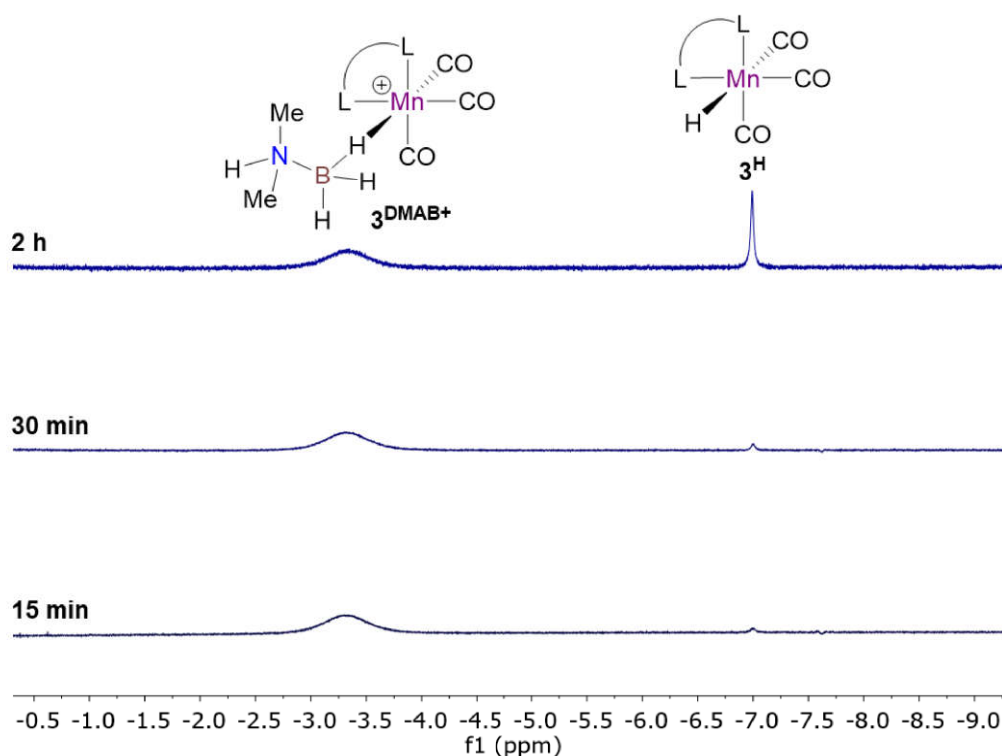


Рисунок 40. ЯМР ^1H мониторинг (400.1 МГц, CD_2Cl_2 , 25°C) дегидрирования ДМАВ (0.3 ммоль), катализируемого by $\mathbf{3}^{\text{Br}}$ (0.01 ммоль, 3.3 мол.%) и NaBPh_4 (0.03 ммоль, 10 мол.%) в CD_2Cl_2 ; $\text{L-L}' = \text{bisNHC}$.

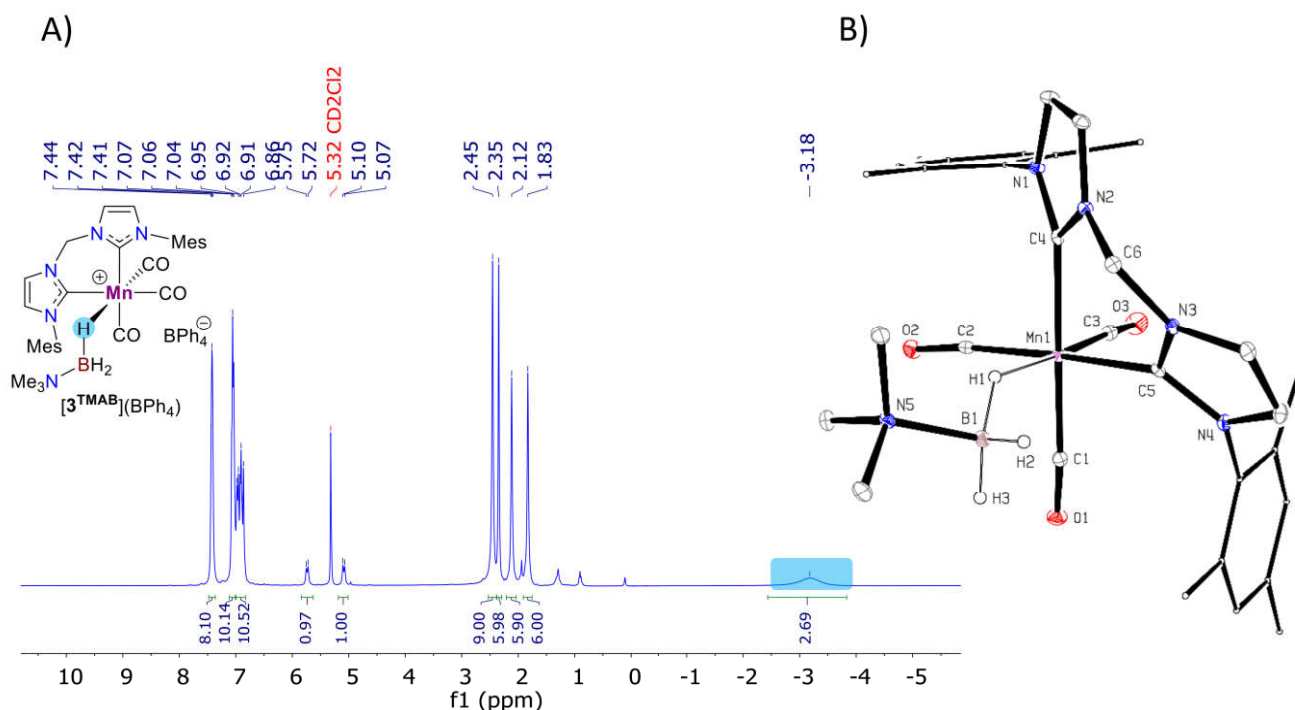


Рисунок 41. А) Спектр ЯМР ^1H комплекса $[\mathbf{3}^{\text{TMAB}}](\text{BPh}_4)$ (400.1 МГц, CD_2Cl_2 , 25°C). В) Структура комплекса $[\mathbf{3}^{\text{TMAB}}](\text{BPh}_4)$ (20% вероятность эллипсоидов, противоион BPh_4^- , сольватированная молекула CH_2Cl_2 и атомы водорода мезитильных групп и NHC не отображены).

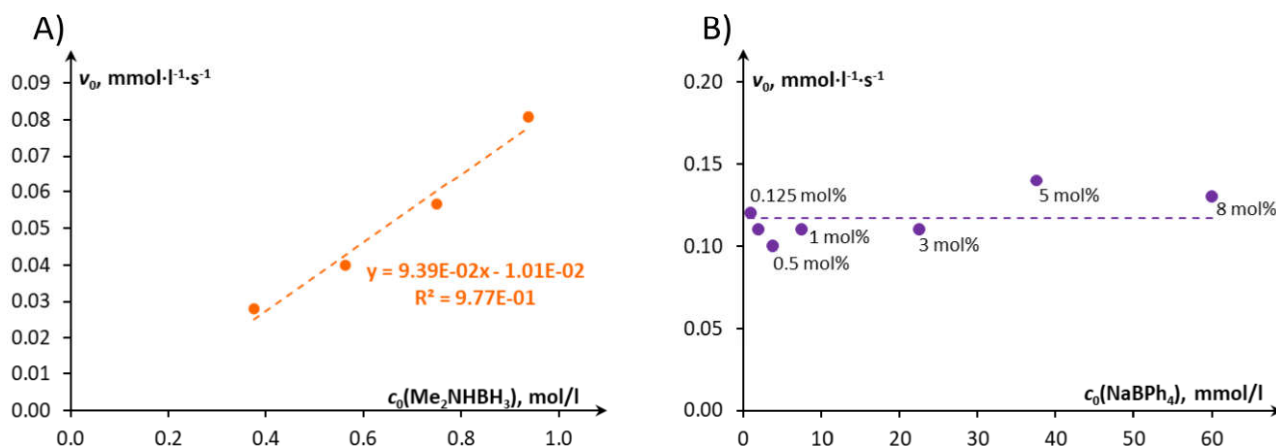


Рисунок 42. А) График зависимости начальных скоростей дегидрирования (v_0) от начальной концентрации DMAV ($c_0 = 0.375$ – 1.125 М) в PhCl при 50°C и постоянной загрузке катализатора $\mathbf{3}^{\text{Br}}$ (0.0015 ммоль, $c_0 = 0.75$ мМ) и NaBPh_4 (0.015 ммоль, $c_0 = 7.5$ мМ). В) График зависимости начальных скоростей дегидрирования (v_0) от начальной концентрации NaBPh_4 (0.25–8.0 мол.%, $c_0 = 0.94$ – 60.0 мМ) в дегидрировании DMAV (1.5 ммоль, $c_0 = 0.75$ М) в PhCl при 60°C и постоянной загрузке $\mathbf{3}^{\text{Br}}$ (0.1 мол.%, 0.0015 ммоль, $c_0 = 0.75$ мМ).

Линейная форма кинетических кривых выделения H_2 соответствует *псевдо*-нулевому порядку по субстрату. Измерения начальных скоростей дегидрирования варьируемого количества DMAV ($c_0 = 0.375$ – 1.125 М) при постоянной загрузке $\mathbf{3}^{\text{Br}}$ и NaBPh_4 показали, что с увеличением концентрации субстрата скорость реакции возрастает линейно (Рисунок 42А). В то же время линейная зависимость скорости реакции от концентрации $\mathbf{3}^{\text{Br}}$ (0.005–0.1моль%) указывает на первый порядок в по катализатору (Рисунок 43), а изменение количества NaBPh_4 (0.125–8 мол.%) в реакционной смеси практически не влияет на скорость реакции (Рисунок 42В), позволяя опровергнуть возможность дегидрирования DMAV с помощью пары $\text{Na}^+/\text{Mn}-\text{H}$. Тем не менее, координацию катиона натрия с DMAV полностью исключить нельзя, однако данное взаимодействие слишком слабо, для активации субстрата.

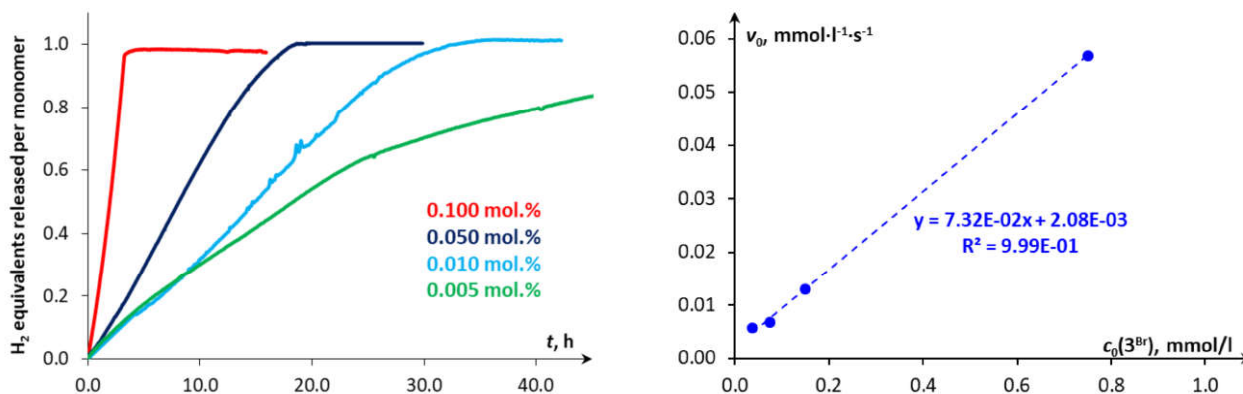


Рисунок 43. А) Кинетические кривые выделения водорода и В) зависимость начальной скорости (v_0) дегидрирования DMAV (1.5 ммоль, $c_0 = 0.75$ М) от концентрации $\mathbf{3}^{\text{Br}}$ при 50°C в присутствии NaBPh_4 (0.1 мол.%, 0.015 ммоль) и различной загрузке $\mathbf{3}^{\text{Br}}$ (0.005–0.100 мол.%).

Согласно измеренным значениям кинетических изотопных эффектов (k_H/k_D , Рисунок 44, Таблица 21) для Me_2NHBD_3 (1.5 ± 0.1), Me_2NDBH_3 (2.1 ± 0.1) и Me_2NDBD_3 (2.9 ± 0.1) при 60°C , разрыв В–Н и N–H связей участвует в скорость-определяющей стадии, причем с более высоким активационным барьером для переноса протона от N–H/N–D. [104], [108], [144], [167]. Кинетические эксперименты при переменной температуре от 30°C до 60°C (Рисунок 45) позволили оценить начальные скорости (v_0) дегидрирования DMAВ (Таблица 22) из наклонов графиков изменения концентрации DMAВ, полученных из результатов мониторинга выделения H_2 без учета индукционного периода. Затем по уравнению Эйринга для бимолекулярной реакции в растворе: $v_0 \sim k_{\text{eff}} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{T}}$ была рассчитана энтальпия активации $\Delta H^\ddagger = 14.5 \pm 0.4$ ккал/моль, значение которой оказалось типичным для процессов переноса протона к гидридам переходных металлов [19], [27].

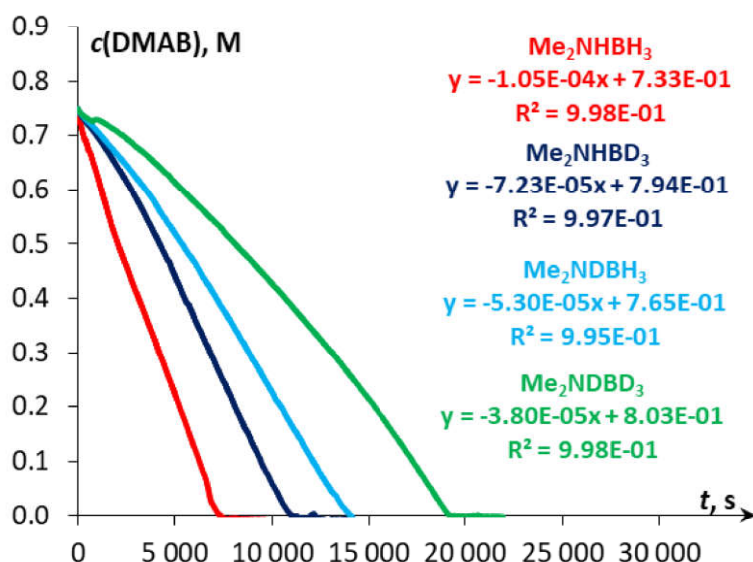


Рисунок 44. Зависимость $c(\text{DMAВ})$ от времени для определения начальных скоростей дегидрирования Me_2NHBH_3 , Me_2NHBD_3 , Me_2NDBH_3 и Me_2NDBD_3 ($c_0 = 0.75$ M), катализируемого $\mathbf{3}^{\text{Br}}$ (0.1 мол.%) и NaBPh_4 (1.0 мол.%) в PhCl при 60°C .

Таблица 21. Экспериментальные начальные скорости дегидрирования DMAВ и его дейтерированных производных^a для определения кинетического изотопного эффекта (КИЕ) в присутствии $\mathbf{3}^{\text{Br}}$ (0.1 мол.%) и NaBPh_4 (1.0 мол.%) в PhCl при 60°C .

№	DMAВ	Время, ч	$v_0, \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	КИЕ (k_H/k_D)
1	Me_2NHBH_3	2.1	$1.1 \cdot 10^{-4}$	1.0
2	Me_2NDBH_3	4.1	$5.3 \cdot 10^{-5}$	2.1
3	Me_2NHBD_3	3.1	$7.2 \cdot 10^{-5}$	1.5
4	Me_2NDBD_3	5.4	$3.8 \cdot 10^{-5}$	2.9

^a DMAВ (1.5 ммоль, 88.4 мг, $c_0 = 0.75$ M); $\mathbf{3}^{\text{Br}}$ (0.0015 ммоль, 0.9 мг); NaBPh_4 (0.015 ммоль, 5.1 мг)

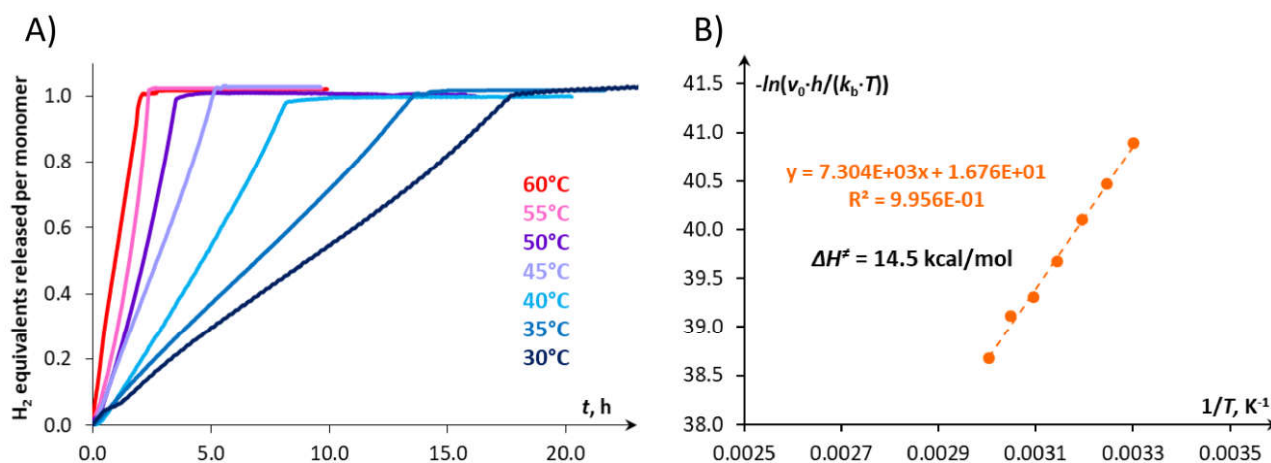


Рисунок 45. А) Кинетические кривые выделения водорода для дегидрирования DMAV (1.5 ммоль, $c_0 = 0.75$ M), катализируемого $\mathbf{3}^{\text{Br}}$ (0.1 мол.%, 0.0015 ммоль) и NaVPh₄ (0.1 мол.%, 0.015 ммоль) при различных температурах. В) График для определения энтальпии активации дегидрирования DMAV, катализируемого $\mathbf{3}^{\text{Br}}$ /NaVPh₄ в PhCl, из экспериментальных данных.

Таблица 22. Экспериментальные начальные скорости дегидрирования DMAV, катализируемого $\mathbf{3}^{\text{Br}}$ (0.1 мол.%) и NaVPh₄ (1.0 мол.%) в PhCl при 30–60°C. Значения получены из результатов мониторинга выделения водорода^a.

№	$T, ^\circ\text{C}$	T, K	Время, ч	$v_0, \text{моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$
1	30	303	17.7	$1.1\cdot 10^{-5}$
2	35	308	13.6	$1.7\cdot 10^{-5}$
3	40	313	10.6	$2.5\cdot 10^{-5}$
4	45	318	5.6	$3.9\cdot 10^{-5}$
5	50	323	3.9	$5.7\cdot 10^{-5}$
6	55	328	2.6	$7.0\cdot 10^{-5}$
7	60	333	2.1	$1.1\cdot 10^{-4}$

^a Me₂NHВН₃ (1.5 ммоль, 88.4 мг, $c_0 = 0.75$ M); $\mathbf{3}^{\text{Br}}$ (0.0015 ммоль, 0.9 мг); NaVPh₄ (0.015 ммоль, 5.1 мг)

Несмотря на экспериментально доказанное взаимодействие катионного комплекса $\mathbf{3}^+$ с DMAV в качестве кислоты Льюиса, теоретические расчёты показали, что переноса гидрида в аддукте $\mathbf{3}^{\text{DMAV}^+}$ невыгоден, так как активационный барьер превышает 30 ккал/моль. Гидрид марганца также может взаимодействовать с DMAV в роли основания, однако активационный барьер переноса протона в $\mathbf{3}^{\text{H}}\cdots\text{DMAV}$ выше 40 ккал/моль, что делает и этот процесс нереализуемым (Рисунок 46). Перенос протона становится энергетически возможным в термодинамически стабильном тройном комплексе $\mathbf{14}^+$, где молекула DMAV одновременно связана с катионным и гидридным комплексами марганца (I). В комплексе $\mathbf{14}^+$ связи N–H (1.040 Å) и B–H (1.264 Å) координированного диметиламин-борана немного длиннее, чем в соответствующих мооядерных аддуктах $\mathbf{3}^{\text{H}}\cdots\text{DMAV}$ (1.028 Å) и $\mathbf{3}^{\text{DMAV}^+}$ (1.258 Å), что согласуется с более лёгкой активацией субстрата в $\mathbf{14}^+$ (Рисунок 47). В результате переноса

протона в 14^+ образуется биметаллический интермедиат $15 \cdots 3^{H_2+}$, состоящий из диводородного комплекса марганца $[3^{H_2}]^+$, связанного с цвитер-ионном 15 водородной связью (2.283 Å). Относительно 14^+ , длина связи В–Н в комплексах $15 \cdots 3^{H_2+}$ и 15 увеличивается на 0.093 и 0.234 Å, а расстояние Мп–Н, наоборот, уменьшается на 0.056 и 0.109 Å, соответственно (Рисунок 48). Диссоциация $11 \cdots 3^{H_2+}$ приводит к образованию свободного $[3^{H_2}]^+$. Он быстро теряет молекулу H_2 , регенерируя катионный комплекс 3^+ , координирующий следующую молекулу субстрата с образованием 3^{DMAB+} . В оставшемся цвиттер-ионном комплексе связь В–Н становится на 0.234 Å длиннее, чем в тройном комплексе 14^+ , а расстояние Мп–Н сокращается на 0.109 Å, что согласуется с практически безбарьерным переносом гидрида в 15 . Элиминирование свободного диметиламиноборана из $3^H \cdots BH_2=NMe_2$ возвращает гидридный комплекс 3^H в каталитический цикл. Ключевая роль биметаллического комплекса 14^+ в процессе активации DMAB позволяет рассматривать данный механизм как пример реализуемой межмолекулярной биметаллической кооперации.

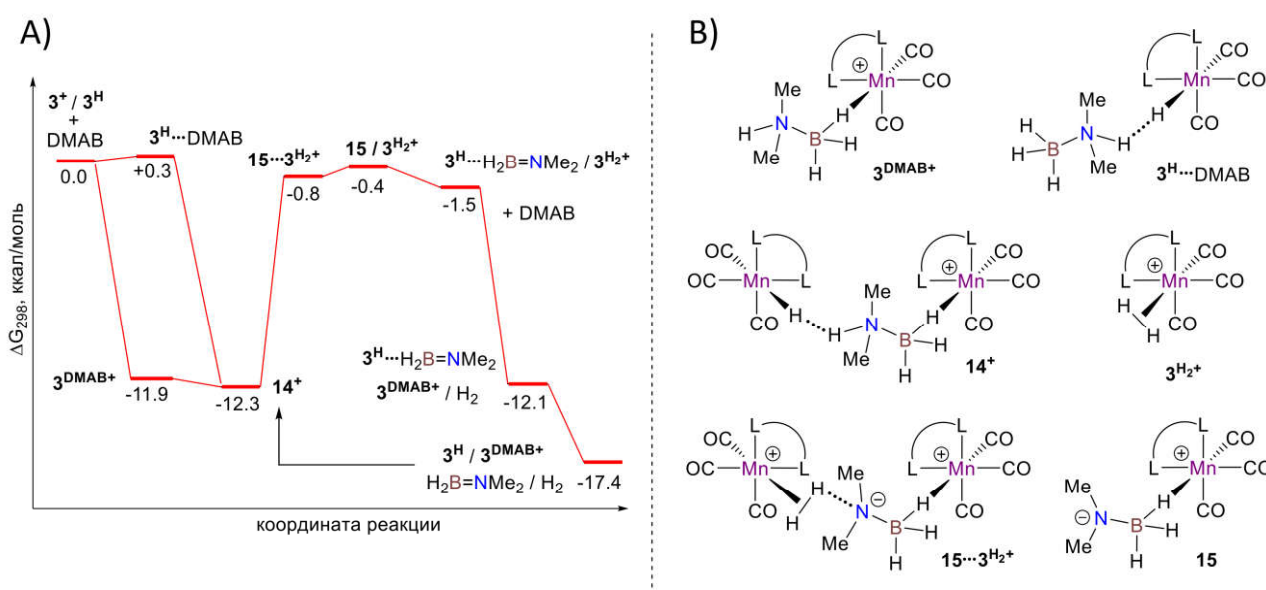


Рисунок 46. А) Рассчитанный (DFT/ ω B97XD/def2-TZVP/SMD(толуол)) энергетический профиль дегидрирования DMAB, катализируемого парой $3^+/3^H$. В) Структуры ключевых интермедиатов.

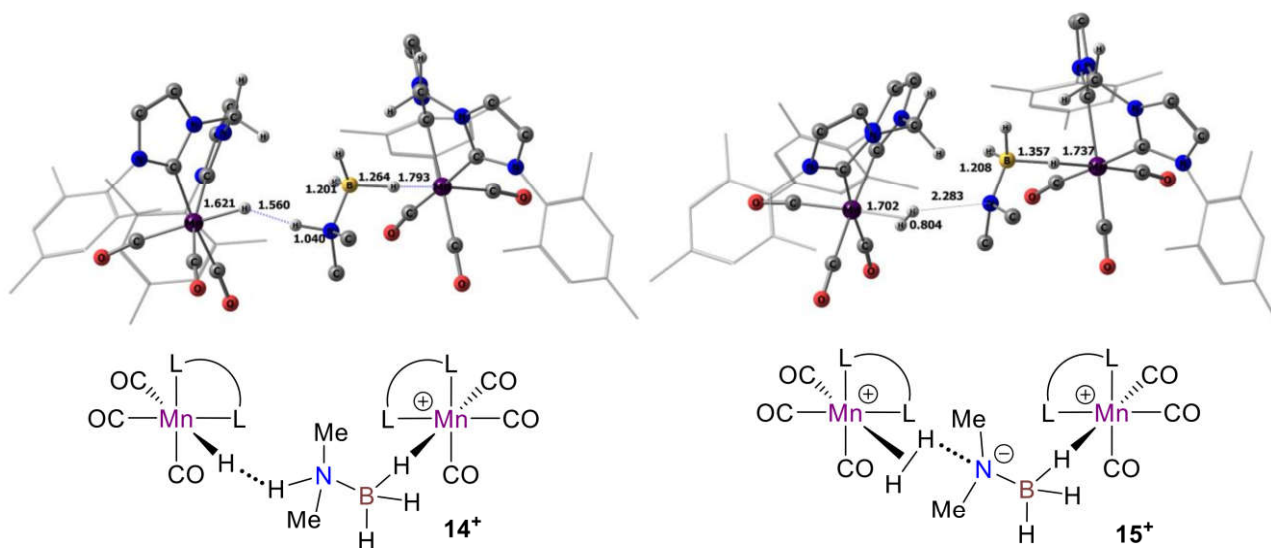


Рисунок 47. Оптимизированные структуры интермедиатов 14^+ и $15^+ \cdots 3H_2^+$ (атомы водорода в NHC и мезитильных группах не отображены).

