

*На правах рукописи*

**Гафуров Зуфар Нафигуллович**

**ПИНЦЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С  
НЕСИММЕТРИЧНЫМИ ФОСФОР- И АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ  
ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ В ГОМОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ**

Специальность 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Казань – 2020

Работа выполнена в Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр Казанский научный центр Российской академии наук»

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор РАН  
**Яхваров Дмитрий Григорьевич**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор РАН  
**Белкова Наталия Викторовна**  
ведущий научный сотрудник лаборатории гидридов металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, г. Москва

доктор химических наук  
**Артемьев Александр Викторович**  
ведущий научный сотрудник лаборатории металл-органических координационных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, г. Нижний Новгород

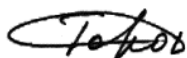
Защита диссертации состоится **13 мая 2020 года в 14 часов 30 минут** на заседании диссертационного совета Д 022.004.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» по адресу: 420088, г. Казань, ул. Акад. Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН и на сайте <http://www.iorc.ru/>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах просим присылать по адресу: 420088, г. Казань, ул. Акад. Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова, ученому секретарю совета, e-mail: [toropchina@iorc.ru](mailto:toropchina@iorc.ru)

Автореферат разослан «\_\_» марта 2020 г.

Учёный секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук



Торопчина А.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### *Актуальность темы исследования и степень её разработанности.*

Одной из основных задач современной металлоорганической химии является разработка новых каталитических систем и материалов с заранее заданными практически полезными свойствами. Варьирование природы лиганда в комплексах переходных металлов путем использования соединений различной природы, в том числе хелатирующих, приводит к значительному изменению свойств металлокомплексов, включая их стабильность и реакционную способность. Среди многочисленных лигандов, полученных за последние десятилетия, все большее значение приобретают лиганды пинцера (клешневидного) типа благодаря их особым характеристикам и способности «настраивать» электронные и стерические свойства образованных ими комплексов. Стоит отметить, что, в то время как симметричные пинцерные лигандные системы приводят к образованию более стабильных комплексов, несимметричные аналоги придают металлокомплексам более высокую реакционную способность и активность в катализе, главным образом благодаря лабильности плеча лиганда.

Химия пинцерных комплексов переходных металлов переживает в настоящее время период интенсивного развития благодаря их уникальным каталитическим свойствам. Количество публикаций по данной теме достигает нескольких тысяч и продолжает быстро увеличиваться. В связи с обнаружением мощного каталитического потенциала комплексов переходных металлов на основе лигандов пинцера типа в различных химических превращениях в последние несколько лет отчетливо наблюдается тенденция к увеличению общего количества статей, связанных с данными лигандами.

Каталитические системы на основе пинцерных комплексов переходных металлов продемонстрировали беспрецедентные активности в таких процессах, как реакции гомо- и кросс-сочетания (Сузуки-Мияура, Кумада-Корриу, Негиши и другие), реакции гидросилилирования, реакции олиго- и полимеризации ненасыщенных углеводородов и ряде других. Однако в настоящее время актуальной задачей является поиск новых систем, обладающих более высокими показателями эффективности в тех или иных превращениях. Ввиду высокой активности и селективности в катализе использование пинцерных металлоорганических комплексов на основе несимметричных лигандов, представляет собой привлекательное решение данной задачи.

Настоящая работа посвящена синтезу новых несимметричных пинцерных комплексов переходных металлов и исследованию их каталитической активности в реакции олигомеризации этилена, кросс-сочетании фенилборной кислоты с арилгалогенидами и восстановлении углекислого газа.

### *Цель диссертационной работы:*

Синтез новых комплексов переходных металлов с несимметричными фосфор- и азотсодержащими пинцерными лигандами, исследование их строения и каталитической активности.

Согласно поставленной цели, выделяются следующие задачи:

1. Синтез новых несимметричных пинцерных лигандов PCN, NNC и NNN типов и комплексов переходных металлов (никеля, палладия, циркония и гафния) на их основе.
2. Исследование структуры, электрохимических свойств и каталитической активности в процессе олигомеризации этилена несимметричных пинцерных комплексов никеля

(II) на основе PCN лиганда, содержащего дитретбутилфосфиновую и пиразолильную группы.

3. Изучение каталитической активности *N*-гетероциклических карбеновых комплексов палладия (II) на основе NNC лиганда в реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура.
4. Исследование структуры и каталитической активности полученных бензимидазол-пиридиламидных комплексов циркония (IV) и гафния (IV) в процессе восстановления углекислого газа.

#### **Методы исследования.**

Состав и строение новых соединений устанавливались с помощью спектральных методов (ИК-, ЯМР-, масс-спектрометрия), рентгеноструктурного анализа и элементного анализа. Для изучения электрохимических свойств полученных комплексов были использованы методы циклической вольтамперометрии и спектроскопии электронного парамагнитного резонанса. Каталитические испытания были проведены с использованием аппаратуры Шленка. Идентификация и определение выхода продуктов реакций олигомеризации этилена, кросс-сочетания Сузуки-Мияура и восстановления углекислого газа установлено с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии.

#### **Научная новизна и практическая ценность работы.**

- Синтезированы и охарактеризованы новые несимметричные пинцерные комплексы переходных металлов состава  $[\text{Ni}(k^3\text{-PCN})\text{X}]$ , где PCN = 1-(3-((ди-трет-бутилфосфино)метил)фенил)-1H-пиразол, X = F, Cl, Br, I;  $[\text{Pd}(k^3\text{-NNC}_c)\text{Cl}]\text{X}$ , где  $\text{NNC}_c = 3\text{-(6-(1H-пиразол-1-ил)пиридин-2-ил)-1-(2,6-диизопропилфенил)-1H-имидазол-2-ил}$ , X = Cl, PF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub>, B(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>4</sub>;  $[\text{M}(k^3\text{-NNN})\text{Bn}_2]$ , где M = Zr, Hf; NNN = N-((6-(1H-бензимидазол-2-ил)пиридин-2-ил)метил)-2,6-диизопропиланилин.
- Методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии электронного парамагнитного резонанса установлено, что фторидный комплекс  $[\text{Ni}(k^3\text{-PCN})\text{F}]$  имеет особый механизм электрохимического окисления с образованием безгаллоидных частиц никеля(III).
- Обнаружена высокая каталитическая активность полученных комплексов никеля (II) в процессе гомогенной олигомеризации этилена в присутствии метилалюмоксана в качестве сокатализатора, основными продуктами данного процесса являются линейные олефины фракций C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>.
- Установлено, что введение стерически загруженных заместителей в структуру лиганда пинцерных комплексов палладия значительно повышает их каталитическую активность в реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура по сравнению с известными аналогами.
- Впервые проведено электрохимическое генерирование *N*-гетероциклического карбенового комплекса никеля (II)  $([\text{Ni}(k^3\text{-NNC}_c)_2]^{2+})$ , где  $\text{NNC}_c = 3\text{-(6-(1H-пиразол-1-ил)пиридин-2-ил)-1-(2,6-диизопропилфенил)-1H-имидазол-2-ил}$ , образование которого доказано методом масс-спектрометрии.
- Обнаружена высокая каталитическая активность полученных комплексов циркония и гафния в процессе восстановления углекислого газа до метана в присутствии трис-(пентафторфенил)борана в качестве сокатализатора и различных силанов в качестве восстановителей. На примере комплекса гафния установлена структура каталитически активной формы комплекса, представляющая собой электрофильное

катионное производное  $[\text{Hf}(k^3\text{-NNN})(\text{Bn})]^+$ , где  $\text{NNN} = N\text{-}((6\text{-}(1\text{-H-бензимидазол-2-ил)пиридин-2-ил)метил)-2,6\text{-дизопропиланилин}$ .

***На защиту выносятся следующие положения:***

- Синтез, исследование строения и свойств галогенидов никеля (II) на основе несимметричного пинцера лиганда, содержащего дитретбутилфосфиновую и пиразолильную группы.
- Изучение каталитической активности несимметричных активированных метилалюмоксаном пинцера комплексов никеля (II), содержащих дитретбутилфосфиновую и пиразолильную группы, в процессе олигомеризации этилена.
- Синтез и исследование строения комплексов палладия (II) и никеля (II) на основе пиразолил-пиридилного лиганда, содержащего стерически загруженный диизопропилфенильной группой *N*-гетероциклический карбеновый фрагмент.
- Изучение каталитической активности пиразолил-пиридилных комплексов палладия (II), содержащих стерически загруженный диизопропилфенильной группой *N*-гетероциклический карбеновый фрагмент, в реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура.
- Синтез и исследование строения комплексов циркония (IV) и гафния (IV) на основе несимметричного пинцера бензимидазол-аминопиридилного лиганда.
- Изучение каталитической активности несимметричных пинцера бензимидазол-пиридиламидных комплексов циркония (IV) и гафния (IV) в процессе восстановления углекислого газа до метана в присутствии трис-(пентафторфенил)борана в качестве сокатализатора и различных силанов в качестве восстановителей.

***Личный вклад автора.***

Автором диссертационной работы самостоятельно проведен анализ литературных данных, экспериментальная часть работы, анализ и обработка данных физико-химических методов исследования. Также соискатель принимал участие в постановке цели работы и разработке плана исследований, обсуждении результатов и формулировке выводов, подготовке статей и тезисов докладов по теме диссертационной работы.

***Степень достоверности результатов.***

Достоверность исследования и его результатов подтверждается обширным экспериментальным материалом с использованием современных физико-химических методов анализа.

***Апробация работы.***

Материалы диссертации докладывались на Международной конференции “Металлоорганическая и координационная химия: Проблемы и достижения” (Нижний Новгород, 2015 г.), Международном симпозиуме по синтезу и катализу (Эвора, Португалия, 2017 г.), XX Всероссийской школе-конференции по органической химии (Казань, 2017 г.), Научной конференции “Динамические процессы в химии элементоорганических соединений” (Казань, 2018 г.), XXI Международном симпозиуме по гомогенному катализу (Амстердам, Нидерланды, 2018 г.), Международной конференции по металлоорганической химии (Нижний Новгород, 2019 г.).

### **Публикации.**

По результатам диссертационной работы опубликовано 7 статей в журналах, входящих в перечень, рекомендуемый ВАК.

### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация изложена на 153 страницах, состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы. Работа содержит 10 таблиц, 30 схем и 35 рисунков. Библиографический список насчитывает 240 ссылок.

### **Соответствие диссертации паспорту специальности.**

Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует пунктам 1, 2, 3, 6 и 7 паспорта специальности 02.00.08 - Химия элементоорганических соединений.

**Работа выполнена** в лаборатории металлоорганических и координационных соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федерального исследовательского центра «Казанского научного центра Российской академии наук» по теме Плана НИР (госзадания) ФИЦ КазНЦ РАН № 0217-2019-0002 “Создание интеллектуальных систем и функциональных материалов для нано- и биотехнологий, элементной базы наноэлектроники и оптоэлектроники, устройств преобразования и хранения энергии. Диагностика дисперсных систем, наночастиц и материалов, включая наноматериалы”, номер госрегистрации: АААА-А18-118041760011-2 и при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты № 18-33-00177–мол\_а, 19-33-90288–Аспиранты), а также в Институте химии металлоорганических соединений (ИССОМ, Флоренция, Италия).

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении обоснована актуальность и практическая значимость работы, сформулирована цель и задачи исследования. В обзоре литературы (первая глава) рассмотрены общие подходы к синтезу металлоорганических комплексов пинцерного типа, их многообразие и применение в гомогенном катализе. Вторая глава представляет собой экспериментальную часть работы. Третья глава посвящена обсуждению собственных результатов исследования.

