

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

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2024

Работа выполнена в лаборатории Гидридов металлов 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

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор

Кетков Сергей Юлиевич

заведующий лабораторией строения металлоорганических и координационных соединений ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

доктор химических наук, профессор РАН

Соколов Максим Наильевич

заведующий лабораторией синтеза комплексных соединений ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Защита диссертации состоится «17» октября 2024 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета 24.1.161.01 по присуждению учёной степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН и на сайте <https://ineos.ac.ru>

Автореферат разослан «15» августа 2024 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.1.161.01

кандидат химических наук

Ольшевская В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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(II) 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(II) разрабатывались по изоструктурной аналогии с ранее изученными пинцетными комплексами железа(II) и кобальта (II). 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(II) успешно катализируют реакции гидрирования, но содержат формально химически инертные лиганды. Таким образом, высокая активность бидентатных комплексов марганца(II) 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(II) 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(II) с бидентатными лигандами.

Целью работы является поиск способов кооперативной активации инертных связей комплексами марганца(II) 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 $Mn(II)$ 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: $\text{dppm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$; $\text{P-NHC} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2(\text{NHC})$; $\text{P-NHC}^{\text{Ph}} = \text{Ph}_2\text{PCH}(\text{Ph})(\text{NHC})$; $\text{bisNHC} = (\text{NHC})\text{CH}_2(\text{NHC})$, где NHC = *N*-гетероциклический карбен. Процессы переноса ионов водорода от комплексов Mn(I) изучались в присутствии акцепторов гидрид-иона ($[\text{Ph}_3\text{C}](\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) и сильных оснований (KHMDS = $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{NK}$; LDA = $i\text{Pr}_2\text{NLi}$). 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 , $t\text{BuNH}_2\text{BH}_3$, 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 XI03 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*- $[(\text{L-L}')\text{Mn}(\text{CO})_3\text{H}]$ к кислотам Льюиса ($[\text{Ph}_3\text{C}](\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) сопровождается изомеризацией в более реакционноспособные частицы с *меридиональной* геометрией. Согласно предложенному механизму, ключевой стадией является образование *меридиональных* аддуктов *mer*- $[(\text{L-L}')\text{Mn}(\text{CO})_3\text{H}] \cdots \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ с повышенной кинетической гидридностью, которая увеличивается при последовательной замене фосфиновых групп на более электронодонорные *N*-гетероциклические карбены.

В зависимости от растворителя для комплексов *fac*- $[(\text{L-L}')\text{Mn}(\text{CO})_3\text{H}]$ в присутствии сильных оснований (LDA, KHMDS) возможно депротонирование C–H-моста фосфинового лиганда или связи Mn–H. Анионные гидридные комплексы *fac*- $[(\text{Ph}_2\text{PCHPh}_2)\text{Mn}(\text{CO})_3\text{H}]^-$ и *fac*- $[(\text{Ph}_2\text{PC}(\text{Ph})\text{PPh}_2)\text{Mn}(\text{CO})_3\text{H}]^-$ являются важными интермедиатами во внешнесферном межмолекулярном механизме гидрирования кетонов комплексами Mn(I). Показано, что введение фенильного заместителя увеличивает кислотность связи C–H 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*- $[(\text{L-L}')\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}]/\text{NaBPh}_4$ 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 является первым примером межмолекулярного гомобиметаллического механизма.

Разработана высокоэффективная каталитическая система для дегидрирования амин-боранов (Me_2NHBH_3 , MeNH_2BH_3 , $t\text{BuNH}_2\text{BH}_3$, NH_3BH_3) на основе $\text{fac}-(\text{bisNHC})\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}/\text{NaBPh}_4$ с рекордной производительностью для диметиламин-борана ($\text{TON} > 18200$, $\text{TOF} > 1200 \text{ ч}^{-1}$), 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 $\text{Mn}(\text{I})$ с бидентатными лигандами $\text{fac}-(\text{L}-\text{L}')\text{Mn}(\text{CO})_3\text{H}$.
2. Механизм гидрирования ацетофенона комплексами $\text{Mn}(\text{I})$ с фосфин-карбеновыми лигандами $\text{Ph}_2\text{PCH}_2(\text{NHC})$ и $\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{Ph})(\text{NHC})$.
3. Механизм дегидрирования амин-боранов в присутствии комплексов $\text{Mn}(\text{I})$ с бидентатными лигандами.
4. Каталитическая активность комплекса $\text{fac}-(\text{L}-\text{L}')\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}$ в дегидрировании амин-боранов, где $\text{L}-\text{L}' = (\text{NHC})\text{CH}_2(\text{NHC})$.

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 ИНЕОС 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** к диссертации обоснована актуальность научного исследования, определены цели диссертационной работы.

В **литературном обзоре** проведён анализ публикаций, посвящённых экспериментальным методам определения кинетической гидридности для комплексов переходных металлов, механизмам реакций гидрирования ненасыщенных полярных связей комплексами марганца(II) с бидентатными лигандами, а также каталитическому дегидрированию амин-боранов комплексами 3d металлов.

Обсуждение результатов состоит из трёх разделов, в которых изложены основные результаты диссертационной работы.

В **экспериментальной части** приведён перечень использованных реактивов, аналитического оборудования, программного обеспечения, дано описание методик физико-химических и каталитических экспериментов, а также синтез и характеристика описанных в работе соединений Mn(II).

1. Перенос гидрида от $fac\text{-}[(L\text{-}L')\text{Mn}(\text{CO})_3\text{H}]$ к кислотам Льюиса

В процессах гидрирования и дегидрирования, катализируемых соединениями Mn(I), гидридные комплексы являются ключевыми интермедиатами. В зависимости от лигандного окружения и условий реакции гидридные комплексы Mn(I) могут проявлять свойства доноров как гидрид-иона, так и протона. Для определения кинетической гидридности комплексов Mn(I) (Схема 1) были изучены реакции с двумя акцепторами гидрида $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{BAr}_4$ и BAr_3 ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5$), различающимися по кислотности Льюиса.

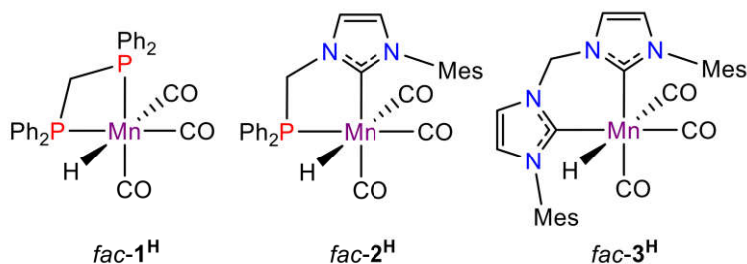


Схема 1. Гидридные комплексы Mn(I) с бидентатными лигандами.

1.1. Перенос гидрида от $fac\text{-}[(\text{dppm})\text{Mn}(\text{CO})_3\text{H}]$ к $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$

При взаимодействии гидрида марганца $fac\text{-}1^{\text{H}}$ с $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{BAr}_4$ образуется катионный комплекс $fac\text{-}[1^{\text{DCM}}](\text{BAr}_4)$, в котором шестое координационное место занимает молекула растворителя (Рисунок 1). В ИК-спектрах превращению исходного гидрида в катионный продукт соответствует появление новой группы высокочастотных полос (ν_{CO} 2044, 1978, 1957 cm^{-1}). Наличие двух характерных Mn-CO резонансов при δ_{C} 219.7 и 214.8 м.д в спектрах ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ согласуется с *фасиальной* геометрией комплекса $fac\text{-}[1^{\text{DCM}}](\text{BAr}_4)$. Широкий сигнал координированного CD_2Cl_2 (δ_{C} 62.5 м.д.) наблюдается в более слабом поле относительно свободного растворителя (δ_{C} 53.8 м.д., Рисунок 2). Согласно спектрам ЯМР ^1H и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ при комнатной температуре комплекс $fac\text{-}[1^{\text{DCM}}](\text{BAr}_4)$ существует в виде смеси двух изомеров $fac, anti\text{-}[1^{\text{DCM}}](\text{BAr}_4)$ и $fac, syn\text{-}[1^{\text{DCM}}](\text{BAr}_4)$ в соотношении 4:1, и отличающихся только изгибом неплоского металлического цикла MnPCP относительно лиганда CH_2Cl_2 .