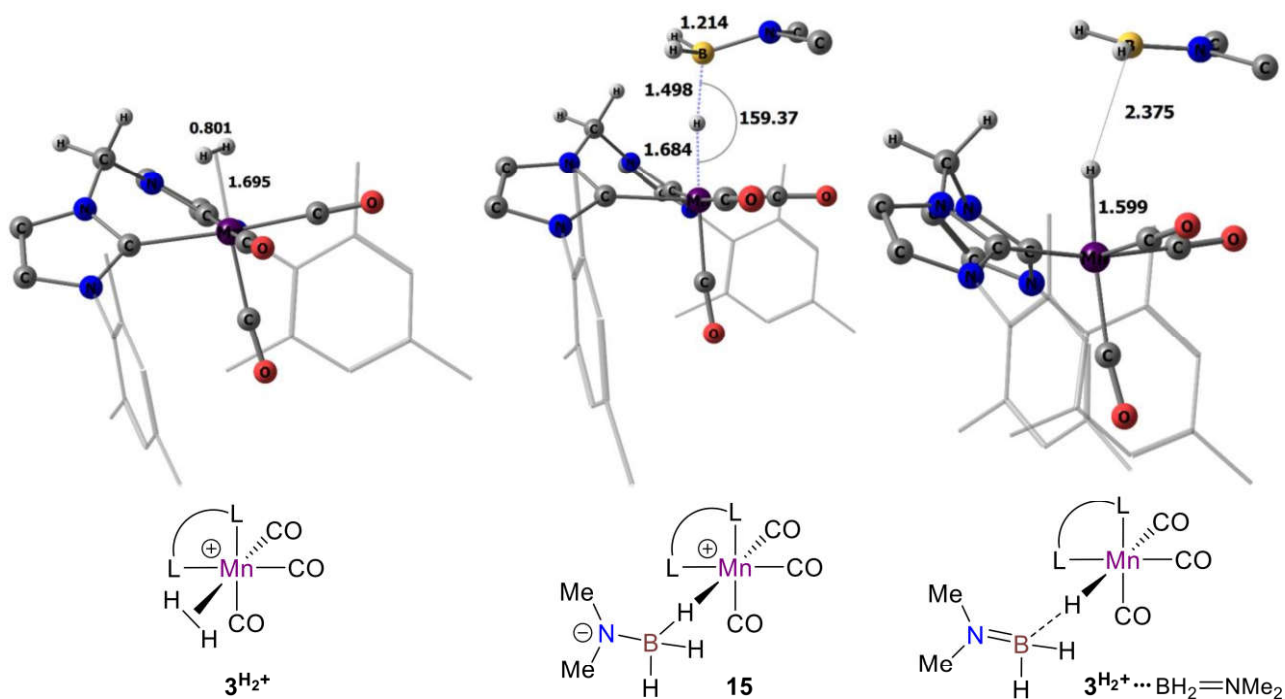
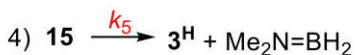
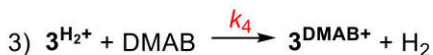
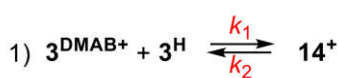


Рисунок 48. Оптимизированные структуры комплексов $3H_2^+$, 15 и $3H^+ \cdots BH_2=NMe_2$ (атомы водорода в NHC и мезитильных группах не отображены).



$$r_3 = \frac{k_1 k_3}{(k_2 + k_3)} [3^{\text{DMAB}^+}] [3^{\text{H}}]$$

$$r_3 = k_{\text{eff}} [3^{\text{DMAB}^+}] \quad k_{\text{eff}} = \frac{k_1 k_3}{(k_2 + k_3)} c_0(3^{\text{Br}})$$

$$r_1 = k_1 [3^{\text{DMAB}^+}] [3^{\text{H}}]$$

$$r_2 = k_2 [14^+]$$

$$r_3 = k_3 [14^+]$$

$$r_4 = k_4 [3^{\text{H}_2^+}] [\text{DMAB}]$$

$$r_5 = k_5 [15]$$

$$c_0(3^{\text{Br}}) = [3^{\text{DMAB}^+}] + [3^{\text{H}}] + 2[14^+] + [3^{\text{H}_2^+}] + [15]$$

$$c_0(\text{DMAB}) = [\text{DMAB}] + [3^{\text{DMAB}^+}] + [14^+] + [15] + [\text{Me}_2\text{N}=\text{BH}_2]$$

$$\frac{d[3^{\text{DMAB}^+}]}{dt} = -r_1 + r_2 + r_4 = -k_1 [3^{\text{DMAB}^+}] [3^{\text{H}}] + k_2 [14^+] + k_4 [3^{\text{H}_2^+}] [\text{DMAB}]$$

$$\frac{d[3^{\text{H}}]}{dt} = -r_1 + r_2 + r_5 = -k_1 [3^{\text{DMAB}^+}] [3^{\text{H}}] + k_2 [14^+] + k_5 [15]$$

$$\frac{d[14^+]}{dt} = r_1 - r_2 - r_3 = k_1 [3^{\text{DMAB}^+}] [3^{\text{H}}] - k_2 [14^+] - k_3 [14^+]$$

$$\frac{d[3^{\text{H}_2^+}]}{dt} = r_3 - r_4 = -k_3 [14^+] - k_4 [3^{\text{H}_2^+}] [\text{DMAB}]$$

$$\frac{d[\text{DMAB}]}{dt} = -r_4 = -k_4 [3^{\text{H}_2^+}] [\text{DMAB}]$$

$$\frac{d[15]}{dt} = r_3 - r_5 = k_3 [14^+] - k_5 [15]$$

Схема 82. Кинетические уравнения реакции дегидрирования DMAB, катализируемой $3^{\text{H}}/3^{\text{H}}$.

Теоретически рассчитанный каталитический цикл был описан с помощью кинетических уравнений химической реакции (Схема 82). Первый порядок реакции по металлу, спектральное обнаружение гидридного комплекса 3^{H} , как состояние покоя катализатора, согласуются с низкой квазистационарной концентрацией катионного комплекса 3^{DMAB^+} в реакционной смеси ($k_3 \gg k_2$). Согласно DFT расчётам и полученным значениям КИЕ, перенос протона от DMAB к 3^{H} в тройном комплексе 14^+ является скоростью-определяющей стадией, за которой следует практически безбарьерный перенос гидрида в образуемом цвиттер-ионе 15 ($k_3 \ll k_5$). Присутствие в спектрах реакционной смеси гидридного комплекса 3^{H} в практически постоянной концентрации во время активной стадии выделения водорода, позволяет предположить, что перенос гидрида происходит быстрее, чем выделение водорода из $[3^{\text{H}_2^+}]$ ($k_5 \gg k_4$). Смещение равновесия из-за быстрого переноса гидрида и выделения газообразного водорода приводит к необратимости стадий 2–4 (Схема 82). При применении квазистационарного приближения для скоростей образования 3^{DMAB^+} и 3^{H} ($d[3^{\text{DMAB}^+}]/dt = 0$, $d[3^{\text{H}}]/dt = 0$), концентрация 14^+ может быть выражена как $[14^+] = (k_1/(k_2+k_3))[3^{\text{DMAB}^+}][3^{\text{H}}]$. Поскольку в ИК спектрах основное количество марганцевых частиц находится в виде гидридного комплекса 3^{H} ($[3^{\text{H}}] \gg [3^{\text{DMAB}^+}]$), его концентрация приблизительно равна исходной концентрации 3^{Br} ($[3^{\text{H}}] \approx c_0(3^{\text{Br}})$), что приводит к псевдопервому порядку по катализатору 3^{Br} . Таким образом, скорость каталитической реакции может быть выражена как $r_3 = k_{\text{eff}}[3^{\text{DMAB}^+}]$, где $k_{\text{eff}} = (k_1 k_3 / (k_2 + k_3)) c_0(3^{\text{Br}})$. (Схема 82). Несмотря на одновременное присутствие в реакционной смеси двух металлокомплексов (3^{H} и 3^{DMAB^+}), порядок реакции по общей концентрации марганцевого комплекса 3^{Br} фактически наблюдается как первый.

2.3.3. Механизм дегидрирования диметиламин-борана

На основании результатов экспериментальных и теоретических исследований был предложен механизм каталитического дегидрирования Me_2NHBH_3 , где ключевым интермедиатом является тройной комплекс 14^+ (Схема 83). На начальной стадии активации прекатализатора (Схема 83, вверху) абстракция бромидов от 3^{Br} с помощью NaBPh_4 в присутствии субстрата приводит к образованию катионного комплекса 3^{DMAB^+} . Медленное депротонирование 3^{DMAB^+} следовыми количествами амина из побочного процесса расщепления связи B–N, и последующий перенос гидрода способствует первоначальному накоплению 3^{H} , необходимого для запуска основного каталитического процесса. Действительно, добавление изолированного 3^{H} к смеси $3^{\text{Br}}/\text{NaBPh}_4/\text{DMAB}$ приводит к моментальному выделению H_2 без индукционного периода (Рисунок 49). Более того, образование тройного аддукта 14^+ термодинамически выгодно, несмотря на высокий отрицательный энтропийный эффект. Этот промежуточный продукт проходит последовательность стадий расщепления связей N–H/B–H, в результате чего образуются 3^{H} , $\text{Me}_2\text{N}=\text{BH}_2$, и $3^{\text{H}_2^+}$, быстро обменивающийся H_2 на DMAB, восстанавливая 3^{DMAB^+} .

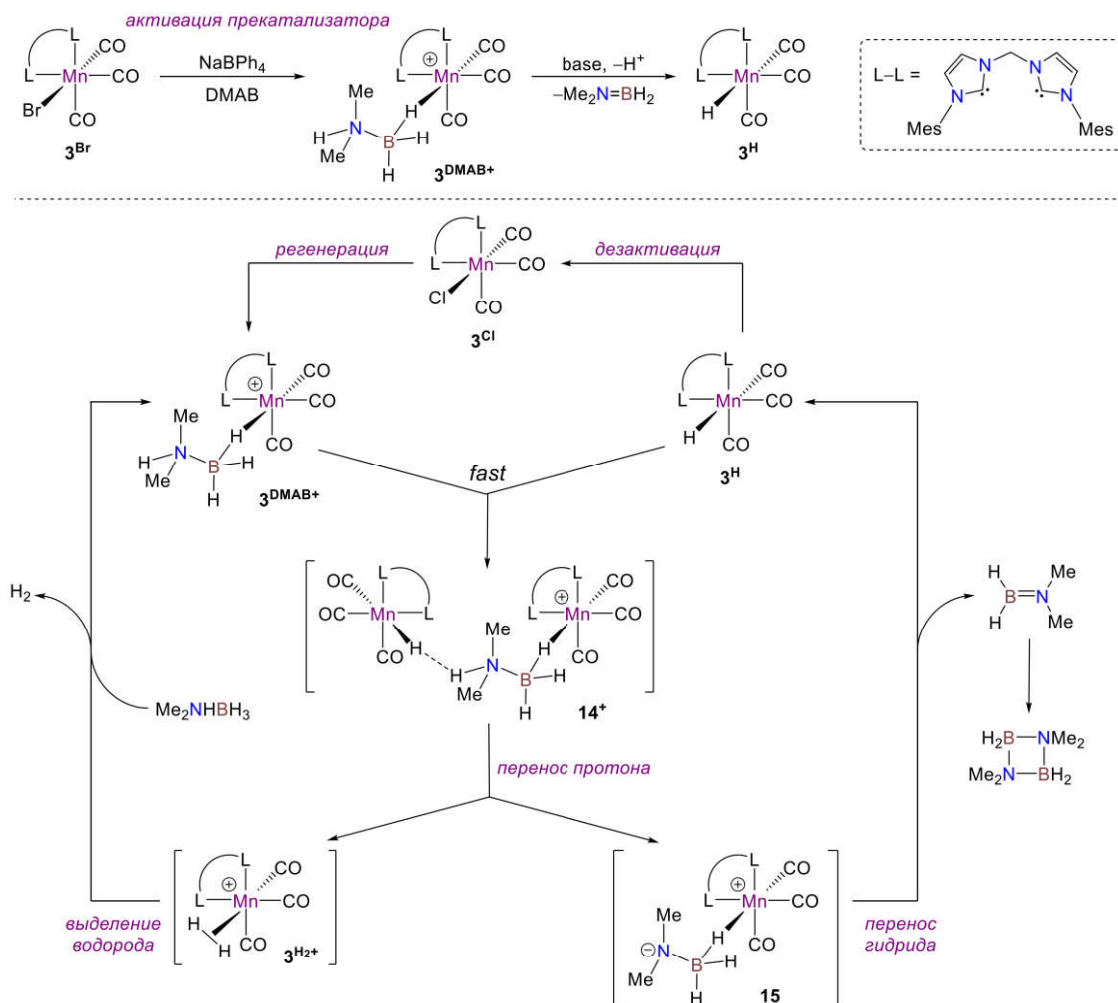


Схема 83. Механизм дегидрирования Me_2NHBH_3 в присутствии $3^{\text{Br}}/\text{NaBPh}_4$.

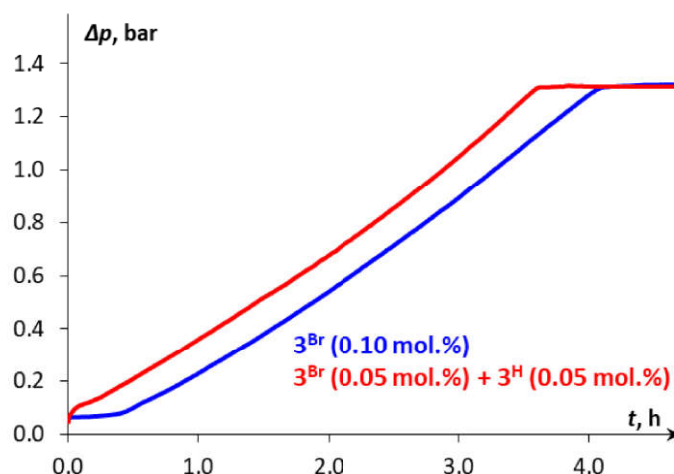


Рисунок 49. Кинетические профили зависимости Δp от времени для дегидрирования DMAV в PhCl при 50°C, катализируемого $3^{\text{Br}}/\text{NaBPh}_4$ (0.1 мол.% / 1 мол.%; **синий**) или смесью $3^{\text{Br}}/3^{\text{H}}/\text{NaBPh}_4$ (0.05 мол.% / 0.05 мол.% / 1 мол.%, **красный**).

Таким образом, благоприятный эффект NHC фрагмента в серии комплексов Mn(I) с бидентатными лигандами $fac\text{-}[(L-L')\text{Mn}(\text{CO})_3 \text{Br}]$ ($L-L' = \text{dppm}, \text{P-NHC}, \text{bis(NHC)}$) одновременно связан с лучшей стабилизацией катионного комплекса и более высокой основностью соответствующего гидрида Mn(I). Стоит отметить, что комплекс 3^{H} существует в реакционной смеси *исключительно в присутствии амин-боранового субстрата*, тогда как изолированный гидридный комплекс быстро разлагается в PhCl преимущественно в хлорид Mn(I) 3^{Cl} . Такая необычная устойчивость 3^{H} в хлорированных растворителях ($n\text{BuCl}$, PhCl, CH_2Cl_2) обусловлена более быстрой скоростью дегидрирования, в сравнении с хлорированием, и эффективной регенерацией катионного комплекса 3^{DMAV^+} из 3^{Cl} за счет избытка NaBPh_4 (Схема 83), что и объясняет увеличение каталитической активности системы в ряду растворителей $\text{PhCl} \gg n\text{BuCl} > \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

3. Экспериментальная часть

3.1. Объекты и методы исследования

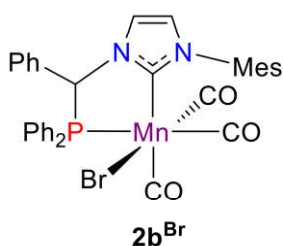
Все манипуляции проводились по стандартной технике Шленка в атмосфере сухого азота или аргона. Коммерчески доступный аргон (99.9%) дополнительно очищался от следов кислорода и воды последовательным пропусканием через колонки с Ni/Cr катализатором и молекулярными ситами 4 Å. Сухие и обескислороженные органические растворители (ТГФ, толуол, CH₂Cl₂, Et₂O, MeCN, пентан) получали с помощью системы очистки растворителей LabSolv (Innovative Technology). ДМФА и EtOH для синтеза дегазировались барботацией сухого аргона в течение 15 мин, высушивались и хранились над молекулярными ситами 4 Å в атмосфере аргона. Дегазация гексана для кристаллизации осуществлялась барботацией сухого азота в течение 15 мин непосредственно перед использованием. Хлорированные растворители PhCl, *n*BuCl хранили над CaH₂ и перегоняли в инертной атмосфере азота или аргона перед использованием. CCl₄ пропускали через короткую колонку с основным оксидом алюминия, дегазировали тремя циклами замораживания-откачивания-размораживания и хранили над молекулярными ситами 4 Å. Другие дейтерированные растворители для ЯМР спектроскопии дегазировали перед использованием тремя циклами замораживания-откачивания-размораживания и хранили над молекулярными ситами 3 Å. Для поддержания образцов при требуемой низкой температуре использовалась баня с из жидким азотом и *i*PrOH или EtOH.

Гидридные комплексы марганца (dppm)Mn(CO)₃H (**1^H**) [74], (P–NHC)Mn(CO)₃H (**2^H**) [4] и (bisNHC)Mn(CO)₃H (**3^H**) [192] синтезировались из соответствующих бромидных прекурсоров и NaBH₄ с использованием модифицированных литературных методик. Катионные комплексы [**1^{nBuCl}**](B(C₆F₅)₄), [**2^{nBuCl}**](B(C₆F₅)₄) и [**3^{nBuCl}**](B(C₆F₅)₄) генерировались *in situ* действием 1 экв. [Ph₃C](B(C₆F₅)₄) на соответствующие гидриды Mn(I) в *n*BuCl при –90°C. Бромидные комплексы (dppm)Mn(CO)₃Br (**1^{Br}**) [252] и (P–NHC)Mn(CO)₃Br (**2^{Br}**) [4], дейтерированные производные диметиламин-борана (Me₂NDBH₃, Me₂NHBD₃, Me₂NDBD₃) [253], *N*-мезитилимидазол [254], фосфин-имидазолиевая соль **S2b** [255] были получены по известным методикам. Бисимидазолиевая соль **S3** синтезировались по модифицированной литературной методике [254], [256]. Коммерчески доступные амин-бораны (Me₂NHBH₃, MeNH₂BH₃, *t*BuNH₂BH₃, NH₃BH₃, Me₃NBH₃) и B(C₆F₅)₃ очищали возгонкой в вакууме, [Ph₃C](B(C₆F₅)₄) перекристаллизовывали из смеси CH₂Cl₂/гексан. Mn(CO)₅Br, CH₂Br₂, AgBF₄, NaBPh₄, HBF₄·Et₂O и другие коммерчески доступные реактивы использовались без дополнительной очистки.

Спектры ЯМР ^1H , ^{11}B , ^{31}P и ^{13}C регистрировали на спектрометрах Bruker Avance 300, Bruker Avance 400 и Avance III HD 400 при рабочих частотах 400.1, 162.0 и 100.6 МГц, соответственно. Низкотемпературные ЯМР эксперименты проводились на спектрометре Bruker Avance NEO 600 в интервале температур 183–303 К. Химические сдвиги ^1H и ^{13}C в миллионных долях (м.д.) калибровали относительно остаточных протонов дейтерированных растворителей. Химические сдвиги ^{31}P и ^{11}B определяли относительно химического сдвига стандарта: 85% H_3PO_4 и $\text{BF}_3 \times \text{OEt}_2$, соответственно. В определённых случаях отнесение сигналов в ^{13}C -спектрах основывалось на результатах разделенных экспериментов $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}, ^1\text{H}\}$ и $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ HSQC. ИК-спектры регистрировались на ИК-Фурье спектрометрах Nicolet iS50 и PerkinElmer Frontier в кюветах CaF_2 толщиной 0.01–0.1 см. Частоты валентных колебаний ν приведены в cm^{-1} . Низкотемпературные ИК-спектры (160–290 К) регистрировали с помощью модифицированного криостата (Carl Zeiss Jena, точность регулировки температуры ± 0.5 К). Элементный анализ проводили на анализаторе Perkin Elmer 2400 series II.

3.2. Описание экспериментальных процедур

3.2.1. Синтез бромидных комплексов Mn(I)



Синтез комплекса $2b^{Br}$

Раствор 0.5 М KHMDS в толуоле (1.1 эквив., 1.1 мл, 0.55 ммоль) добавляли по каплям к перемешиваемой суспензии фосфин-имидазолиевой соли $S2b$ (274 мг, 0.5 ммоль) в 30 мл толуола при комнатной температуре (Схема 84). Полученную желтую суспензию обрабатывали ультразвуком течение 5 мин и затем перемешивали еще 15 мин. Твердый $Mn(CO)_5Br$ (1.0 экв., 137 мг, 0.5 ммоль) добавили одной порцией, что вызывало интенсивное выделение CO. Полученный оранжевый раствор перемешивали при 60°C до прекращения роста интенсивности полос ν_{CO} продукта в ИК-спектре (~2 ч). Затем реакционную смесь охладили до комнатной температуры, профильтровали через Celite и упарили растворитель в вакууме. Полученное вещество очищали кристаллизацией в смеси ТГФ/пентан и сушили в вакууме. Комплекс $2b^{Br}$ (270 мг, выход 80%) был выделен в виде желтого порошка.

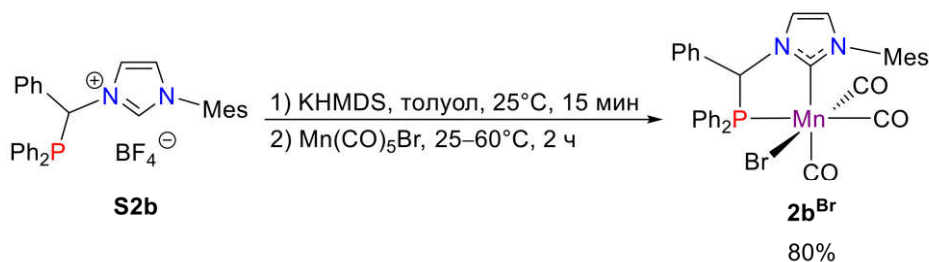


Схема 84. Синтез бромидного комплекса Mn(I) с НИС-фосфиновым лигандом ($2b^{Br}$).

Сигналы основного и минорного изомера обозначены как ^a и ^b, соответственно.

ЯМР 1H (400.1 МГц, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 7.96–7.89^b (м, 1.6H, CH_{Ar}), 7.87–7.79^a (м, 2H, CH_{Ar}), 7.59–7.47^{a,b} (м, 3.6H, CH_{Ar}), 7.45–7.40^a (м, 2H, CH_{Ar}), 7.39–7.29^{a,b} (м, 5.4H, CH_{Ar}), 7.28–7.25^a (м, 1H, CH_{Ar}), 7.22–7.02^{a,b} (м, 12H, CH_{Ar}), 6.99–6.97^a (м, 1H, CH_{Ar}), 6.90–6.77^a (м, 2H, CH_{Ar}), 6.65^a (с, 1H, CH_{Ph}), 6.42^b (д, $^2J_{PH} = 9.4$ Гц, 0.75H, CH_{Ph}), 2.42^a (с, 3H, CH_{3Mes}), 2.37^b (два перекрывающихся синглета, 4.8H, CH_{3Mes}), 2.30^a (с, 3H, CH_{3Mes}), 2.25^a (с, 3H, CH_{3Mes}), 2.03^b (с, 2.4H, CH_{3Mes}).

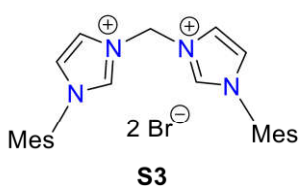
$^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (162.0 МГц, CD_2Cl_2 , 25°C) δ 93.8^a (с), 81.6^b (с).

ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (100.6 МГц, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 225.1^a (д, $^2J_{PC} = 19.7$ Гц, Mn–CO), 222.5^b (д, $^2J_{PC} = 19.7$ Гц, Mn–CO), 219.7^{a,b} (д, $^2J_{PC} = 20.3$ Гц, Mn–CO), 217.4^a (д, $^2J_{PC} = 27.5$ Гц, Mn–CO), 216.5^b (д, $^2J_{PC} = 31.2$ Гц, Mn–CO), 198.9^b (д, $^2J_{PC} = 18.2$ Гц, Mn–CN₂), 197.4^a (д, $^2J_{PC} = 21.3$ Гц, Mn–CN₂), 140.2^b, 140.1^b (с, C_{Mes}), 139.2^b (д, $^1J_{PC} = 40.6$ Гц, $C_{ipso Ph}$), 137.7^a (с, C_{Mes}), 137.4^a (д, $J_{PC} = 10.2$ Гц, CH_{Ph}), 136.9^b, 135.9^b, 135.8^a, 135.7^a (с, C_{Mes}), 134.4^a (два перекрывающихся дублета, J_{PC}

= 10.3 Гц, CH_{Ph}), 134.3^b (два перекрывающихся дублета, $J_{PC} = 8.3$ Гц, CH_{Ph}), 133.4^a (д, $^1J_{PC} = 7.4$ Гц, $C_{ipso Ph}$), 131.5, 131.3^{a,b} (с, CH_{Ph}), 131.1 (с, C_{Ar}), 130.4^b (д, $J_{PC} = 9.2$ Гц, CH_{Ph}), 130.1^b, 130.0^a, 129.9^a, 129.8^b (с, CH_{Mes}), 129.3^a (д, $J_{PC} = 8.6$ Гц, CH_{Ph}), 129.2^b (д, $J_{PC} = 5.6$ Гц, CH_{Ph}), 128.8^a, 128.7^a, 128.5^b, 128.4^a, 128.3^b (с, CH_{Ph}), 128.0^b (д, $J_{PC} = 9.9$ Гц, CH_{Ph}), 126.2^b, 124.6^a (с, $CH_{Im-4,5}$), 121.8^a (д, $^3J_{PC} = 6.2$ Гц, $CH_{Im-4,5}$), 121.6^b (д, $^3J_{PC} = 7.8$ Гц, $CH_{Im-4,5}$), 69.8^b (д, $^1J_{PC} = 20.1$ Гц, CH_{Ph}), 66.7^a (д, $^1J_{PC} = 23.6$ Гц, CH_{Ph}), 21.35^a, 21.3^b, 19.3^b, 19.0^a, 17.9^a, 17.8^b (с, CH_{3Mes}).

ИК (CH_2Cl_2): ν_{CO} 2018, 1948, 1906, 1896 cm^{-1} .

Элементный анализ: С, 60.14; Н, 4.29; N, 4.05; Рассчит. для $C_{34}H_{29}BrMnN_2O_3P$ (M = 679.4) С, 60.11; Н, 4.30; N, 4.12.