### **Синтез и структура несимметричных пинцерных лигандов**

Исходя из анализа литературных данных, мы нацелились на синтез трех лигандных систем, содержащих различные донорные группы: PCN, NNC и NNN, где PCN = 1-(3-((ди-трет-бутилфосфино)метил)фенил)-1H-пиразол, NNC = 3-(6-(1H-пиразол-1-ил)пиридин-2-ил)-1-(2,6-диизопропилфенил)-1H-имидазол-3-иум, NNN = N-((6-(1-(этоксиметил)бензимидазол-2-ил)пиридин-2-ил)метил)-2,6-диизопропиланилин и N-((6-(1-N-бензимидазол-2-ил)пиридин-2-ил)метил)-2,6-диизопропиланилин.

#### *PCN лиганд.*

Схема 1 демонстрирует путь синтеза, используемый для получения пинцерного лиганда **3** с хорошими выходами, исходя из коммерчески доступного (3-бромфенил)метанола. Бромидную группу заменили на пиразолильную под действием йодида меди, карбоната калия и микроволнового облучения (250 Вт) в N-метилпирролидиноне (реакция i). Фосфиновую группу вводили путем превращения гидроксильной группы в более хорошо уходящую группу (реакция ii, бромирование) с последующим нуклеофильным замещением вводя фосфиновую группу (реакция iii).

Пинцёрный лиганд **3** был выделен в виде аналитически чистого и чувствительного к воздуху белого твердого вещества с суммарным выходом 48%. На спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  химический сдвиг атома фосфора наблюдается при 35.2 м.д.

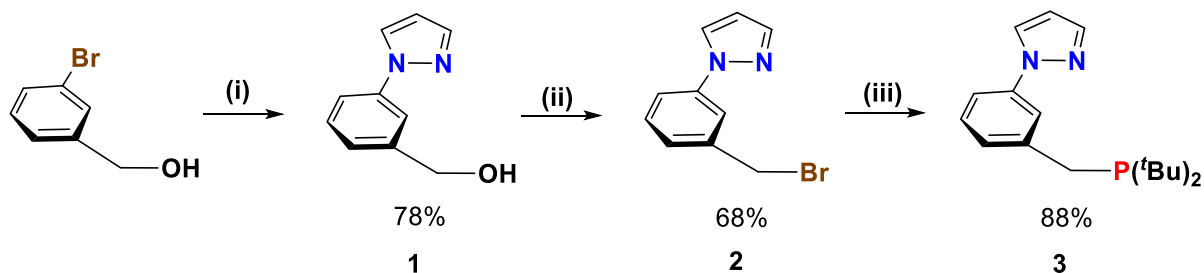


Схема 1 – Синтез PCN лиганда **3**. Условия реакций: (i) пиразол,  $\text{CuI}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , микроволновое облуч., NMP,  $210\text{ }^\circ\text{C}$ , 5 ч, 250 Вт; (ii)  $\text{Br}_3\text{CCO}_2\text{Et}$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , 0.5 ч; (iii)  $(^t\text{Bu})_2\text{PH}$ , ацетон,  $56\text{ }^\circ\text{C}$ , 12 ч.

#### *NNC* лиганд.

Уникальные свойства *N*-гетероциклических карбенов (NHC): их изолобальное сходство с фосфинами, низкая токсичность, сильно выраженные  $\sigma$ -донорные свойства и легко настраиваемые, варьируя заместители при азоте, электронные и стерические эффекты делают их незаменимыми лигандами в координационной химии. Исходя из этого нами был получен несимметричный пинцёрный пиразолил пиридинильный NNC лиганд (**6**), содержащий имидазолиевый фрагмент в качестве прекурсора *N*-гетероциклического карбена (Схема 2). На первой стадии синтеза (реакция i) было проведено монозамещение 2,6-дибромпиридина пиразолом под действием основания ( $^t\text{BuOK}$ ) в 1,4-диоксане с получением производного **4**. Замещенный 2,6-диизопропилфенильной группой имидазол **5** был получен обработкой диизопропиланилина аммиаком и глиоксалем в метаноле (реакция ii). Соединения **4** и **5** являются ключевыми строительными блоками для получения NNC лиганда **6**. Кватернизацию *N*-замещенного имидазола **5** проводили путем его плавления с бромпиридином **4** при  $190\text{ }^\circ\text{C}$  в запаянной ампуле в инертной атмосфере азота и выдерживания системы без перемешивания в этих условиях в течение семи дней (реакция iii). Затем реакционную смесь растворяли в дихлорметане, из которого при добавлении большого избытка диэтилового эфира соль имидазолия **6** осаждается в виде светлокоричневых микрокристаллов с хорошим выходом (90%).

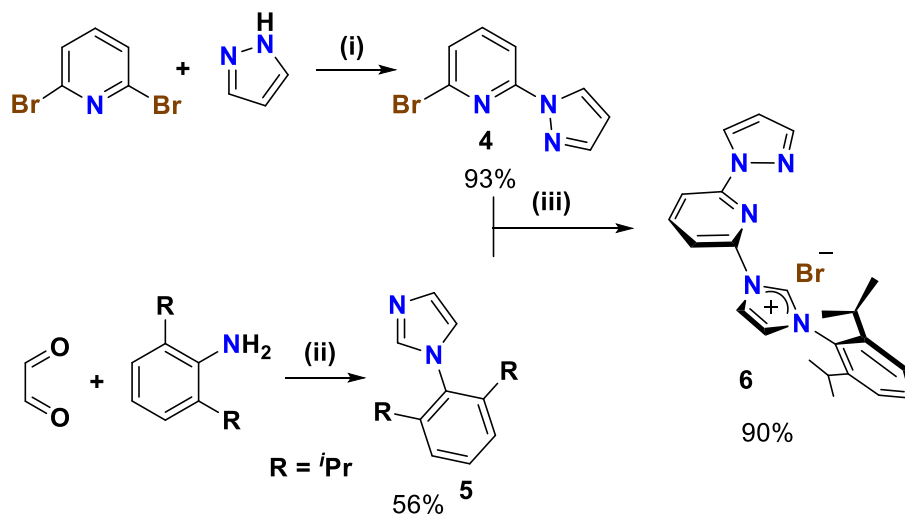


Схема 2 – Синтез NNC лиганда **6**. Условия реакций: (i)  $^t\text{BuOK}$ , диоксан,  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , 48 ч; (ii)  $\text{H}_2\text{CO}$  35% в  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  25% в  $\text{H}_2\text{O}$ , MeOH,  $70\text{ }^\circ\text{C}$ ; (iii)  $190\text{ }^\circ\text{C}$ , без растворителя, 7 д.

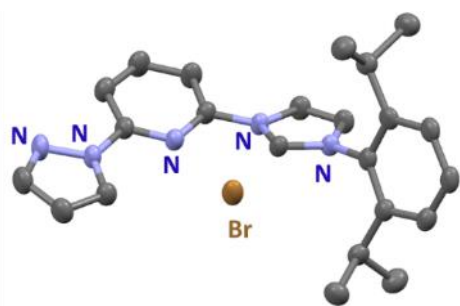


Рисунок 1 – Структура соединения **6** в кристалле. Тепловые эллипсоиды приведены с 50% вероятностью. Атомы водорода не приведены.

#### *NNN лиганды.*

Исходя из анализа литературных данных, можно заключить, что несимметричные пинцрные системы, содержащие N-донорные группы приводят к получению высокореакционноспособных производных переходным металлов.

Схема 3 демонстрирует путь синтеза, используемый для получения пинцрных бензоимидазольного и N-этоксиметилбензоимидазолзамещенного аминопиридиновых лигандов **11a** и **11b** с хорошими выходами. Исходные 1-(этоксиметил)бензимидазол (**7**) и 2-бром-6-(1,3-диоксолан-2-ил)пиридин были получены в граммовых количествах по литературным методикам и выделены в виде аналитически чистых соединений после хроматографической очистки. Из них получено соединение **8** посредством катализируемой комплексом палладия реакции кросс-сочетания Негиши в присутствии безводного  $ZnCl_2$  в качестве транс-металлирующего агента (реакция i, выход 93%). Для селективного снятия кислотолабильных ацетальной и N-этоксиметильной защитных групп применяли две различные методики. Снятие защитной группы с формильной группы достигается обработкой соединения **8** избытком трифторуксусной кислоты с получением соединения **9a** (реакция ii). Напротив, обработка более сильной соляной кислотой привела к полному удалению обеих защитных групп (**9b**) (реакция iii). После нейтрализации реакционных смесей соединения **9a** и **9b** выделяли в виде микрокристаллических белых веществ и использовали для последующих стадий реакции.

Дальнейшая кислотно-катализируемая конденсация соединений **9a** и **9b** с 2,6-диизопропиланилином (реакция iv, получение соединений **10a** и **10b**) с последующей обработкой  $NaCNBH_3/CH_3COOH$  привела к получению NNN лигандов **11a** и **11b** (реакция v) с 79 и 81% выходами соответственно. Оба лиганда были получены в виде белых микрокристаллов после перекристаллизации из холодного метанола (**11a**) или хроматографической очистки (**11b**) и хранились в инертной атмосфере (азот) перед использованием на последующих стадиях. Соединение **11a** показывает хорошую растворимость в относительно широком диапазоне полярных и неполярных ароматических углеводородов. Наоборот, **11b** лишь только умеренно растворим в толуоле и бензоле, тогда как он достаточно растворим в ТГФ и в галогенированных углеводородах (бромбензол,  $CH_2Cl_2$ ). Обе лигандные системы практически нерастворимы в неполярных алифатических углеводородах (пентан или гексан). На спектре ЯМР  $^1H$  соединения **11a** сигнал атома водорода аминной NH-группы наблюдается при 3.86 м.д., тогда как для лиганда **11b** наблюдается смещение сигнала данного протона к 3.97 м.д. Сигнал атома водорода бензимидазольной NH-группы наблюдается при 10.48 м.д. (соединение **11b**).

На спектре ЯМР  $^1H$  соединения **6** наблюдается типичный сигнал имидазольного протона ( $\delta_H = 11.30$  м.д.), соответствующий ему сигнал углерода ( $\delta_C = 151$  м.д.) также наблюдается на спектре ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$ . Также наблюдается появление двух хорошо разделенных сигналов в спектрах ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C\{^1H\}$ , приписываемых парам диастереотопных метильных групп изопропильного фрагмента.

Структура имидазольной соли **6** в кристалле представлена на рисунке 1. Соединение **6** кристаллизуется в пространственной группе P-1 с двумя молекулами на элементарную ячейку.