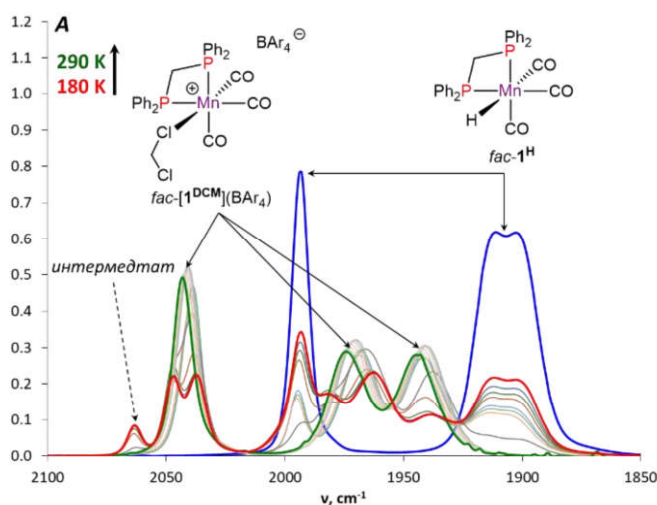


Рисунок 1. ИК мониторинг реакции между $fac\text{-}1^{\text{H}}$ ($c = 0.003$ М) и $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{BAr}_4$ (1 экв.) в CH_2Cl_2 при 180–290 К; $l = 0.05$ см.

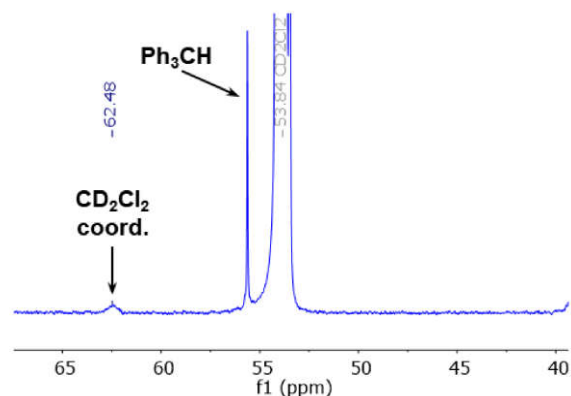


Рисунок 2. Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (150.9 МГц) комплекса $fac\text{-}[1^{\text{DCM}}](\text{BAr}_4)$ в CD_2Cl_2 при 183 К, область сигналов растворителя.

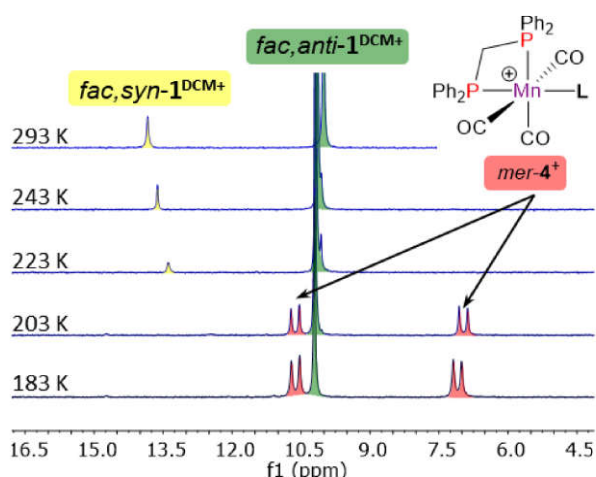


Рисунок 3. ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ мониторинг (243 МГц) реакции между fac-1^{H} и $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{BAr}_4$ в CD_2Cl_2 при 183–298 К.

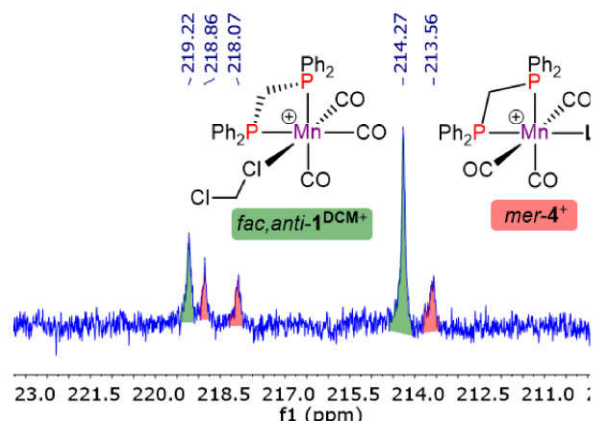


Рисунок 4. Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (150.9 МГц) реакции между fac-1^{H} и $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{BAr}_4$ в CD_2Cl_2 при 183 К, область сигналов CO группы.

В ИК спектрах при температурах 183–220 К был обнаружен интермедиатный комплекс (ν_{CO} 2063, 2049 cm^{-1}), имеющий более высокие значения ν_{CO} , чем у катионного комплекса $\text{fac-}[1^{\text{DCM}}](\text{BAr}_4)$. Согласно спектрам ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ эквимольной смеси fac-1^{H} и $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{BAr}_4$ при 183 К (Рисунок 3), перенос гидроида 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 $\text{fac-}[1^{\text{DCM}}](\text{BAr}_4)$. 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 $\text{mer-}[4](\text{BAr}_4)$. Меридиональная геометрия комплекса $\text{mer-}[4](\text{BAr}_4)$ 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 4) благодаря непланарности цикла MnPCP .

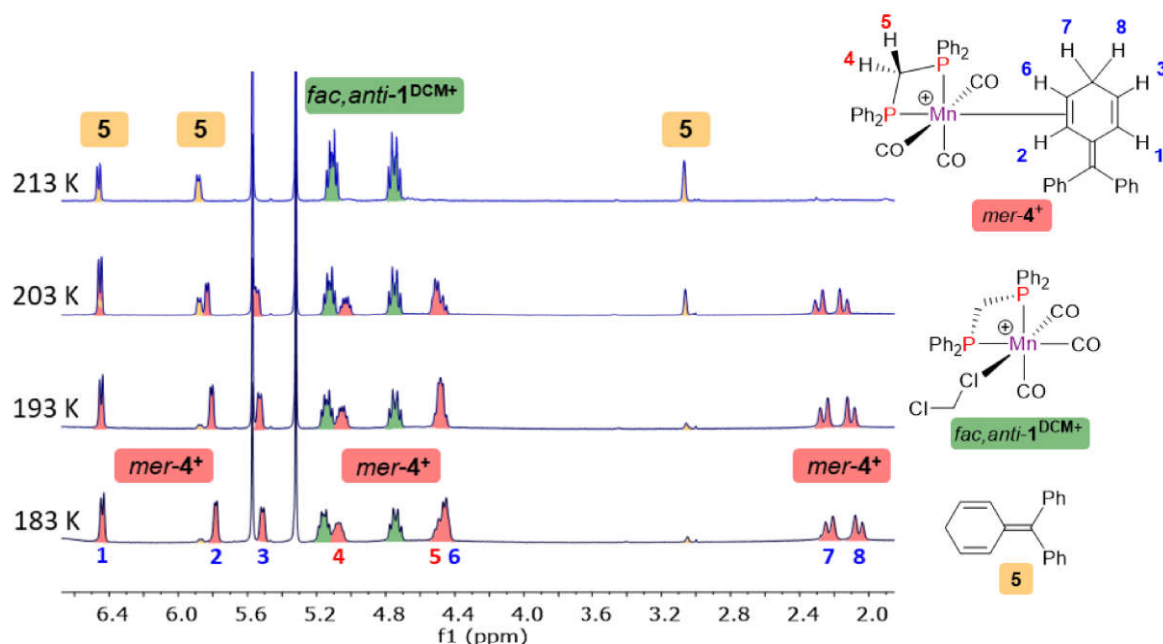


Рисунок 5. Спектры ЯМР ^1H (600.1 МГц, CD_2Cl_2) при 183–213 К, демонстрирующие превращение катионного комплекса $\text{mer-}[4](\text{BAr}_4)$ (■) в $\text{fac-}[1^{\text{DCM}}](\text{BAr}_4)$ (■) и **5** (■), сигналы Ph_3CH отмечены звёздочкой (*).

Структура *mer*-[4](BAr₄) была подтверждена с помощью ЯМР ¹H мониторинга (Рисунок 5). Было установлено, что два дублетных сигнала при δ_H 5.05 и 4.50 м.д. (²J_{HH} = 24.6 Гц) относятся к CH₂ 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, что свидетельствует о нуклеофильной атаке гидрид-иона в *para*-положение фенильного заместителя в Ph₃C⁺. При нагревании *mer*-[4](BAr₄) трансформируется в *fac*-[1^{DCM}](BAr₄) (Схема 2) 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 диссоциированного диена 5 в Ph₃CH.

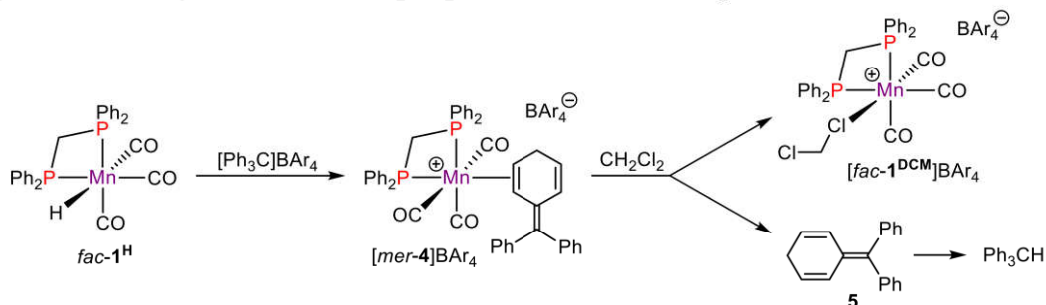


Схема 2. Механизм реакции между гидридным комплексом *fac*-1^H и [Ph₃C]BAr₄.