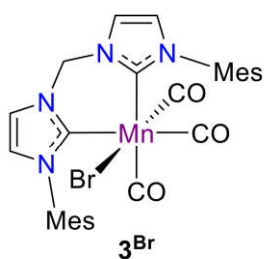


Синтез бисимидазолиевой соли **S3**

N-мезитилимидазол (2.18 г, 11.7 ммоль), CH_2Br_2 (0.40 мл, 5.85 ммоль) и сухой ДМФА (5 мл) загрузили в заполненную азотом колбу Шленка. Полученную реакционную смесь поместили в масляную баню, предварительно нагретую до 100°C, и перемешивали при данной температуре в инертной атмосфере в течение 2 дней. Затем ДМФА упарили при пониженном давлении, а сухой остаток промыли Et_2O (2×20 мл). Затем для очистки кристаллизацией продукт растворили в CH_2Cl_2 (30 мл) и при интенсивном перемешивании добавили по каплям Et_2O (40–50 мл), до выпадения белого кристаллического осадка. Полученную суспензию перемешивали в течение 15 мин, и потом маточный раствор удалили с помощью канюли, через фильтровальную бумагу. Осадок промыли Et_2O (2×20 мл) и высушили в вакууме. Бисимидазолиевая соль **S3** (2,72 г, выход 85%) была получена в виде белого порошка.

Спектральные характеристики **S3** соответствовали приведённым в литературе [254].

ЯМР 1H (400.1 МГц, $CDCl_3$, 25°C): δ 11.40 (с, 2H, CH_{Im-2}), 9.88 (с, 2H, NCH_2N), 7.97 (с, 2H, $CH_{Im-4,5}$), 7.20 (с, 2H, $CH_{Im-4,5}$), 7.04 (с, 4H, CH_{Mes}), 2.36 (с, 6H, CH_3 *para*-Mes), 2.05 (с, 12H, CH_3 *ortho*-Mes).



Синтез комплекса **3Br**

Твердый K_2CO_3 (2.2 г, 15.9 ммоль) поместили в колбу Шленка и сушили под вакуумом при ~80°C в течение 20 мин. Затем реакционный сосуд с K_2CO_3 охладили до комнатной температуры и добавили $Mn(CO)_5Br$ (363 мг, 1.32 ммоль), соль бисимидазолия **S3** (722 мг, 1.32 ммоль) и 15 мл сухого ДМФА (Схема 85). Полученную суспензию обрабатывали ультразвуком в течение 3 минут, а затем поместили в нагретую до 120°C масляную баню, и оставили перемешиваться 3–4 часа при этой температуре. Ход реакции контролировали с помощью ИК мониторинга

аликвот реакционной смеси. Когда в ИК спектрах наблюдались только полосы ν_{CO} целевого продукта $\mathbf{3}^{\text{Br}}$ (2009, 1928, 1887 cm^{-1}), реакционную смесь охладили до $\sim 50^\circ\text{C}$ и при этой температуре при пониженном давлении упарили ДМФА. Для удаления следов ДМФА, к сухому остатку добавили толуол (15 мл), и полученную суспензию обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин, а затем упарили толуол при пониженном давлении. Из оставшейся смеси твёрдых веществ продукт выделяли экстракцией в CH_2Cl_2 (5×10 мл) при обработке ультразвуком до полного исчезновения желтой окраски нерастворимой фракции. Объединённые экстракты фильтровали через колонку с Celite и концентрировали до половины первоначального объема. Затем к раствору продукта в CH_2Cl_2 медленно и при интенсивном перемешивании добавляли гексан (50 мл). Полученную желтую суспензию снова концентрировали при пониженном давлении для удаления основного количества CH_2Cl_2 , а потом оставили на ночь при -20°C . На следующий день маточный раствор удалили с помощью канюли с фильтровальной бумагой, осадок промыли гексаном (2×20 мл) и высушили под вакуумом. Целевой продукт $\mathbf{3}^{\text{Br}}$ (663 мг, 83% выход) был получен в виде желтого микрокристаллического порошка.

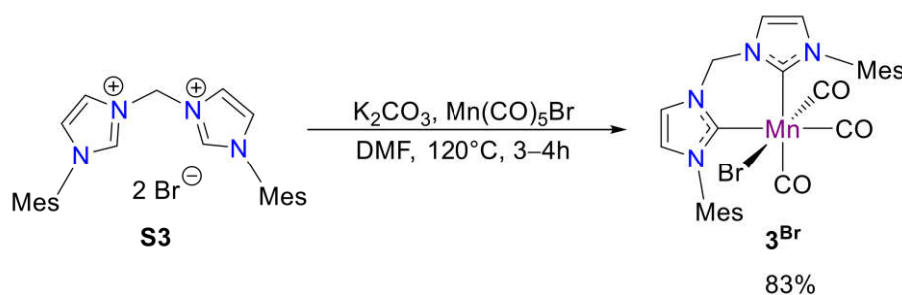


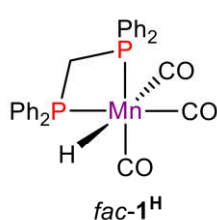
Схема 85. Синтез бромидного комплекса Mn(I) с bisNHC лигандом ($\mathbf{3}^{\text{Br}}$).

Спектральные характеристики $\mathbf{3}^{\text{Br}}$ соответствовали приведённым в литературе [254], [256].

ЯМР ^1H (400.1 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 7.42 (д, $^2J_{\text{NH}} = 12.0$ Гц, 1H, NCH_2N), 7.34 (с, 2H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.00 (с, 2H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 6.93 (с, 4H, CH_{Mes}), 5.76 (д, $^2J_{\text{NH}} = 12.0$ Гц, 1H, NCH_2N), 2.33 (с, 6H, CH_3_{Mes}), 2.20 (с, 6H, CH_3_{Mes}), 1.91 (с, 6H, CH_3_{Mes}).

ИК (ТГФ): ν_{CO} 2009, 1928, 1887 cm^{-1} ; ИК (CH_2Cl_2): ν_{CO} 2012, 1928, 1892 cm^{-1} ; ИК (PhCl): ν_{CO} 2010, 1932, 1895 cm^{-1} .

3.2.2. Синтез гидридных комплексов Mn(I)



Модифицированный синтез комплекса $\mathbf{1}^{\text{H}}$

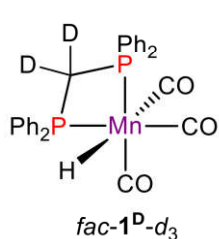
Смесь $(\text{dppm})\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}$ ($\mathbf{1}^{\text{Br}}$, 1.1 г, 1.82 ммоль) и NaBH_4 (345 мг, 9.12 ммоль), растворённую в EtOH (30 мл), перемешивали 1 час при 80°C до полного исчезновения полос ν_{CO} исходного бромидного комплекса в ИК спектрах (ν_{CO} 2020, 1950, 1917 cm^{-1}). Затем полученную суспензию

охладили до комнатной температуры и при пониженном давлении упарили растворитель. Продукт экстрагировали толуолом (3×15 мл). Объединённые экстракты фильтровали через пипетку Пастера с Celite и упаривали при пониженном давлении. Для выделения кристаллического продукта сухой остаток растворили CH₂Cl₂ (10 мл), профильтровали через Celite, и к полученному раствору медленно при интенсивном перемешивании добавляли и гексан (60 мл). После выпадения кристаллического осадка суспензию концентрировали при пониженном давлении до 30% от исходного объёма, и затем удалили маточный раствор через канюлю с фильтровальной бумагой. Осадок промыли гексаном (2×20 мл) и высушили в вакууме. Камплекс *fac-1^H* (860 мг, выход 90%) был получен в виде бледно-жёлтого кристаллического порошка.

ЯМР ¹H (400.1 МГц, CD₂Cl₂, 25°C): δ 7.70–7.65 (м, 4H, CH_{Ar}), 7.59–7.54 (м, 4H, CH_{Ar}), 7.43–7.41 (м, 12H, CH_{Ar}), 4.42 (дтд, ²J_{HH} = 15.0 Гц, ²J_{PH} = 9.4 Гц, ⁴J_{HH} = 5.5 Гц, 1H, PCH₂P), 4.03 (дт, ²J_{HH} = 15.2 Гц, ²J_{PH} = 11.0 Гц, 1H, PCH₂P), –5.56 (тд, ²J_{PH} = 44.0 Гц, ⁴J_{HH} = 5.5 Гц, 1H, Mn–H).

ЯМР ³¹P{¹H} (162.0 МГц, CD₂Cl₂, 25°C): δ 32.6 (br s).

ИК (CH₂Cl₂): ν_{CO} 1995, 1915, 1905 см⁻¹. ИК (nBuCl): ν_{CO} 1993, 1911, 1902 см⁻¹. ИК (толуол): ν_{CO}: 1996, 1916, 1909 см⁻¹.



Синтез комплекса *1^{H-d3}*

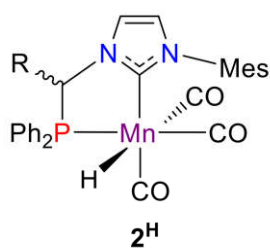
Смесь (dppm)Mn(CO)₃Br (**1^{Br}**, 60 мг, 0.10 ммоль) и NaBH₄ (21 мг, 0.50 ммоль), растворённую в EtOD (2 мл), перемешивали 30 минут при 80°C 80 °C, а затем охладили до 50°C и оставили перемешиваться на ночь при данной температуре. На следующий день полученную суспензию охладили

до комнатной температуры и при пониженном давлении упарили растворитель. Продукт экстрагировали толуолом (3×5 мл). Объединённые экстракты фильтровали через пипетку Пастера с Celite и упаривали при пониженном давлении. Сухой остаток промыли пентаном (2×2 мл) и высушили в вакууме. Комплекс *fac-1-d₃* (31 мг, выход 59%) был получен в виде бледно-жёлтого кристаллического порошка. Согласно данным ЯМР ¹H обмен ¹H на ²D в PCH₂P мосту лиганда прошёл на 94%.

ЯМР ¹H (400.1 МГц, C₆D₆, 25°C): δ 7.71–7.66 (м, 4H, CH_{Ar}), 7.46–7.41 (м, 4H, CH_{Ar}), 7.03–6.92 (м, 12H, CH_{Ar}).

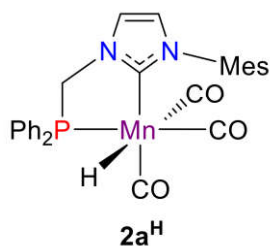
ЯМР ³¹P{¹H} (162.0 МГц, C₆D₆, 25°C): δ 34.0 (с). ЯМР ¹³C{¹H}{³¹P} (100.6 МГц, C₆D₆, 298 K): δ 225.1 (шир. с, Mn–CO), 222.4 (шир. с, Mn–CO), 138.0, 135.8 (с, C_{ipso} PPh₂), 132.1, 130.3, 130.2, 128.8 (с, CH_{Ar}), 48.0 (quint, ¹J_{CD} = 21.7 Гц, PCD₂P).

ИК (CH₂Cl₂): ν_{CO} 1993, 1911, 1899 см⁻¹. ИК (nBuCl): ν_{CO} 1995, 1915, 1904 см⁻¹.



Синтез комплексов **2a^H** и **2b^H**.

К раствору (P–NHC)Mn(CO)₃Br (**2a^{Br}**, 300 мг, 0.5 ммоль) или (P–NHC^{Ph})Mn(CO)₃Br (**2b^{Br}**, 340 мг, 0.5 ммоль) в сухом EtOH (10 мл) добавляли NaBH₄ (190 мг, 5.0 ммоль) и нагревали 2 часа при 80 °С до исчезновения полос ν_{CO} исходного бромидного комплекса в ИК спектрах. Затем полученную суспензию охлаждали до комнатной температуры, и упаривали растворитель при пониженном давлении. Продукт экстрагировали толуолом (4×10 мл). Объединённые экстракты фильтровали через пипетку Пастера с Celite, и упаривали при пониженном давлении. Сухой остаток растворяли в ТГФ (7 мл) и заново профильтровали через Celite. К полученному раствору медленно при интенсивном перемешивании добавляли гептан (30 мл). После выпадения кристаллического осадка суспензию концентрировали при пониженном давлении до 30% от исходного объёма, и затем оставили на ночь при –20°С. На следующий день холодный маточный раствор удалили через канюлю с фильтровальной бумагой. Осадок промыли гексаном (2×10 мл) и высушили в вакууме. Комплексы **2a^H** (214 мг, выход 72% yield) и **2b^H** (174 мг, выход 67%) были получены в виде бледно-жёлтых кристаллических порошков.

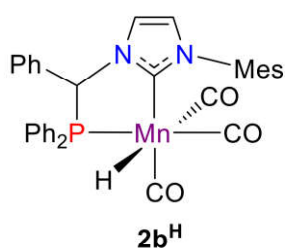


Спектральные характеристики **2a^H** соответствовали приведённым в литературе [4].

(300.1 МГц, CD₂Cl₂, 25°С): δ 7.75 (м, 2H, CH_{Ph}), 7.56 (м, 2H, CH_{Ph}), 7.26 (с, 1H, CH_{Im}), 7.45 (м, 6H, CH_{Ph}), 7.01 (с, 1H, CH_{Im}), 6.99 (с, 1H, CH_{Mes}), 6.87 (с, 1H, CH_{Mes}), 4.86 (дд, ²J_{HH} = 13.2 Гц, ²J_{PH} = 7.3 Гц, 1H, PCH₂), 4.45 (дд, ²J_{HH} = 13.2 Гц, ²J_{PH} = 3.6 Гц, 1H, PCH₂), 2.35 (с, 3H, CH_{3Mes}), 2.04 (с, 3H, CH_{3Mes}), 1.99 (с, 3H, CH_{3Mes}), –7.33 (д, ²J_{PH} = 53.4 Гц, Mn–H).

ЯМР ³¹P{¹H} (162.0 МГц, CD₂Cl₂, 25°С): δ 95.8 (с).

ИК (толуол): ν_{CO} 1991, 1913 (с), 1893 см⁻¹; ИК (nBuCl): ν_{CO} 1987, 1905, 1886 см⁻¹.



Сигналы, соответствующие *fac,anti-2b^H* и *fac,syn-2b^H*, отмечены как **A** и **B**, соответственно.

ЯМР ¹H (400.1 МГц, C₆D₆, 25 °С): δ 7.70–7.63 (м, 2H, CH_{Ph}, **A**), 7.61–7.55 (м, 0.5H, CH_{Ph}, **B**), 7.55–7.50^a (м, 2H, CH_{Ph}), 7.50–7.45 (м, 0.25H, CH_{Ph}, **B**), 7.39–7.34 (м, 0.25H, CH_{Ph}, **B**), 7.14–6.96 (м, 4.5H, CH_{Ph}, **A+B**), 6.90 (с, 1H, CH_{Im-4,5}, **A**), 6.88–6.75 (м, 8.5H, CH_{Ar}, **A+B**), 6.72–6.63 (м, 2.25H, CH_{Mes}, **A+B**), 6.60 (с, 0.25H, CH_{Mes}, **B**), 6.44–6.40 (м, 0.25H, CH_{Mes}, **B**), 6.31 (д, ³J_{HH} = 2.0 Гц, 1H, CH_{Im-4,5}, **A**), 6.30 (шир. с, 0.25H, CH_{Im-4,5}, **B**), 6.07 (шир. дд, ³J_{HH} = 2.0 Гц, ⁴J_{PH} = 1.9 Гц, 1H, CH_{Im-4,5}, **B**), 6.05 (шир. дд, ³J_{HH} = 2.0 Гц, ⁴J_{PH} = 1.9 Гц, 1H, CH_{Im-4,5}, **A**), 5.80 (д, ²J_{PH} = 7.7 Гц, 1H, CH_{Ph}, **A**), 5.74 (д, ²J_{PH}

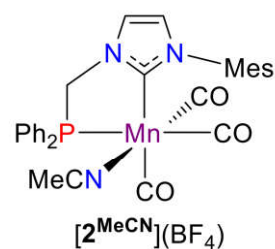
= 5.6 Гц, 0.25H, CH_{Ph} , **B**), 2.35 (с, 0.75H, CH_{3Mes} , **B**), 2.29 (с, 3H, CH_{3Mes} , **A**), 2.14 (с, 3.75H, CH_{3Mes} , **A+B**), 2.09 (с, 3H, CH_{3Mes} , **A**), 2.04 (с, 0.75H, CH_{3Mes} , **B**), -6.49 (д, $^2J_{PH} = 52.3$ Гц, 1H, $Mn-H$, **A**), -6.73 (д, $^2J_{PH} = 51.7$ Гц, 1H, $Mn-H$, **B**).

ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (162.0 МГц, C_6D_6 , 25 °С): δ 119.2 (с, **A**), 115.5 (с, **B**).

ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (100.6 МГц, C_6D_6 , 25 °С) δ 225.3 (шир. с., $Mn-CO$, **A+B**), 206.7 (д, $^2J_{PC} = 15.4$ Гц, $Mn-CN_2$, **A**), 139.9 (д, $^1J_{PC} = 29.3$ Гц, $C_{ipso Ph}$, **A**), 139.4 (**B**), 139.3 (**A**), 137.4 (**A**), 136.8 (**A**), 136.6 (**B**), 136.4 (**A**), 135.9 (**B**) (с, C_{Mes}), 135.8 (д, $J_{PC} = 11.2$ Гц, CH_{Ph} , **A**), 135.6 (с, C_{Mes} , **A**), 135.5 (д, $J_{PC} = 12.3$ Гц, CH_{Ph} , **B**), 131.5 (д, $J_{PC} = 9.3$ Гц, CH_{Ph} , **B**), 131.1 (д, $^1J_{PC} = 43.7$ Гц, $C_{ipso Ph}$, **A**), 130.6 (д, $J_{PC} = 10.2$ Гц, CH_{Ph} , **A**), 130.4 (д, $J_{PC} = 2.1$ Гц, CH_{Ph} , **A**), 130.3 (д, $J_{PC} = 2.2$ Гц, CH_{Ph} , **B**), 129.65 (**A+B**), 129.60 (**A**), 129.55 (**B**) (с, CH_{Mes}), 129.45 (шир. д, $J_{PC} = 2.0$ Гц, CH_{Ph} , **B**), 129.4 (шир. д, $J_{PC} = 1.8$ Гц, CH_{Ph} , **A**), 129.2 (**B**), 129.1 (**A**) (с, CH_{Ph}), 129.0 (д, $J_{PC} = 8.5$ Гц, CH_{Ph} , **A**), 128.6 (**B**), 128.5 (**B**), 128.4 (**B**), 128.2 (**A**), 127.9 (**A**), 127.7 (**A**), 127.6 (**A**) (с, CH_{Ph}), 124.3 (с, $CH_{Im-4,5}$, **A**), 123.9 (с, $CH_{Im-4,5}$, **B**), 119.5 (д, $^3J_{PC} = 8.6$ Гц, $CH_{Im-4,5}$, **B**), 119.4 (д, $^3J_{PC} = 7.7$ Гц, $CH_{Im-4,5}$, **A**), 69.6 (д, $^1J_{PC} = 20.7$ Гц, CH_{Ph} , **A**), 67.3 (д, $^1J_{PC} = 21.6$ Гц, CH_{Ph} , **A**), 21.3 (**B**), 21.2 (**A**), 18.5 (**A**), 18.1 (**B**), 18.0 (**A**), 17.2 (**B**) (с, CH_{3Mes}).

ИК (толуол): ν_{CO} 1991, 1915, 1896 cm^{-1} ; ИК (ТГФ): ν_{CO} 1987, 1908, 1893 cm^{-1} .

3.2.3. Синтез катионных комплексов Mn(I)



Синтез комплекса $[2^{MeCN}](BF_4)$

$AgBF_4$ (73 мг, 0.375 ммоль) и $(P-NHC)Mn(CO)_3Br$ (**2^{Br}**, 0.375 ммоль, 226 мг) поместили в заполненную аргоном колбу Шленка и добавили 5 мл CH_3CN при интенсивном перемешивании. Полученную суспензию обрабатывали ультразвуком в течение 5 минут, а затем оставили

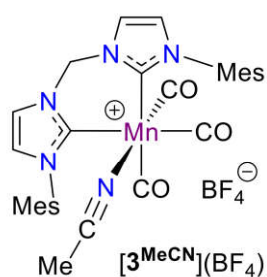
перемешиваться при комнатной температуре на ночь до полного исчезновения полос ν_{CO} исходного бромидного комплекса в ИК спектрах. Затем CH_3CN упарили при пониженном давлении, и остаток в виде жёлтого масла снова растворили в CH_3CN (5 мл), чтобы предотвратить образование коллоидного серебра. Раствор отделили от осадка фильтрованием через пипетку Пастера с Celite, и сконцентрировали при пониженном давлении до 1/10 от исходного объёма раствора. К полученному раствору медленно при интенсивном перемешивании добавляли мухой Et_2O (80 мл) до выпадения кристаллического осадка. Для завершения процесса кристаллизации суспензию оставили на ночь при $-20^\circ C$. На следующий день, маточный раствор удалили через канюлю с фильтровальной бумагой, а осадок промыли гексаном (2 x 5 мл) и высушили в вакууме. Комплекс $[2^{MeCN}](BF_4)$ (211 мг, выход 86%) был получен в виде бледно-жёлтого кристаллического порошка. Монокристаллы для

рентгеноструктурных исследований выращивали в условиях диффузией паров гексана в CH_2Cl_2 с растворённым комплексом $[\mathbf{2}^{\text{MeCN}}](\text{BF}_4)$ при комнатной температуре.

ЯМР ^1H (300.1 МГц, CD_2Cl_2 , 25°C): 7.93 (с, 1H, CH_{Ph}), 7.64-7.56 (м, 9H, CH_{Ph} + 1H, CH_{Im}), 7.20 (с, 1H, CH_{Im}), 7.06 (с, 1H, CH_{Mes}), 7.05 (с, 1H, CH_{Mes}), 5.50 (дд, $^2J_{\text{HH}} = 14.5$, $^2J_{\text{PH}} = 6.8$ Гц, 1H, PCH_2), 5.00 (дд, $^2J_{\text{HH}} = 15.0$, $2^2J_{\text{PH}} = 5.3$ Гц, 1H, PCH_2), 2.36 (с, 3H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$), 1.99 (с, 3H, $\text{CH}_3\text{CN-Mn}$), 1.93 (с, 3H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$), 1.69 (с, 3H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$).

ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.0 МГц, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 77.5 (с).

ИК (MeCN): 2037, 1963, 1940 cm^{-1} .



Синтез комплекса $[\mathbf{3}^{\text{MeCN}}](\text{BF}_4)$

AgBF_4 (78 мг, 0.4 ммоль) и $\mathbf{3}^{\text{Br}}$ (241 мг, 0.4 ммоль) поместили в заполненную аргоном колбу Шленка и добавили 5 мл CH_3CN при интенсивном перемешивании. Полученную суспензию обрабатывали ультразвуком в течение 5 минут, а затем оставили перемешиваться 15–20 минут при комнатной температуре до полного исчезновения полос

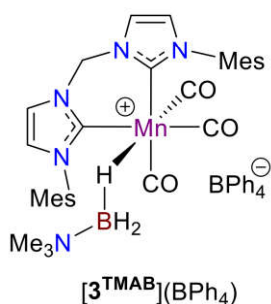
ν_{CO} исходного бромидного комплекса в ИК спектрах. Затем CH_3CN упарили при пониженном давлении, и остаток в виде жёлтого масла снова растворили в CH_3CN (5 мл), чтобы предотвратить образование коллоидного серебра. Раствор отделили от осадка фильтрованием через пипетку Пастера с Celite, и сконцентрировали при пониженном давлении до 1/10 от исходного объёма раствора. К полученному раствору медленно при интенсивном перемешивании добавляли мухой Et_2O (80 мл) до выпадения кристаллического осадка. Для завершения процесса кристаллизации суспензию оставили на ночь при -20°C . На следующий день, маточный раствор удалили через канюлю с фильтровальной бумагой, а осадок промыли гексаном (2 x 5 мл) и высушили в вакууме. Комплекс $[\mathbf{3}^{\text{MeCN}}](\text{BF}_4)$ (211 мг, выход 85%) был получен в виде бледно-жёлтого кристаллического порошка. Монокристаллы для рентгеноструктурных исследований выращивали в условиях диффузией паров гексана в MeCN с растворённым комплексом $[\mathbf{3}^{\text{MeCN}}](\text{BF}_4)$ при комнатной температуре.

$[\mathbf{3}^{\text{MeCN}}](\text{BF}_4)$: ЯМР ^1H (400.1 МГц, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 7.79 (с, 2H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.00 (с, 4H, CH_{Mes}), 6.98 (с, 2H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 6.52 (д, $^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Гц, 1H, NCH_2N), 6.29 (д, $^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Гц, 1H, NCH_2N), 2.33 (с, 6H, CH_3Mes), 2.21 (с, 3H, CH_3MeCN), 2.08 (с, 6H, CH_3MeCN), 1.89 (с, 6H, CH_3Mes).

ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 МГц, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 219.5, 215.6 (шир. с, Mn-CO), 190.2 (с, Mn-CN₂), 140.3, 136.7, 136.2 (с, C-Me_{Mes}), 135.8 (с, C_{ipso} Mes), 129.6, 129.4 (с, CH_{Mes}), 128.2 (с, Mn-NCMe), 124.3 (с, CH_{Im-4,5}), 62.8 (с, NCH₂N), 21.2, 18.3, 18.1 (с, CH₃ Mes), 4.3 (с, CH₃ MeCN).

ИК (CH_2Cl_2): 2028, 1940, 1931 cm^{-1} .

Элементный анализ: С, 55.46; Н, 4.85; N, 10.41; Рассчит. для $C_{30}H_{31}BF_4MnN_5O_3$ ($M = 651.35$):
С, 55.32; Н, 4.80; N, 10.75.



Синтез комплекса $[3^{TMAB}](BPh_4)$. В заполненную аргоном колбу Шленка поместили 3^{Br} (50 мг, 0.08 ммоль), $NaBPh_4$ (34 мг, 0.1 ммоль), Me_3NBH_3 (9 мг, 0.12 ммоль) и добавили CH_2Cl_2 (5 мл). Полученную суспензию обрабатывали ультразвуком в течение 5 минут, а потом оставили перемешиваться при комнатной температуре на ночь до исчезновения полос ν_{CO} исходного бромидного комплекса в ИК спектрах с образованием исключительно $[3^{TMAB}](BPh_4)$. На следующий день раствор профильтровали через пипетку Пастера с Celite и упарили при пониженном давлении. Сухой остаток промыли Et_2O (2×3 мл) и высушили в вакууме. Комплекс $[3^{Me_3NBH_3}](BPh_4)$ (42 mg, 54% yield) был получен в виде жёлтого кристаллического порошка. Монокристаллы для рентгеноструктурных исследований выращивали в условиях диффузией паров пентана в CH_2Cl_2 с растворённым комплексом $[3^{TMAB}](BPh_4)$ при комнатной температуре.