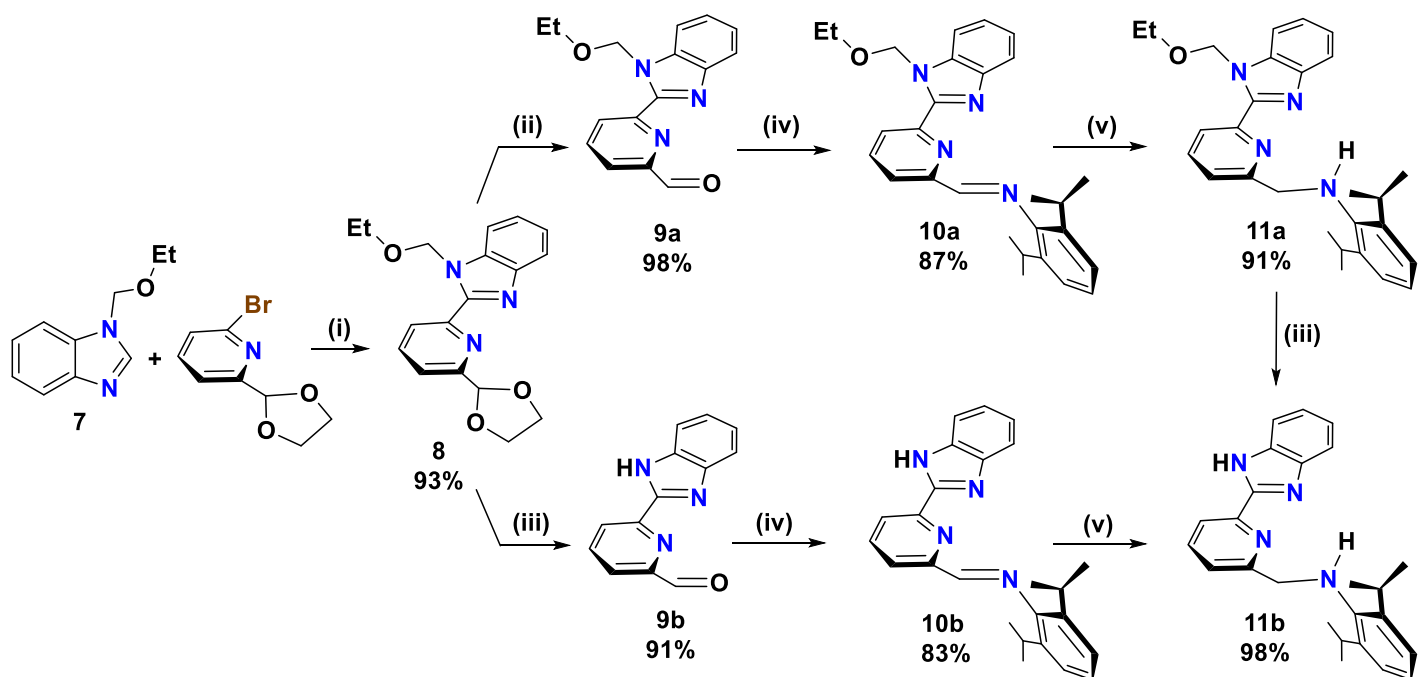


Схема 3 – Синтез NNN лигандов **11a** и **11b**. Условия реакций: (i)  $n\text{BuLi}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , кат.  $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{PPh}_3$ , ТГФ,  $85^\circ\text{C}$  4 дня; (ii)  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , 3 ч,  $70^\circ\text{C}$ ; (iii)  $\text{HCl}$  2.5 М, 12 ч,  $85^\circ\text{C}$ ; (iv) 2,6- $i\text{Pr}(\text{C}_6\text{H}_3)\text{-NH}_2$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{MeOH}$ , 12 ч,  $20^\circ\text{C}$ ; (v)  $\text{NaCNBH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{MeOH}/\text{ТГФ}$ , 3 ч,  $50^\circ\text{C}$ .

Таким образом, был получен ряд несимметричных пincerных лигандов, обладающих различным набором жестких (азотсодержащие) и мягких (ди-трет-бутилфосфиновая и *N*-гетероциклическая карбеновая) донорных групп. Мы предположили, что PCN и NNC лиганды **3** и **6**, содержащие мягкие основания, согласно теории мягких и жестких кислот и оснований Пирсона, будут предпочтительно образовывать комплексы с мягкими кислотами, которыми являются ионы поздних переходных металлов, такие как ионы никеля (II) и палладия (II). Тогда как для NNN лигандов **11a** и **11b**, содержащих жесткие основания, предпочтительней комплексообразование с ионами ранних переходных металлов, например, циркония (IV) и гафния (IV).

### Синтез и структура несимметричных пincerных комплексов переходных металлов

#### *Пинчерные комплексы никеля и палладия на основе PCN и NNC лигандов.*

Действительно, на основе PCN лиганда **3** были получены несимметричные пинчерные комплексы никеля (II) с различными атомами галогена в координационной сфере  $[\text{Ni}(\text{PCN})\text{X}]$  [ $\text{X} = \text{F}$  (**12**),  $\text{Cl}$  (**13**),  $\text{Br}$  (**14**),  $\text{I}$  (**15**)]. Причем комплексы **13-15** были получены циклометаллированием лиганда **3** с соответствующими солями никеля (II) – безводными дигалогенидами никеля  $\text{NiX}_2$  (Схема 4) в толуоле. Триэтиламин был использован для нейтрализации образующегося в ходе реакции побочного продукта  $\text{HX}$  с образованием  $(\text{NEt}_3)\text{X}$  аммониевой соли, которая выпадала в осадок. А фторидный комплекс **12** был получен из хлоридного комплекса **13** взаимодействием с фторидом таллия в метаноле.

Комплексы **12-15** были выделены в виде стабильных на воздухе желтых порошков и охарактеризованы различными физико-химическими методами. В  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$   $^1\text{H}$  химический сдвиг кислого протона пиразола следует возрастающей тенденции при переходе от **12** ( $\delta_{\text{H}} = 7.58$  м.д.) к **13** ( $\delta_{\text{H}} = 7.86$  м.д.), **14** ( $\delta_{\text{H}} = 8.13$  м.д.) и **15** ( $\delta_{\text{H}} = 8.47$  м.д.) в соответствии с уменьшенным мезомерным эффектом в ряду  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ . Такая же тенденция наблюдается в химических сдвигах ЯМР  $^{31}\text{P}$  координированного атома фосфора ( $\delta_{\text{P}} = 86.1$ , 87.3, 88.7 и 91.7 м.д. для **12**, **13**, **14** и **15** соответственно).

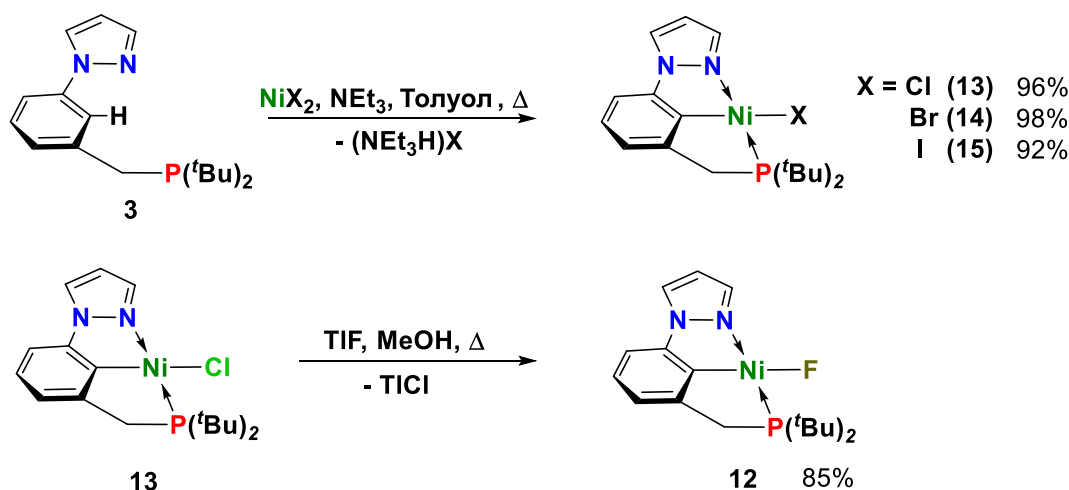


Схема 4 – Синтез несимметричных пинцерных PCN комплексов никеля **12-15**.

Комплексы **12** и **15** кристаллизуются в пространственной группе  $P2_1/n$  с четырьмя молекулами на элементарную ячейку, тогда как **13** и **14** изоструктурны и кристаллизуются в пространственной группе  $P\bar{1}$ , с двумя молекулами на элементарную ячейку. Во всех случаях металлический центр имеет плоско-квадратную координационную геометрию (Рисунок 2), причем галогенидный лиганд занимает транс-положение относительно ипсо углерода пинцерного лиганда. Атом фосфора и один атом азота из пиразольного кольца (транс-положение относительно друг друга) завершают координационную сферу металла. Также стоит отметить межмолекулярные короткие контакты C–H...X с участием метиленового фрагмента и *tert*-бутильных групп лиганда.

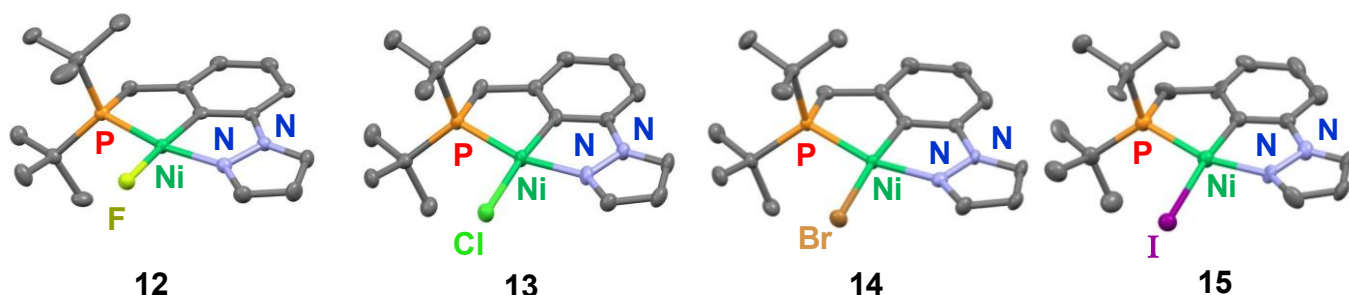


Рисунок 2 – Структуры комплексов **12-15** в кристалле. Тепловые эллипсоиды приведены с 50% вероятностью. Атомы водорода не приведены.

Синтез *N*-гетероциклических комплексов палладия (II) с NNC лигандом **6** и различными противоанионами представлен на схеме 5. Обработка соединения **6** оксидом серебра ( $Ag_2O$ ) используется для активации соли имидазолия с получением соответствующего *N*-гетероциклического карбенового комплекса серебра. Дальнейшее трансметаллирование с использованием  $PdCl_2(PhCN)_2$  в качестве прекурсора палладия приводит к получению *N*-гетероциклического карбенового комплекса палладия **16a** с выходом 88%, из которого далее реакцией ионного обмена (обработкой раствора комплекса **16a** в ацетонитриле солью серебра или натрия с необходимым анионом) получали комплексы **16b-16d** (Схема 5). Комплексы **16a-16d** были охарактеризованы в растворе с помощью ЯМР-спектроскопии ( $^1H$  и  $^{13}C\{^1H\}$  ЯМР для **16a-16d**;  $^{31}P\{^1H\}$  ЯМР для **16b** и  $^{11}B\{^1H\}$  ЯМР для **16c** и **16d**). Свидетельством генерации *N*-гетероциклических карбеновых комплексов является исчезновение типичного сигнала имидазолиевого протона ( $\delta_H = 11.30$  м.д.) в спектре ЯМР  $^1H$  вместе с появлением типичного углеродного пика ( $\delta_C$  около 154 м.д.) в спектрах ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  комплексов **16a-16d** приписанных к *ipso* углероду.

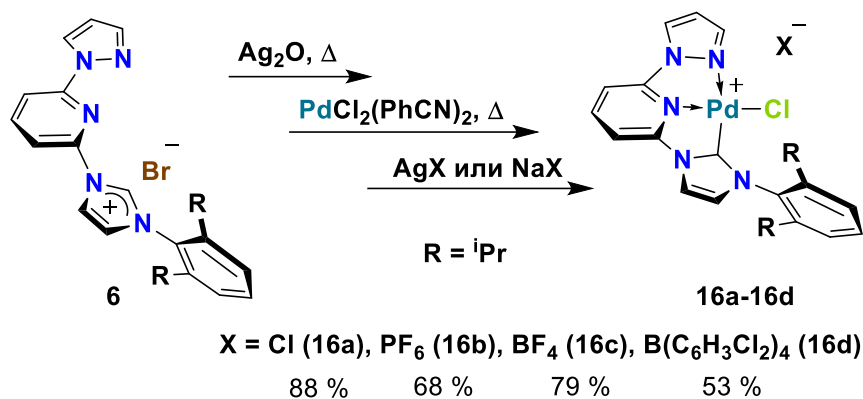


Схема 5 – Синтез несимметричных пинчерных NNC комплексов палладия **16a-16d**.