1.2. Перенос гидрида от *fac*-[(*dppm*)Mn(CO)₃H] к В(С₆F₅)₃

Реакция *fac*-1^H с более слабой кислотой Льюиса В(С₆F₅)₃ (BAr₃) позволила спектрально охарактеризовать интермедиаты процесса переноса гидрида. При низкотемпературном ИК мониторинге смеси *fac*-1^H и BAr₃ (1.5 экв.) в CH₂Cl₂ (Рисунок 6) были зарегистрированы полосы валентных колебаний СО катионного комплекса *mer*-[1^{DCM}](BAr₃) (ν_{CO} 2063, 2003 см⁻¹) и нековалентно связанного аддукта *меридионального* гидрида Mn(I) с BAr₃ *mer*-1^H...BAr₃ (ν_{CO} 2049, 1993 см⁻¹), которые быстро исчезают при нагревании до 220 К. Анализ полученных данных позволил экспериментально оценить как термодинамические ($\Delta H^\circ = -3.3 \pm 0.5$ ккал/моль, $\Delta S^\circ = 5.5 \pm 0.1$ кал/(моль·К)), так и кинетические ($\Delta H^\ddagger = 10.1 \pm 0.5$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = -24 \pm 2$ кал/(моль·К)) параметры переноса гидрида от *fac*-1^H к BAr₃. Сравнение констант скорости химической реакции при 230 К для взаимодействия *fac*-1^H и его дейтерированного аналога *fac*-1^H-d₃ с BAr₃ показало отсутствие кинетического изотопного эффекта $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 0.9 \pm 0.1$.

Образование нековалентно связанных аддуктов в реакционной смеси также наблюдается при ЯМР мониторинге раствора *fac*-1^H и BAr₃ в CD₂Cl₂. В спектрах ЯМР ¹H при 193–243 К аддуктам гидридного комплекса с кислотой Льюиса 1^H...BAr₃ соответствует широкий сигнал при δ_H -6.44 м.д., смещённый в сильное поле относительно сигнала свободного гидридного комплекса *fac*-1^H (δ_H -5.64 м.д.) и не меняющийся при подавлении спин-спинового взаимодействия протонов с атомами ³¹P и ¹¹B. В спектрах ЯМР ³¹P{¹H} (Рисунок 7) сигналы нековалентно связанных аддуктов представлены сигналами с близкими к *fac*-1^H (δ_P 32.1 м.д.) химическими сдвигами. *Фасиальный* аддукт *fac*-1^H...BAr₃ характеризуется синглетом при δ_P 29.1 м.д., а аддукту с *меридиональной* геометрией *mer*-1^H...BAr₃ соответствует спиновая система типа АВ, состоящая из двух дублетов при δ_P 30.7 и 23.2 м.д. (²J_{PP} = 77.5 Гц).

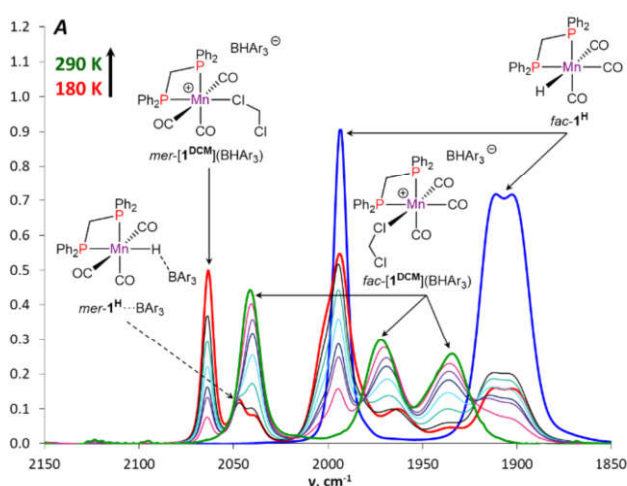


Рисунок 6. ИК мониторинг реакции между *fac-1^H* ($c = 0.003$ M) и BAr_3 (1.5 экв.) в CH_2Cl_2 при 180–290 K; $l = 0.05$ см.

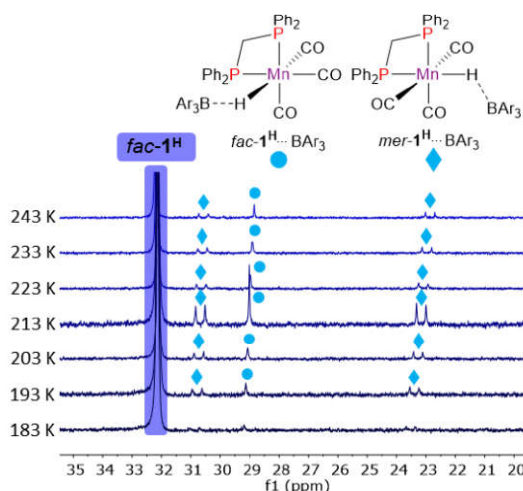


Рисунок 7. ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (243 МГц) мониторинг реакции между *fac-1^H* и BAr_3 в CD_2Cl_2 при 183–243 K.

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 3). Согласно полученным результатам, при 298 K и при 190 K *меридиональные* изомеры гидрида марганца и катионных продуктов менее термодинамически стабильны, чем *фасиальные*, однако для нековалентно связанных аддуктов наблюдается обратная тенденция. Доминирующий путь реакции между *fac-1^H* и BAr_3 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}](BHAr₃)*, который затем трансформируется в стабильный *фасиальный* продукт *fac-[1^{DCM}](BHAr₃)*.

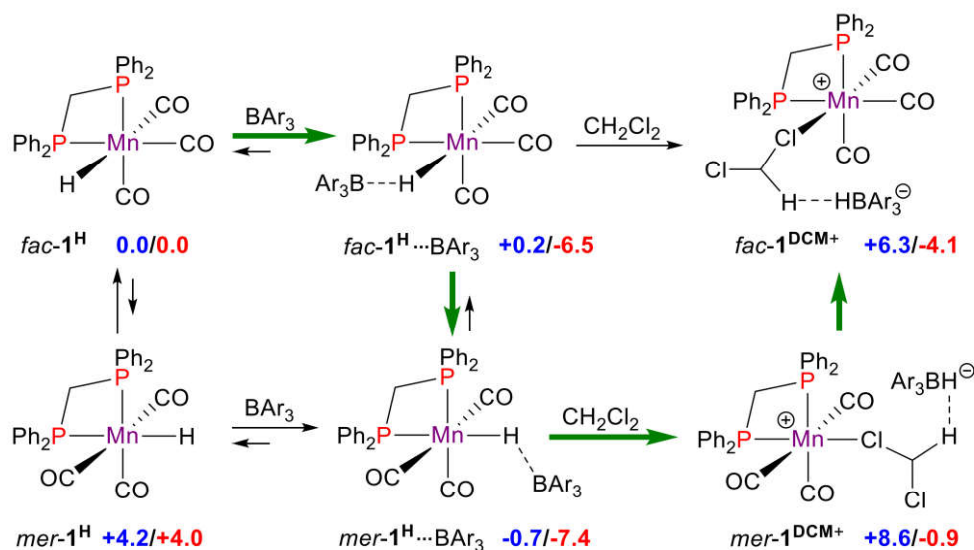


Схема 3. Механизм переноса гидрида от *fac-1^H* к BAr_3 , основанный на результатах DFT расчётов ($\omega B97XD/def2-TZVP/SMD(CH_2Cl_2)$). Значения разницы между свободными энергиями образования комплексов $\Delta\Delta G^{298}/\Delta\Delta G^{190}$ отображены синим/красным и указаны в ккал/моль. Основной путь реакции отмечен зелёными стрелками.

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

Результаты низкотемпературного ИК мониторинга показали, что гидридные комплексы с более электронодонорными лигандами *fac*-[(P-NHC)Mn(CO)₃H] (*fac*-2^H) и *fac*-[(bisNHC)Mn(CO)₃H] (*fac*-3^H) реагируют по аналогичному для *fac*-1^H механизму через образование *меридиональных* интермедиатов. В случае *fac*-2^H и *fac*-3^H при проведении реакции с VAr₃ в ИК спектрах при 160 К наблюдалось появление высокочастотных полос ν_{CO} характерных для *меридиональных* катионных комплексов. Их дальнейшее исчезновение при повышении температуры и одновременное увеличение интенсивности полос ν_{CO} *фасиальных* катионных комплексов согласуется с наличием *фас/мер* изомеризации при переносе гидрида от *fac*-2^H и *fac*-3^H к VAr₃. Осуществление одинакового механизма для комплексов с бидентатными лигандами позволило оценить их относительную кинетическую гидридность, рассчитав эффективные константы скорости реакции переноса гидрида, и соответствующие активационные параметры (Таблица 1). В соответствии с кинетической гидридностью скорость реакции с VAr₃ ожидаемо увеличивается при возрастании донорности лиганда в ряду: *fac*-1^H < *fac*-2^H < *fac*-3^H.