ЯМР 1H (400.1 МГц, CD_2Cl_2 , $25^\circ C$): δ 7.44–7.41 (м, 8H, CH_{Ph}), 7.11–7.00 (м, 10H, CH_{Ph}), 6.99–6.86 (м, 10H, $CH_{Ph} + CH_{Im-4,5} + CH_{Mes}$), 5.74 (д, $^2J_{HN} = 13.1$ Гц, 1H, NCH_2N), 5.09 (д, $^2J_{HN} = 13.1$ Гц, 1H, NCH_2N), 2.45 (с, 9H, $N(CH_3)_3$), 2.35 (с, 6H, CH_3_{Mes}), 2.12 (с, 6H, CH_3_{Mes}), 1.83 (с, 6H, CH_3_{Mes}), –3.18 (шир. с, 3H, BH_3).

ЯМР ^{11}B (128.4 МГц, CD_2Cl_2 , $25^\circ C$): δ –6.5 (с, BPh_4), –11.7 (шир. с, BH_3).

ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (100.6 МГц, CD_2Cl_2 , $25^\circ C$): δ 222.2 (с, $Mn-CO$), 217.5 (шир. с, $Mn-CO$), 190.4 (с, $Mn-CN_2$), 164.3 (кв, $^1J_{BC} = 49.7$ Гц, $C_{ipso Ph}$), 140.4, 136.5 (с, $C-Me_{Mes}$), 136.4 (с, CH_{Ph}), 136.2 (с, $C-Me_{Mes}$), 135.6 (с, $C_{ipso Mes}$), 129.5, 129.4 (с, CH_{Mes}), 126.3 (кв, $^2J_{BC} = 3.0$ Гц, CH_{Ph}), 124.7, 123.8 (с, $CH_{Im-4,5}$), 122.5 (с, CH_{Ph}), 62.4 (с, NCH_2N), 53.8 (с, $N(CH_3)_3$), 21.3, 18.4, 18.2 (с, CH_3_{Mes}).

ИК (CH_2Cl_2): ν_{CO} 2024, 1939, 1926 cm^{-1} .

Элементный анализ: С, 67.94; Н, 6.34; N, 6.99; Рассчит. для $C_{55}H_{60}B_2MnN_5O_3 \times 0.8CH_2Cl_2$ ($M = 983.6$): С, 68.14; Н, 6.31; N, 7.12.

3.2.4. Исследование взаимодействия между *fac*-(L–L') $Mn(CO)_3H$ и кислотами Льюиса методами молекулярной спектроскопии

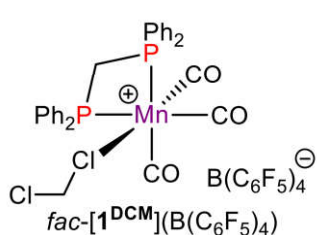
Общая процедура ИК исследований

Растворы гидридных комплексов марганца 1^H-3^H ($c = 0.003$ М) готовили при комнатной температуре в 0.8 мл соответствующего растворителя (CH_2Cl_2 , *n*BuCl, толуол). Затем раствор в инертной атмосфере помещали в криостат и охлаждали до 160 К или 180 К. После получения эталонного ИК спектра исходного комплекса раствор извлекали из криостата в трубку Шленка

и охлаждали до 160 К или 180 К в бане с жидким азотом и *i*PrOH (EtOH). Соответствующая кислота Льюиса ($[\text{Ph}_3\text{C}](\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)$): 36.9 мг, 1 экв.; $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$: 20.0 мг, 1 экв.) in CD_2Cl_2 (0.2 мл), растворенная в небольшом количестве растворителя (0.05–0.1 мл), была добавлена при низкой температуре, полученная смесь быстро перемешана, возвращена в криостат и проконтролирована с помощью ИК спектроскопии при 160–290 К.

Общая процедура ЯМР исследований

Раствор *fac*-**1**^H (20.0 мг, 0.04 ммоль или *fac*-**2**^H (23.3 мг, 0.04 ммоль) в CD_2Cl_2 (0.2 мл) фильтровали через Celite непосредственно в пробирку ЯМР и промывали фильтровальную прокладку дополнительным количеством растворителя (0,1 мл). Полученный раствор заморозили в жидком азоте и получили раствор соответствующей кислоты ($[\text{Ph}_3\text{C}](\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)$): 36.9 мг, 1 экв.; $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$: 20.0 мг, 1 экв.) в CD_2Cl_2 (0,2 мл) был осторожно добавлен на стенку замороженной пробирки ЯМР. Два замороженных раствора были одновременно расплавлены и перемешаны в бане с жидким азотом и *i*PrOH (EtOH) при температуре 180 К, и полученный образец ЯМР вводили в предварительно охлажденный ЯМР-зонд при 183 К, и проводили регистрацию ЯМР спектров при 183–273 К.



Характеризация *fac*-[**1**^{DCM}]($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$)

Комплекс *fac*-[**1**^{DCM}]($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$) существует в растворе при комнатной температуре в виде смеси изомеров в соотношении 4:1 основной *fac,anti*- (**A**, major) и минорной *fac,syn*- (**B**, minor) форм.

ЯМР ¹H (600.1 МГц, CD_2Cl_2 , 298 К) δ 7.47-7.08 (м, 20H, CH_{Ar} , **A+B**), 5.05 (два перекрывающихся дт, $^2J_{\text{HH}} = 16.3$ Гц, $^2J_{\text{PH}} = 11.7$ Гц, 0.2H, PCH_2P , **B**), 5.03 (два перекрывающихся дт, $^2J_{\text{HH}} = 16.4$ Гц, $^2J_{\text{PH}} = 11.5$ Гц, 0.8H, PCH_2P , **A**), 4.78 (дт, $^2J_{\text{HH}} = 16.4$ Гц, $^2J_{\text{PH}} = 11.5$ Гц, 0.8H, PCH_2P , **A**), 4.66 (дт, $^2J_{\text{HH}} = 16.3$ Гц, $^2J_{\text{PH}} = 11.7$ Гц, 0.2H, PCH_2P , **B**).

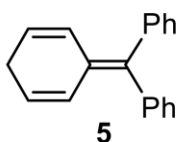
ЯМР ¹H{³¹P} (600.1 МГц, CD_2Cl_2 , 298 К) δ 7.08-7.47 (м, CH_{Ar} , **A+B**), 5.05 (два перекрывающихся д, $^2J_{\text{HH}} = 16.2$ Гц, PCH_2P , **B**), 5.03 (два перекрывающихся д, $^2J_{\text{HH}} = 16.3$ Гц, PCH_2P , **A**), 4.78 (д, $^2J_{\text{HH}} = 16.3$ Гц, PCH_2P , **A**), 4.66 (д, $^2J_{\text{HH}} = 16.2$ Гц, PCH_2P , **B**).

ЯМР ³¹P{¹H} (243.0 МГц, CD_2Cl_2 , 298 К): δ 13.8 (с, **B**), 10.0 (с, **A**).

ЯМР ¹³C{¹H} (150.9 МГц, 243 К, CD_2Cl_2): 219.7 (t, $^2J_{\text{PC}} = 18.8$ Гц, Mn–CO, **A**), 215.2 (шир. с, Mn–CO, **B**), 214.8 (шир. с, Mn–CO, **A**), 147.9 (шир. д, $^1J_{\text{BF}} = 239.5$ Гц, C_{ortho} $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 138.1 (шир. дт, $^1J_{\text{BF}} = 239.5$ Гц, $^2J_{\text{BF}} = 11.5$ Гц, C_{para} $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 136.2 (шир. д, $^1J_{\text{BF}} = 245.7$ Гц, C_{meta} $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 133.0, 132.9 (с, CH_{PPh_2} , **B**), 132.7, 132.5 (с, CH_{PPh_2} , **A**), 131.5 (vt, $J_{\text{PC}} = 5.9$ Гц, CH_{PPh_2} , **B**), 131.3 (vt, $J_{\text{PC}} = 5.6$ Гц, CH_{PPh_2} , **A**), 131.0 (vt, $J_{\text{PC}} = 5.3$ Гц, CH_{PPh_2} , **A**), 130.9 (vt, $J_{\text{PC}} = 5.8$ Гц, CH_{PPh_2} , **B**), 130.6 (vt, $J_{\text{PC}} = 4.9$ Гц, CH_{PPh_2} , **B**), 130.4 (vt, $J_{\text{PC}} = 5.7$ Гц, CH_{PPh_2} , **B**), 130.3 (vt, $J_{\text{PC}} =$

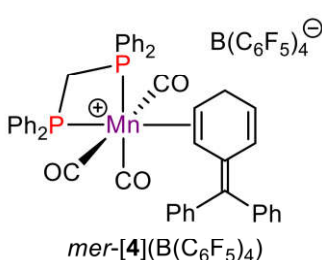
5.2 Гц, CH_{PPh_2} , **A**), 130.1 (vt, $J_{\text{PC}} = 5.3$ Гц, CH_{PPh_2} , **A**), 129.6 (vt, $J_{\text{PC}} = 25.2$ Гц, $C_{\text{ipso-PPh}_2}$, **A**), 127.2 (vt, $J_{\text{PC}} = 19.4$ Гц, $C_{\text{ipso-PPh}_2}$, **A**), 123.6 (шир. м, C_{ipso} $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 63.0 (шир. м, $\text{Mn-CD}_2\text{Cl}_2$, **A+B**), 39.7 (t, $^1J_{\text{PC}} = 24.3$ Гц, PCH_2P , **A+B**).

ИК (CH_2Cl_2 , 290 К): ν_{CO} 2037, 1968, 1946 cm^{-1} ; ИК ($n\text{BuCl}$, 290 К): ν_{CO} 2040, 1970, 1943 cm^{-1} ; ИК (толуол, 290 К): ν_{CO} 2037, 1967, 1942 cm^{-1} .



Характеризация циклического триена **5**

ЯМР ^1H (600.1 МГц, CD_2Cl_2 , 213 К): δ 7.66-7.45 (м, перекрывается с сигналами *fac*-[1^{DCM}]($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 20H, CH_{Ar}), 6.46 (д, $^3J_{\text{HH}} = 10.2$ Гц, 2H, $\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CH})_2$), 5.88 (шир. дт, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Гц, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 4.2$ Гц, 2H, $\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CH})_2$), 3.07 (с, 2H, $\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CH})_2$).



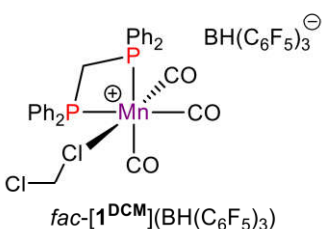
Характеризация *mer*-[4]($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$)

ЯМР ^1H (600.1 МГц, CD_2Cl_2 , 183 К): δ 7.72 (шир. дд, $J_{\text{PH}} = 12.2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Гц, 2H, CH_{PPh_2}), 7.67-7.28 (м, перекрывается с сигналами *fac*-[1^{DCM}]($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 24H, $\text{CH}_{\text{PPh}_2} + \text{CH}_{\text{Ph}}$), 6.98 (д, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Гц, 2H, CH_{Ph}), 6.87 (шир. дд, $J_{\text{PH}} = 11.4$, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Гц, 2H, CH_{PPh_2}), 6.44 (д, $^3J_{\text{HH}} = 10.5$ Гц, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$), 5.78 (шир. д, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Гц, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}\cdots\text{Mn}$), 5.51 (шир. д, $^3J_{\text{HH}} = 10.8$ Гц, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$), 5.05 (дт, $^2J_{\text{HH}} = 18.0$ Гц, $^2J_{\text{PH}} = 9.3$ Гц, 1H, PCH_2P), 4.53-4.40 (м перекрывается с синглетом, 2H, $\text{PCH}_2\text{P} + \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}\cdots\text{Mn}$), 2.23 (д, $^2J_{\text{HH}} = 25.7$ Гц, 1H, CH_2), 2.06 (д, $^3J_{\text{HH}} = 25.7$ Гц, 1H, $\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CH})_2$).

ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (243.0 МГц, 183 К, CD_2Cl_2): δ 10.6 (д, $^2J_{\text{PP}} = 44.4$ Гц), 7.10 (д, $^2J_{\text{PP}} = 44.3$ Гц).

ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (150.9 МГц, CD_2Cl_2 , 183 К): δ 218.9 (шир. с, Mn-CO), 218.1 (шир. с, Mn-CO), 213.6 (шир. с, Mn-CO), 147.9 (шир. д, $^1J_{\text{BF}} = 238.5$ Гц, C_{ortho} $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 140.2, 139.3 (с, $C_{\text{ipso-PPh}_2\text{C}=\text{C}}$), 138.1 (шир. дт, $^1J_{\text{BF}} = 239.0$ Гц, $^2J_{\text{BF}} = 11.5$ Гц, C_{para} $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 136.2 (шир. д, $^1J_{\text{BF}} = 245.7$ Гц, C_{meta} $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 132.5-129.0 (numerous CH_{Ph} signals overlapping with those of *fac*-[1^{DCM}]($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 127.7 (с, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$), 126.5 (с, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$), 126.3 (vt, $J_{\text{PC}} = 19.0$ Гц, $C_{\text{ipso-PPh}_2}$), 125.7, 124.4 (с, $C_{\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}}$), 123.6 (шир. м, C_{ipso} $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 107.6 (шир. с, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}\cdots\text{Mn}$), 88.5 (шир. с, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}\cdots\text{Mn}$), 39.8 (шир. д, $^1J_{\text{PC}} = 20$ Гц, PCH_2P), 27.5 (шир. с, $\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CH})_2$).

ИК (CH_2Cl_2 , 180 К): ν_{CO} 2063 cm^{-1} ; ИК ($n\text{BuCl}$, 160 К): ν_{CO} 2064 cm^{-1} .



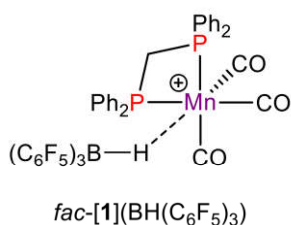
Характеризация *fac*-[1^{DCM}]($\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)

Two isomers of cationic *fac*-[1^{DCM}]($\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) products (*ca.* 3:1 ratio at 183 К) attributed to *fac,anti*- (major, **A**) and *fac,syn*- (minor, **B**) forms observed in 183-233 К temperature range.

ЯМР ^1H (600.1 МГц, CD_2Cl_2 , 183 К) δ 5.23 (дт, $^2J_{\text{HH}} = 16.7$ Гц, $^2J_{\text{PH}} = 10.2$ Гц, 0.7H, PCH_2P , **A**), 4.93-4.80 (м, 0.6H, PCH_2P , **B**), 4.76 (дт, $^2J_{\text{HH}} = 16.7$ Гц, $^2J_{\text{PH}} = 11.9$ Гц, 0.7H, PCH_2P , **A**).

ЯМР $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ (600.1 МГц, CD_2Cl_2 , 183 К) δ 5.26 (д, $^2J_{\text{HH}} = 16.7$ Гц, PCH_2P , **A**), 4.89 (д, $^2J_{\text{HH}} = 16.6$ Гц, PCH_2P , **B**), 4.81 (д, $^2J_{\text{HH}} = 16.6$ Гц, PCH_2P , **B**), 4.76 (д, $^2J_{\text{HH}} = 16.7$ Гц, PCH_2P , **A**).

ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (243.0 МГц, CD_2Cl_2 , 183 К): δ 11.1 (с, **B**), 10.1 (с, **A**).



Характеризация *fac*-[1]($\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)

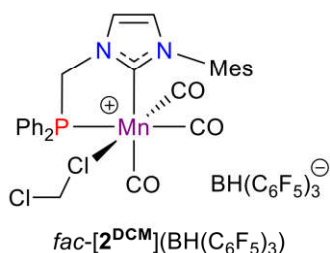
ЯМР ^1H (600.1 МГц, CD_2Cl_2 , 273 К) δ 7.46-7.36 (м, 12H, CH_{Ph}), 7.21-7.14 (м, 4H, CH_{Ph}), 7.12-7.06 (м, 4H, CH_{Ph}), 4.58 (дт, $^2J_{\text{HH}} = 15.6$ Гц, $^2J_{\text{PH}} = 10.6$ Гц, 1H, PCH_2P), 3.85 (дт, $^2J_{\text{HH}} = 15.6$ Гц, $^2J_{\text{PH}} = 10.9$ Гц, 1H, PCH_2P), 3.68 (very br, 1H, $\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$).

ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (243.0 МГц, CD_2Cl_2 , 273 К): δ 10.1 (с).

ЯМР ^{11}B (192.5 МГц, CD_2Cl_2 , 273 К): δ 25.4 (br s).

ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (150.9 МГц, 253 К, CD_2Cl_2): δ 219.5 (t, $^2J_{\text{PC}} = 18.4$ Гц, $\text{Mn}-\text{CO}$), 217.2 (шир. с, $\text{Mn}-\text{CO}$), 148.3 (шир. д, $^1J_{\text{BF}} = 243.6$ Гц, C_{ortho} $\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 139.3 (шир. д, $^1J_{\text{BF}} = 248.0$ Гц, C_{para} $\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 136.2 (шир. д, $^1J_{\text{BF}} = 245.7$ Гц, C_{meta} $\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 131.9 (vt, $J_{\text{PC}} = 5.2$ Гц, CH_{PPh_2}), 131.7, 131.5 (с, CH_{PPh_2}), 131.4 (vt, $J_{\text{PC}} = 5.4$ Гц, CH_{PPh_2}), 130.7 (vt, $J_{\text{PC}} = 21.8$ Гц, $\text{C}_{ipso-\text{PPh}_2}$), 130.4 (vt, $^1J_{\text{PC}} = 20.0$ Гц, $\text{C}_{ipso-\text{PPh}_2}$), 129.4 (два перекрывающихся вир. т, $J_{\text{PC}} = 4.9$ Гц, CH_{PPh_2}), 129.3 (два перекрывающихся вир. т, $J_{\text{PC}} = 5.1$ Гц, CH_{PPh_2}), 119.0 (шир. м, C_{ipso} $\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 38.4 (t, $^1J_{\text{PC}} = 20.6$ Гц, PCH_2P).

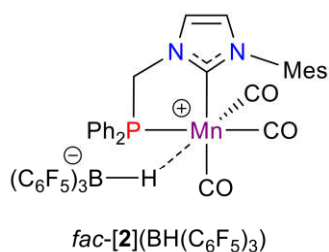
ИК (CH_2Cl_2 , 290 К): ν_{CO} 2037, 1968, 1946 cm^{-1} ; ИК ($n\text{BuCl}$, 290 К): ν_{CO} 2040, 1970, 1943 cm^{-1} ; ИК (толуол, 290 К): ν_{CO} 2037, 1967, 1942 cm^{-1} .



Характеризация *fac*-[2^{DCM}]($\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)

ЯМР ^1H (300.1 МГц, CD_2Cl_2 , 298 К): δ 7.66 (с, 1H, CH_{Ph}), 7.51 (м, 2H, $\text{CH}_{\text{Ph}} + \text{CH}_{\text{Im}}$), 7.39-7.43 (м, 3H, CH_{Ph}), 7.23 (2H, CH_{Ph}), 7.17 (2H, CH_{Ph}), 7.14 (с, 1H, CH_{Im}), (7.05 (с, 1H, CH_{Mes}), 7.02 (с, 1H, CH_{Mes}), 5.07 (дд, $^2J_{\text{HH}} = 14.0$ Гц, $^2J_{\text{PH}} = 5.1$ Гц, 1H, PCH_2), 4.94 (дд, $^2J_{\text{HH}} = 14.1$, $^2J_{\text{PH}} = 6.6$ Гц, 1H, PCH_2), 2.37 (с, 3H, CH_3Mes), 1.97 (с, 3H, CH_3Mes), 1.79 (с, 3H, CH_3Mes).

ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.0 МГц, CD_2Cl_2 , 298 К): δ 78.1 (с).



Характеризация *fac*-[2](BH(C₆F₅)₃)

ЯМР ¹H (300.1 МГц, CD₂Cl₂, 298 К): δ 7.87-7.81 (м, 2H, CH_{Ph}), 7.51 (м, 3H, CH_{Ph} + CH_{Im}), 7.36 (3H, CH_{Ph}), 7.25 (2H, CH_{Ph}), 7.15 (1H, CH_{Ph}), 7.02 (с, 1H, CH_{Im}), 6.98 (с, 1H, CH_{Mes}), 6.94 (с, 1H, CH_{Mes}), 5.48 (vt, ²J_{HH} = 14.4 Гц, ²J_{PH} = 13.7 Гц, 1H, PCH₂), 4.99 (д, ²J_{HH} = 14.4 Гц, 1H, PCH₂), 2.30 (с, 3H, CH_{3Mes}), 1.92 (с, 3H, CH_{3Mes}), 1.76 (с, 3H, CH_{3Mes}). ЯМР ³¹P{¹H} (162.0 МГц, CD₂Cl₂, 298 К): δ 71.1 (с).
ИК (*n*BuCl, 290 К): ν_{CO} 2032, 1949, 1921 см⁻¹.

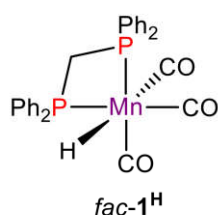
3.2.5. Исследование взаимодействия между *fac*-(L-L')Mn(CO)₃H и основаниями Льюиса методами молекулярной спектроскопии

Общая процедура ИК исследований

В отдельные пробирки Шленка, заполненные аргоном, загрузили твердый гидридный комплекс Mn(I) (**1^H**, **2a^H** or **2b^H**, *n* = 0.02 ммоль) и выбранное сильное основание (KNMDS или LDA, *n* = 0.10 ммоль). Гидрид Mn(I) растворили в ТГФ или MeCN при комнатной температуре, и небольшая аликвота была помещена в ИК-ячейку. После получения спектра исходного комплекса обе пробирки Шленка с раствором гидрида Mn(I) и твердым KNMDS или LDA охладили до 243 К в бане с жидким азотом и EtOH. Затем раствор гидрида Mn(I) быстро перенесли пипеткой Пастера в пробирку с KNMDS или LDA и перемешали. Затем полученную смесь перенесли в ИК ячейку при комнатной температуре для регистрации ИК спектров.

Получение анионных комплексов K[7] и K[1] для NMR исследований

В отдельные пробирки Шленка, заполненные аргоном, поместили твердый (dppm)Mn(CO)₃H (**1^H**, *m* = 20 мг, *n* = 0.04 ммоль) и KNMDS (*m* = 23 мг, *n* = 0.20 ммоль). Гидрид Mn(I) растворили в ТГФ-*d*₈ или MeCN-*d*₃ при комнатной температуре. Затем все колбы Шленка с веществами и пустую ЯМР ампулу и охладили до 243 К в бане с жидким азотом и EtOH. Раствор комплекса **1^H** перенесли к твердому KNMDS пипеткой Пастера, и полученную смесь после быстрого перемешивания профильтровали через стекловату в охлажденную ЯМР ампулу. Готовый ЯМР образец был помещен в ЯМР спектрометр при 243 К для дальнейшей регистрации спектров.



ЯМР ¹H (400.1 МГц, ТГФ-*d*₈, 243 К): δ 7.70 (шир. с, 4H, CH_{Ar}), 7.63 (шир. с, 4H, CH_{Ar}), 7.42 (шир. с, 12H, CH_{Ar}), 4.42 (дтд, ²J_{HH} = 15.5 Гц, ²J_{PH} = 9.5 Гц, ⁴J_{HH} = 5.5 Гц, 1H, PCH₂P), 4.07 (дт, ²J_{HH} = 15.4 Гц, ²J_{PH} = 11.3 Гц, 1H, PCH₂P), -5.53 (тд, ²J_{PH} = 44.0 Гц, ⁴J_{HH} = 5.5 Гц, 1H, Mn-H).
ЯМР ³¹P{¹H} (162.0 МГц, ТГФ-*d*₈, 243 К): δ 30.1 (с).

ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 МГц, ТГФ- d_8 , 243 К): δ 225.9 (t, $^2J_{\text{PC}} = 7.0$ Гц, Mn–CO), 222.7 (t, $^2J_{\text{PC}} = 13.2$ Гц, Mn–CO), 138.8 (vt, $J_{\text{PC}} = 24.4$ Гц, $C_{\text{ipso}} \text{PPh}_2$), 136.6 (vt, $J_{\text{PC}} = 16.0$ Гц, $C_{\text{ipso}} \text{PPh}_2$), 132.8–132.7 (м, CH_{Ar}), 131.2 (д, $J_{\text{PC}} = 5.4$ Гц, CH_{Ar}), 129.5 (вир. дт, $J_{\text{PC}} = 10.7, 5.0$ Гц, CH_{Ar}), 48.0 (t, $J_{\text{PC}} = 22.4$ Гц, PCH_2P).

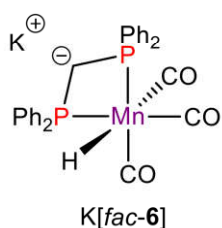
ИК (ТГФ): ν_{CO} 1995, 1913 cm^{-1} .

ЯМР ^1H (400.1 МГц, CD_3CN , 243 К): δ 7.66–7.58 (м, 8H, CH_{Ar}), δ 7.44–7.40 (шир. с, 12H, CH_{Ar}), 4.61 (дтд, $^2J_{\text{HH}} = 15.6$ Гц, $^2J_{\text{PH}} = 11.2$ Гц, $^4J_{\text{HH}} = 5.6$ Гц, 1H, PCH_2P), 3.99 (дт, $^2J_{\text{HH}} = 15.6$ Гц, $^2J_{\text{PH}} = 11.5$ Гц, 1H, PCH_2P), –5.09 (тд, $^2J_{\text{PH}} = 43.4$ Гц, $^4J_{\text{HH}} = 5.7$ Гц, 1H, Mn–H).

ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.0 МГц, CD_3CN , 243 К): δ 31.8 (с).

ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 МГц, CD_3CN , 243 К): δ 225.5 (t, $^2J_{\text{PC}} = 7.0$ Гц, Mn–CO), 222.8 (t, $^2J_{\text{PC}} = 15.2$ Гц, Mn–CO), 137.9 (vt, $J_{\text{PC}} = 24.6$ Гц, $C_{\text{ipso}} \text{PPh}_2$), 135.0 (vt, $J_{\text{PC}} = 16.7$ Гц, $C_{\text{ipso}} \text{PPh}_2$), 132.3 (vt, $J_{\text{PC}} = 5.8$ Гц, CH_{Ar}), 132.0 (vt, $J_{\text{PC}} = 5.6$ Гц, CH_{Ar}), 131.2 (д, $J_{\text{PC}} = 6.3$ Гц, CH_{Ar}), 129.6 (вир. дт, $J_{\text{PC}} = 10.5, 4.9$ Гц, CH_{Ar}), 48.0 (t, $J_{\text{PC}} = 23.0$ Гц, PCH_2P).

ИК (MeCN): ν_{CO} 1994, 1909 cm^{-1} .

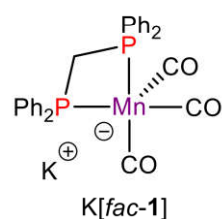


ЯМР ^1H (400.1 МГц, ТГФ- d_8 , 243 К): δ 7.74 (шир. с, 4H, CH_{Ar}), 7.67 (шир. с, 4H, CH_{Ar}), 7.69–7.65 (м, 12H, CH_{Ar}), 1.95 (t, $^2J_{\text{PH}} = 5.0$ Гц, 1H, PC^-HP), –5.54 (t, $^2J_{\text{PH}} = 44.0$ Гц, 1H, Mn–H).

ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.0 МГц, ТГФ- d_8 , 243 К): δ 10.9 (с).

ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 МГц, ТГФ- d_8 , 243 К): δ 231.8 (t, $^2J_{\text{PC}} = 7.1$ Гц, Mn–CO), 225.0 (t, $^2J_{\text{PC}} = 14.7$ Гц, Mn–CO), 150.0 (vt, $J_{\text{PC}} = 20.9$ Гц, $C_{\text{ipso}} \text{PPh}_2$), 149.0 (vt, $J_{\text{PC}} = 18.8$ Гц, $C_{\text{ipso}} \text{PPh}_2$), 132.1 (vt, $J_{\text{PC}} = 4.9$ Гц, CH_{Ar}), 131.7 (vt, $J_{\text{PC}} = 5.1$ Гц, CH_{Ar}), 127.6–127.5 (м, CH_{Ar}), 127.1 (с, CH_{Ar}), 20.8 (t, $J_{\text{PC}} = 51.4$ Гц, PC^-HP).

ИК (ТГФ): ν_{CO} 1957, 1871, 1876 cm^{-1} . ИК (MeCN): ν_{CO} 1957, 1870 cm^{-1} .



ЯМР ^1H (400.1 МГц, CD_3CN , 243 К): δ 7.64–7.59 (м, 8H, CH_{Ar}), 7.30–7.21 (м, 12H, CH_{Ar}).

ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.0 МГц, CD_3CN , 243 К): δ 29.9 (с).

ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 МГц, CD_3CN , 243 К): δ 245.7 (t, $^2J_{\text{PC}} = 10.4$ Гц, Mn–CO),

173.2 (с, $C_{\text{ipso}} \text{PPh}_2$), 144.6 (vt, $J_{\text{PC}} = 12.9$ Гц, $C_{\text{ipso}} \text{PPh}_2$), 131.7 (vt, $J_{\text{PC}} = 5.9$ Гц,

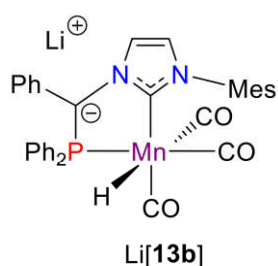
CH_{Ar}), 128.7 (с, CH_{Ar}), 128.4 (vt, $J_{\text{PC}} = 4.3$ Гц, CH_{Ar}), 45.3 (t, $J_{\text{PC}} = 22.1$ Гц, PCH_2P).

ИК (MeCN): ν_{CO} 1867, 1778 cm^{-1} .

Получение анионных комплексов K[13a], K[13b] и Li[13b] для ЯМР характеристики

Бледно-желтый раствор комплекса **2a^H** (30 мг, 0.057 ммоль) или **2b^H** (30 мг, 0.057 ммоль) в ТГФ- d_8 (1 мл) добавили в охлажденную до 243 К пробирку Шленка с твердым KNMDS (57 мг, 0.285 ммоль) или LDA (30 мг, 0.285 ммоль). Полученный темно-красный раствор

перемешивали при данной температуре в течение 15 мин, а затем быстро отфильтровали через стекловату в охлажденную ЯМР ампулу. Готовый образец был помещен в предварительно охлажденный ЯМР спектрометр при 243 К для дальнейшей регистрации ЯМР спектров. При депротонировании **2a^H** в спектрах ЯМР ³¹P реакционной смеси кроме исходного гидридного комплекса было обнаружено три экранированных сигнала при δ_P 92.7, 90.0 и 86.9 м.д., а также два новых гидридных резонанса при δ_H -7.19 (д, ²J_{PC} = 55.4 Гц) и -6.85 м.д. (шир. д, ²J_{PC} = 45.0 Гц) в спектрах ЯМР ¹H. Превращение **2b^H** в K[**13b**] в этих условиях составило примерно 20–25%. Нагревание образца приводило к постепенному расходованию исходного гидридного комплекса без увеличения количества K[**13b**] из-за разложения последнего. В связи с этим для K[**13b**] можно идентифицировать только гидридный сигнал при δ^H -6.87 м.д. (д, ²J_{PH} = 45.5 Гц) и сигнал фосфиновой группы при δ_P 79.3 ppm в фосфорных ЯМР спектрах. В то же время комплекс Li[**13b**] был полностью охарактеризован.



ЯМР ¹H (600.1 МГц, ТГФ-*d*₈, 243 К): δ 7.83 (с, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.72 (t, J_{HH} = 8.7 Гц, 2H, CH_{Ph}), 7.59 (t, J_{HH} = 8.4 Гц, 2H, CH_{Ph}), 7.17 (t, J_{HH} = 7.0 Гц, 2H, CH_{Ph}), 7.10 (t, J_{HH} = 7.0 Гц, 1H, CH_{Ph}), 7.03 (t, J_{HH} = 6.8 Гц, 2H, CH_{Ph}), 6.99 (t, J_{HH} = 6.4 Гц, 1H, CH_{Ph}), 6.87 (с, 1H, CH_{Mes}), 6.83 (с, 1H, CH_{Mes}), 6.61 (с, 1H, CH_{Im-4,5}), 6.48–6.41 (m, 2H, CH_{Ph}), 6.39 (t, J_{HH} = 6.4 Гц, 2H, CH_{Ph}), 5.70 (t, J_{HH} = 6.6 Гц, 1H, CH_{Ph}), 2.27 (с, 3H, CH_{3Mes}), 2.10 (с, 3H, CH_{3Mes}), 2.06 (с, 3H, CH_{3Mes}), -6.89 (д, ²J_{PH} = 45.7 Гц, Mn-H).

ЯМР ³¹P{¹H} (243.0 МГц, ТГФ-*d*₈, 243 К): δ 79.1 (с).

ЯМР ¹³C{¹H} (150.9 МГц, ТГФ-*d*₈, 243 К): δ 231.1 (д, ²J_{CP} = 21.9 Гц, Mn-CO), 228.0 (д, ²J_{CP} = 14.9 Гц, Mn-CO), 224.4 (д, ²J_{CP} = 12.9 Гц, Mn-CO), 195.8 (с, ²J_{CP} = 17.1 Гц, Mn-CN₂), 143.3 (д, ¹J_{CP} = 20.3 Гц, C_{ipso} Ph), 143.1 (д, ¹J_{CP} = 35.1 Гц, C_{ipso} Ph), 142.9 (д, ²J_{CP} = 3.8 Гц, C_{ipso} Ph), 139.8, 138.6, 137.6, 136.9 (с, C_{Mes}), 134.5 (д, J_{CP} = 10.1 Гц, CH_{Ph}), 133.0 (д, J_{CP} = 10.5 Гц, CH_{Ph}), 129.2, 129.1 (с, CH_{Mes}), 127.6 (д, J_{CP} = 8.5 Гц, CH_{Ph}), 127.5, 127.3, 127.1 (с, CH_{Ph}), 127.0 (д, J_{CP} = 9.2 Гц, CH_{Ph}), 119.3 (д, ³J_{CP} = 10.0 Гц, CH_{Im-4,5}), 117.9 (с, CH_{Im-4,5}), 116.1 (шир. с, CH_{Ph}), 109.6 (с, CH_{Ph}), 71.8 (д, ¹J_{CP} = 88.5 Гц, Ph₂PCPh), 21.5, 19.2, 18.8 (с, CH_{3Mes}).

ИК (ТГФ): ν_{CO} 1976, 1893, 1876 см⁻¹.

Взаимодействие анионных комплексов Li[13b] и K[13b] с бензофеноном

Раствор комплекса **2b^H** (10 мг, 0.019 ммоль) в ТГФ (1 мл) добавили к твердому KNMDS (19 мг, 0.095 ммоль) или LDA (10 мг, 0.095 ммоль) при комнатной температуре. К полученному темно-красному раствору добавили твердый бензофенон (7.0 мг, 0.038 ммоль), и реакционную смесь оставили перемешиваться при комнатной температуре на ночь. На следующий день в реакционную смесь добавили воду (100 мкл), и оставили перемешиваться ещё на 1 час. Затем жидкую фазу отфильтровали через колонку (3 см) с SiO₂ и упарили при пониженном давлении. Остаток в виде бледно-жёлтого масла растворили в CDCl₃ и зарегистрировали ЯМР.

3.2.6. Исследование дегидрирования амин-боранов комплексом (bisNHC)Mn(CO)₃Br методами молекулярной спектроскопии

Общая процедура для ИК-исследований

Раствор **3^{Br}** (12.2 мг, 0.01 ммоль) приготовили при комнатной температуре в 1 мл CH₂Cl₂ или PhCl, а затем пипеткой Пастера перенесли аликвоту в ИК кювету (*l* = 0.01–0.1 см), заполненную инертным газом. После получения эталонного ИК спектра образец был возвращен в пробирку Шленка. В отдельной пробирке Шленка в инертной атмосфере приготовили смесь NaBPh₄ (45.0 мг, 0,13 ммоль,) и DMAВ (32.0 мг, 0.30 ммоль). К данной твердой смеси добавили исходный раствор **3^{Br}** в потоке инертного газа. Полученную суспензию быстро перемешали под действием ультразвука а затем перенесли аликвоту в кювету, заполненную инертным газом, для ИК мониторинга при 25°C.

Общая процедура для ЯМР-исследований

Раствор **3^{Br}** (1.8–6.1 мг, 0.003–0.010 ммоль) был приготовлен при комнатной температуре (~25°C) в 0.5 мл CD₂Cl₂ или PhCl (C₆D₆ в стеклянном капилляре) и перенесен в трубку ЯМР, содержащую смесь NaBPh₄ (10.0 мг, 0.03 ммоль) и Me₂NHВН₃ (18.0 мг, 0.30 ммоль) в инертной атмосфере. Чтобы избежать избыточного давления внутри ЯМР ампулы из-за выделения Н₂, тонкий стеклянный капилляр был помещен в пробку-септум, позволяя Н₂ выделяться в атмосферу. Полученную суспензию в ЯМР ампуле быстро перемешали под действием ультразвука, и перенесли в спектрометр. для мониторинга при 25°C.

Отнесение ЯМР сигналов комплекса [**3^{DMAВ}**](BPh₄) производилось по аналогии с сигналами [**3^{TMAВ}**](BPh₄).

[**3^{DMAВ}**](BPh₄): ЯМР ¹H (400.1 МГц, CD₂Cl₂, 25°C): δ 5.69 (д, ²J_{HH} = 13.0 Гц, NCH₂N), 5.51 (д, ²J_{HH} = 13.3 Гц, NCH₂N), 2.91–1.80 (N(CH₃)₂ и CH₃ Mes перекрываются с сигналами DMAВ), –3.37 (br. с, BH₃). ЯМР ¹³C {¹H} (100.6 МГц, CD₂Cl₂, 25°C): δ 218.6, 217.8 (с, Mn–CO), 191.6 (с, Mn–CN₂), 140.5 (с, C–Me_{Mes}), 136.6 (с, C–Me_{Mes}), 136.2 (с, C–Me_{Mes}), 135.7 (с, C_{ipso} Mes), 129.6 (с,

CH_{Mes}), 124.8, 123.8 (с, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 62.9 (с, NCH_2N), 21.4 (с, CH_3_{Mes}), 18.5 (с, CH_3_{Mes}), 18.3 (с, CH_3_{Mes}).

^3H : ЯМР ^1H (400.1 МГц, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 5.54 (д, $^2J_{\text{HH}} = 13.0$ Гц, NCH_2N), 5.20 (д, $^2J_{\text{HH}} = 12.9$ Гц, NCH_2N), -7.03 (с, Mn-H).

ЯМР ^1H (400.1 МГц, $\text{PhCl}/\text{C}_6\text{D}_6$, 25°C): -6.80 (с, Mn-H).

$[\text{Z}(\text{Me}_2\text{NBH}_2)_2](\text{BPh}_4)$: ЯМР ^1H (400.1 МГц, $\text{PhCl}/\text{C}_6\text{D}_6$, 25°C): $\delta -3.30$ (шир. с, BH_3).

Me_2NHBH_3 (DMAВ): ЯМР ^1H (400.1 МГц, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 3.91 (шир. с, 1H, NH), 2.49 (с, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.46 (кв перекрывается с сигналом $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ фрагмента, $^2J_{\text{HH}} = 91.5$ Гц, 3H, BH_3).

ЯМР ^{11}B (128.3 МГц, CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta -13.8$ (кв, $^1J_{\text{BH}} = 96.1$ Гц, BH_3). ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 МГц, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 44.9 (с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

ЯМР ^1H (400.1 МГц, $\text{PhCl}/\text{C}_6\text{D}_6$, 25°C): δ 3.80 (шир. с, 1H, NH), 2.08 (с, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.46 (кв, $^2J_{\text{HH}} = 97.3$ Гц, 3H, BH_3 , перекрывается с сигналом $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ фрагмента).

ЯМР ^{11}B (128.3 МГц, $\text{PhCl}/\text{C}_6\text{D}_6$, 25°C): $\delta -13.5$ (кв, $^1J_{\text{BH}} = 96.1$ Гц, BH_3).

3.2.7. Мониторинг выделяющегося водорода в процессе дегидрирования амин-боранов

Выделение водорода в процессе дегидрирования амино-боранов контролировалось в закрытом реакторе в условиях постоянного объема с помощью прибора *Man on the Moon X103*, оснащённого датчиком изменения давления в зависимости от времени. Для работы был использован набор двухгорлых круглодонных колб (21, 30, 34, 38 и 72 мл) с трехходовым клапаном (2 мл). Общий объем системы составлял 23–74 мл (объем колбы + трехходовой клапан). В начале каждого эксперимента колбу заполняли инертным газом и подключали к линии Шленка через трехходовой клапан. Растворы общим объемом 2 мл готовились по одному из четырех описанных ниже методов, и полученная смесь перемешивалась на масляной бане при температуре 30–60°C. Данные с датчика давления, подключенного через беспроводную сеть к компьютеру, записывались как функция зависимости давления от времени в течение 3–80 часов. Накопленные значения изменения давления относились к давлению реакционной смеси в течение индукционного периода или к давлению растворителя в холостом эксперименте при данной температуре и использовались для расчета количества выделившегося H_2 (в эквивалентах) с точностью 10%. Расчеты проводились в приближении идеального газа ($pV = nRT$). Индукционный период (10–20 мин), который был исключен для оценки начальной скорости выделения водорода, однако учитывался при расчете полного времени реакции для определения значений TOF.

Метод I (получение катионных комплексов $[1-3^{BuCl}](B(CF)_6)_{654}$ из гидридов Mn(I) *in situ*.

Катионные комплексы $[1-3^{BuCl}](B(C_6F_5)_4)$ генерировали *in situ* добавлением $[Ph_3C](B(C_6F_5)_4)$ (6.1 мг, 0.0066 ммоль), растворенного в *n*BuCl (1.5 мл), к твердым гидридным комплексам 1^H-3^H (0.0060 ммоль) в колбе. Колбу плотно закрыли пробкой с септой, поместили в масляную баню, предварительно нагретую до указанной температуры, и открыли клапан на датчике давления. Когда раствор достиг желаемой температуры и давление перестало меняться, трехходовой клапан переключили на линию Шленка, открыли пробку и добавили выбранное количество $MeNH_2BH_3$ (0.15–0.6 ммоль, 8.8–35.4 мг) в *n*BuCl (0.5 мл) под потоком инертного газа. Затем систему снова плотно закрыли крышкой и открыли трехходовой клапан на датчик давления.

Метод II (выделенный катионный комплекс $[3^{MeCN}](BF_4)$). В колбу прибора поместили твердый комплекс $[3^{MeCN}](BF_4)$ (1.0 мг, 0.0015 ммоль) и $Me_2NH_2BH_3$ (88.4 мг, 1.5 ммоль). После трех циклов заполнения вакуума/инертного газа добавили PhCl (2 мл) под потоком инертного газа. Затем система была плотно закрыта крышкой, помещена в масляную баню, предварительно нагретую до указанной температуры, а трехходовой клапан был открыт на датчик давления.

Метод III (получение катионных комплексов *in situ* из твердых бромидов Mn(I)). В колбу загружали твердый комплекс $1^{Br}-3^{Br}$ (0,0015–0,15 ммоль), $NaBPh_4$ (5,1–102,7 мг, 0,015–0,3 ммоль) и выбранный амин-боран (0.80–1.50 ммоль). После трех циклов вакуумирования и заполнения инертным газом добавили 2 мл выбранного растворителя в потоке инертного газа. Затем система была плотно закрыта крышкой, помещена в масляную баню, предварительно нагретую до указанной температуры, а трехходовой клапан был открыт на датчик давления.

Метод IV (генерация катионного комплекса *in situ* из стандартного раствора 3^{Br} в PhCl).

В отдельной колбе Шленка был приготовлен стандартный 1.5 мМ раствор 3^{Br} растворением сухого вещества (4.5 мг, 0.0075 ммоль) в 5 мл сухого растворителя при обработке ультразвуком в течение 10 мин. Затем в колбу прибора *Man On the Moon* поместили выбранный амин-боран (0.80–3.75 ммоль) и $NaBPh_4$ (5.1 мг, 0.015 ммоль). После трех циклов вакуумирования и заполнения инертным газом 2 мл PhCl добавили через открытое горлышко колбы в потоке инертного газа. Далее плотно закрытую систему поместили в масляную баню, предварительно нагретую до указанной температуры, и повернули трехходовой клапан на датчик давления. Когда раствор достиг заданной температуры и давление перестало меняться, трехходовой клапан повернули на линию Шленка, и в потоке инертного газа добавили с помощью шприца необходимое количество раствора стандартного раствора 3^{Br} ($7.5 \cdot 10^{-5}$ – $3.0 \cdot 10^{-3}$ ммоль, 0.050–1.00 мл).

3.3. Рентгеноструктурный анализ

Рентгенодифракционное исследование монокристаллов $[2^{\text{MeCN}}](\text{BF}_4)$ проводили при 100 К на дифрактометре Bruker Quest D8 CMOS излучением Mo-K α ($\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор). Исследование монокристаллов $[3^{\text{MeCN}}](\text{BF}_4)$ выполняли на дифрактометре Xcalibur Gemini Ultra с излучением CuK α ($\lambda = 1.54184$ Å, графитовый монохроматор). Структура комплекса $[3^{\text{MeCN}}](\text{BF}_4)$ показана на Рисунок 50. Рентгенодифракционные данные монокристаллов $[3^{\text{TMAV}}](\text{BPh}_4)$ были получены на дифрактометре Bruker D8/APEX II/Incoatec Mo I μ S Microsource с излучением MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор).

Все расчеты проводились с помощью системы WinGX [257]. Структуры расшифрованы в программах Olex2 [258] и SIR2018 [259], в которых определили положение большинства атомов, кроме водорода. Все оставшиеся неводородные атомы были определены с помощью анизотропном полноматричном приближении по F^2_{hkl} с использованием программы SHELX [260]. Положения атомов водорода были установлены геометрически в идеализированных позициях (R_3 CH, C-H = 0,96 Å; R_2 CH₂, C-H = 0,97 Å; RCH₃, C-H = 0,98 Å; C(sp²)-H = 0,93 Å; U_{iso} в 1,2 или 1,5 раза больше U_{eq} атома углерода, с которым связан атом водорода) и уточнялись по модели наездника. Кристаллические данные и параметры уточнения структуры приведены в Таблице 23.

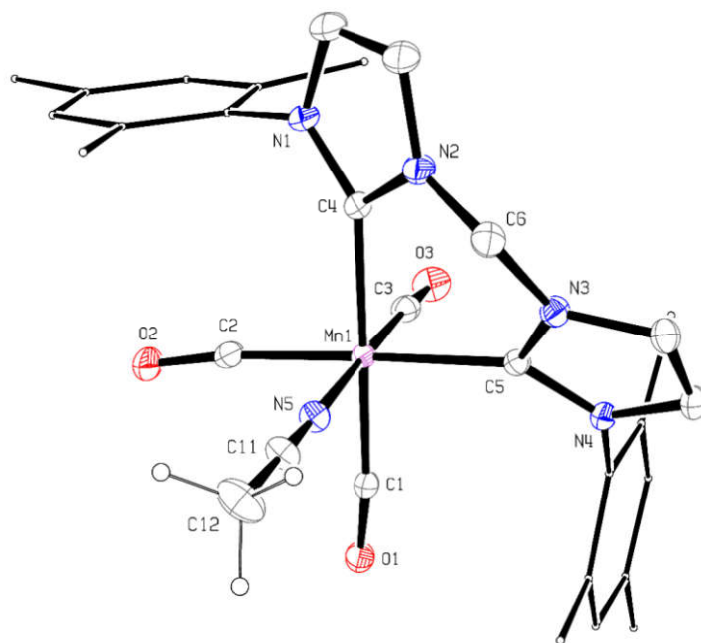


Рисунок 50. Структура комплекса $[3^{\text{MeCN}}](\text{BF}_4)$ (20% вероятность эллипсоидов, BF_4^- и атомы водорода, кроме MeCN лиганда, не отображены).

Таблица 23. Основные кристаллографические данные.

Соединение	[2 ^{MeCN}](BF ₄)	[3 ^{MeCN}](BF ₄)	[3 ^{TMAB}](BPh ₄)
Формула	C ₃₀ H ₂₈ BF ₄ MnN ₃ O ₃ P	C ₃₀ H ₃₁ BF ₄ MnN ₅ O ₃	C ₅₆ H ₆₂ B ₂ Cl ₂ MnN ₅ O ₃
M _w (г моль ⁻¹)	651.27	651.35	1000.56
T(K)	153	173	100
Кристаллич. система	triclinic	monoclinic	monoclinic
Пространственная группа	P -1	P 2 ₁ /a	P 2 ₁ /c
a (Å)	12.8975(3)	23.6994(2)	19.766(8)
b (Å)	15.9475(3)	8.04650(10)	15.670(6)
c (Å)	16.7390(4)	33.4683(2)	17.052(7)
α (°)	73.6000(10)	90	90
β (°)	89.9020(10)	99.9120(10)	95.937(14)
γ (°)	66.2240(10)	90	90
V (Å ³)	2997.78(12)	6287.04(10)	5253.3(3)
Z	4	8	4
d _{calcd.}	1.443	1.376	1.265
μ, см ⁻¹	5.550	3.961	0.401
Зарегистрир. отраж.	40707	59479	145905
Уникальн. отраж.	15881	6105	10739
R _{int}	0.0688	0.0384	0.0677
Число параметров	805	404	643
Число отражений (I ≥ 2σ)	9234	5757	9067
R/wR (I ≥ 2σ)	0.0693/0.1523	0.0365/0.1003	0.0444/0.1112
R/wR (все данные)	0.1285/0.1876	0.0387/0.1023	0.0553/0.1186
Δρ _{min} / Δρ _{max}	-0.580/1.451	-0.506/0.651	-0.844/1.188
GOF	1.031	1.042	1.051
номер CCDC	2241622	2262301	2262302

3.4. Квантово-химические расчёты

Квантово-химические расчёты были проведены в.н.с. д.х.н. Филипповым О.А. (Лаб. гидридов металлов ИНЭОС РАН) в программе Gaussian 09 [261] методами ω B97-XD [262] (перенос гидрид-иона от гидридных комплексов Mn(I) к $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, исследования гидридононорной способности, моделирование каталитических циклов гидрирования ацетофенона и дегидрирования ДМАВ) и BP86 [263], [264] (кооперативная активация H_2 и изомеризация *fac,anti*-**2b^H**). Для всех атомов применялся базисный набор def2-TZVP [265], [266]. Оптимизация проводилась с помощью континуальной модели сольватации (SMD) для CH_2Cl_2 , толуола и *t*BuOH. [267]. Ограничения по симметрии и упрощения лигандов не применялись. Наличие минимума на потенциальной поверхности определялось отсутствием отрицательных частот в расчете. Переходные состояния характеризовались одной отрицательной частотой, по форме колебания соответствующей координате реакции. Соответствие переходных состояний подтверждалось с помощью расчета внутренней координаты реакции (IRC)[268], [269].

4. Основные результаты и выводы

1. Предложен механизм процесса переноса гидрида от комплексов $fac\text{-}[(L-L')Mn(CO)_3H]$ к кислотам Льюиса $(B(C_6F_5)_3, [Ph_3C](B(C_6F_5)_4))$ где ключевой стадией является образование нековалентно связанных аддуктов с *меридиональной* геометрией, обладающих повышенной кинетической гидридностью. Катионные комплексы и нековалентно связанные аддукты с *меридиональной* геометрией впервые охарактеризованы экспериментально.
2. Получены активационные параметры реакции переноса гидрида от комплексов $fac\text{-}[(L-L')Mn(CO)_3H]$ к $B(C_6F_5)_3$. Кинетическая гидридность возрастает при увеличении донорных свойств лиганда:
 $fac\text{-}[(dppm)Mn(CO)_3H] < fac\text{-}[(P-NHC)Mn(CO)_3H] \lll fac\text{-}[(bisNHC)Mn(CO)_3H]$.
3. В присутствии сильных оснований (LDA, KHMDS) комплексы $fac\text{-}[(L-L')Mn(CO)_3H]$ депротонируются по СН-мосту фосфинового лиганда с образованием анионных гидридных комплексов в растворе ТГФ. В случае $fac\text{-}[(dppm)Mn(CO)_3H]$ использование более полярного растворителя приводило к миграции протона от Mn–H и образованию анионных комплексов $fac\text{-}[(dppm)Mn(CO)_3]^-$.
4. Анионные гидридные комплексы $fac\text{-}[(Ph_2PCH(R)(NHC))Mn(CO)_3H]^-$ (R = H, Ph) являются ключевыми интермедиатами во внешнесферном межмолекулярном механизме гидрирования кетонов соответствующими бромидными комплексами Mn(I). Показано, что введение фенильного заместителя увеличивает кислотность связи C–H в мосту лиганда, стабилизирует анионный гидридный комплекс Mn(I), и облегчает гетеролитическую активацию водорода, что приводит к увеличению каталитической активности.
5. При дегидрировании амин-боранов системой $fac\text{-}[(L-L')Mn(CO)_3Br]/NaBPh_4$ активация N–H и B–H связей происходит за счет межмолекулярной кооперации катионного и гидридного комплексов Mn(I), образующихся в реакционной смеси из общего монометаллического предшественника, что отличается от ранее изученных биметаллических систем на основе двух разных металлов.
6. Разработана высокоэффективная каталитическая система для дегидрирования амин-боранов ($Me_2NHBH_3, MeNH_2BH_3, tBuNH_2BH_3, NH_3BH_3$) на основе $fac\text{-}[(bisNHC)Mn(CO)_3Br]/NaBPh_4$ с рекордной производительностью для диметиламин-борана (TON > 18200, TOF > 1200 ч⁻¹), превосходящая существующие катализаторы на основе 3d металлов более чем в 50 раз.

Перспективы дальнейшей разработки темы.

Полученная информация открывает путь для разработки новых высокоэффективных каталитических систем на основе комплексов 3d металлов. Данные о новых кооперативных механизмах для бидентатных комплексов марганца(I) возможно использовать для обоснования реакционной способности и поиска альтернативных путей реакций с более низкими активационными барьерами для релевантных каталитических систем. Предложенный подход внешнесферной металл-металл бифункциональной активации может быть расширен для активации более широкого ряда инертных связей E–H другими комплексами 3d металлов.