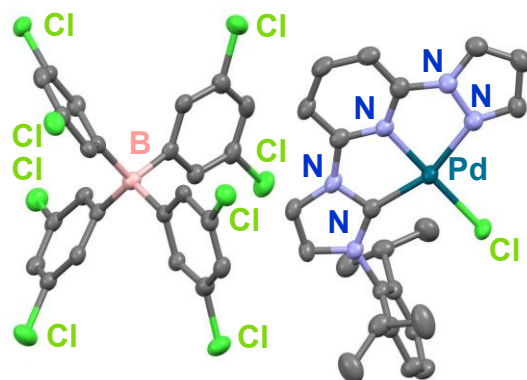


Рисунок 3 – Структура соединения **16d** в кристалле. Тепловые эллипсоиды приведены с 50% вероятностью. Атомы водорода не приведены

Для комплексов **16a-16d** также наблюдается появление двух хорошо разделенных сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , приписываемых парам диастереотопных метильных групп изопропильного фрагмента. Комплекс **16d**, содержащий более объемный и слабо координирующийся анион  $\text{B(C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_4^-$ , был выделен в виде игол, пригодных для рентгеноструктурного анализа. Соединение **16d** кристаллизуется в пространственной группе  $P2_1/c$  с 4 молекулами на элементарную ячейку (Рисунок 3). Координационная геометрия металлического центра является искаженной плоско-квадратной.

Получить NNC комплекс никеля по методике, используемой для синтеза палладиевых NNC комплексов, не удалось. Исходя из этого нами была предпринята попытка электрохимического синтеза данного комплекса.

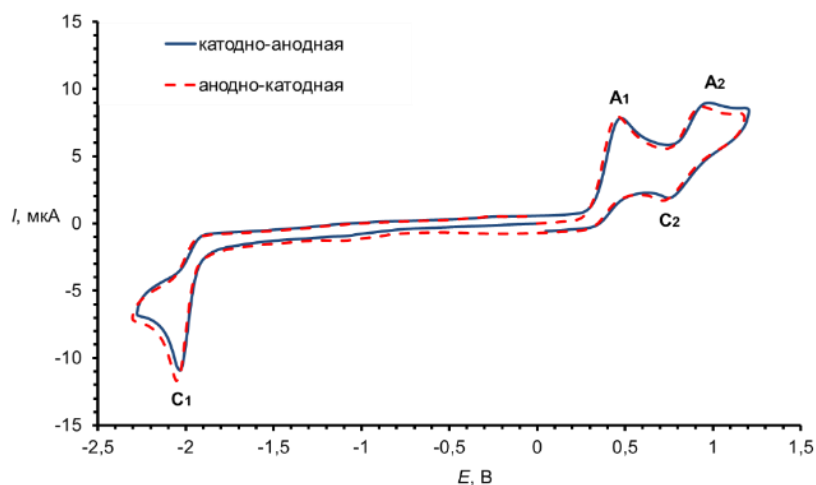


Рисунок 4 – ЦВА-кривая имидазолиевой соли **6** в ацетонитриле в присутствии  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  (0.1 M) (рабочий электрод – СУ,  $v = 50$  мВ/с). Развертка потенциала от 0.00 В до  $-2.20$  В, далее до  $+1.40$  В далее до 0.00 В.

Исследование электрохимических свойств и механизма образования *N*-гетероциклических карбеновых комплексов никеля проводилось при использовании метода ЦВА, препаративного электролиза и масс-спектрометрии (ESI-MS). На ЦВА-кривой имидазолиевой соли **6** (Рисунок 4) наблюдается один необратимый пик восстановления  $\text{C}_1$ , который соответствует образованию карбеновой частицы  $\text{NNC}_c$  и молекулярного водорода. Нами было обнаружено, что электролиз раствора соединения **6** в ацетонитриле в ячейке без разделения электродных пространств (Рисунок 5), с использованием растворимого никелевого анода в качестве источника ионов никеля (II) приводит к образованию *N*-гетероциклического карбенового комплекса никеля **17**, содержащего два *N*-гетероциклических карбеновых лиганда ( $[\text{Ni}(\text{NNC}_c)_2]^{2+}$ ) по реакции, представленной на

схеме 6. Установлено, что образующийся в реакционной смеси комплекс никеля является нестабильным и разлагается со временем, и, как следствие, его выделение из рабочего раствора не представляется возможным.

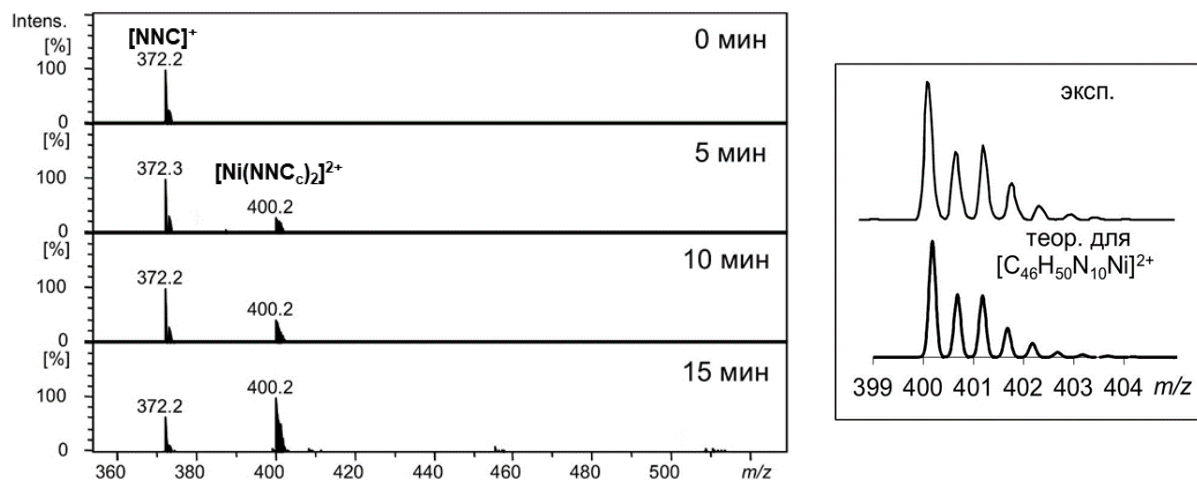


Рисунок 5 – Мониторинг препаративного электролиза имидазолиевой соли **6** в ацетонитриле методом масс-спектрометрии (ESI-MS). Справа приведены теоретическое и экспериментальное (ESI-MS) изотопные распределения для комплекса  $[\text{Ni}(\text{NNC}_c)_2]^{2+}$ .

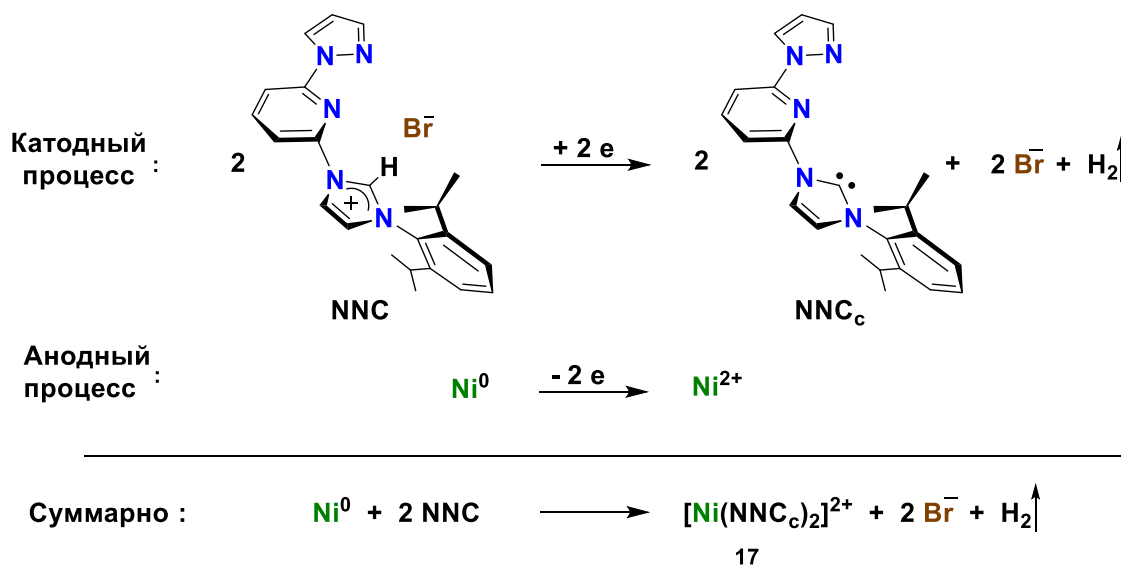


Схема 6 – Электрохимическое генерирование NNC комплекса никеля  $[\text{Ni}(\text{NNC}_c)_2]^{2+}$  (17).

*Пинцерные комплексы циркония и гафния на основе NNN лигандов.*

При взаимодействии NNN лиганда **11a**, содержащего N-этоксиметильную защитную группу в бензимидазольном фрагменте, с эквимольным количеством прекурсора четырехвалентного металла  $[\text{Zr}(\text{Bn})_4]$  или  $[\text{Hf}(\text{Bn})_4]$  происходит образование тридентатных моноанионных комплексов **18a** и **19a** (Схема 7). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР соединения **18a** демонстрирует мультиплет при 1.72 м.д. (4H), приписываемый одной метиленовой группе из трех бензильных фрагментов вместе с одним протоном из каждого из других диастереотопных фрагментов  $-\text{CH}_2\text{Ph}$  (системы АВ). Дублет при  $\delta_{\text{H}} = 2.78$  м.д. (2H) завершает системы АВ. Для **19a** представлена идентичная картина [ $\delta_{\text{H}} = 1.40$  м.д. (4H) и 2.39 м.д. (2H)]. Все другие сигналы четко идентифицированы и хорошо изолированы друг от друга в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР. Темно-красные чувствительные к воздуху и влаге порошки комплексов **18a** и **19a** были выделены с выходами 90 и 88% соответственно.