Таблица 1. Эффективные константы скорости химической реакции и активационные параметры для взаимодействия VAr₃ с *fac*-1^H, *fac*-2^H и *fac*-3^H в *n*BuCl при 220 и 298 К.

№	Комплекс	$k_{eff}^{220K},$ $M^{-1}\cdot c^{-1}$	$\Delta H^\ddagger,$ ккал/моль	$\Delta S^\ddagger,$ кал/(моль·К)	$\Delta G^\ddagger_{220},$ ккал/моль	$\Delta G^\ddagger_{298},$ ккал/моль
1	<i>fac</i> -1 ^H	0.006	9.4±0.6	-26±3	15.0±0.2	17.0±0.2
2	<i>fac</i> -2 ^H	0.706	3.8±0.2	-43±1	13.2±0.1	16.5±0.1
3	<i>fac</i> -3 ^H	>8.3 ^a	—	—	<8.5 ^a	—

^a Значение получено при 160 К

1.5. Депротонирование *fac*-[(dppm)Mn(CO)₃H]

Взаимодействие *fac*-1^H в ТГФ с избытком KNMDS (5 экв.; $pK_a(\text{NMDS}) = 26$ в ТГФ) приводит к количественному образованию продукта переноса протона K[*fac*-6]. В ИК-спектрах комплексу K[*fac*-6] соответствуют три полосы (ν_{CO} 1957, 1871, 1876 cm^{-1}), смещённых в низкочастотную область на 40 cm^{-1} относительно исходного гидридного комплекса *fac*-1^H (Рисунок 8). Исследование реакционной смеси методом мультядерной ЯМР спектроскопии (Таблица 2) позволило определить, что депротонирование *fac*-1^H происходит в CH₂-мосту dppm лиганда.

В гидридной области спектра ЯМР ¹H комплексу с депротонированным мостом K[*fac*-6] соответствует триплетный сигнал ($\delta_H -5.54$ м.д., $^2J_{PH} = 41.8$ Гц), имеющий близкий химический сдвиг с сигналом исходного нейтрального гидрида *fac*-1^H, который представляет собой триплет дублетов при $\delta_H -5.53$ м.д. ($^2J_{PH} = 44.0$ Гц, $^4J_{HH} = 5.6$ Гц). В то же время в спектре ЯМР ³¹P{¹H} фосфорный сигнал комплекса K[*fac*-6] ($\delta_P 10.9$ м.д.) находится в области сильного поля относительно сигнала *fac*-1^H ($\delta_P 30.1$ м.д.). Локализация отрицательного заряда в мосту лиганда комплекса K[*fac*-6], подтверждается наличием триплетного сигнала анионного углерода CH⁻ ($\delta_C 20.8$ м.д., $^1J_{CP} = 51.4$ Гц, РСН-Р) в спектрах ЯМР ¹³C{¹H} комплекса K[*fac*-6], смещённого в сторону сильного поля в сравнении с сигналом CH₂ группы нейтрального лиганда в *fac*-1^H ($\delta_C 48.0$ м.д., $^1J_{CP} = 22.4$ Гц, РСН₂Р).

Полное депротонирование $fac-1^H$ в ТГФ происходит только в присутствии более чем четырёхкратного избытка KNMDS. При реакции с 1 эквивалентом KNMDS конверсия $fac-1^H$ не превышает 14% ($K = 2.6 \cdot 10^{-2}$), и рассчитанное значение кислотности (pK_a) CH_2 -моста в $dprrt$ лиганде комплекса $fac-1^H$ равно 28 в ТГФ.

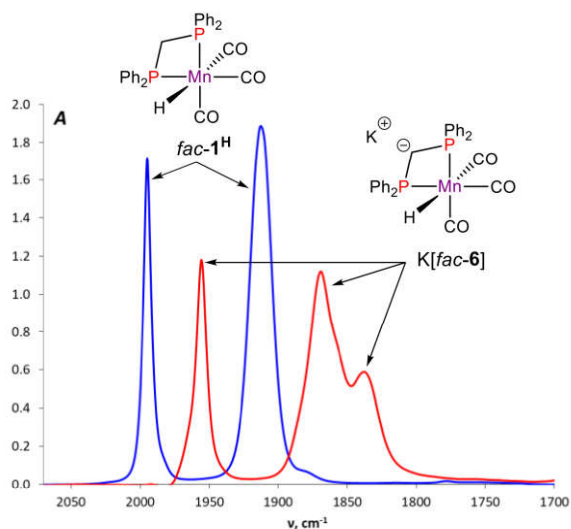


Рисунок 8. ИК спектры комплекса $fac-1^H$ ($n = 0.038$ ммоль, **синий**) в ТГФ и смеси, после добавления KNMDS (5 экв., **красный**) при 295 К; $l = 0.01$ см.

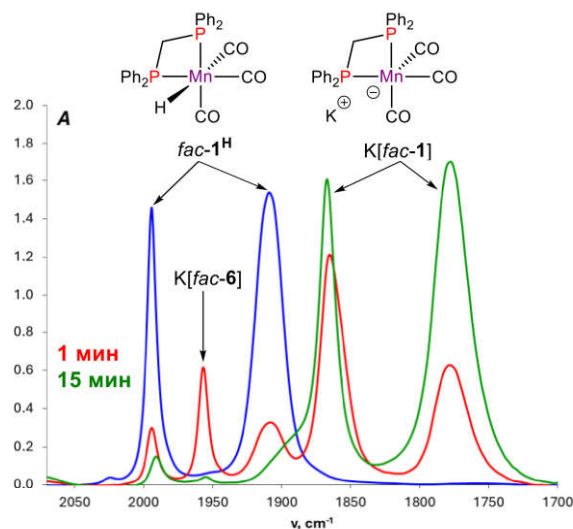


Рисунок 9. ИК спектры комплекса $fac-1^H$ ($n = 0.038$ ммоль, **синий**) в MeCN и смеси, после добавления KNMDS (5 экв., **красный/зелёный**) при 295 К; $l = 0.01$ см.

Таблица 2. ИК и ЯМР спектральные характеристики комплексов $fac-1^H$, $K[fac-6]$ и $K[fac-1]$ в ТГФ и MeCN.

№	Раств-ль	Комплекс	ν_{CO} , cm^{-1}	δ_{MnH} , м.д.	δ_R , м.д.	δ_{RCHP} , м.д.
1	ТГФ/	$fac-1^H$	1995, 1913	-5.53	30.1	48.0
2	ТГФ- d_8	$K[fac-6]$	1957, 1871, 1876	-5.54	10.9	20.8
3		$K[fac-1]$	—	—	—	—
4	MeCN/	$fac-1^H$	1994, 1909	-5.69	30.1	45.7
5	MeCN- d_3	$K[fac-6]$	1957, 1870	-5.88	10.4	—
6		$K[fac-1]$	1867, 1778	—	29.9	44.5

В ацетонитриле, отличающимся большей полярностью, чем ТГФ, реакция $fac-1^H$ с избытком KNMDS не останавливается на образовании $K[fac-6]$, и конечным продуктом является комплекс $K[fac-1]$, не имеющий сигналов в гидридной области спектра ЯМР 1H (Таблица 2). Присутствие двух анионных комплексов $K[fac-6]$ и $K[fac-1]$ наблюдается в ИК (Рисунок 9) и ЯМР спектрах сразу после смешения реагентов, однако через 15 минут промежуточный комплекс с депротонированным мостом $K[fac-6]$ (ν_{CO} 1956, 1870 cm^{-1} ; δ_R 10.4 м.д.) полностью трансформируется в $K[fac-1]$ (ν_{CO} 1867, 1779 cm^{-1} ; δ_R 29.9 м.д.) за счёт внутримолекулярного переноса протона от марганца к CH^- в мосту лиганда. Согласно DFT расчётам (Таблица 3), в ацетонитриле миграция протона происходит благодаря большей термодинамической устойчивости $K[fac-1]$ ($\Delta\Delta G^\circ_{298} = -0.2$ ккал/моль) относительно $K[fac-6]$.