Основное содержание работы изложено в следующих **публикациях**:

Статьи в рецензируемых журналах:

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)₃H] / 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.
4. 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.

Тезисы докладов:

5. Гуляева Е.С. Высокоэффективное каталитическое дегидрирование амин-боранов комплексами марганца (I) / Е.С. Гуляева, Е.С. Осипова, Н.В. Киреев, С.А. Коваленко, К. Бижани, И. Канак, Д.А. Валяев, О.А. Филиппов, Н.В. Белкова, Е.С. Шубина // Сборник тезисов докладов Международной конференции по химии «Байкальские чтения-2023». Иркутск, Россия, 4–8 сентября, 2023. – С. 76.

6. Gulyaeva E.S. Hydride transfer from *fac*-[(L-L')Mn(CO)₃H] to Lewis acids: complicated mechanism for *a priori* trivial reaction / E.S. Gulyaeva, E.S. Osipova, N.V. Kireev, S.A. Kovalenko, C. Bijani, Y. Canac, D.A. Valyaev, O.A. Filippov, N.V. Belkova, E.S. Shubina // Book of Abstracts. 2nd International Conference on Non-covalent Interactions, Strasbourg, France, July 18–22, 2022. – P. OC3.
7. Gulyaeva E.S. The effect of bridge substitution in NHC-phosphine Mn(I) complexes on cooperative H₂ activation and catalysis / E.S. Gulyaeva, O.A. Filippov, R. Buhaibeh, M. Boundor, J. Willot, N. Lugan, D.A. Valyaev, Y. Canac, J.B. Sortais // Book of Abstracts. Les Journées de Chimie de Coordination, Villeneuve d'Ascq, France, April 7–8, 2022. – P. O10.

Список литературы

- [1] Casey C.P. An efficient and chemoselective iron catalyst for the hydrogenation of ketones / C.P. Casey, H. Guan // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129. – № 18. – P. 5816–5817.
- [2] Balaraman E. Selective CO₂ hydrogenation to formic acid with multifunctional ionic liquids / E. Balaraman, C. Gunanathan, J. Zhang, L.J.W. Shimon, D. Milstein // *Nat. Chem.* – 2011. – Vol. 3. – № 3. – P. 609–614.
- [3] Brewster T.P. Hydrogenation of carboxylic acids catalyzed by half-sandwich complexes of iridium and rhodium / T.P. Brewster, A.J. Miller, D.M. Heinekey, K.I. Goldberg // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135. – № 43. – P. 16022–16025.
- [4] Buhaibeh R. Phosphine-NHC manganese hydrogenation catalyst exhibiting a non-classical metal-ligand cooperative H₂ activation mode / R. Buhaibeh, O.A. Filippov, A. Bruneau-Voisine, J. Willot, C. Duhayon, D.A. Valyaev, N. Lugan, Y. Canac, J.B. Sortais // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2019. – Vol. 131. – № 20. – P. 6799–6803.
- [5] Díez-González S. Transition metal-catalyzed hydrosilylation of carbonyl compounds and imines. A review. / S. Díez-González, S.P. Nolan // *Org. Prep. Proced. Int.* – 2007. – Vol. 39. – № 6. – P. 523–559.
- [6] Morris R.H. Asymmetric hydrogenation, transfer hydrogenation and hydrosilylation of ketones catalyzed by iron complexes / R.H. Morris // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – Vol. 38. – № 8. – P. 2282–2291.
- [7] Pospesch J. Alternative metals for homogeneous catalyzed hydroformylation reactions / J. Pospesch, I. Fleischer, R. Franke, S. Buchholz, M. Beller // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – Vol. 52. – № 10. – P. 2852–2872.
- [8] Zhang H. Recent progress in transition-metal-catalyzed hydrocyanation of nonpolar alkenes and alkynes / H. Zhang, X. Su, K. Dong // *Org. Biomol. Chem.* – 2020. – Vol. 18. – № 3. – P. 391–399.
- [9] Larionov E. Well-defined transition metal hydrides in catalytic isomerizations / E. Larionov, H. Li, C. Mazet // *Chem. Commun.* – 2014. – Vol. 50. – № 69. – P. 9816–9826.
- [10] Hassam M. Isomerization of allylbenzenes / M. Hassam, A. Taher, G.E. Arnott, I.R. Green, W.A.L. van Otterlo // *Chem. Rev.* – 2015. – Vol. 115. – № 11. – P. 5462–5569.

- [11] Choi J. Dehydrogenation and related reactions catalyzed by iridium pincer complexes / J. Choi, A.H.R. MacArthur, M. Brookhart, A.S. Goldman // *Chem. Rev.* – 2011. – Vol. 111. – № 3. – P. 1761–1779.
- [12] Engle K.M. Weak coordination as a powerful means for developing broadly useful C–H functionalization reactions / K.M. Engle, T.S. Mei, M. Wasa, J.Q. Yu // *Acc. Chem. Res.* – 2012. – Vol. 45. – № 6. – P. 788–802.
- [13] Crabtree R.H. Homogeneous transition metal catalysis of acceptorless dehydrogenative alcohol oxidation: applications in hydrogen storage and to heterocycle synthesis / R.H. Crabtree // *Chem. Rev.* – 2017. – Vol. 117. – № 13. – P. 9228–9246.
- [14] Alig L. First-row transition metal (de)hydrogenation catalysis based on functional pincer ligands / L. Alig, M. Fritz, S. Schneider // *Chem. Rev.* – 2019. – Vol. 119. – № 4. – P. 2681–2751.
- [15] Filippov O. Activation of M–H bond upon the complexation of transition metal hydrides with acids and bases / O. Filippov, I. Golub, E. Osipova, V. Kirkina, E. Gutsul, N. Belkova // *Russ. Chem. Bull.* – 2014. – Vol. 63. – № 1. – P. 2428–2433.
- [16] Pearson R.G. The transition-metal-hydrogen bond / R.G. Pearson // *Chem. Rev.* – 1985. – Vol. 85. – № 1. – P. 41–49.
- [17] Crabtree R.H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals* / R. H. Crabtree — Hoboken:Wiley, 2009 — 507 c.
- [18] Kristjansdottir S.S. Kinetic and thermodynamic acidity of hydrido transition-metal complexes. Sensitivity of thermodynamic acidity to ligand variation and hydride bonding mode / S.S. Kristjansdottir, A.E. Moody, R.T. Weberg, and J.R. Norton // *Organometallics.* – 1988. – Vol. 7. – № 9. – P. 1983–1987.
- [19] Belkova N.V. Hydrogen and dihydrogen bonds in the reactions of metal hydrides / N.V. Belkova, L.M. Epstein, O.A. Filippov, E.S. Shubina // *Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 116. – № 15. – P. 8545–8587.
- [20] Bullock R.M. Catalytic ionic hydrogenations / R.M. Bullock // *Chem. Eur. J.* – 2004. – Vol. 10. – № 10. – P. 2366–2374.
- [21] Cheng T.Y. Hydride transfer reactions of transition metal hydrides: Kinetic hydricity of metal carbonyl hydrides / T.Y. Cheng, B.S. Brunschwig, R.M. Bullock // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 120. – № 50. – P. 13121–13137.

- [22] Jordan R.F. Kinetic and thermodynamic acidity of hydrido transition-metal complexes. 1. Periodic trends in Group VI complexes and substituent effects in osmium complexes / R.F. Jordan,; J.R. Norton // J. Am. Chem. Soc. – 1982. – Vol. 104. – № 5. – P. 1255–1263.
- [23] Cheng T.Y. Kinetic hydricity of transition-metal hydrides toward trityl cation / T.Y. Cheng, R.M. Bullock // Organometallics. – 1995. – Vol. 14. – № 9. – P. 4031–4033.
- [24] Cheng T.Y. Isotope effects on hydride transfer reactions from transition metal hydrides to trityl cation. An inverse isotope effect for a hydride transfer / T.Y. Cheng, R.M. Bullock // J. Am. Chem. Soc. – 1999. – Vol. 121. – № 13. – P. 3150–3155.
- [25] Cheng T.Y. Hydride Transfer from $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{MH}$ (M = Fe, Ru, Os) to Trityl Cation: Different Products from Different Metals and the Kinetics of Hydride Transfer / T.Y. Cheng, R.M. Bullock // Organometallics. – 2002. – Vol. 21. – № 11. – P. 2325–2331.
- [26] Weberg R.T. Kinetic and thermodynamic acidity of hydrido transition-metal complexes. 6. Interstitial hydrides / R.T. Weberg, J.R. Norton // J. Am. Chem. Soc. – 1990. – Vol. 112. – № 3. – P. 1105–1108.
- [27] Belkova N.V. Dihydrogen bonding, proton transfer and beyond: What we can learn from kinetics and thermodynamics / N.V. Belkova, L.M. Epstein, E.S. Shubina // Eur. J. Inorg. Chem. – 2010. – Vol. 2010. – № 23. – P. 3555–3565.
- [28] Ault B.S. The infrared spectra and theoretical calculations of frequencies of *fac*-tricarbonyl octahedral complexes of manganese(I) / B.S. Ault, T.M. Becker, G.Q. Li, M. Orchin // Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc. – 2004. – Vol. 60. – № 11. – P. 2567–2572.
- [29] Belkova N.V. Influence of phosphine (pincer) ligands on the transition metal hydrides reactivity / N.V. Belkova, O.A. Filippov, E.S. Osipova, S.V. Safronov, L.M. Epstein, E.S. Shubina // Coord. Chem. Rev. – 2021. – Vol. 438. – № 1. – P. 213799.
- [30] Wiedner E.S. Thermodynamic hydricity of transition metal hydrides / E.S. Wiedner, M.B. Chambers, C.L. Pitman, R.M. Bullock, A.J. Miller, A.M. Appel // Chem. Rev. – 2016. – Vol. 116. – № 15. – P. 8655–8692.
- [31] Edidin R.T. Kinetic and thermodynamic acidity of hydrido transition-metal complexes. 4. Kinetic acidities toward aniline and their use in identifying proton-transfer mechanisms / R.T. Edidin, J.M. Sullivan, J.R. Norton // J. Am. Chem. Soc. – 1987. – Vol. 109. – № 13. – P. 3945–3953.

- [32] Morris R.H. Estimating the acidity of transition metal hydride and dihydrogen complexes by adding ligand acidity constants / R.H. Morris // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – Vol. 136. – № 5. – P. 1948–1959.
- [33] Morris R.H. Brønsted–Lowry acid strength of metal hydride and dihydrogen complexes / R.H. Morris // *Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 116. – № 15. – P. 8588–8654.
- [34] Balzani V. *Electron transfer in chemistry* / V. Balzani — Weinheim: Wiley-VCh, 2001 — 800 c.
- [35] Shaw W.J. A modular, energy-based approach to the development of nickel containing molecular electrocatalysts for hydrogen production and oxidation / W.J. Shaw, M.L. Helm, D.L. DuBois // *Biochim. Biophys. Acta. Bioenerg.* – 2013. – Vol. 1827. – № 8–9. – P. 1123–1139.
- [36] DuBois D.L. Development of molecular electrocatalysts for energy storage / D.L. DuBois // *Inorg. Chem.* – 2014. – Vol. 53. – № 8. – P. 3935–3960.
- [37] Berning D.E. Relative Hydride, Proton, and Hydrogen Atom Transfer Abilities of [HM(diphosphine)₂]PF₆ complexes (M = Pt, Ni) / D.E. Berning, B.C. Noll, D.L. DuBois // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – Vol. 121. – № 49. – P. 11432–11447.
- [38] Curtis C.J. Measurement of the Hydride Donor Abilities of [HM(diphosphine)₂]⁺ Complexes (M = Ni, Pt) by Heterolytic Activation of Hydrogen / C.J. Curtis, A. Miedaner, W.W. Ellis, D.L. DuBois // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124. – № 9. – P. 1918–1925.
- [39] Ceballos B.M. Directing the reactivity of metal hydrides for selective CO₂ reduction / B.M. Ceballos, J.Y. Yang // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2018. – Vol. 115. – № 50. – P. 12686–12691.
- [40] Ceballos B.M. Highly Selective Electrocatalytic CO₂ Reduction by [Pt(dmpe)₂]²⁺ through Kinetic and Thermodynamic Control / B.M. Ceballos, J.Y. Yang // *Organometallics.* – 2020. – Vol. 39. – № 9. – P. 1491–1496.
- [41] Labinger J. A. Chapter 10 / J. A. Labinger // *Transition Metal Hydrides* – New York:VCH, 1991. – C. 361–379.
- [42] Kolthoff I.M. Acid-base equilibriums in dipolar aprotic solvents / I.M. Kolthoff // *Anal. Chem.* – 1974. – Vol. 46. – № 13. – P. 1992–2003.
- [43] Jacobsen H., Berke H. Chapter 4 / H. Jacobsen , H. Berke // *Transition Metal Hydrides* – Amsterdam:VCH, 2001. – C. 89–116.

- [44] Darensbourg M. Anionic transition metal hydrides / M.Y. Darensbourg, C.E. Ash // *Adv. Organomet. Chem.* – 1987. – Vol. 27. – № 1. – P. 1–50.
- [45] Buchachenko A.L. Hydrogen isotope effects and atom tunnelling / A.L. Buchachenko, E.M. Pliss // *Russ. Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 85. – № 6. – P. 557–564.
- [46] Kao S. Relative reactivities of anionic transition metal hydrides. Reduction of alkyl halides / S.C. Kao, M.Y. Darensbourg // *Organometallics.* – 1984. – Vol. 3. – № 4. – P. 646–647.
- [47] Martin B. Mechanism of the reaction of a solvated rhenium acyl complex with neutral transition-metal hydrides. Relative nucleophilicity of such hydrides / B.D. Martin, K.E. Warner, J.R. Norton // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – Vol. 108. – № 1. – P. 33–39.
- [48] Kristjansdottir J.A. Chapter 9 / S.S. Kristjansdottir, J.R. Norton // *Transition Metal Hydrides.* – New York:VCH, 1992. – C. 309– 359.
- [49] Cheng T.Y. Synthesis and Structure of CpMo(CO)(dppe)H and Its Oxidation by Ph₃C⁺ / T.Y. Cheng, D.J. Szalda, J. Zhang, R.M. Bullock // *Inorg. Chem.* – 2006. – Vol. 45. – № 12. – P. 4712–4720.
- [50] Brereton K.R. Thermodynamic and kinetic hydricity of transition metal hydrides / K.R. Brereton, N.E. Smith, N. Hazari, A.J.M. Miller // *Chem. Soc. Rev.* – 2020. – Vol. 49. – № 22. – P. 7929–7948.
- [51] Heimann J.E. Understanding the Individual and Combined Effects of Solvent and Lewis Acid on CO₂ Insertion into a Metal Hydride / J.E. Heimann, W.H. Bernskoetter, N. Hazari // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – Vol. 141. – № 26. – P. 10520–10529.
- [52] Sarker N. Thermodynamic and kinetic studies of hydride transfer for a series of molybdenum and tungsten hydrides / N. Sarker, J.W. Bruno // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – Vol. 121. – № 10. – P. 2174–2180.
- [53] Konno H. Synthesis and properties of [Ru (tpy)(4,4'-X₂bpy) H]⁺(tpy= 2,2':6',2''-terpyridine, bpy= 2,2'-bipyridine, X= H and MeO), and their reactions with CO₂ / H. Konno, A. Kobayashi, K. Sakamoto, F. Fagalde, N.E. Katz, H. Saitoh, O. Ishitani // *Inorg. Chim. Acta.* – 2000. – Vol. 299. – № 2. – P. 155–163.
- [54] Muckerman J.T. Calculation of thermodynamic hydricities and the design of hydride donors for CO₂ reduction / J.T. Muckerman, P. Achord, C. Creutz, D.E. Polyansky, E. Fujita // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2012. – Vol. 109. – № 39. – P. 15657–15662.

- [55] Creutz C. Hydricities of d_6 Metal Hydride Complexes in Water / C. Creutz, M.H. Chou // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – № 8. – P. 2794–2795.
- [56] Sandhya K. Quantification of thermodynamic hydricity of hydride complexes of Mn, Re, Mo, and W using the molecular electrostatic potential / K. Sandhya, C.H. Suresh // *J. Phys. Chem.* – 2017. – Vol. 121. – № 14. – P. 2814–2819.
- [57] Comas-Vives A. Inner-and Outer-Sphere Hydrogenation Mechanisms: A Computational Perspective / A. Comas-Vives, G. Ujaque, A. Lledós // *Adv. Inorg. Chem.* – 2010. – Vol. 62. – № 1. – P. 231–260.
- [58] Gunanathan C. Bifunctional molecular catalysis / C. Gunanathan, D. Milstein // Vol. 37. 2011, Springer Science & Business Media, 55–84.
- [59] Elsby M.R. Strategies and mechanisms of metal–ligand cooperativity in first-row transition metal complex catalysts / M.R. Elsby, R.T. Baker // *Chem. Soc. Rev.* – 2020. – Vol. 49. – № 24. – P. 8933–8987.
- [60] Owen G.R. Functional group migrations between boron and metal centres within transition metal–borane and–boryl complexes and cleavage of H–H, E–H and E–E' bonds / G.R. Owen // *Chem. Commun.* – 2016. – Vol. 52. – № 71. – P. 10712–10726.
- [61] Fong H. Heterolytic H_2 cleavage and catalytic hydrogenation by an iron metallaboratrane / H. Fong, M.E. Moret, Y. Lee, J.C. Peters // *Organometallics.* – 2013. – Vol. 32. – № 10. – P. 3053–3062.
- [62] MacMillan S.N. Facile Si–H bond activation and hydrosilylation catalysis mediated by a nickel–borane complex / S.N. MacMillan, W.H. Harman, J.C. Peters // *Chem. Sci.* – 2014. – Vol. 5(2). – № 10. – P. 590–597.
- [63] Lin T.P. Boryl-Mediated Reversible H_2 Activation at Cobalt: Catalytic Hydrogenation, Dehydrogenation, and Transfer Hydrogenation / T.P. Lin, J.C. Peters // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135. – № 41. – P. 15310–15313.
- [64] Ganguly G. Theoretical studies on the mechanism of homogeneous catalytic olefin hydrogenation and amine–borane dehydrogenation by a versatile boryl-ligand-based cobalt catalyst / G. Ganguly, T. Malakar, A. Paul // *ACSCatal.* – 2015. – Vol. 5. – № 5. – P. 2754–2769.
- [65] Harman W.H. Reversible H_2 addition across a nickel–borane unit as a promising strategy for catalysis / W.H. Harman, J.C. Peters // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 134. – № 11. – P. 5080–5082.

- [66] Harman W.H. A d_{10} Ni-(H₂) Adduct as an Intermediate in H–H Oxidative Addition across a Ni–B Bond / W.H. Harman, T.P. Lin, J.C. Peters // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – Vol. 53. – № 4. – P. 1081–1086.
- [67] Poitras A.M. Addition of H₂ across a cobalt–phosphorus bond / A.M. Poitras, S.E. Knight, M.W. Bezpalko, B.M. Foxman, C.M. Thomas // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2018. – Vol. 130. – № 6. – P. 1497–1500.
- [68] Gediga M. N-Heterocyclic Phosphenium Complex of Manganese: Synthesis and Catalytic Activity in Ammonia Borane Dehydrogenation / M. Gediga, C.M. Feil, S.H. Schlindwein, J. Bender, M. Nieger, D. Gudat // *Chem. Eur. J.* – 2017. – Vol. 23. – № 48. – P. 11560–11569.
- [69] Khusnutdinova J.R. Metal–ligand cooperation / J.R. Khusnutdinova, D. Milstein // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – Vol. 54. – № 42. – P. 12236–12273.
- [70] 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. – № 1. – P. 214421.
- [71] Maji B. Recent developments of manganese complexes for catalytic hydrogenation and dehydrogenation reactions / B. Maji, M.K. Barman // *Synthesis.* – 2017. – Vol. 49. – № 15. – P. 3377–3393.
- [72] Nakajima Y. Redox chemistry of bis(phosphaethenyl)pyridine iron complexes / Y. Nakajima, F. Ozawa // *Organometallics.* – 2012. – Vol. 31. – № 5. – P. 2009–2015.
- [73] 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.
- [74] Kireev N.V. Bis[diphenylphosphino]methane and its bridge-substituted analogues as chemically non-innocent ligands for H₂ activation / N.V. Kireev, O.A. Filippov, E.S. Gulyaeva, E.S. Shubina, L. Vendier, Y. Canac, J.B. Sortais, N. Lugan, D.A. Valyaev // *Chem. Commun.* – 2020. – Vol. 56. – № 14. – P. 2139–2142.
- [75] Van Putten R. Non-pincer-type manganese complexes as efficient catalysts for the hydrogenation of esters / R. van Putten, E.A. Uslamin, M. Garbe, C. Liu, A. Gonzalez-de-Castro, M. Lutz, K. Jungc, E.J. Hensen, M. Beller, L. Lefort, E.A. Pidko // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2017. – Vol. 56. – № 26. – P. 7531–7534.

- [76] Liu C. Computational insights into the catalytic role of the base promoters in ester hydrogenation with homogeneous non-pincer-based Mn-P, N catalyst / C. Liu, R. van Putten, P.O. Kulyaev, G.A. Filonenko, E.A. Pidko // *J. Catal.* – 2018. – Vol. 363. – № 1. – P. 136–143.
- [77] Wei D. Hydrogenation of carbonyl derivatives catalysed by manganese complexes bearing bidentate pyridinyl-phosphine ligands / D. Wei, A. Bruneau-Voisine, T. Chauvin, V. Dorcet, T. Roisnel, D.A. Valyaev, N. Lugan, J.B. Sortais // *Adv. Synth. Catal.* – 2018. – Vol. 360. – № 2. – P. 676–681.
- [78] Wei D. Manganese catalyzed reductive amination of aldehydes using hydrogen as a reductant / D. Wei, A. Bruneau-Voisine, D.A. Valyaev, N. Lugan, J.B. Sortais // *Chem. Commun.* – 2018. – Vol. 54. – № 34. – P. 4302–4305.
- [79] Rahaman S.W. Hydrogenation of Alkenes Catalyzed by a Non-pincer Mn Complex / S.W. Rahaman, D.K. Pandey, O. Rivada-Wheelaghan, A. Dubey, R.R. Fayzullin, J.R. Khusnutdinova // *ChemCatChem.* – 2020. – Vol. 12. – № 23. – P. 5912–5918.
- [80] Weber S. Rethinking basic concepts – Hydrogenation of alkenes catalyzed by bench-stable alkyl Mn (I) complexes / S. Weber, B. Stöger, L.F. Veiros, K. Kirchner // *ACSCatal.* – 2019. – Vol. 9. – № 11. – P. 9715–9720.
- [81] Weber S. Old concepts, new application – additive-free hydrogenation of nitriles catalyzed by an air stable alkyl Mn(I) complex / S. Weber, L.F. Veiros, K. Kirchner // *Adv. Synth. Catal.* – 2019. – Vol. 361. – № 23. – P. 5412–5420.
- [82] Weber S. Manganese-catalyzed hydrogenation of ketones under mild and base-free condition / S. Weber, J. Brünig, L.F. Veiros, K. Kirchner // *Organometallics.* – 2021. – Vol. 40. – № 9. – P. 1388–1394.
- [83] Kostera S. Carbon dioxide hydrogenation to formate catalyzed by a bench-stable, non-pincer-type Mn (I) alkylcarbonyl complex / S. Kostera, S. Weber, M. Peruzzini, L.F. Veiros, K. Kirchner, L. Gonsalvi // *Organometallics.* – 2021. – Vol. 40. – № 9. – P. 1213–1220.
- [84] Weber S. Hydrogenation of nitriles and ketones catalyzed by an air-stable bisphosphine Mn(I) complex / S. Weber, B. Stöger, K. Kirchner // *Org. Lett.* – 2018. – Vol. 20. – № 22. – P. 7212–7215.
- [85] Garduño J.A. Non-pincer Mn (I) organometallics for the selective catalytic hydrogenation of nitriles to primary amines / J.A. Garduño, J.J. García // *ACSCatal.* – 2018. – Vol. 9. – № 1. – P. 392–401.

- [86] Dubey A. Bio-inspired Mn(I) complexes for the hydrogenation of CO₂ to formate and formamide / A. Dubey, L. Nencini, R.R. Fayzullin, C. Nervi, J.R. Khusnutdinova // *ACSCatal.* – 2017. – Vol. 7. – № 6. – P. 3864–3868.
- [87] Das S. Mechanistic insights into catalytic CO₂ hydrogenation using Mn (I)-complexes with pendant oxygen ligands / S. Das, S.K. Pati // *Catal. Sci. Technol.* – 2018. – Vol. 8. – № 12. – P. 3034–3043.
- [88] Yan X. Unexpected concerted two-proton transfer for amination of formic acid to formamide catalysed by Mn bipyridinol complexes / X. Yan, H. Ge, X. Yang // *Catal. Sci. Technol.* – 2018. – Vol. 8. – № 22. – P. 5735–5739.
- [89] Agapova A. Hydrogen production from formic acid catalyzed by a phosphine free manganese complex: investigation and mechanistic insights / A. Agapova, C. Steinlechner, E. Alberico, H. Junge, M. Beller // *GreenChem.* – 2020. – Vol. 22. – № 3. – P. 913–920.
- [90] Léval A. Manganese (i) κ^2 -NN complex-catalyzed formic acid dehydrogenation / A. Léval, H. Junge, M. Beller // *Catal. Sci. Technol.* – 2020. – Vol. 10. – № 12. – P. 3931–3937.
- [91] Wiedemaier F. The crucial role of ligand deprotonation in manganese catalyzed hydrogenation reactions / F. Wiedemaier, M. Rath, A. Reisenhofer, A. Dupé, F. Belaj, N.C. Mösch-Zanetti // *J. Catal.* – 2024. – Vol. 429. – № 1. – P. 115252.
- [92] Azouzi K. Hydrogenation of carboxylic esters catalyzed by manganese catalysts supported by bidentate NHC-phosphine ligands / K. Azouzi, R. Pointis, R. Buhaibeh, P.H. Fernández, L. Pedussaut, M. Boundor, A. Bonfiglio, A. Bruneau-Voisine, D. Wei, T. Roisnel, C. Duhayon, M.Á. Casado, D.A. Valyaev, Y. Canac, S. Bastin, C. Raynaud, J.B. Sortais // *J. Catal.* – 2024. – Vol. 430. – № 1. – P. 115334.
- [93] Pan H.-J. A catalytically active [Mn]-hydrogenase incorporating a non-native metal cofactor / H.J. Pan, G. Huang, M.D. Wodrich, F.F. Tirani, K. Ataka, S. Shima, X. Hu // *Nat. Chem.* – 2019. – Vol. 11. – № 7. – P. 669–675.
- [94] Pan H.J. Biomimetic hydrogenation catalyzed by a manganese model of [Fe]-hydrogenase / H.J. Pan, X. Hu // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2020. – Vol. 59. – № 12. – P. 4942–4946.
- [95] Staubitz A. Ammonia-borane and related compounds as dihydrogen sources / A. Staubitz, A.P.M. Robertson, I. Manners // *Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 110. – № 7. – P. 4079–4124.
- [96] Hamilton C.W. B–N compounds for chemical hydrogen storage / C.W. Hamilton, R.T.Baker, A. Staubitz, I. Manners // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – Vol. 38. – № 1. – P. 279–293.