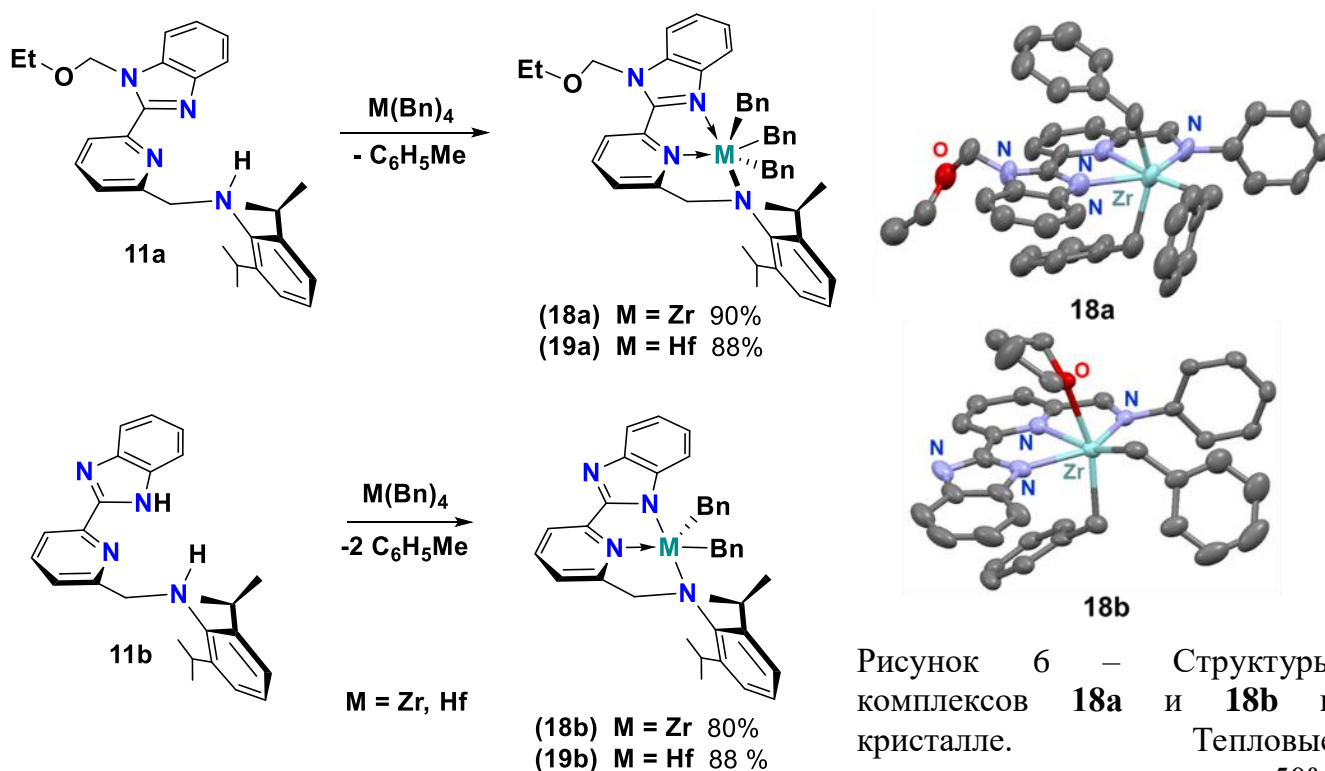


Схема 7 – Синтез несимметричных пинчерных NNN комплексов циркония и гафния **18a**, **18b**, **19a**, **19b**.

Рисунок 6 – Структуры комплексов **18a** и **18b** в кристалле. Тепловые эллипсоиды приведены с 50% вероятностью. Атомы водорода и <sup>1</sup>Pr-группы на лиганде не приведены.

Интересно отметить, что тридентатные дианионные комплексы Zr<sup>IV</sup> и Hf<sup>IV</sup> **18b** и **19b** были получены путем циклометаллированием лиганда **11b** с эквимольным количеством прекурсора четырехвалентного металла [Zr(Bn)<sub>4</sub> или Hf(Bn)<sub>4</sub>]. Обе реакции протекают в ТГФ при комнатной температуре, приводя к образованию красноватых растворов соединений **18b** и **19b** (Схема 7). Ход реакции контролировали с помощью <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии, которая показала, что полное исчезновение сигналов лиганда достигается за 1 час. Желто-оранжевые чувствительные к воздуху и влаге кристаллы **18b** и **19b** были выделены с выходами 80 и 88% соответственно.

Спектры <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР комплексов **18b** и **19b** демонстрируют четко различимые сигналы пар диастереотопных метиленовых групп бензильных лигандов [система АВ при δ<sub>H</sub> = 2.10/2.50 м.д. (**18b**) и δ<sub>H</sub> = 1.93/2.33 м.д. (**19b**)] и узкий синглет для мостикового PyCH<sub>2</sub>N-фрагмента (**18b**: δ<sub>H</sub> = 4.77 м.д.; **19b**: δ<sub>H</sub> = 5.10 м.д.). Бензильные метиленовые атомы углерода являются изохронными и дают синглет при δ<sub>C</sub> = 71.3 (**18b**) и δ<sub>C</sub> = 81.8 м.д. (**19b**). Аналогично, мостиковые метиленовые группы между пиридиновыми кольцами и амидными фрагментами выглядят как узкие синглеты при δ<sub>C</sub> = 66.5 м.д. как для **18b**, так и для **19b**.

Комплексы **18a** и **18b** кристаллизуются в пространственной группе *P2<sub>1</sub>/c*, ион циркония находится в центре искаженной октаэдрической координационной геометрии (Рисунок 6). В комплексах три атома азота лиганда и одна из метиленовых групп бензильных фрагментов лежат на экваториальной плоскости, в то время как апикальные позиции заняты остальными метиленовыми фрагментами бензильных группы, в случае **18b** – вторая апикальная позиция занята атомом кислорода координированной молекулы ТГФ.

## Каталитическая активность несимметричных пинцерных комплексов

*Пинцерные комплексы никеля на основе PCN лиганда.*

Проведенный анализ литературных данных позволил заключить, что несимметричные пинцерные комплексы никеля на основе PCN лигандов успешно применяются в качестве прекурсоров каталитических систем для процессов олиго- и полимеризации ненасыщенных углеводородов.

Так, было обнаружено, что комплексы **12-15** при активации метилалюмоксаном, которая заключается в замене галогена на метильную группу и приводит к образованию вакантного координационного места в металлическом центре, проявляют хорошую каталитическую активность (с числом TOF =  $14 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$ , таблица 1) в процессе олигомеризации этилена. Конверсию этилена рассчитывали на основании массы этилена, вступившего в реакцию (по приросту массы автоклава в ходе каталитического процесса и на основании данных анализа газовой хроматографии реакционной смеси с внутренним стандартом), а постоянную Шульца-Флори ( $\alpha$ ) определяли на основании среднего мольного соотношения C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>-фракций полученных олефинов. По результатам исследований установлено, что активированные комплексы **12-15** проявляют низкую селективность, с образованием олефинов фракций C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> в качестве основных продуктов процесса. Селективность по альфа-олефинам также оказалась низкой (34-59 %), что является типичным для никелевых катализаторов. Стоит отметить, что данные результаты являются первым примером применения PCN комплексов никеля в процессе олигомеризации этилена.

Таблица 1 – Каталитическая активность активированных комплексов **12-15** в процессе олигомеризации этилена.

№	Комплекс	TOF <sup>a</sup> × 10 <sup>-3</sup>	$\alpha^b$	Содержание олигомеров, <sup>c</sup> масс.		
				C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub>	C <sub>12</sub> -C <sub>20</sub>	C <sub>22+</sub>
1	<b>12</b>	13.9	0.43	88.8	10.8	0.4
2	<b>13</b>	13.9	0.47	91.4	8.4	0.2
3	<b>14</b>	14.6	0.40	93.6	6.3	0.1
4	<b>15</b>	13.9	0.56	77.8	20.1	2.1

*Условия: количество прекатализатора 5 мкмоль; активатор – ММАО-12, 400 экв.; давление этилена 14 бар; растворитель - толуол (30 мл); температура 25 °С; время 35 минут. <sup>a</sup>Выражается как отношение количества (ммоль) прореагировавшего этилена (по данным ГХ-МС) на количество (ммоль) катализатора и время (ч). <sup>b</sup> $\alpha$  – показатель Шульца-Флори, вычисленный как среднее между мольными соотношениями (C<sub>n+2</sub>)/(C<sub>n</sub>). <sup>c</sup>Рассчитано по данным ГХ-МС.*

*Электрохимические свойства комплексов **12-15**.*

Стоит отметить, что метилалюмоксан является дорогостоящим и низкостабильным соединением, и поиск альтернативных путей активации подобных комплексов является актуальной задачей. Исходя из этого, нам было интересно изучить электрохимические свойства полученных пинцерных комплексов никеля для выяснения возможности электрохимической декоординации галогена с образованием вакантного места в металлическом центре.

Электрохимические свойства полученных комплексов **12-15** были исследованы с использованием методов циклической вольтамперометрии (Рисунок 7) и *in-situ* ЭПР-спектроскопии (Рисунок 8). В катодной области потенциалов на ЦВА-кривых комплексов **12-15** наблюдается пик необратимого восстановления C<sub>1</sub>, который не приводит

к образованию парамагнитных частиц (по данным ЭПР-спектроскопии). Как видно из полученных данных (Рисунок 7), потенциал восстановления изменяется в зависимости от природы галогена в структуре комплекса.

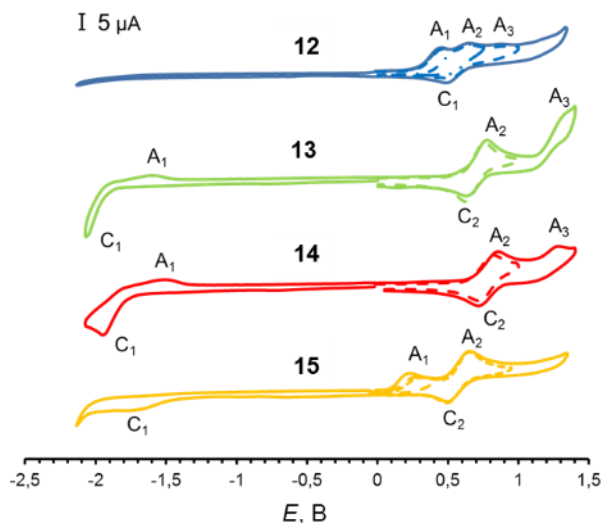


Рисунок 7 – ЦВА-кривые комплексов никеля **12-15** в ДМФА в присутствии  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  (0.1 M) ( $C = 5 \times 10^{-4}$  M, рабочий электрод – СУ,  $v = 50$  мВ/с).

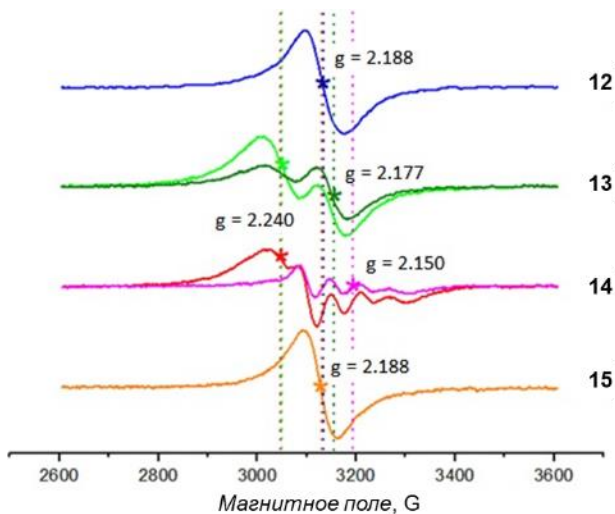


Рисунок 8 – ЭПР-спектры для комплексов никеля **12-15** в ДМФА в присутствии  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  (0.1 M) ( $C = 5 \times 10^{-4}$  M) при  $E = 1.5$  В для **12**, 0.8 В – **13** и **14**, 0.5 В – **15**).

Для исследования природы образующихся в результате электрохимического окисления частиц, было выполнено *in-situ* спектроскопическое исследование этих систем методом электронного парамагнитного резонанса. На основе полученных данных были предложены соответствующие схемы электроокисления комплексов **12-15** (Схемы 8 и 9)

Так, при проведении электрохимического окисления комплексов **13** и **14** в электрохимической ячейке ЭПР (Рисунок 8) при потенциалах пика окисления  $A_2$  было обнаружено образование в растворе частиц никеля (III) ( $g$ -фактор равен 2.177 для **13** и 2.150 для **14**). Кроме того, было установлено, что после первого процесса переноса электронов продолжается последующая внутримолекулярная изомеризация с образованием частиц с  $g$ -фактором 2.240. Интересно отметить, что эта изомеризация протекает после выключения электрического тока, что свидетельствует о наличии последующего химического процесса.