Таблица 3. 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. Влияние заместителя в мосту ННС–фосфинового лиганда комплексов Mn(I) на кооперативную активацию H₂ и каталитическое гидрирование кетонов

Катализаторы **2a^{Br}** и **2b^{Br}** на основе хелатирующего ННС–фосфинового лиганда проявляют высокую каталитическую активность в гидрировании ацетофенона (Схема 4). Наличие фенильного заместителя в мосте лиганда позволяет снизить загрузку катализатора **2b^{Br}** до 0.005 мол.%, при этом достигаемое значение TON 15200 значительно превышает максимальную активность катализатора с незамещённым лигандом (**2a^{Br}**, TON 6200). 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}**.

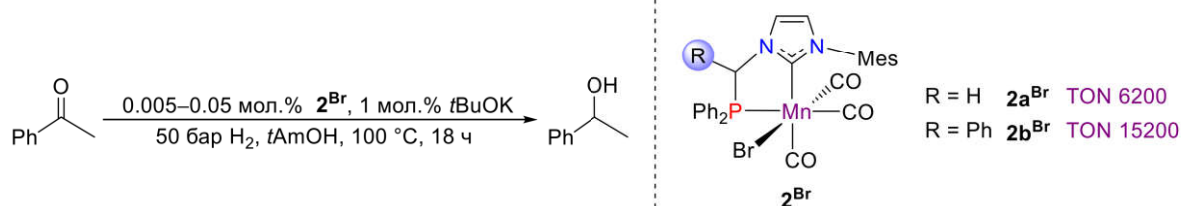


Схема 4. Гидрирование ацетофенона, катализируемое ННС–фосфиновыми комплексами **2^{Br}**.

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

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**. Анализ рассчитанных энергетических профилей ΔG_{298} показал, что активация H₂ протекает легче в случае фенилзамещённых комплексов, поскольку барьеры для реакционного пути **7b** → *fac,syn*-**2b^H** меньше по энергии, чем для **7a** → *fac*-**2a^H** (Схема 2). Наиболее значительные различия между двумя кооперативными системами были получены для образования неклассических ННС-илидных интермедиатов **8**, и их относительной стабильности в сравнении с исходными циклометаллированными комплексами **7**.

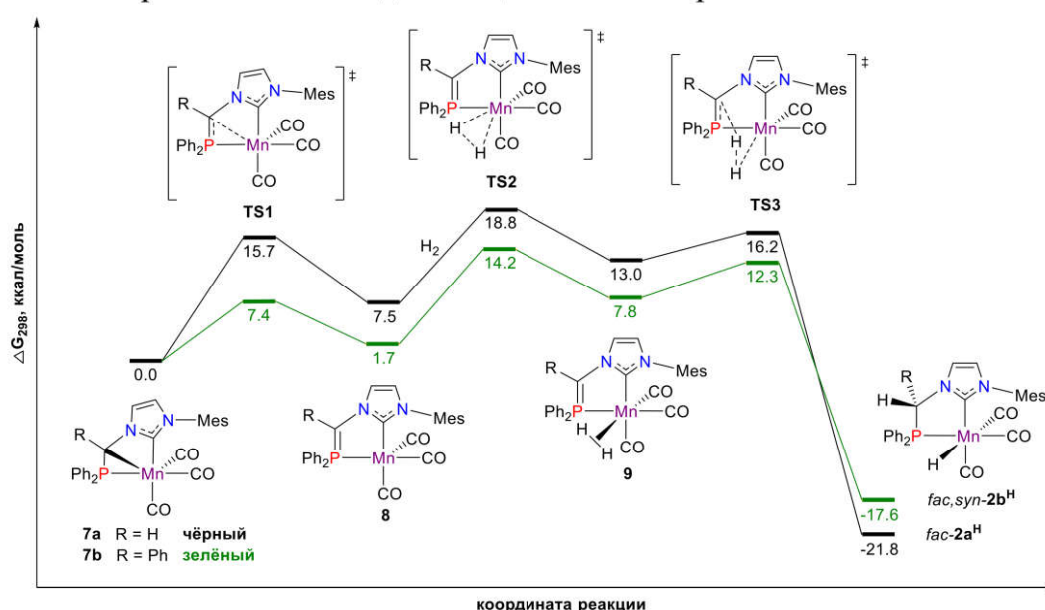


Схема 5. Рассчитанные (DFT/BP86/def2-TZVP/SMD(толуол)) энергетические профили кооперативной активации H₂ комплексами **7a** (чёрный) и **7b** (зелёный). Значения ΔG_{298} приведены в ккал/моль относительно **7a** или **7b** для каждого профиля, соответственно.

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. Теоретические расчёты показали, что внутрисферный механизм переноса гидрид-иона от образуемых на стадии активации комплексов $2a^H$ и $2b^H$ к ацетофенону неосуществим. Тем не менее, гидридные комплексы 2^H могут реагировать с кетонами по внешнесферному бифункциональному механизму, в котором NHC-фосфиновый лиганд выступает в роли донора протона (Схема 6). Соответствующие энергетические профили были рассчитаны методом DFT/ ω B97XD/def2-TZVP с использованием универсальной модели сольватации (SMD), где в качестве растворителя выбран *t*BuOH.

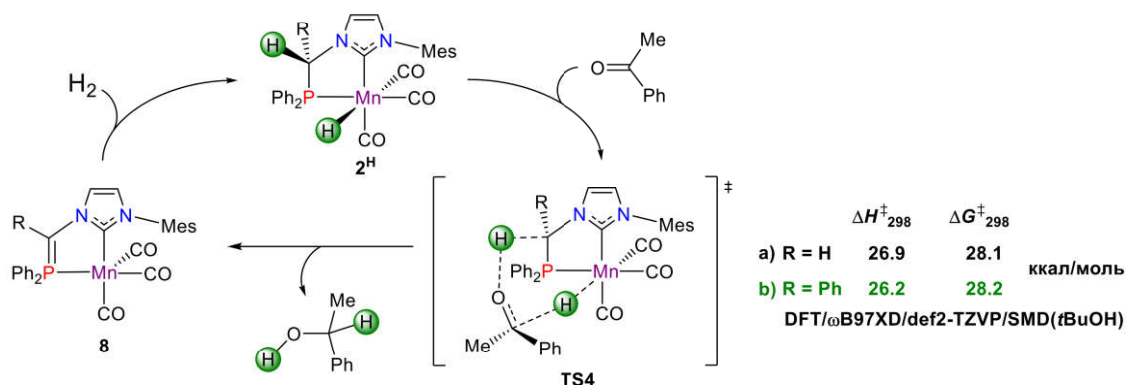


Схема 6. Внешнесферный внутримолекулярный механизм гидрирования ацетофенона, катализируемого комплексами 2^H .

Реакция начинается с образования нековалентно связанных аддуктов между гидридными комплексами 2^H и ацетофеноном, которые затем через переходные состояния TS4 (Схема 6) трансформируются в соответствующие NHC-илидные комплексы **8** и продукт гидрирования Me(Ph)CH(OH)Me. 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*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.

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

Гидридный комплекс $2b^H$ существует в растворе C_6D_6 в виде смеси изомеров *fac,anti-2b^H* и *fac,syn-2b^H* в соотношении 4:1, и в спектрах ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ они характеризуются сигналами при δ_r 117.9 и 113.4 м.д., соответственно. 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* (-6,73 м.д., д, $^2J_{PH}$ = 51.7 Гц). В ИК спектрах оба изомера $2b^H$ имеют практически одинаковые положения полос валентных колебаний CO, характерные для *фасиального* расположения карбонильных лигандов (ν_{CO} 1987, 1908, 1893 cm^{-1} в ТГФ).

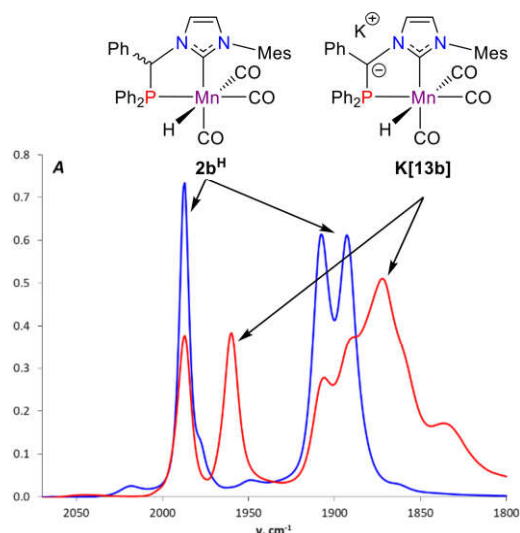


Рисунок 10. ИК спектры раствора комплекса **2b^H** ($n = 0.019$ ммоль, **синий**) в ТГФ и смеси, полученной после добавления КНМДС (5 экв., **красный**) при 243 К; $l = 0.01$ см.