- [97] Züttel A. Materials for hydrogen storage / A. Züttel // *Mater. Today*. – 2003. – Vol. 6. – № 9. – P. 24-33.
- [98] Golub I.E. Dihydrogen bond intermediated alcoholysis of dimethylamine–borane in nonaqueous media / I.E. Golub, E.S. Gulyaeva, O.A. Filippov, V.P. Dyadchenko, N.V. Belkova, L.M. Epstein, D.E. Arkhipov, E.S. Shubina // *J. Phys. Chem. A*. – 2015. – Vol. 119. – № 16. – P. 3853–3868.
- [99] Demirci U.B. Ammonia borane: An extensively studied, though not yet implemented, hydrogen carrier / U.B. Demirci // *Energies*. – 2020. – Vol. 13. – № 12. – P. 3071.
- [100] Rossin A. Ammonia–borane and amine–borane dehydrogenation mediated by complex metal hydrides / A. Rossin, M. Peruzzini // *Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 116. – № 15. – P. 8848–8872.
- [101] Bhunya S. Combining protons and hydrides by homogeneous catalysis for controlling the release of hydrogen from ammonia–borane: Present status and challenges / S. Bhunya, T. Malakar, G. Ganguly, A. Paul // *ACSCatal.* – 2016. – Vol. 6. – № 11. – P. 7907–7934.
- [102] Kubas G. J. *Metal Dihydrogen and σ -Bond Complexes* / G. J. Kubas — New York: Kluwer Academic, 2001 — 472 c.
- [103] Luconi L. Amine boranes dehydrogenation mediated by an unsymmetrical iridium pincer hydride: (PCN) vs (PCP) improved catalytic performance / L. Luconi, E.S. Osipova, G. Giambastiani, M. Peruzzini, A. Rossin, N.V. Belkova, O.A. Filippov, E.M. Titova, A.A. Pavlov, E.S. Shubina // *Organometallics*. – 2018. – Vol. 37. – № 18. – P. 3142–3153.
- [104] Esteruelas M.A. Ammonia-borane dehydrogenation promoted by an osmium dihydride complex: Kinetics and mechanism / M.A. Esteruelas, A.M. López, M. Mora, E. Oñate // *ACSCatal.* – 2015. – Vol. 5. – № 1. – P. 187–191.
- [105] Kumar A. Multiple metal-bound oligomers from Ir-catalysed dehydropolymerisation of H_3BNH_3 as probed by experiment and computation / A. Kumar, H.C. Johnson, T.N. Hooper, A.S. Weller, A.G. Algarra, S.A. Macgregor // *Chem. Sci.* – 2014. – Vol. 5. – № 6. – P. 2546–2553.
- [106] Stevens C.J. $[\text{Ir}(\text{PCy}_3)_2(\text{H})_2(\text{H}_2\text{B}-\text{NMe}_2)]^+$ as a Latent Source of Aminoborane: Probing the Role of Metal in the Dehydrocoupling of $\text{H}_3\text{BNMe}_2\text{H}$ and Retrodimerisation of $[\text{H}_2\text{BNMe}_2]_2$. / C.J. Stevens, R. Dallanegra, A.B. Chaplin, A.S. Weller, S.A. MacGregor, B. Ward, D. McKay, G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne // *Chem. -Eur. J.* – 2011. – Vol. 17. – № 10. – P. 3011–3020.

- [107] Chaplin A.B. B–H Activation at a Rhodium (I) Center: Isolation of a Bimetallic Complex Relevant to the Transition-Metal-Catalyzed Dehydrocoupling of Amine–Boranes / A.B. Chaplin, A.S. Weller // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – Vol. 3. – № 49. – P. 581–584.
- [108] Paul A. Catalyzed dehydrogenation of ammonia-borane by iridium dihydrogen pincer complex differs from ethane dehydrogenation / A. Paul, C.B. Musgrave // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. – 2007. – Vol. 46. – № 43. – P. 8153–8156.
- [109] LaPierre E.A. Trivalent Titanocene Alkyls and Hydrides as Well-Defined, Highly Active, and Broad Scope Precatalysts for Dehydropolymerization of Amine-Boranes / E.A. LaPierre, B.O. Patrick, I. Manners // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – Vol. 141. – № 51. – P. 20009–20015.
- [110] Sloan M.E. Homogeneous catalytic dehydrocoupling/dehydrogenation of amine– borane adducts by early transition metal, group 4 metallocene complexes / M.E. Sloan, A. Staubitz, T.J. Clark, C.A. Russell, G.C. Lloyd-Jones, I. Manners // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132. – № 11. – P. 3831–3841.
- [111] Kawano Y. Dehydrocoupling reactions of borane– secondary and– primary amine adducts catalyzed by group-6 carbonyl complexes: formation of aminoboranes and borazines / Y. Kawano, M. Uruichi, M. Shimoi, S. Taki, T. Kawaguchi, T. Kakizawa, H. Ogino // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – № 41. – P. 14946–14957.
- [112] Ortega-Lepe I. Ammonia–Borane Dehydrogenation Catalyzed by Dual-Mode Proton-Responsive Ir-CNNH Complexes / I. Ortega-Lepe, A. Rossin, P.Sánchez, L.L. Santos, N. Rendón, E. Álvarez, J. López-Serrano, A.Suárez // *Inorg. Chem.* – 2021. – Vol. 60. – № 23. – P. 18490–18502.
- [113] Han D. Recent advances in transition metal catalysed dehydropolymerisation of amine boranes and phosphine boranes / D. Han, F. Anke, M. Trose, T. Beweries // *Coord. Chem. Rev.* – 2019. – Vol. 380. – № 1. – P. 260–287.
- [114] Todisco S. Ammonia borane dehydrogenation Catalyzed by (κ_4 -EP₃) Co(H)[EP₃= E (CH₂CH₂PPh₂)₃; E= N, P] and H₂ evolution from their interaction with NH acids / S. Todisco, L. Luconi, G. Giambastiani, A. Rossin, M. Peruzzini, I.E. Golub, O.A. Filippov, N.V. Belkova, E.S. Shubina // *Inorg. Chem.* – 2017. – Vol. 56. – № 8. – P. 4296–4307.
- [115] Glüer A. Highly active iron catalyst for ammonia borane dehydrocoupling at room temperature / A. Glüer, M. Förster, V.R. Celinski, J. Schmedt Auf Der Günne, M.C. Holthausen, S. Schneider // *ACSCatal.* – 2015. – Vol. 5. – № 12. – P. 7214–7217.

- [116] Marziale A.N. The mechanism of borane–amine dehydrocoupling with bifunctional ruthenium catalysts / A.N. Marziale, A. Friedrich, I. Klopsch, M. Drees, V.R. Celinski, J. Schmedt auf der Günne, S. Schneider // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135. – № 36. – P. 13342–13355.
- [117] Baker R.T. Iron complex-catalyzed ammonia–borane dehydrogenation. A potential route toward B–N-containing polymer motifs using earth-abundant metal catalysts / R.T. Baker, J.C. Gordon, C.W. Hamilton, N.J. Henson, P.H. Lin, S. Maguire, M. Murugesu, B.L. Scott, N.C. Smythe // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 134. – № 12. – P. 5598–5609.
- [118] Vogt M. Amino olefin nickel (I) and nickel (0) complexes as dehydrogenation catalysts for amine boranes / M. Vogt, B. de Bruin, H. Berke, M. Trincado, H. Grützmacher // *Chem. Sci.* – 2011. – Vol. 2. – № 4. – P. 723–727.
- [119] Brodie C.N. Dehydropolymerization of H₃B·NMeH₂ Mediated by Cationic Iridium(III) Precatalysts Bearing κ^3 -i Pr–PNRP Pincer Ligands (R= H, Me): An Unexpected Inner-Sphere Mechanism / C.N. Brodie, L. Sotorrios, T.M. Boyd, S.A. Macgregor, A.S. Weller // *ACSCatal.* – 2022. – Vol. 12(20). – № 20. – P. 13050–13064.
- [120] Roselló-Merino M. Dehydrocoupling reactions of dimethylamine-borane by Pt(II) complexes: a new mechanism involving deprotonation of boronium cations / M. Roselló-Merino, J. López-Serrano, S. Conejero // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135. – № 30. – P. 10910–10913.
- [121] Spearing-Ewyn E.A.K. The role of neutral Rh(PONOP)H, free NMe₂H, boronium and ammonium salts in the dehydrocoupling of dimethylamine-borane using the cationic pincer [Rh(PONOP)(η^2 -H₂)]⁺ catalyst / E.A.K. Spearing-Ewyn, N.A. Beattie, A.L. Colebatch, A.J. Martinez-Martinez, A. Docker, T.M. Boyd, G. Baillie, R. Reed, S.A. Macgregor, A.S. Weller // *Dalton Trans.* – 2019. – Vol. 48. – № 39. – P. 14724–14736.
- [122] Adams G.M. Dehydropolymerization of H₃B–NMeH₂ to form polyaminoboranes using [Rh (Xantphos–alkyl)] catalysts / G.M. Adams, A.L. Colebatch, J.T. Skornia, A.I. McKay, H.C. Johnson, G.C. Lloyd-Jones, S.A. Macgregor, N.A. Beattie, A.S. Weller // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – Vol. 140. – № 4. – P. 1481–1495.
- [123] Kumar A. The simplest amino-borane H₂B=NH₂ trapped on a rhodium dimer: pre-catalysts for amine–borane dehydropolymerization / A. Kumar, N.A. Beattie, S.D. Pike, S.A. Macgregor, A.S. Weller // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – Vol. 128. – № 23. – P. 6651–6656.

- [124] Lunsford A.M. Catalysis and mechanism of H₂ release from amine-boranes by diiron complexes / A.M. Lunsford, J.H. Blank, S. Moncho, S.C. Haas, S. Muhammad, E.N. Brothers, M.Y. Darensbourg, A.A. Bengali // *Inorg. Chem.* – 2016. – Vol. 55. – № 2. – P. 964–973.
- [125] Trose M. Dehydropolymerisation of methylamine borane using a dinuclear 1, 3-allenediyl bridged zirconocene complex / M. Trose, M. Reiß, F. Reiß, F. Anke, A. Spannenberg, S. Boye, A. Lederer, P. Arndt, T. Beweries // *DaltonTrans.* – 2018. – Vol. 47. – № 37. – P. 12858–12862.
- [126] Lindenau K. Mechanistic insights into dehydrocoupling of amine boranes using dinuclear zirconocene complexes / K. Lindenau, N. Janssen, M. Rippke, H. Al Hamwi, C. Selle, H.J. Drexler, A. Spannenberg, M. Sawall, K. Neymeyr, D. Heller, F. Reiß, T. Beweries // *Catal. Sci. Technol.* – 2021. – Vol. 11. – № 12. – P. 4034–4050.
- [127] Miyazaki T. Synthesis of Group IV (Zr, Hf)– Group VIII (Fe, Ru) Heterobimetallic Complexes Bearing Metallocenyl Diphosphine Moieties and Their Application to Catalytic Dehydrogenation of Amine– Boranes / T. Miyazaki, Y. Tanabe, M. Yuki, Y. Miyake, Y. Nishibayashi // *Organometallics.* – 2011. – Vol. 30. – № 8. – P. 2394–2404.
- [128] Cesari C. Bimetallic Co–M (M= Cu, Ag, and Au) Carbonyl Complexes Supported by *N*-Heterocyclic Carbene Ligands: Synthesis, Structures, Computational Investigation, and Catalysis for Ammonia Borane Dehydrogenation / C. Cesari, B. Berti, F. Calcagno, C. Lucarelli, M. Garavelli, R. Mazzoni, I. Rivalta, S. Zacchini // *Organometallics.* – 2021. – Vol. 40. – № 15. – P. 2724–2735.
- [129] Osipova E.S. Bifunctional activation of amine-boranes by the W/Pd bimetallic analogs of “frustrated Lewis pairs / E.S. Osipova, E.S. Gulyaeva, E.I. Gutsul, V.A. Kirkina, A.A. Pavlov, Yu.V. Nelyubina, A. Rossin, M. Peruzzini, L.M. Epstein, N.V. Belkova, O.A. Filippov, E.S. Shubina // *Chem. Sci.* – 2021. – Vol. 12. – № 10. – P. 3682–3692.
- [130] Inoue M. Preparation and some properties of dihydridobis (monomethylamine)-and dihydridobis (dimethylamine)boron (III) tetrahydridoborate(III) / M. Inoue, G. Kodama // *Inorg. Chem.* – 1968. – Vol. 7. – № 3. – P. 430–433.
- [131] Leitao E.M. Rehydrogenation of aminoboranes to amine–boranes using H₂O: reaction scope and mechanism / E.M. Leitao, I. Manners // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2015. – Vol. 2015. – № 13. – P. 2199–2205.

- [132] Brodie C.N. Controlled Synthesis of Well-Defined Polyaminoboranes on Scale Using a Robust and Efficient Catalyst / C.N. Brodie, T.M. Boyd, L. Sotorríos, D.E. Ryan, E. Magee, S. Huband, J.S. Town, G.C. Lloyd-Jones, D.M. Haddleton, S.A. Macgregor, A.S. Weller // *J. Am. Chem. Soc.* – 2021. – Vol. 143. – № 49. – P. 21010–21023.
- [133] Zhang Y. Harnessing Plasticity in an Amine-Borane as a Piezoelectric and Pyroelectric Flexible Film / Y. Zhang, M.A. Hopkins, D.J. Liptrot, H. Khanbareh, P. Groen, X. Zhou, D. Zhang, Y. Bao, K. Zhou, C.R. Bowen, D.R. Carbery // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2020. – Vol. 59. – № 20. – P. 7808–7812.
- [134] Nakhmanson S.M. Ab initio studies of polarization and piezoelectricity in vinylidene fluoride and BN-based polymers / S.M. Nakhmanson, M.B. Nardelli, J. Bernholc // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 92. – № 11. – P. 115504.
- [135] Du V.A. Aluminum borate nanowires from the pyrolysis of polyaminoborane precursors / V.A. Du, T. Jurca, G.R. Whittell, I. Manners // *Dalton Trans.* – 2016. – Vol. 45. – № 3. – P. 1055–1062.
- [136] Bernard S. Polymer-derived boron nitride: A review on the chemistry, shaping and ceramic conversion of borazine derivatives / S. Bernard, P. Miele // *Materials.* – 2014. – Vol. 7. – № 11. – P. 7436–7459.
- [137] Colebatch A.L. Amine–Borane dehydropolymerization: challenges and opportunities / A.L. Colebatch, A.S. Weller // *Chem. -Eur. J.* – 2019. – Vol. 25. – № 6. – P. 1379–1390.
- [138] Pons V. Coordination of aminoborane, NH_2BH_2 , dictates selectivity and extent of H_2 release in metal-catalysed ammonia borane dehydrogenation / V. Pons, R.T. Baker, N.K. Szymczak, D.J. Heldebrant, J.C. Linehan, M.H. Matus, D.J. Grant, D.A. Dixon // *Chem. Commun.* – 2008. – Vol. 2008. – № 48. – P. 6597–6599.
- [139] Gerry M.C.L. The infrared spectrum of gaseous aminoborane, $\text{H}_2\text{N}=\text{BH}_2$: Location of the fundamentals and rotational structure in the 4_0^1 band (BN stretching vibration at 1337 cm^{-1}) / M.C.L. Gerry, W. Lewis-Bevan, A.J. Merer, N.P.C. Westwood // *J. Mol. Spectrosc.* – 1985. – Vol. 110. – № 1. – P. 153–163.
- [140] Malakar T. The role of solvent and of species generated in situ on the kinetic acceleration of aminoborane oligomerization / T. Malakar, L. Roy, A. Paul // *Chem. -Eur. J.* – 2013. – Vol. 19. – № 19. – P. 5812–5817.
- [141] Kalviri H.A. Probing the second dehydrogenation step in ammonia-borane dehydrocoupling: characterization and reactivity of the key intermediate, B-

- (cyclotriborazanyl)amine-borane / H.A. Kalviri, F. Gartner, G. Ye, I. Korobkov, R.T. Baker // *Chem. Sci.* – 2015. – Vol. 6. – № 1. – P. 618–624.
- [142] Conley B.L. A robust, air-stable, reusable ruthenium catalyst for dehydrogenation of ammonia borane / B.L. Conley, D. Guess, T.J. Williams // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133. – № 36. – P. 14212–14215.
- [143] Baker R.T. Iron complex-catalyzed ammonia–borane dehydrogenation. A potential route toward B–N-containing polymer motifs using earth-abundant metal catalysts / R.T. Baker, J.C. Gordon, C.W. Hamilton, N.J. Henson, P.H. Lin, S. Maguire, M. Murugesu, B.L. Scott, N.C. Smythe // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 134. – № 12. – P. 5598–5609.
- [144] Bhattacharya P. Mechanistic studies of ammonia borane dehydrogenation catalyzed by iron pincer complexes / P. Bhattacharya, J.A. Krause, H. Guan // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – Vol. 136. – № 31. – P. 11153–11161.
- [145] Lichtenberg C. Low-Valent Iron(I) Amido Olefin Complexes as Promoters for Dehydrogenation Reactions / C. Lichtenberg, L. Viciu, M. Adelhardt, J. Sutter, K. Meyer, B. de Bruin, H. Grützmacher // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – Vol. 54. – № 19. – P. 5766–5771.
- [146] Anke F. Formation of high-molecular weight polyaminoborane by Fe hydride catalysed dehydrocoupling of methylamine borane / F. Anke, D. Han, M. Klahn, A. Spannenberg, T. Beweries // *Dalton Trans.* – 2017. – Vol. 46. – № 21. – P. 6843–6847.
- [147] Elsby M.R. Iron-SNS and-CNS Complexes: Selective Caryl–S Bond Cleavage and Amine-Borane Dehydrogenation Catalysis / M. R. Elsby, K. Ghostine, U.K. Das, B.M. Gabidullin, R.T. Baker. // *Organometallics.* – 2019. – Vol. 38. – № 19. – P. 3844–3851.
- [148] Liang Q. Syntheses and Reactivity of Piano-Stool Iron Complexes of Picolyl-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Ligands / Q. Liang, D. Song // *Organometallics.* – 2021. – Vol. 40. – № 23. – P. 3943–3951.
- [149] Maier T.M. Amine-Borane Dehydrogenation and Transfer Hydrogenation Catalyzed by α -Diimine Cobaltates / T.M. Maier, S. Sandl, I.G. Shenderovich, A. Jacobi von Wangelin, J.J. Weigand, R. Wolf // *Chem. -Eur. J.* – 2019. – Vol. 25. – № 1. – P. 238–245.
- [150] Boyd T.M. A simple cobalt-based catalyst system for the controlled dehydropolymerisation of H₃B·NMeH₂ on the gram-scale / T.M. Boyd, K.A. Andrea, K. Baston, A. Johnson, D.E. Ryan, A.S. Weller // *Chem. Commun.* – 2020. – Vol. 56. – № 3. – P. 482–485.

- [151] Kakizawa T. Dehydrocoupling Reactions of Secondary and Primary Amine–Borane Adducts Catalyzed by Half-sandwich Carbonyl Complexes, $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$, and $[\text{CpV}(\text{CO})_4]$ / T. Kakizawa, Y. Kawano, K. Naganeyama, M. Shimoi // *Chem. Lett.* – 2011. – Vol. 40. – № 2. – P. 171–173.
- [152] Muhammad S. Dehydrogenation of a tertiary amine-borane by a rhenium complex / S. Muhammad, S. Moncho, E.N. Brothers, A.A. Bengali // *Chem. Commun.* – 2014. – Vol. 50. – № 44. – P. 5874–5877.
- [153] Sharpe H.R. Dehydrocoupling of dimethylamine–borane promoted by manganese (II) *m*-terphenyl complexes / H.R. Sharpe, A.M. Geer, T.J. Blundell, F.R. Hastings, M.W. Fay, G.A. Rance, W. Lewis, A.J. Blake, D.L. Kays // *Catal. Sci. Technol.* – 2017. – Vol. 8. – № 2. – P. 229–235.
- [154] Das K. Advancements in multifunctional manganese complexes for catalytic hydrogen transfer reactions / K. Das, M.K. Barman, B. Maji // *Chem. Commun.* – 2021. – Vol. 57. – № 69. – P. 8534–8549.
- [155] Sarkar K. Phosphine-Free Manganese Catalyst Enables Selective Transfer Hydrogenation of Nitriles to Primary and Secondary Amines Using Ammonia–Borane / K. Sarkar, K. Das, A. Kundu, D. Adhikari, B. Maji // *ACS Catal.* – 2021. – Vol. 11. – № 5. – P. 2786–2794.
- [156] Clark T.J. Homogeneous, titanocene-catalyzed dehydrocoupling of amine–borane adducts / T.J. Clark, C.A. Russell, I. Manners // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128. – № 30. – P. 9582–9583.
- [157] Pun D. Amineborane dehydrogenation promoted by isolable zirconium sandwich, titanium sandwich and N_2 complexes / D. Pun, E. Lobkovsky, P.J. Chirik // *Chem. Commun.* – 2007. – Vol. 2007. – № 31. – P. 3297–3299.
- [158] Beweries T. Catalytic dehydrogenation of dimethylamine borane by group 4 metallocene alkyne complexes and homoleptic amido compounds / T. Beweries, S. Hansen, M. Kessler, M. Klahn, U. Rosenthal // *Dalton Trans.* – 2011. – Vol. 40. – № 30. – P. 7689–7692.
- [159] Wolstenholme D.J. Structure and bonding of titanocene amidoborane complexes: a common bonding motif with their β -agostic organometallic counterparts / D.J. Wolstenholme, K.T. Traboulee, A. Decken, G.S. McGrady // *Organometallics.* – 2010. – Vol. 29. – № 22. – P. 5769–5772.
- [160] Helten H. Paramagnetic titanium(III) and zirconium(III) metallocene complexes as precatalysts for the dehydrocoupling/dehydrogenation of amine-boranes / H. Helten, B.

- Dutta, J.R. Vance, M.E. Sloan, M.F. Haddow, S. Sproules, D. Collison, G.R. Whittell, G.C. Lloyd-Jones, I. Manners // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – Vol. 125. – № 1. – P. 437–440.
- [161] Jurca T. Step-growth titanium-catalysed dehydropolymerisation of amine–boranes / T. Jurca, T. Dellermann, N.E. Stubbs, D.A. Resendiz-Lara, G.R. Whittell, I. Manners // *Chem. Sci.* – 2018. – Vol. 9. – № 13. – P. 3360–3366.
- [162] Herrmann W.A. Photochemische Synthese von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}_2(\text{CO})_5$ / W.A. Herrmann, J. Plank // *Chem. Ber.* – 1979. – Vol. 112. – № 1. – P. 392–393.
- [163] Bera B. Photolysis of arene chromium tricarbonyl complexes in presence of amine–boranes: Observation of σ -borane complexes in solution / B. Bera, B.R. Jagirdar // *Inorg. Chim. Acta.* – 2011. – Vol. 372. – № 1. – P. 200–205.
- [164] García-Vivó D. Thermally Induced Dehydrogenation of Amine–Borane Adducts and Ammonia–Borane by Group 6 Cyclopentadienyl Complexes Having Single and Triple Metal–Metal Bonds / D. García-Vivó, E. Huergo, M.A. Ruiz, R. Travieso-Puente // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – Vol. 2013. – № 28. – P. 4998–5008.
- [165] Nugent J.W. Cobalt-catalyzed ammonia borane dehydrogenation: Mechanistic insight and isolation of a cobalt hydride-amidoborane complex / J.W. Nugent, M. García-Melchor, A.R. Fout // *Organometallics.* – 2020. – Vol. 39. – № 15. – P. 2917–2927.
- [166] Pagano J.K. Cobalt-catalyzed ammonia borane dehydrocoupling and transfer hydrogenation under aerobic conditions / J.K. Pagano, J.P.W. Stelmach, R. Waterman // *Dalt. Trans.* – 2015. – Vol. 44. – № 27. – P. 12074–12077.
- [167] Keaton R.J. Base metal catalyzed dehydrogenation of ammonia–borane for chemical hydrogen storage / R.J. Keaton, J.M. Blacquiere, R.T. Baker // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129. – № 7. – P. 1844–1845.
- [168] B. Plietker Ed. *Iron catalysis in organic chemistry: reactions and applications.* 2008 John Wiley & Sons.
- [169] Vance J.R. Photoactivated, Iron-Catalyzed Dehydrocoupling of Amine-Borane Adducts: Formation of Boron–Nitrogen Oligomers and Polymers / J.R. Vance, A.P.M. Robertson, K. Lee, I. Manners // *Chem. -Eur. J.* – 2011. – Vol. 15. – № 17. – P. 4099–4103.
- [170] Vance J.R. Iron-catalyzed dehydrocoupling/dehydrogenation of amine-boranes / J.R. Vance, A. Schäfer, A.P.M. Robertson, K. Lee, J. Turner, G.R. Whittell, I. Manners // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – Vol. 136. – № 8. – P. 3048–3064.

- [171] Sonnenberg J. Evidence for iron nanoparticles catalyzing the rapid dehydrogenation of ammonia-borane / J.F. Sonnenberg, R.H. Morris // *ACSCatal.* – 2013. – Vol. 3. – № 6. – P. 1092–1102.
- [172] Turner J.F. Iron Precatalysts with Bulky Tri(tert-butyl)cyclopentadienyl Ligands for the Dehydrocoupling of Dimethylamine-Borane / J. Turner, N.F. Chilton, A. Kumar, A.L. Colebatch, G.R. Whittell, H.A. Sparkes, A.S. Weller, I. Manners // *Chem. -Eur. J.* – 2018. – Vol. 24. – № 53. – P. 14127–14136.
- [173] Paklepa P. Transformations in cobalt amalgam – from a homogeneous Co amalgam to nanocrystallites / P. Paklepa, J. Woroniecki, P.K. Wrona // *J. Electroanal. Chem.* – 2001. – Vol. 498. – № 1–2. – P. 181–191.
- [174] Coles N.T. Phosphine-and amine-borane dehydrocoupling using a three-coordinate iron(II) β -diketiminato precatalyst / N.T. Coles, M.F. Mahon, R.L. Webster // *Organometallics.* – 2017. – Vol. 36. – № 11. – P. 2262–2268.
- [175] Liu L. Bimetallic sites for catalysis: from binuclear metal sites to bimetallic nanoclusters and nanoparticles / L. Liu, A. Corma // *Chem. Rev.* – 2023. – Vol. 123. – № 8. – P. 4855–4933.
- [176] Holm R.H. Structural and functional aspects of metal sites in biology / R.H. Holm, P. Kennepohl, E.I. Solomon // *Chem. Rev.* – 1996. – Vol. 96. – № 7. – P. 2239–2314.
- [177] Ghosh A.C. Synergy between metals for small molecule activation: Enzymes and bio-inspired complexes / A.C. Ghosh, C. Duboc, M. Gennari // *Coord. Chem. Rev.* – 2021. – Vol. 428. – № 1. – P. 213606.
- [178] Wang C.H. Structure, reactivity, and spectroscopy of nitrogenase-related synthetic and biological clusters / C.H. Wang, S. DeBeer // *Chem. Soc. Rev.* – 2021. – Vol. 50. – № 15. – P. 8743–8761.
- [179] Ferousi C. Biological and bioinspired inorganic N–N Bond-forming reactions / C. Ferousi, S.H. Majer, I.M. DiMucci, K.M. Lancaster // *Chem. Rev.* – 2020. – Vol. 120. – № 12. – P. 5252–5307.
- [180] Govindarajan R. Heterometallic bond activation enabled by unsymmetrical ligand scaffolds: bridging the opposites / R. Govindarajan, S. Deolka, J.R. Khusnutdinova // *Chem. Sci.* – 2022. – Vol. 13. – № 47. – P. 14008–14031.
- [181] Powers I.G. Metal–metal bonds in catalysis / I.G. Powers, C. Uyeda // *ACSCatal.* – 2017. – Vol. 7. – № 2. – P. 936–958.