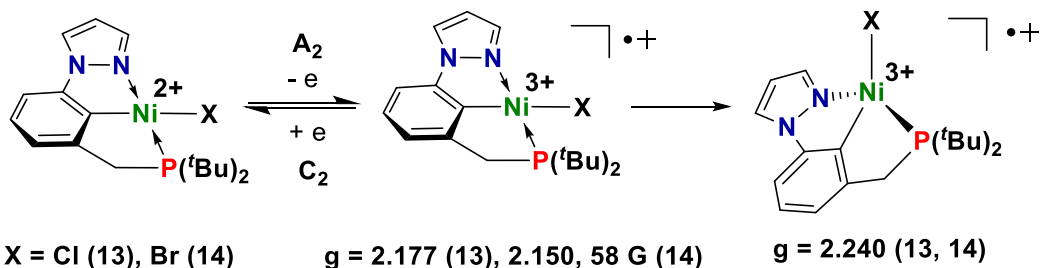


Схема 8 – Предполагаемые механизмы электрохимического окисления комплексов никеля **13** и **14**.

Сравнительное *in-situ* ЭПР исследования электрохимического окисления комплексов **12** и **15** (Схема 9) позволяет заключить, что в ходе этого процесса образуются безгаллоидные комплексы никеля (III) ( $g = 2.188$ ). В случае комплекса **12** образование данных частиц

протекает в растворе путем диспропорционирования электрохимически образованных биядерных комплексов никеля (III) с мостиковыми фрагментами  $\text{Ni}^{\text{III}}(\mu\text{-F})_2\text{Ni}^{\text{III}}$ .

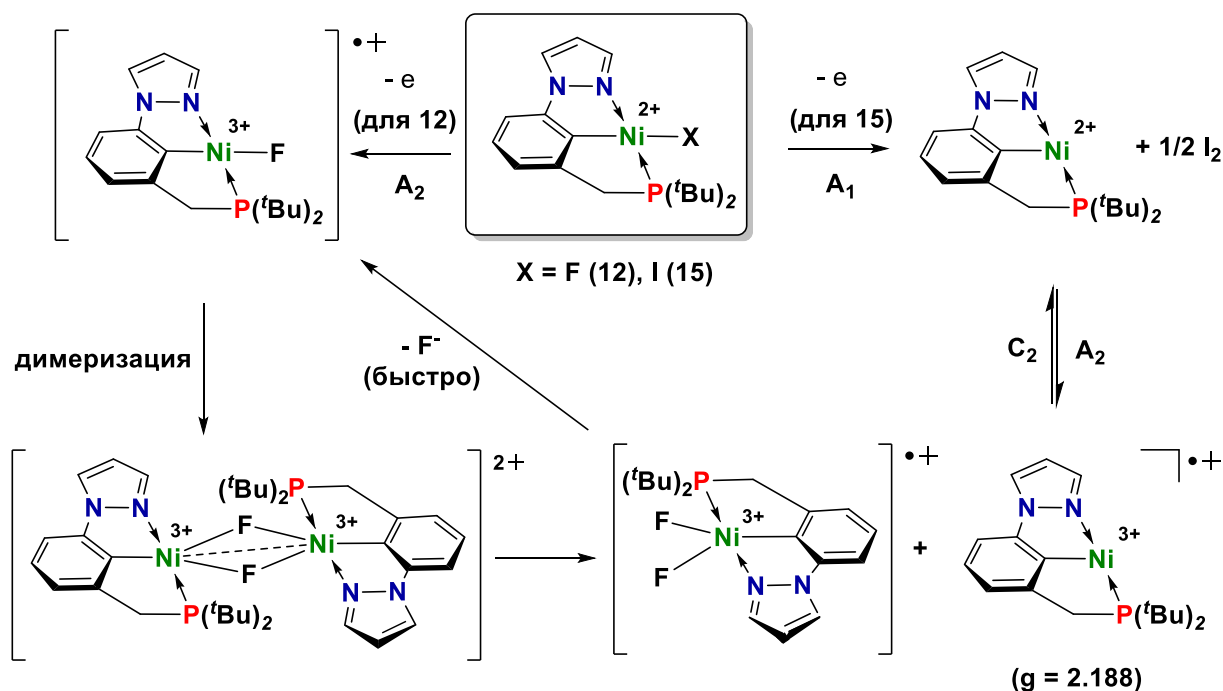


Схема 9 – Предполагаемые механизмы электрохимического окисления комплексов никеля 12 и 15.

#### *Пинцерные комплексы палладия на основе NNC лиганда.*

Катализируемая палладиевыми комплексами реакция Сузуки-Мияура, безусловно, является одним из наиболее важных процессов образования связи углерод-углерод. Так, полученные комплексы палладия **16a-16d** были протестированы в реакции кросс-сочетания органических галогенидов с фенилборной кислотой.

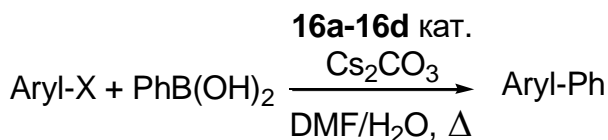
В таблице 2 приведены результаты реакций кросс-сочетания выбранных арилгалогенидов с фенилбороновой кислотой, катализируемые комплексами **16a-16d**. Все реакции проводились в смеси растворителей ДМФА и  $\text{H}_2\text{O}$  (10:1 по объёму) с использованием  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  в качестве основания в интервале температур 80–120 °C в зависимости от используемых реагентов. Для всех случаев загрузка катализатора составляла от 0.5 до 5.0 мол.%, ход реакции контролировали с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) путем отбора проб реакционных смесей в разные моменты времени. Выбор реагентов был выполнен с целью сравнения каталитических характеристик комплексов **16a-16d** в модельном процессе кросс-сочетания с аналогичными, но менее стерически загруженными комплексами NHC-Pd из литературы. При оптимизированных условиях эксперимента (загрузка катализатора и температура реакции) все комплексы **16a-16d** показали хорошие и превосходные характеристики в реакции Сузуки-Мияура с фенилбороновой кислотой. Все конверсии были определены с помощью ГХ-МС анализа.

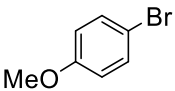
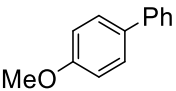
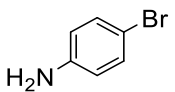
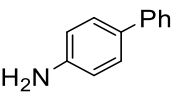
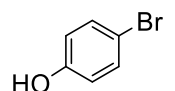
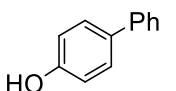
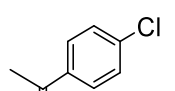
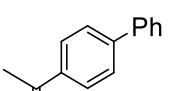
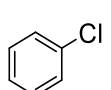
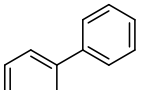
Как видно из таблицы 2, однозначно проследить тенденцию между выходом (или частотой оборота катализатора TOF) и природой анионного противоиона, сложно. В данных условиях  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  и  $\text{BF}_4^-$  в качестве противоионов комплекса палладия показали лишь незначительное влияние на TOF и эти небольшие различия находятся в пределах статистической ошибки эксперимента. Напротив, более сильное отклонение было замечено почти для всех каталитических испытаний с комплексом **16d**. Было обнаружено, что более объемный и слабо координирующийся анион  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_4^-$  оказывает сильное влияние на TOF катализатора (понижает его значение) при идентичных условиях. Такое поведение



комплекса **16d** можно объяснить снижением концентрации каталитически активных частиц [Pd(0)] в растворе. Такое уменьшение может быть связано с инертностью **16d** (или одного из его аддуктов) к восстановлению. Действительно, свободная ионная пара, образованная в **16d** в сочетании с легкой декоординацией пиразольного фрагмента, может индуцировать образование димерных форм [(NNC)Pd( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>Pd(NNC)], потенциально не склонных к восстановлению до частиц Pd(0) при данных условиях эксперимента.

Таблица 2 – Реакции Сузуки-Мияура, катализируемые комплексами **16a-16d**.



№	Aryl-X	Кат., моль%	Время, ч	Продукт	Выход <sup>a</sup> , %	ТОF <sup>b</sup> , ч <sup>-1</sup>
1		<b>16a</b> (0.5)	2		98	98.0
2		<b>16b</b> (0.5)	2		99	99.0
3		<b>16c</b> (0.5)	2		98	98.2
4 <sup>c</sup>		Кат. (3)	2		95	15.8
5		<b>16d</b> (0.5)	2		93	93.2
6		<b>16a</b> (3)	5		99	6.66
7		<b>16b</b> (3)	5		98	6.58
8		<b>16c</b> (3)	5		93	6.23
9		<b>16d</b> (3)	5		81	5.41
10		<b>16a</b> (3)	5		89	5.93
11		<b>16b</b> (3)	5		92	6.14
12		<b>16c</b> (3)	5		89	5.95
13		<b>16d</b> (3)	5		73	4.89
14 <sup>d</sup>		<b>16a</b> (5)	5		84	3.38
15 <sup>d</sup>		<b>16b</b> (5)	5		89	3.55
16 <sup>d</sup>		<b>16c</b> (5)	5		82	3.28
17 <sup>d</sup>		<b>16d</b> (5)	5		65	2.61
18 <sup>d</sup>		<b>16a</b> (5)	5		23	0.91
19 <sup>d</sup>		<b>16b</b> (5)	5		19	0.75
20 <sup>d</sup>		<b>16c</b> (5)	5		21	0.85
21 <sup>d</sup>		<b>16d</b> (5)	5		18	0.71

Условия: Aryl-X, 1.0 ммоль; фенилборная кислота, 1.5 ммоль; Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2.0 ммоль; растворитель ДМФА/Н<sub>2</sub>О (V/V = 10:1), 5 мл; температура: 80 °С. <sup>a</sup>По данным ГХ-МС. <sup>b</sup>Выражается как отношение количества (ммоль) прореагировавшего арилгалогенида (по данным ГХ-МС) на количество (ммоль) катализатора и время (ч). <sup>c</sup>3 моль% катализатора: [k<sup>3</sup>-N,N,C<sup>NHC(nBu)</sup>}Pd<sup>II</sup>Cl]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> из литературы. <sup>d</sup>Температура 120 °С.

Отдельно стоит отметить реакцию кросс-сочетания фенилбороновой кислоты с дезактивированным 4-метоксибромбензолом (таблица 2, эксперименты 1–3, 5). При 0.5 мол.% загрузке катализаторов **16a-16c** достигается почти полная конверсия субстрата после выдерживания системы в течение двух часов при перемешивании при 80 °С. Зенг и его

коллеги использовали близкий по структуре к комплексам **16a-16d** пиразолил пиридинильный комплекс палладия, содержащий менее стерически загруженный NHC-фрагмент (таблица 2, эксперимент 4). В данном случае выход дифенильного продукта составил 95% при использовании 3 мол.% катализатора. В случае комплекса **16c** стерическое затруднение, создаваемое 2,6-диизопропильным фрагментом, повышает эффективность катализатора, обеспечивая полное превращение субстрата до дифенильного производного уже при загрузке катализатора 0.5 мол.% (таблица 2, эксперимент 3 по сравнению с 4).