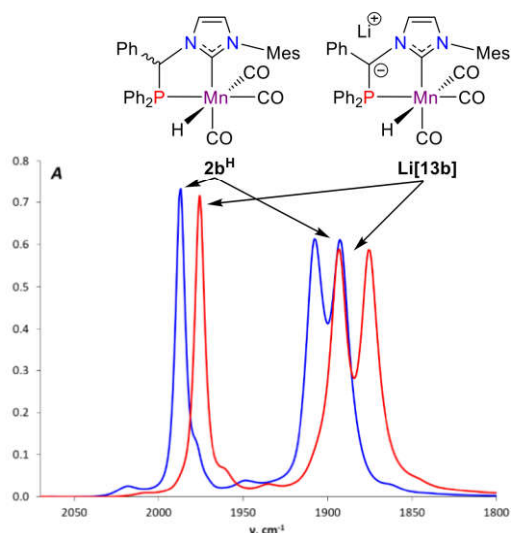


Рисунок 11. ИК спектры раствора комплекса **2b^H** ($n = 0.019$ ммоль, **синий**) в ТГФ и смеси, полученной после добавления LDA (5 экв., **красный**) при 243 К; $l = 0.01$ см.

В толуоле комплекс **2b^H** не реагировал с избытком КНМДС (5 экв.; $pK_a = 26$ в ТГФ), однако в ТГФ наблюдалась частичная конверсия **2b^H** с образованием термически неустойчивого комплекса К[**13b**] с депротонированным мостом ННС–фосфинового лиганда. В ИК спектрах К[**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** (Рисунок 10). 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 КНМДС, подтверждает, что депротонирование **2b^H** происходит на CH(Ph) мост ННС-фосфинового лиганда. В спектрах ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ смеси **2b^H** и КНМДС в ТГФ- d_8 также наблюдается сигнал комплекса К[**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, приводит к сложной смеси продуктов разложения.

В присутствии более сильного основания LiNiPr₂ (LDA, $pK_a = 36$ в ТГФ) комплекс **2b^H** депротонируется количественно с образованием Li[**13b**] (Рисунок 11). Несмотря на то, что основные характеристичные сигналы Li[**13b**] в спектрах ЯМР 1H и $^{31}P\{^1H\}$ оказались аналогичны наблюдаемым для К[**13b**], в ИК спектре полосы валентных колебаний CO комплекса Li[**13b**] (ν_{CO} 1976, 1893, 1876 cm^{-1}) смещены всего на 15 cm^{-1} от ν_{CO} полос исходного гидрида **2b^H**. Наличие сигнала четвертичного углерода при $\delta_C 71.8$ м.д. ($^1J_{PC} = 88.5$ Гц) в спектрах ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ комплекса Li[**13b**] однозначно подтверждает депротонирование **2b^H** по C(H)Ph мосту лиганда.

В противоположность нейтральному гидридному комплексу **2b^H**, инертному в гидрировании кетонов, добавление бензофенона (2 экв.) к растворам К[**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. Этот же продукт был идентифицирован в аналогичных условиях и после гидролиза реакционной смеси **2a^H**/КНМДС/Ph₂C=O, что согласуется с образованием анионного интермедиата К[**13a**].

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 7). 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 6).

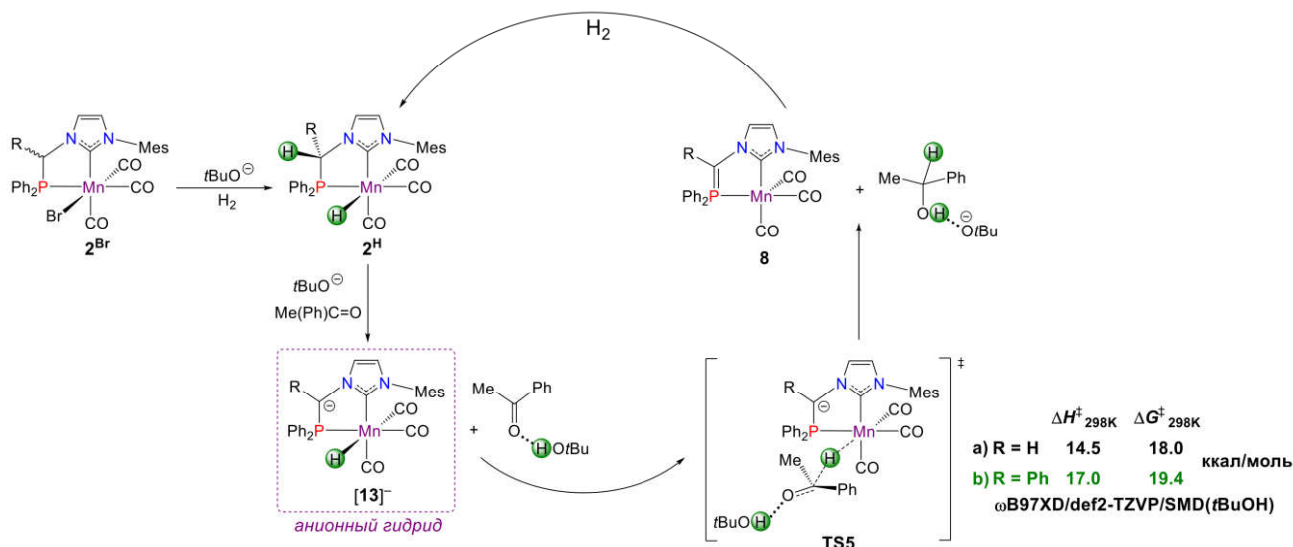


Схема 7. Внешнесферный межмолекулярный механизм гидрирования ацетофенона комплексами $2a^{Br}$ и $2b^{Br}$.

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 $mer^{NHC}-[13a]^-$ ($\Delta G^\ddagger_{298} = 18.9$ ккал/моль). 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 $2b^H$ увеличивает кислотность связи C–H в мосту лиганда и стабилизирует анионный гидридный комплекс $[13b]^-$, необходимый для переноса гидрида на субстрат, что приводит к повышению каталитической активности.

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

Добавление избытка Me_2NHBH_3 (DMAVB) к катионному комплексу 1^{BuCl^+} (Схема 8) в *n*BuCl при 50°C приводит к медленному выделению газообразного водорода (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 Me_2NHBH_3 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 Me_2NHBH_3 .

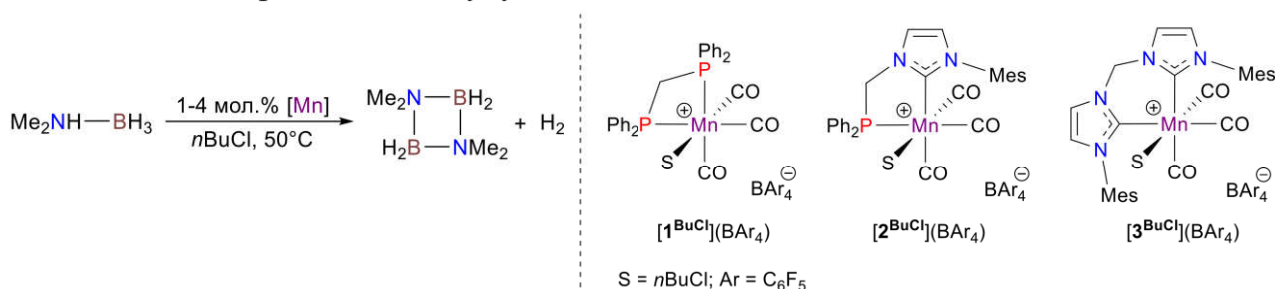


Схема 8. Дегидрирование Me_2NHBH_3 в присутствии катионных комплексов Mn(I).

3.1. Оптимизация каталитического процесса

Катионные комплексы $[1-3]^{\text{BuCl}^+}$ получали *in situ* реакцией соответствующих гидридов с $[\text{Ph}_3\text{C}](\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)$ в *n*BuCl. Поскольку гидриды марганца чувствительны к воздуху и разлагаются в хлорированных растворителях, были использованы альтернативные источники катионных частиц Mn(I). Сначала был получен стабильный катионный комплекс $[3^{\text{MeCN}}](\text{BF}_4)$ из соответствующего бромидного комплекса 3^{Br} и AgBF_4 в растворе MeCN. Это соединение было выделено с выходом 85% и полностью охарактеризовано методами ИК и ЯМР спектроскопии, а также рентгеновской дифракции. Синтез 3^{Br} был модифицирован, и согласно новой методике, использование слабого основания K_2CO_3 в DMF 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.

Таблица 4. Оптимизация реакции дегидрирования $\text{Me}_2\text{NHBH}_3^a$, катализируемой комплексами Mn(I) на основе bis(NHC) лиганда.