- [182] J. Metal-only Lewis pairs with transition metal Lewis bases / J. Bauer, H. Braunschweig, R.D. Dewhurst // *Chem. Rev.* – 2012. – Vol. 112. – № 8. – P. 4329–4346.
- [183] Douglas T.M. Monomeric and oligomeric amine– borane σ -complexes of rhodium. Intermediates in the catalytic dehydrogenation of amine– boranes / T.M. Douglas, A.B. Chaplin, A.S.Weller, X. Yang, M.B. Hall // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – № 42. – P. 15440–15456.
- [184] Tseng Y.T. Substrate-Gated Transformation of a Pre-Catalyst into an Iron-Hydride Intermediate $[(\text{NO})_2(\text{CO})\text{Fe}(\mu\text{-H})\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2]^-$ for Catalytic Dehydrogenation of Dimethylamine Borane / Y.T. Tseng, V. Pelmenschikov, L. Iffland-Mühlhaus, D. Calabrese, Y.C. Chang, K. Laun, C.W. Pao, I. Sergueev, Y. Yoda, W.F. Liaw, C.H. Chen, I.J. Hsu, U.P. Apfel, G. Caserta, L. Lauterbach, T.T. Lu // *Inorg. Chem.* – 2023. – Vol. 62. – № 2. – P. 769–781.
- [185] Zhou Y.P. Stereoselective Transfer Semi-Hydrogenation of Alkynes to *E*-Olefins with *N*-Heterocyclic Silylene–Manganese Catalysts / Y.P. Zhou, Z. Mo, M.P. Luecke, M. Driess // *Chem. -Eur. J.* – 2018. – Vol. 24. – № 19. – P. 4780–4784.
- [186] van Putten R. Efficient and practical transfer hydrogenation of ketones catalyzed by a simple bidentate Mn–NHC complex / R. van Putten, J. Benschop, V.J. de Munck, M. Weber, C. Müller, G.A. Filonenko, E.A. Pidko // *ChemCatChem.* – 2019. – Vol. 11. – № 21. – P. 5232–5235.
- [187] King A.M. Manganese diphosphine and phosphinoamine complexes are effective catalysts for the production of biofuel alcohols via the Guerbet reaction / A.M. King, H.A. Sparkes, R.L. Wingad, D.F. Wass // *Organometallics.* – 2020. – Vol. 39. – № 21. – P. 3873–3878.
- [188] Wei D. Hydrogenation of carbonyl derivatives catalysed by manganese complexes bearing bidentate pyridinyl-phosphine ligands / D. Wei, A. Bruneau-Voisine, T. Chauvin, V. Dorcet, T. Roisnel, D.A. Valyaev, N. Lugan, J.B. Sortais // *Adv. Synth. Catal.* – 2018. – Vol. 360. – № 4. – P. 676–681.
- [189] Garduño J.A. Manganese-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Nitriles with 2-Butanol as the Hydrogen Source / J.A. Garduño, M. Flores-Alamo, J.J. García // *ChemCatChem.* – 2019. – Vol. 11. – № 21. – P. 5330–5338.
- [190] Huang M. Room temperature *N*-heterocyclic carbene manganese catalyzed selective *N*-alkylation of anilines with alcohols / M. Huang, Y. Li, Y. Li, J. Liu, S. Shu, Y. Liu, Z. Ke // *Chem. Commun.* – 2019. – Vol. 55. – № 44. – P. 6213–6216.

- [191] Gaffen J.R. A simple and effective method of determining Lewis acidity by using fluorescence / J.R. Gaffen, J.N. Bentley, L.C. Torres, C. Chu, T. Baumgartner, C.B. Caputo // *Chem.* – 2019. – Vol. 5. – № 6. – P. 1567–1583.
- [192] Azouzi K. Hydrogenation of Carboxylic Esters Catalyzed by Phosphine-Free Bis-*N*-heterocyclic Carbene Manganese Complexes / K. Azouzi, L. Pedussaut, R. Pointis, A. Bonfiglio, R. Kumari, C. Duhayon, S. Bastin, J.B. Sortais // *Organometallics.* – 2023. – Vol. 42. – № 14. – P. 1832–1838.
- [193] King W.A. Reversible displacement of polyagostic interactions in 16e $[\text{Mn}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PR}_2)_2]^+$ by H_2 , N_2 , and SO_2 . Binding and activation of $\eta^2\text{-H}_2$ trans to CO is nearly invariant to changes in charge and cis ligands / W.A. King, B.L. Scott, J. Eckert, G. J. Kubas // *Inorg. Chem.* – 1999. – Vol. 38. – № 6. – P. 1069–1084.
- [194] Fang X. H_2 binding to and silane alcoholysis on an electrophilic Mn (I) fragment with tied-back phosphite ligands. X-ray structure of a Mn– CH_2Cl_2 complex / X. Fang, J. Huhmann-Vincent, B.L. Scott, G.J. Kubas // *J. Organomet. Chem.* – 2000. – Vol. 609. – № 1–2. – P. 95–103.
- [195] Huhmann-Vincent J. Highly electrophilic $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)]^+$ center binds Et_2O and CH_2Cl_2 and heterolytically activates H_2 / J. Huhmann-Vincent, B.L. Scott, G.J. Kubas // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 120. – № 27. – P. 6808–6809.
- [196] Huhmann-Vincent J. Rhenium complexes with weakly coordinating solvent ligands, cis- $[\text{Re}(\text{PR}_3)(\text{CO})_4 \text{L}][\text{BAR}^F]$, $\text{L} = \text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{Et}_2\text{O}, \text{NC}_5\text{F}_5$: Decomposition to chloride-bridged dimers in CH_2Cl_2 solution / J. Huhmann-Vincent, B.L. Scott, G.J. Kubas // *Inorg. Chem.* – 1999. – Vol. 38. – № 1. – P. 115–124.
- [197] More O’Farrall R. Stabilities and Reactivities of Carbocations / R. More O’Farrall // *Adv. Phys. Org. Chem.* – 2010. – Vol. 44. – № 1. – P. 19–122.
- [198] Tidwell T. T. Chapter 1 / T. T. Tidwell // *Stable Radicals* – Hoboken: Wiley, 2010. – C. 1–31.
- [199] C. Synthesis, structures, and ethylene polymerization behavior of bis (pyrazolyl) borate zirconium and hafnium benzyl complexes / C. Chen, H. Lee, R.F. Jordan // *Organometallic.* – 2010. – Vol. 29. – № 21. – P. 5373–5381.
- [200] Bond A. Investigation of isomerization and oxidation-reduction reactions of halotricarbonylbis (diphenylphosphino) manganese (I) complexes using chemical

- and electrochemical techniques / A.M. Bond, R. Colton, M.J. McCormick // *Inorg. Chem.* – 1977. – Vol. 16. – № 1. – P. 155–159.
- [201] Bond A. Kinetic and thermodynamic study of reactions of some substituted manganese (I) and manganese (II) tricarbonyl complexes using spectrophotometric and electrochemical techniques / A.M. Bond, B.S. Grabaric, Z. Grabaric // *Inorg. Chem.* – 1978. – Vol. 17. – № 4. – P. 1013–1018.
- [202] Stor G.J. X-ray Structure of *fac*-Mn(CO)₃(bpy) and Electronic Structures and Transitions of the Complexes *fac*-XMn(CO)₃(bpy) (X= Cl, I) and *mer*-ClMn(CO)₃(bpy) / G.J. Stor, D.J. Stufkens, P. Vernooijs, E.J. Baerends, J. Fraanje, K. Goubitz // *Inorg. Chem.* – 1995. – Vol. 34. – № 6. – P. 1588–1594.
- [203] Rosa A. Metal-to-Ligand Charge Transfer Photochemistry: Homolysis of the Mn–Cl Bond in the *mer*-Mn(Cl)(CO)₃(α -diimine) Complex and Its Absence in the *fac*-Isomer / A. Rosa, G. Ricciardi, E.J. Baerends, D.J. Stufkens // *Inorg. Chem.* – 1998. – Vol. 37. – № 24. – P. 6244–6254.
- [204] Danopoulos A.A. Structural and reactivity studies of “pincer” pyridine dicarbene complexes of Fe⁰: Experimental and computational comparison of the phosphine and NHC donors / A.A. Danopoulos, D. Pugh, H. Smith, J. Saßmannshausen // *Chem. Eur. J.* – 2009. – Vol. 15. – № 22. – P. 5491–5502.
- [205] Valyaev D.A. Manganese organometallic compounds in homogeneous catalysis: Past, present, and prospects / D.A. Valyaev, G. Lavigne, N. Lugan // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 308. – № 1. – P. 191–235.
- [206] Wang Y. Structure, reactivity and catalytic properties of manganese-hydride amidate complexes / Y. Wang, S. Liu, H. Yang, H. Li, Y. Lan, Q. Liu // *Nat. Chem.* – 2022. – Vol. 14. – № 11. – P. 1233–1241.
- [207] Freitag F. Mechanistic studies of hydride transfer to imines from a highly active and chemoselective manganate catalyst / F. Freitag, T. Irrgang, R. Kempe // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – Vol. 141. – № 29. – P. 11677–11685.
- [208] Wiedemaier F. Elucidating the role of amine donors in manganese catalyzed transfer hydrogenation / F. Wiedemaier, F. Belaj, N.C. Mösch-Zanetti // *J. Catal.* – 2022. – Vol. 416. – № 1. – P. 103–111.
- [209] Zobernig D.P. Hydrogenation of Terminal Alkynes Catalyzed by Air-Stable Mn(I) Complexes Bearing an N-Heterocyclic Carbene-Based PCP Pincer Ligand / D.P. Zobernig,

- M. Luxner, B. Stöger, L.F. Veiros, K. Kirchner // *Chem. Eur. J.* – 2023. – Vol. 30. – № 4. – P. e202302455.
- [210] Tabassum S. Hindered Brønsted bases as Lewis base catalysts / S. Tabassum, O. Sereda, P.V.G. Reddy, R. Wilhelm // *Org. Biomol. Chem.* – 2009. – Vol. 7. – № 19. – P. 4009–4016.
- [211] Das K. Manganese-catalyzed hydrogenation, dehydrogenation, and hydroelementation reactions / K. Das, S. Waiba, A. Jana, B. Maji // *Chem. Soc. Rev.* – 2022. – Vol. 51. – № 11. – P. 4386–4464.
- [212] Wang Y. Homogeneous manganese-catalyzed hydrogenation and dehydrogenation reactions / Y. Wang, M. Wang, Y. Li, Q. Liu // *Chem.* – 2021. – Vol. 7. – № 5. – P. 1180–1223.
- [213] Zhang L. Manganese-Catalyzed Anti-Selective Asymmetric Hydrogenation of α -Substituted β -Ketoamides / L. Zhang, Z. Wang, Z. Han, K. Ding, // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2020. – Vol. 59. – № 36. – P. 15565–15569.
- [214] Zhang L. Lutidine-based chiral pincer manganese catalysts for enantioselective hydrogenation of ketones / L. Zhang, Y. Tang, Z. Han, K. Ding // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2019. – Vol. 131. – № 15. – P. 5027–5031.
- [215] Ling F. Highly enantioselective synthesis of chiral benzhydrols via manganese catalyzed asymmetric hydrogenation of unsymmetrical benzophenones using an imidazole-based chiral PNN tridentate ligand / F. Ling, H. Hou, J. Chen, S. Nian, X. Yi, Z. Wang, D. Song, W. Zhong // *Org. Lett.* – 2019. – Vol. 21. – № 11. – P. 3937–3941.
- [216] Yang W. Robust and efficient hydrogenation of carbonyl compounds catalysed by mixed donor Mn(I) pincer complexes / W. Yang, I.Y. Chernyshov, R.K.A. van Schendel, M. Weber, C. Müller, G.A. Filonenko, E.A. Pidko // *Nat. Commun.* – 2021. – Vol. 12. – № 1. – P. 12.
- [217] Wiberg K.B. Application of the pople-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbiny and cyclobutyl cation and to bicyclobutane / K.B. Wiberg // *Tetrahedron.* – 1968. – Vol. 24. – № 3. – P. 1083–1096.
- [218] Leung C.H. Interplay of linker, *N*-substituent, and counterion effects in the formation and geometrical distortion of *N*-heterocyclic biscarbene complexes of rhodium(I) / C.H. Leung, C.D. Incarvito, R.H. Crabtree // *Organometallics.* – 2006. – Vol. 25. – № 26. – P. 6099–6107.

- [219] Fenske D. Ungewöhnliche Substitutionsreaktion von (σ -Allyl)manganpentacarbonyl mit 2.3-Bis(diphenylphosphino)-*N*-methylmaleinimid. Unusual Reaction of (σ -Allyl)manganepentacarbonyl with Bis(diphenylphosphino)-*N*-methyl Maleic Anhydride / D. Fenske, K. Brandt, P. Stock // *Z. Naturforsch.* – 1981. – Vol. 36. – № 6. – P. 768–770.
- [220] El Kadiri M. Diverse C-coordination modes of NHC-tricyclohexylphosphonium ylide ligands in palladium(II) complexes / M. El Kadiri, A. Chihab, R. Taakili, C. Duhayon, D.A. Valyaev, Y. Canac // *Organometallics.* – 2022. – Vol. 41. – № 4. – P. 456–466.
- [221] Taakili R. Direct access to palladium(II) complexes based on anionic C, C, C-phosphonium ylide core pincer ligand / R. Taakili, C. Barthes, C. Lepetit, C. Duhayon, D.A. Valyaev, Y. Canac // *Inorg. Chem.* – 2021. – Vol. 60. – № 16. – P. 12116–12128.
- [222] Taakili R. NHC core phosphonium ylide-based palladium(II) pincer complexes: the second ylide extremity makes the difference / R. Taakili, C. Barthes, A. Goëffon, C. Lepetit, C. Duhayon, D.A. Valyaev, Y. Canac // *Inorg. Chem.* – 2020. – Vol. 59. – № 10. – P. 7082–7096.
- [223] Johnson A. W. Ylides and Imines of Phosphorus / A. W. Johnson — Hoboken: Wiley, 1993 — 624 c.
- [224] Dub P.A. Metal–ligand bifunctional catalysis: the “accepted” mechanism, the issue of concertedness, and the function of the ligand in catalytic cycles involving hydrogen atoms / P.A. Dub, J.C. Gordon // *ACSCatal.* – 2017. – Vol. 7. – № 10. – P. 6635–6655.
- [225] Das A. Unraveling the catalytically preferential pathway between the direct and indirect hydrogenation of CO₂ to CH₃OH using *N*-heterocyclic carbene-based Mn (I) catalysts: a theoretical approach / A. Das, S.C. Mandal, B. Pathak // *Catal. Sci. Technol.* – 2021. – Vol. 11. – № 4. – P. 1375–1385.
- [226] Ameskal M. Phosphine-NHC-Phosphonium Ylide Pincer Ligand: Complexation with Pd(II) and Unconventional *P*-Coordination of the Ylide Moiety / M. Ameskal, R. Taakili, E.S. Gulyaeva, C. Duhayon, J. Willot, N. Lugan, C. Lepetit, D.A. Valyaev, Y. Canac // *Inorg. Chem.* – 2023. – Vol. 62. – № 49. – P. 20129–20141.
- [227] Fraser R.R. Acidity measurements with lithiated amines: steric reduction and electronic enhancement of acidity / R.R. Fraser, T.S. Mansour // *J. Org. Chem.* – 1984. – Vol. 49. – № 59. – P. 3442–3443.

- [228] Yang Y. Highly active manganese-based CO₂ reduction catalysts with bulky NHC ligands: A mechanistic study / Y. Yang, Z. Zhang, X. Chang, Y.Q. Zhang, R.Z. Liao, L. Duan // *Inorg. Chem.* – 2020. – Vol. 59. – № 14. – P. 10234–10242.
- [229] Pinto M. Manganese N-Heterocyclic Carbene Complexes for Catalytic Reduction of Ketones with Silanes / M. Pinto, S. Friães, F. Franco, J. Lloret-Fillol, B. Royo // *ChemCatChem.* – 2018. – Vol. 10. – № 13. – P. 2734–2740.
- [230] Zhan W.-W. Dehydrogenation of ammonia borane by metal nanoparticle catalysts / W.W. Zhan, Q.L. Zhu, Q. Xu // *ACSCatal.* – 2016. – Vol. 6. – № 10. – P. 6892–6905.
- [231] Moser Z. Hg-Mn (mercury-manganese) system / Z. Moser, C. Guminski // *JPE.* – 1993. – Vol. 14. – № 1. – P. 726–733.
- [232] de Wet J.F. Intermetallic Phases in the Manganese-Mercury System / J.F. de Wet // *Angew. Chem.* – 1955. – Vol. 67. – № 1. – P. 208.
- [233] Prelinger O. Zur Chemie des Mangans / O. Prelinger // *Monatsh. Chem.* 1893. – 1893. – Vol. 14. – № 1. – P. 353–370.
- [234] Pal S. Dehydrogenation of dimethylamine–borane catalyzed by half-sandwich Ir and Rh complexes: Mechanism and the role of Cp* noninnocence / S. Pal, S. Kusumoto, K. Nozaki // *Organometallics.* – 2018. – Vol. 37. – № 6. – P. 906–914.
- [235] Kwan E.H. A highly active PBP–iridium catalyst for the dehydrogenation of dimethylamine-borane: catalytic performance and mechanism / E.H. Kwan, H. Ogawa, M.A. Yamashita // *ChemCatChem.* – 2017. – Vol. 9. – № 13. – P. 2457–2462.
- [236] Barin E.U. A new homogeneous catalyst for the dehydrogenation of dimethylamine borane starting with ruthenium(III) acetylacetonate / E.U. Barin, M. Masjedi, S. Özkar // *Materials.* – 2015. – Vol. 8. – № 6. – P. 3155–3167.
- [237] Johnson H.C. Mechanistic studies of the dehydrocoupling and dehydropolymerization of amine–boranes using a [Rh(Xantphos)]⁺ catalyst / H.C. Johnson, E.M. Leitao, G.R. Whittell, I. Manners, G.C. Lloyd-Jones, A.S. Weller // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – Vol. 136. – № 25. – P. 9078–9093.
- [238] Schreiber D.F. Application of β-diketiminato arene-substituted Ru(II) complexes in highly efficient H₂ dehydrocoupling of amine boranes / D.F. Schreiber, C. O'Connor, C. Grave, Y. Ortin, H. Müller-Bunz, A.D. Phillips // *ACSCatal.* – 2012. – Vol. 2. – № 12. – P. 2505–2511.

- [239] Dallanegra R. Tuning the $[L_2Rh\cdots H_3BNR_3]^+$ interaction using phosphine bite angle. Demonstration by the catalytic formation of polyaminoboranes / R. Dallanegra, A.P.M. Robertson, A.B. Chaplin, I. Manners, A.S. Weller // *Chem. Commun.* – 2011. – Vol. 47. – № 13. – P. 3763–3765.
- [240] Friedrich A. Ruthenium-Catalyzed Dimethylamineborane Dehydrogenation: Stepwise Metal-Centered Dehydrocyclization / A. Friedrich, M. Drees, S. Schneider // *Chem. Eur. J.* – 2009. – Vol. 15. – № 40. – P. 10339–10342.
- [241] Wirtz L. Magnesium-Catalyzed Amine Borane Dehydrocoupling / L. Wirtz, W. Haider, V. Huch, M. Zimmer, A. Schäfer // *Chem. Eur. J.* – 2020. – Vol. 26. – № 28. – P. 6176–6184.
- [242] Kirkina V.A. Amine-boranes reactions promoted by lanthanide(II) ions / V.A. Kirkina, A.A. Kissel, A.N. Selikhov, Yu.V. Nelyubina, O.A. Filippov, N.V. Belkova, A.A. Trifonov, E.S. Shubina // *Chem. Commun.* – 2022. – Vol. 58. – № 6. – P. 859–862.
- [243] Erickson K.A. Zirconium-catalyzed amine borane dehydrocoupling and transfer hydrogenation / K.A. Erickson, J.P.W. Stelmach, N.T. Mucha, R. Waterman // *Organometallics.* – 2015. – Vol. 34. – № 19. – P. 4693–4699.
- [244] Anke F. Dehydropolymerisation of methylamine borane and an N-substituted primary amine borane using a PNP Fe catalyst / F. Anke, S. Boye, A. Spannenberg, A. Lederer, D. Heller, T. Beweries // *Chem. Eur. J.* – 2020. – Vol. 26. – № 35. – P. 7889–7899.
- [245] Wang ¹¹B NMR studies of the thermal decomposition of ammonia-borane in solution / J. S. Wang, R.A. Geanangel // *Inorg. Chim. Acta.* – 1988. – Vol. 148. – № 2. – P. 185–190.
- [246] Sousa S.C.A. Bench-stable manganese NHC complexes for the selective reduction of esters to alcohols with silanes / S.C.A. Sousa, S. Realista, B. Royo // *Adv. Synth. Catal.* – 2020. – Vol. 362. – № 12. – P. 2437–2443.
- [247] Royo B. A Manganese N-Heterocyclic Carbene Catalyst for Reduction of Sulfoxides with Silanes / B. Royo, C.J. Carrasco, S.C.A. Sousa, M.F. Pinto // *ChemCatChem.* – 2019. – Vol. 11. – № 16. – P. 3839–3843.
- [248] Ganguli K. Well-Defined Bis(NHC)Mn(I) Complex Catalyzed Tandem Transformation of α , β -Unsaturated Ketones to α -Methylated Ketones Using Methanol / K. Ganguli, A. Mandal, S. Kundu // *ACSCatal.* – 2022. – Vol. 12. – № 19. – P. 12444–12457.

- [249] Franco F. A Highly Active N-Heterocyclic Carbene Manganese (I) Complex for Selective Electrocatalytic CO₂ Reduction to CO / F. Franco, F. Pinto Mara, B. Royo, J. Lloret-Fillol // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2018. – Vol. 130. – № 17. – P. 4693-4696.
- [250] Yasue T. Proton-induced change of the coordination mode of a boron group: boryl complexes [Mn(CO)₄(PR₃)(BH₂PMe₃)] and cationic borane sigma complexes [Mn(CO)₄(PR₃)(η¹-BH₃PMe₃)⁺ / T. Yasue, Y. Kawano, M. Shimoi // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – Vol. 42. – № 15. – P. 1727–1730.
- [251] Kakizawa T. Syntheses and Structures of Manganese Complexes of Borane– Lewis Base Adducts, [CpMn(CO)₂(η¹-BH₃·L)] (L= NMe₃, PMe₃) / T. Kakizawa, Y. Kawano, M. Shimoi // *Organometallics.* – 2001. – Vol. 20. – № 15. – P. 3211–3213.
- [252] Zirakzadeh A. Enantioselective transfer hydrogenation of ketones catalyzed by a manganese complex containing an unsymmetrical chiral PNP' tridentate ligand / A. Zirakzadeh, S.R.M.M. de Aguiar, B. Stöger, M. Widhalm, K. Kirchner // *ChemCatChem.* – 2017. – Vol. 9. – № 10. – P. 1744–1748.
- [253] Wirtz L. Magnesocenophane-Catalyzed Amine Borane Dehydrocoupling / L. Wirtz, W. Haider, V. Huch, M. Zimmer, A. Schäfer // *Chem. Eur. J.* – 2020. – Vol. 26. – № 28. – P. 6176–6184.
- [254] Yang Y. Highly active manganese-based CO₂ reduction catalysts with bulky NHC ligands: A mechanistic study / Y. Yang, Z. Zhang, X. Chang, Y.Q. Zhang, R.Z. Liao, L. Duan // *Inorg. Chem.* – 2020. – Vol. 59. – № 14. – P. 10234–10242.
- [255] Valyaev D.A. Umpolung of Methylene phosphonium Ions in Their Manganese Half-Sandwich Complexes and Application to the Synthesis of Chiral Phosphorus-Containing Ligand Scaffolds / D.A. Valyaev, O.A. Filippov, N. Lugan, G. Lavigne, N.A. Ustynyuk // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – Vol. 54. – № 21. – P. 6315–6319.
- [256] Zhao Y. Synthesis of Pro line-Based N-Heterocyclic Carbene Ligands / Y. Zhao, S. R. Gilbertson // *Org. Lett.* – 2014. – Vol. 16. – № 4. – P. 1033– 1035.
- [257] Farrugia L.J. WinGX and ORTEP for Windows: an update / L.J. Farrugia // *J. Appl. Crystallogr.* – 2012. – Vol. 45. – № 4. – P. 849–854.
- [258] Dolomanov O.V. A complete structure solution, refinement and analysis program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A. Howard, H. Puschmann // *J. Appl. Crystallogr.* – 2009. – Vol. 42. – № 1. – P. 339–341.

- [259] Burla M.C. Crystal structure determination and refinement via SIR2014 / M.C. Burla, R. Caliendo, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, C. Cuocci, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, G. Polidori // *J. Appl. Cryst.* – 2015. – Vol. 48. – № 1. – P. 306–309.
- [260] Sheldrick G.M. A short history of SHELX / G.M. Sheldrick // *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* – 2008. – Vol. 64. – № 1. – P. 112.
- [261] Frisch M. J. Gaussian 9.0 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Rob, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople — Wallingford:Gaussian Inc., 2009.
- [262] Chai J.-D. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections / J.D. Chai, M. Head-Gordon // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 10. – № 44. – P. 6615–6620.
- [263] Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A.D. Becke // *Phys. Rev. A.* – 1988. – Vol. 38. – № 6. – P. 3098–3100.
- [264] Perdew J.P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas / J.P. Perdew // *Phys. Rev. B.* – 1986. – Vol. 33. – № 12. – P. 8822–8824.
- [265] Weigend F. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy / F. Weigend, R. Ahlrichs // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 7. – № 18. – P. 3297–3305.
- [266] Weigend F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn / F. Weigend // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 8. – № 9. – P. 1057–1065.

- [267] Marenich A.V. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions / A.V. Marenich, C.J. Cramer, D.G. Truhlar // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – Vol. 113. – № 18. – P. 6378–6396.
- [268] Fukui K. The path of chemical reactions-the IRC approach / K. Fukui // *Acc. Chem. Res.* – 1981. – Vol. 14. – № 12. – P. 363–406.
- [269] Hratchian H. P. Chapter 10 / H. P. Hratchian, H. B. Schlegel // *Theory and Applications of Computational Chemistry* — Amsterdam:Elsevier, 2005. — C. 195– 249.