Реакция кросс-сочетания фенолборной кислоты с активированным 4-ацетилхлорбензолом (таблица 2, эксперименты 14–17) привела к хорошей конверсии субстрата только с 5 мол.% загрузке катализаторов **16a-16d** и при более высокой температуре реакции (120 °C). Производные хлоридов классически проявляют более низкую реакционную способность, чем их бромидные аналоги. Это было также подтверждено низкими конверсиями, полученными в реакции кросс-сочетания относительно неактивного фенолборной кислоты (таблица 2, эксперименты 18–21).

#### *Пинцрные комплексы циркония и гафния на основе NNN лигандов.*

В качестве примера применения высокоэлектрофильных координационных соединений на основе циркония в гомогенном катализе Мацуо и Кавагути впервые описали использование феноксидного комплекса  $k^3\text{-}\{\text{O}^-\text{,O}^-\text{,O}^-\}\text{Zr}^{\text{IV}}(\text{Bn})_2$  в сочетании с сильной кислотой Льюиса трис-(пентафторфенил)бораном  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  для процесса tandemного восстановления  $\text{CO}_2$  до  $\text{CH}_4$ , в котором мы и решили протестировать полученные нами комплексы **18b**, **19b**. Однако авторами было обнаружено, что сами комплексы, равно как и  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  не проявляют каталитической активности в данном процессе. А их совместное присутствие в реакционной смеси приводит к успешному восстановлению углекислого газа до метана.

Для изучения процесса активации данных комплексов было проведено взаимодействие соединения **19b** с эквимольным количеством борана  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  в ЯМР ампуле, используя  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  в качестве растворителя. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР реакционной смеси указывает на образование моноалкил-катионных форм комплекса (**19b\***) (Схема 10), в то время как спектр  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ЯМР подтвердил присутствие бензил-бората в качестве противоиона ( $\delta_{\text{B}} = -12.5$  м.д.).

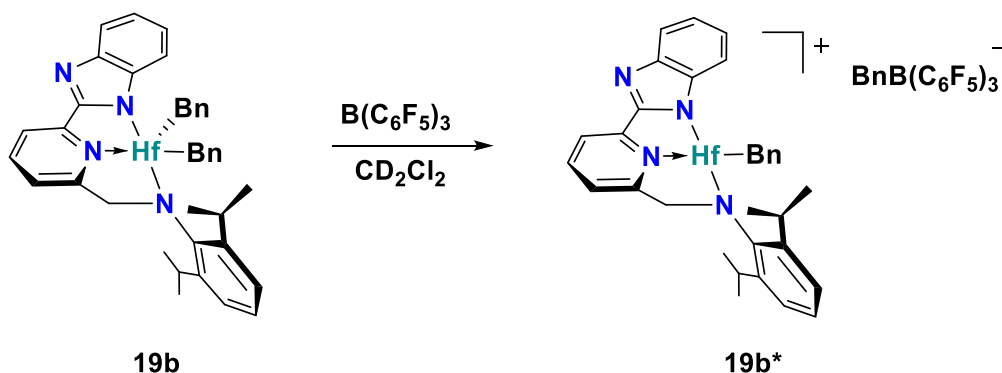


Схема 10 – Активация комплекса **19b** бораном  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .

Комплексы **18b** и **19b** были использованы в качестве прекатализаторов в сочетании с  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  для процесса восстановления  $\text{CO}_2$  различными органическими силанами. Стоит отметить, что комплексы **18a** и **19a** оказались не активными в данном процессе. Предварительные каталитические испытания были проведены в ЯМР ампуле с **18b**/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  в качестве модельной каталитической системы с использованием изотопно обогащенного

$^{13}\text{CO}_2$  в бензоле- $d_6$  с  $\text{PhMe}_2\text{SiH}$  в качестве восстановителя. В процессе протекания данного взаимодействия на спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  наблюдается исчезновение сигналов, соответствующих  $\text{CO}_2$  и силану и одновременное образование конечного побочного продукта силоксана  $(\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ . В то же время, наблюдается появление сигнала, соответствующего  $^{13}\text{CH}_4$  [ $\delta_{\text{H}} = 0.16$  м.д. (д, 4H,  $^1J_{\text{HC}} = 125.0$  Гц,  $^{13}\text{CH}_4$ );  $\delta_{\text{C}\{\text{H}\}} = \delta_{\text{C}} = -4.22$  м.д. (квинт.,  $^1J_{\text{CH}} = 125.0$  Гц,  $^{13}\text{CH}_4$ )]. Полученные ЯМР спектры также были использованы для выявления образования промежуточных продуктов реакции (интермедиатов). В частности, два сигнала при  $\delta_{\text{C}} = 84.9$  (т,  $^1J_{\text{CH}} = 162.3$  Гц,  $^{13}\text{CH}_2$ ) и 171.2 м.д. (д,  $^1J_{\text{CH}} = 210.3$  Гц,  $\text{H}^{13}\text{CO}_2$ ) были отнесены к бис(силил)ацеталю ( $\text{PhMe}_2\text{SiO}^{13}\text{CH}_2\text{OSiMe}_2\text{Ph}$ ) и его прекурсору силилформиату ( $\text{H}^{13}\text{CO}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}$ ). Карбоксильный резонанс последнего смещен более чем на 10 м.д. по сравнению с его ожидаемым значением  $\delta_{\text{C}}$ . Такой сдвиг предполагает образование металлокомплекса силилформиата  $[\text{Zr}^{\text{IV}}]\dots\text{O}=\text{C}(\text{H})\text{OSiMe}_2\text{Ph}$ .

Предполагаемый механизм восстановления углекислого газа с **18b**/ $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  в качестве модельной каталитической системы представлен на схеме 11. На первом этапе  $\text{CO}_2$  активируется электрофильным катионным производным комплекса **18b\*** и реагирует с двумя эквивалентами силана ( $\text{PhMe}_2\text{SiH}$ ) с образованием одного эквивалент продукта частичного восстановления  $\text{PhMe}_2\text{SiOCH}_2\text{OSiMe}_2\text{Ph}$  (Кат. цикл 1, схема 11) и регенерацией катализатора. Кислота Льюиса  $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  обеспечивает каталитическую активацию силанов с образованием соединения  $\text{PhMe}_2\text{Si}\cdots\text{H}\cdots\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , которое завершает восстановление бис(силил)ацеталю до  $\text{CH}_4$  (Кат. цикл 2, схема 11) с образованием силоксана  $\text{PhMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Ph}$  в качестве побочного продукта.

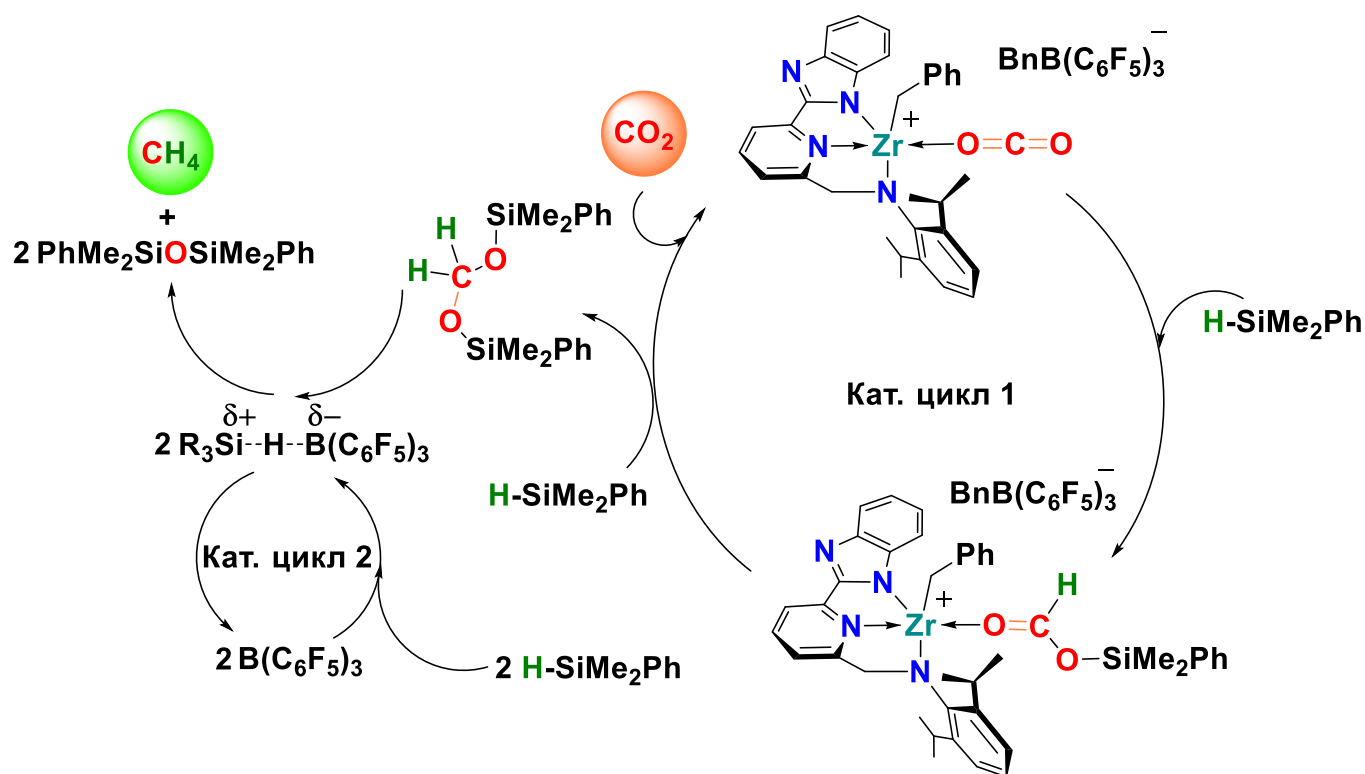


Схема 11 – Предполагаемый механизм восстановления углекислого газа каталитической системой **18b**/ $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  с использованием  $\text{PhMe}_2\text{SiH}$  в качестве восстановителя.

Чтобы получить количественную оценку эффективности катионных производных комплексов **18b** и **19b** в реакции восстановления  $\text{CO}_2$ , было проведено систематическое исследование с каждым катализатором с различными силанами с использованием 20 мл реактора из нержавеющей стали с тефлоновой камерой. Результаты каталитических

испытаний приведены в таблице 3. Наиболее высокую каталитическую активность в данном процессе показала система **18b**/V(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> с числом TOF 272 ч<sup>-1</sup>, что практически дважды превышает заявленное для литературного аналога на основе феноксидного лиганда.

Таблица 3 – Восстановление CO<sub>2</sub>, катализируемое комплексами **18b** и **19b**.