№	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 Me_2NHBH_3 в *n*BuCl в присутствии $[3^{\text{MeCN}}](\text{BF}_4)$ протекает с незначительной эффективностью, однако эта реакция в более химически инертном растворителе PhCl приводит к почти количественной конверсии Me_2NHBH_3 при загрузке катализатора всего 0.1 мол.% (Таблица 4, строка 1). Аналогичный катионный комплекс можно получить *in situ* из 3^{Br} и NaBF_4 в PhCl (Таблица 4, строка 2), однако

каталитическая активность этой системы ниже, чем у изолированного катионного комплекса $[3^{MeCN}](BF_4)$. Использование натриевых солей с некоординирующими анионами улучшило характеристики каталитической системы с 3^{Br} (Таблица 4, строки 3–4), и значения TOF 244–259 $ч^{-1}$ превзошли первоначально полученные для комплекса 3^{BuCl^+} в *n*BuCl. Присутствие координирующего растворителя (Таблица 4, строка 6) или противоиона препятствует координации субстрата к катионному комплексу, что приводит к низкой скорости реакции. Гомогенность каталитической системы была доказана с помощью ртутного теста. Добавление ртути не повлияло на скорость и выход каталитической реакции дегидрирования (Таблица 4, строка 8). Кроме того, нейтральные комплексы 3^{Br} и 3^H без добавления натриевой соли проявляют незначительную каталитическую активность (Таблица 4, строки 9–10), что подтверждает необходимость образования катионного комплекса для эффективного протекания реакции.

Повышение температуры до 60°C значительно ускоряет скорость реакции (Таблица 5, 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 5, 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 5, строка 5). Согласно спектрам ЯМР ^{11}B реакционной смеси, основным продуктом дегидрирования Me_2NHBH_3 является циклический димер $(Me_2NHBH_2)_2$. Выделение газа из Me_2NHBH_3 в отсутствие катализатора не наблюдалось (Таблица 5, строка 6).

Таблица 5. Дегидрирование $Me_2NHBH_3^a$ при различных загрузках $3^{Br}/NaBPh_4$.

№	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 Me_2NHBH_3 (1.5 ммоль), $NaBPh_4$ (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 H_2 и результатам интегрирования сигналов продуктов в ЯМР ^{11}B спектрах реакционной смеси. ^d В темноте. ^e Эксперименты сравнения проводились в условиях идентичных Mn-катализируемому процессу.

Каталитическая система $3^{Br}/NaBPh_4$ также продемонстрировала умеренную активность и на менее реакционноспособных первичных амин-боранах (*t*BuNH₂BH₃, MeNH₂BH₃). Предварительные результаты показали, что из *t*BuNH₂BH₃ в присутствии всего 0.1 мол.% катализатора выделяется 1.53 эквивалента H_2 (Таблица 6, строка 1). Анализ реакционной смеси после завершения выделения водорода методом ЯМР ^{11}B показал конверсию субстрата 90%, где основные продукты дегидрирования: *N*-трет-бутилборазин (*t*BuNBH₃) (42%) и циклический тример (*t*BuNBH₂)₃ (35%). Также по спектрам ЯМР ^{11}B были обнаружены следы интермедиата *N*-трет-бутиламиноборана и небольшое количество $[B_2H_4(\mu-NHtBu)(\mu-H)]$ (8%) и $[NB(NHtBu)_2]$ (5%), получаемых

в результате побочного процесса расщепления связи В–N в *t*BuNH₂BH₃. Несмотря на медленный процесс выделения водорода при нагревании в PhCl без катализатора (Таблица 6, строка 2), реакция в присутствии **3**^{Br}/NaVPh₄ 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.

Таблица 6. Дегидрирование амин-боранов^a, катализируемое **3**^{Br}/NaVPh₄.

№	Субстрат	3 ^{Br} , мол.%	Время, ч	H ₂ , экв. ^{b,c}	TON (TOF, ч ⁻¹) ^{b,c}
1	<i>t</i> BuNH ₂ BH ₃	0.1 ^d	48.6	1.53	1527 (31)
2	<i>t</i> BuNH ₂ BH ₃	–	60	0.36 ^e	–
3	MeNH ₂ BH ₃	0.1 ^d	28.4	1.34	1343 (47)
4	MeNH ₂ BH ₃	–	60	0.20 ^e	–
5	NH ₃ BH ₃	0.1 ^d	60	0.61	611 (10)
6	NH ₃ BH ₃	–	60	0.07 ^e	–

^a Амин-боран (0.8 ммоль), NaVPh₄ (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.

Выделение водорода при дегидрировании MeNH₂BH₃ (Таблица 6, строка 3) протекает медленнее (TOF 123 ч⁻¹ за 10 ч), чем в случае *t*BuNH₂BH₃, и менее эффективно с точки зрения количества образуемого H₂ (1.2 экв. за 10 ч). В спектрах ЯМР ¹¹B реакционной смеси были обнаружены циклические тримерные продукты дегидрирования и линейный интермедиат MeNH₂–BH₂–MeNH–BH₃, свидетельствующий о побочной полимеризации метиламиноборана. Дегидрирование незамещённого амин-борана NH₃BH₃ в тех же условиях приводит к выходу 0.61 эквивалента газообразного водорода за 60 ч (Таблица 6, строка 5), и образованию нерастворимого полимера [NH₂BH₂]_n. Растворимых олигомерных продуктов в спектрах ЯМР ¹¹B не было обнаружено. Значение TON каталитического процесса находится в диапазоне 500–550 с учетом поправки на некатализируемое дегидрирование субстрата при нагревании в PhCl (Таблица 6, строка 6).

3.2. Экспериментальные и теоретические исследования реакции дегидрирования диметиламин-борана

Исследования механизма дегидрирования Me₂NHBH₃ (DMAВ) были начаты с ИК и ЯМР мониторинга каталитического процесса в CH₂Cl₂. Анализ области ν_{CO} ИК спектров раствора **3**^{Br}/NaVPh₄/Me₂NHBH₃ показал, что изначально из бромида **3**^{Br} образуется катионный комплекс с координированным субстратом **3**^{DMAВ+}, который затем трансформируется в гидридный комплекс **3**^H (Рисунок 12А). По окончании реакции в системе остаётся катионный комплекс **3**^{(Me₂NBH₂)₂+} с координированным продуктом реакции дегидрирования (Me₂NBH₂)₂ (Рисунок 12В). Во время ЯМР ¹¹B мониторинга реакционной смеси в CD₂Cl₂ был обнаружен сигнал Me₂N=BH₂ при δ_B 37.4 м.д., что свидетельствует о внеметаллическом процессе димеризации для образования конечного продукта (Me₂N–BH₂)₂. Спектры ЯМР ¹H в CD₂Cl₂ подтвердили одновременное присутствие катионного **3**^{DMAВ+} (δ_H –3.38 м.д.) и гидридного **3**^H (δ_H –7.04 м.д.) комплексов Mn(I) во время каталитического процесса.

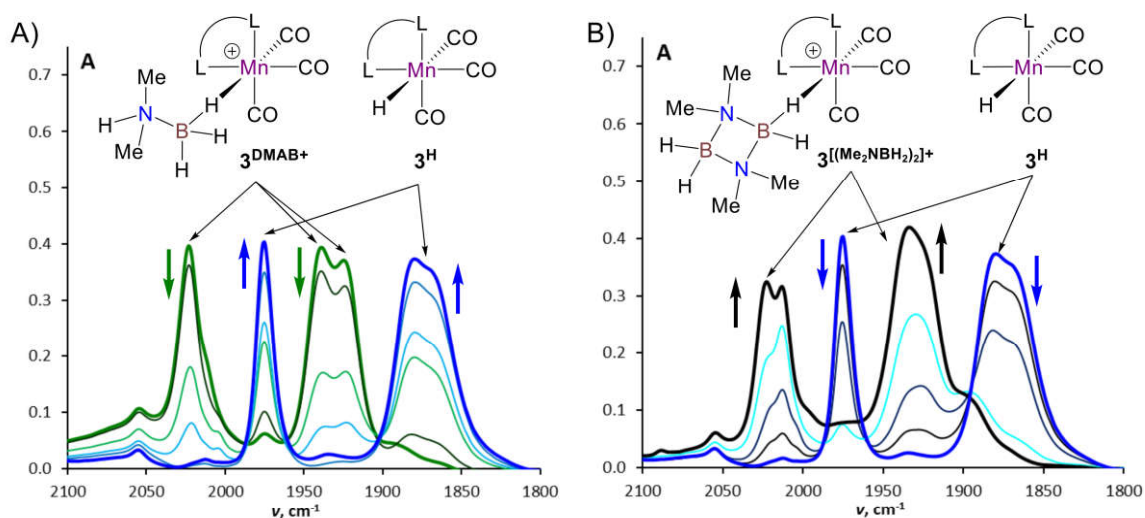


Рисунок 12. ИК мониторинг (область ν_{CO}) дегидрирования Me_2NHBH_3 ($c_0 = 0.30$ M) в присутствии 3^{Br} (3.3 мол.%) и NaBPh_4 (16.5 мол.%) в CH_2Cl_2 при 30°C ; $l = 0.01$ см, L–L = bisNHC. А) ИК спектры реакционной смеси от 2 мин. (зелёный) до 20 мин. (синий) и В) от 20 мин. (синий) до 40 мин. (чёрный) реакционного времени.

Катион 3^+ образует комплекс с Me_2NHBH_3 как кислота Льюиса, однако перенос гидрида в 3^{DMAB^+} невыгоден, так как активационный барьер превышает 30 ккал/моль. Гидрид марганца может выступать в роли основания и протонироваться ХН кислотами, однако перенос протона в случае Me_2NHBH_3 энергетически не выгоден, и DFT расчеты не показали стабилизации образующихся продуктов. Перенос протона становится возможным ($\Delta G^\ddagger_{298} = 11.5$ ккал/моль) в термодинамически стабильном аддукте 14^+ , в котором комплексы 3^+ и 3^{H} соединены молекулой Me_2NHBH_3 (Схема 9).

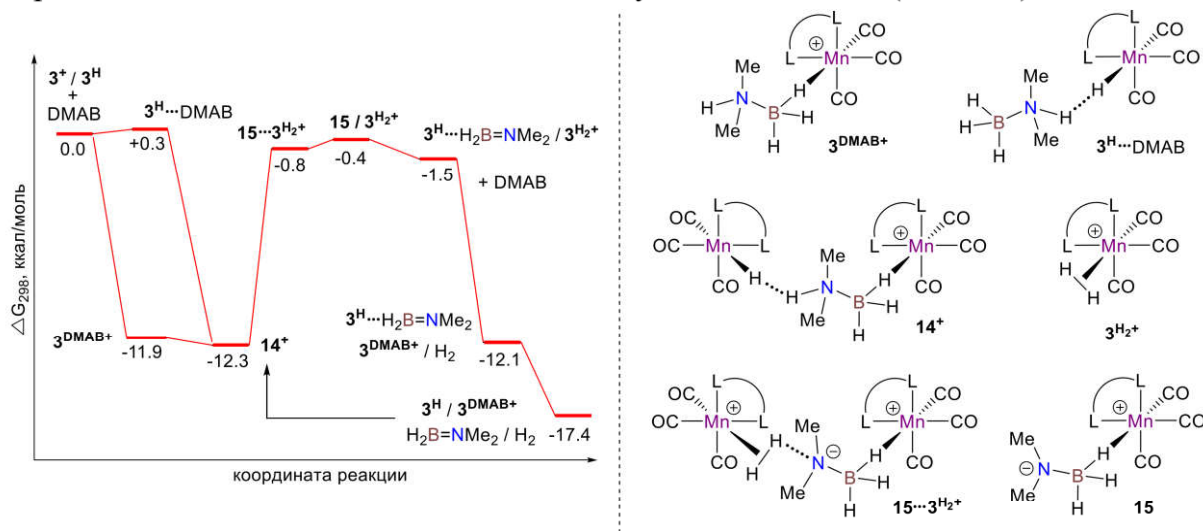


Схема 9. Энергетический профиль (DFT/ ω B97XD/def2-TZVP/SMD(толуол)) реакции дегидрирования Me_2NHBH_3 , катализируемой парой $3^+/3^{\text{H}}$.

Перенос протона в 14^+ приводит сначала к образованию биметаллического интермедиата $15 \cdots 3^{\text{H}_2^+}$, который затем диссоциирует на отдельные компоненты: диводородный комплекс $3^{\text{H}_2^+}$ и цвиттер-ионный интермедиат **15**. Практически безбарьерное высвобождение H_2 и $\text{Me}_2\text{N}=\text{BH}_2$ из $3^{\text{H}_2^+}$ и $3^{\text{H}} \cdots \text{BH}_2=\text{NMe}_2$, соответственно, регенерирует каталитическую пару $3^+/3^{\text{H}}$. Экспериментально полученные значения кинетического изотопного эффекта ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$), измеренные для

дейтерированных производных диметиламин-борана Me_2NHBD_3 (1.5 ± 0.1), Me_2NDBH_3 (2.1 ± 0.1) и Me_2NDBD_3 (2.9 ± 0.1), согласуются с участием расщепления B–H и N–H связей в скорость определяющей стадии, а также с более высоким активационным барьером для переноса протона ($\Delta H^\ddagger_{\text{эксп.}} = 14.5 \pm 0.4$ ккал/моль).

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 10). На начальной стадии активации прекатализатора (Схема 10, сверху) абстракция бромиды 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 гидрида способствует первоначальному накоплению 3^{H} , необходимого для запуска основного каталитического процесса. Несмотря на большой отрицательный энтропийный эффект, ассоциация 3^{DMAB^+} и 3^{H} в тройной аддукта 14^+ термодинамически выгодна (Схема 10, внизу), и при переносе протона на следующей стадии образуется диводородный комплекс марганца $3^{\text{H}_2^+}$. Он быстро обменивает лиганд H_2 на Me_2NHBH_3 , регенерируя катионный комплекс 3^{DMAB^+} . Перенос гидрида в оставшемся цвиттер-ионном комплексе 15 приводит к образованию гидридного комплекса 3^{H} и замыканию каталитического цикла. Согласно теоретическим расчётам ключевой стадией процесса является кооперативная активация N–H и B–H связей двумя комплексами марганца. Перенос протона является скоростью определяющей стадией, что экспериментально подтверждается соответствующими значениями кинетического изотопного эффекта.

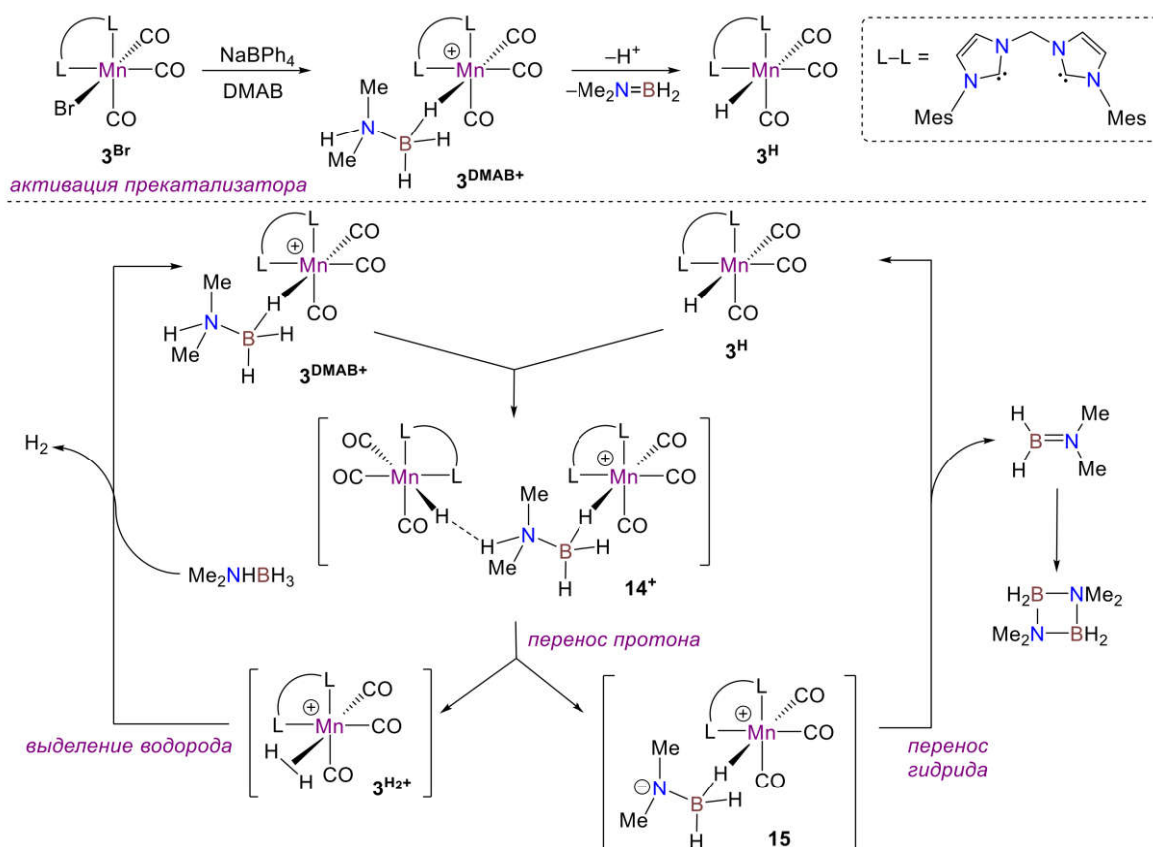


Схема 10. Механизм дегидрирования Me_2NHBH_3 в присутствии $3^{\text{Br}}/\text{NaBPh}_4$.

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. Buhai beh, 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. Buhai beh, 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. Buhai beh, 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.