№	Катализатор	Силан <sup>a</sup>	Время, ч	Si-продукт	TOF <sup>b</sup> , ч <sup>-1</sup>	CH <sub>4</sub> <sup>c</sup> выход, %
1	<b>18b</b> или <b>19b</b>	<b>A</b>	24	-	-	-
2	<b>B</b> (C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	<b>A</b>	24	-	-	-
3	<b>18b</b> /V(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	<b>A</b>	0.5	(PhMe <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> O	434	52
4	<b>18b</b> /V(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	<b>A</b>	1.5	(PhMe <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> O	272	98
5	<b>19b</b> /V(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	<b>A</b>	4	(PhMe <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> O	55	53
6 <sup>d</sup>	<b>18b</b> /V(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	<b>B</b>	48	(Et <sub>2</sub> MeSi) <sub>2</sub> O	8.6	99
7 <sup>d</sup>	<b>19b</b> /V(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	<b>B</b>	48	(Et <sub>2</sub> MeSi) <sub>2</sub> O	7.1	82
8	<b>18b</b> /V(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	<b>C</b>	36	(Et <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> O (Et <sub>3</sub> SiO) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	6.0	6
9	<b>18b</b> /V(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	<b>C</b>	60	(Et <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> O (Et <sub>3</sub> SiO) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	6.6	17
10	<b>19b</b> /V(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	<b>C</b>	48	(Et <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> O (Et <sub>3</sub> SiO) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	5.9	12

Условия: комплекс **18b** или **19b** (8 мкмоль, 0.24 моль % на Si-H связь), V(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (8.8 мкмоль, M/V = 1/1.1, 0.26 моль % на Si-H связь), CO<sub>2</sub> (1 атм, 295 K, 20 мл, 0.83 ммоль), толуол (2.5 мл), 295 K. <sup>a</sup>Силаны: PhMe<sub>2</sub>SiH (**A**); Et<sub>2</sub>MeSiH (**B**); Et<sub>3</sub>SiH (**C**). <sup>b</sup>TOF рассчитан как отношение количества прореагировавших связей Si H (ммоль) на количество катализатора (ммоль) на время (ч). <sup>c</sup>Рассчитан как: [(количество прореагировавшего силана (ммоль)/4) / (количество CO<sub>2</sub> (ммоль))] \* 100. <sup>d</sup>12 мкмоль V(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, M/V = 1/1.5, 0.35 мол.% на связь Si-H.

Чувствительность каталитической системы к стерической загруженности силана также отражается на частоте оборота катализатора TOF. Так, взаимодействие системы **18b**/V(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> с силаном Et<sub>2</sub>MeSiH (**B**) приводят к образованию смеси силоксанов (Et<sub>2</sub>MeSi)<sub>2</sub>O и (Et<sub>2</sub>MeSiO)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> в соотношении 72:27 через 48 часов (таблица 3, эксперимент 6). Других промежуточных соединений согласно данным ГХ-МС анализа не обнаружено.

Для гафниевого комплекса **19b** в сочетании с V(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> во всех случаях значение TOF оказалось немного ниже, чем для соответствующего циркониевого аналога **18b**.

Таким образом, можно сделать вывод, что значения TOF, полученные для системы **18b**/V(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> в сочетании с различными силанами, являются одними из самых высоких из известных в литературе для процесса тандемного восстановления углекислого газа до метана.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезированы новые несимметричные пинцерные комплексы никеля (II), палладия (II), циркония (IV) и гафния (IV) состава  $[\text{Ni}(k^3\text{-PCN})\text{X}]$ , где  $\text{PCN} = 1\text{-}(3\text{-}((\text{ди-трет-бутилфосфино)метил)фенил)\text{-}1\text{H-пиразол}$ ,  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ;  $[\text{Pd}(k^3\text{-NNC}_c)\text{Cl}]\text{X}$ , где  $\text{NNC}_c = 3\text{-}(6\text{-}(1\text{H-пиразол-}1\text{-ил)пиридин-}2\text{-ил)\text{-}1\text{-}(2,6\text{-диизопропилфенил)\text{-}1\text{H-имидазол-}2\text{-ил}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{PF}_6, \text{BF}_4, \text{B}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_4$ ;  $[\text{M}(k^3\text{-NNN})\text{Bn}_2]$ , где  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ;  $\text{NNN} = \text{N-}((6\text{-}(1\text{H-бензимидазол-}2\text{-ил)пиридин-}2\text{-ил)метил)\text{-}2,6\text{-диизопропиланилин}$ . Строение полученных соединений установлено различными физико-химическими методами, включая метод рентгеноструктурного анализа.
2. Установлено, что полученные несимметричные пинцерные комплексы никеля (II)  $[\text{Ni}(k^3\text{-PCN})\text{X}]$ , где  $\text{PCN} = 1\text{-}(3\text{-}((\text{ди-трет-бутилфосфино)метил)фенил)\text{-}1\text{H-пиразол}$ ,  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ; являются прекурсорами эффективных каталитических систем в процессе олигомеризации этилена, основными продуктами которой являются линейные олефины фракций  $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ .
3. Найдено, что повышение стерической загруженности полученных несимметричных пинцерных *N*-гетероциклических карбеновых комплексов палладия  $[\text{Pd}(k^3\text{-NNC}_c)\text{Cl}]^+\bar{\text{X}}$ , где  $\text{NNC}_c = 3\text{-}(6\text{-}(1\text{H-пиразол-}1\text{-ил)пиридин-}2\text{-ил)\text{-}1\text{-}(2,6\text{-диизопропилфенил)\text{-}1\text{H-имидазол-}2\text{-ил}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{PF}_6, \text{BF}_4, \text{B}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_4$ ; повышает их каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания Сузуки-Мияура в сравнении с известными аналогами.
4. Впервые показано, что полученные несимметричные пинцерные комплексы циркония (IV) и гафния (IV)  $[\text{M}(k^3\text{-NNN})\text{Bn}_2]$ , где  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ;  $\text{NNN} = \text{N-}((6\text{-}(1\text{H-бензимидазол-}2\text{-ил)пиридин-}2\text{-ил)метил)\text{-}2,6\text{-диизопропиланилин}$ ; являются эффективными прекурсорами гомогенных катализаторов восстановления углекислого газа до метана. Процесс протекает в присутствии трис-(пентафторфенил)борана в качестве сокатализатора, и различных органических силанов, используемых в качестве восстановителей.
5. Впервые на примере комплексов гафния обнаружена и охарактеризована активная форма металлоорганического катализатора процесса восстановления углекислого газа до метана, представляющая собой катионное производное  $[\text{Hf}(k^3\text{-NNN})(\text{Bn})]^+$ , где  $\text{NNN} = \text{N-}((6\text{-}(1\text{H-бензимидазол-}2\text{-ил)пиридин-}2\text{-ил)метил)\text{-}2,6\text{-диизопропиланилин}$ .

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

1. **Gafurov, Z.N.** Unsymmetrical Pyrazole-Based PCN Pincer Ni II Halides: Reactivity and Catalytic Activity in Ethylene Oligomerization / Z.N. Gafurov, G.E. Bekmukhamedov, A.A. Kagilev, A.O. Kantjukov, I.F. Sakhapov, I.K. Mikhailov, K.R. Khayarov, R.B. Zaripov, D.R. Islamov, K.S. Usachev, L. Luconi, A. Rossin, G. Giambastiani, D.G. Yakhvarov // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2020. – V.912. – P.121163.
2. Luconi, L. Halogen Bonding Interactions and Electrochemical Properties of Unsymmetrical Pyrazole Pincer Ni II Halides: a Peculiar Behaviour of the Fluoride Complex (PCN)NiF / L. Luconi, C. Garino, P. Cerreia Vioglio, R. Gobetto, M. Chierotti, D. Yakhvarov, **Z. Gafurov**, V. Morozov, I. Sakhapov, A. Rossin, G. Giambastiani // *ACS Omega*. – 2019. – V.4(1). – P.1118-1129.
3. Luconi, L. Benzoimidazole-pyridylamido zirconium and hafnium alkyl complexes as homogeneous catalysts for the tandem carbon dioxide hydrosilylation to methane / L. Luconi, A. Rossin, G. Tuci, **Z. Gafurov**, D.M. Lyubov, A.A. Trifonov, S. Cicchi, H. Ba, C. Pham-Huu, D. Yakhvarov, G. Giambastiani // *ChemCatChem*. – 2019. – V.11(1). – P.495-510.
4. Luconi, L. Palladium(II) pyrazolyl–pyridyl complexes containing a sterically hindered *N*-heterocyclic carbene moiety for the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction / L. Luconi, **Z.N. Gafurov**, A. Rossin, G. Tuci, O. G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov, G. Giambastiani // *Inorganica Chimica Acta*. – 2018. – V.470. – P.100-105.
5. **Гафуров, З.Н.** Классификация и методы получения пинцерных комплексов никеля / З. Н. Гафуров, А.А. Кагилев, А.О. Кантюков, А.А. Балабаев, О.Г. Синяшин, Д.Г. Яхваров // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2018. – Т.67(3). – С.385-394.
6. **Gafurov, Z.N.** Electrochemical methods for synthesis of organoelement compounds and functional materials / Z.N. Gafurov, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // *Pure and Applied Chemistry*. – 2017. – V. 89(8). – P. 1089-1103.
7. **Гафуров, З.Н.** *N*-Гетероциклические карбеновые комплексы никеля и палладия: синтез и каталитическое применение в реакциях сочетания / З.Н. Гафуров, А.О. Кантюков, А.А. Кагилев, А.А. Балабаев, О.Г. Синяшин, Д.Г. Яхваров // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2017. – Т.66(9). – С.1529-1535.
8. **Gafurov, Z.N.** Pincer type nickel (II) complexes: synthesis and catalytic activity / Z.N. Gafurov, I.F. Sakhapov, D.G. Yakhvarov // International conference “Organometallic Chemistry Around the World” (7th Razuvaev Lectures). Book of Abstracts. September 16–21, Nizhny Novgorod. – 2019. – P.23.
9. Kagilev, A.A. Electrochemical properties of new pincer nickel (II) halides / A. A. Kagilev, **Z.N. Gafurov**, L. Luconi, G. Giambastiani, D.G. Yakhvarov // International conference “Organometallic Chemistry Around the World” (7th Razuvaev Lectures). Book of Abstracts. September 16–21, Nizhny Novgorod. – 2019. – P.97.

10. Kantyukov, A.O. Electrochemical synthesis of new *N*- heterocyclic carbene complexes of nickel / A.O. Kantyukov, **Z.N. Gafurov**, D.G. Yakhvarov // International conference “Organometallic Chemistry Around the World” (7th Razuvaev Lectures). Book of Abstracts. September 16–21, Nizhny Novgorod. – 2019. – P.98.
11. **Гафуров, З.Н.** Синтез и структура новых лигандов пинцерного и карбенового типов / З.Н. Гафуров, Л. Лукони, Д. Джамбастиани, Д.Г. Яхваров // Сборник тезисов научной конференции “Динамические процессы в химии элементоорганических соединений”. Ноябрь 6-9, Казань. 2018. – С.81.
12. Балабаев, А.А. Электрохимические свойства новых никельорганических комплексов пинцерного типа / А.А. Балабаев, **З.Н. Гафуров**, Л. Лукони, Д. Джамбастиани, Д.Г. Яхваров // Сборник тезисов научной конференции “Динамические процессы в химии элементоорганических соединений”. Ноябрь 6-9, Казань. – 2018. – С.66.
13. Кагилев, А.А. Синтез и структура новых никельорганических комплексов пинцерного типа / А.А. Кагилев, **З.Н. Гафуров**, Л. Лукони, Д. Джамбастиани, Д.Г. Яхваров // Сборник тезисов научной конференции “Динамические процессы в химии элементоорганических соединений”. Ноябрь 6-9, Казань. – 2018. – С.107.
14. Кантюков, А.О. Электрохимический синтез новых *N*-Гетероциклических карбеновых комплексов никеля / А.О. Кантюков, **З.Н. Гафуров**, Л. Лукони, Д. Джамбастиани, Д.Г. Яхваров // Сборник тезисов научной конференции “Динамические процессы в химии элементоорганических соединений”. Ноябрь 6-9, Казань. – 2018. – С.111.
15. Giambastiani, G. Pyridylamido Zirconium and Hafnium Alkyl Complexes as Catalysts for the Tandem Carbon Dioxide Hydrosilylation to Methane / G. Giambastiani, L. Luconi, A. Rossin, D. Yakhvarov, A.A. Trifonov, **Z. Gafurov**, D.D. Lyubov, G. Tuci // Book of Abstracts. Arbuzov Memorial conference “Dynamic processes in the chemistry of organoelement compounds”. November 6-9, Kazan. – 2018.– P.4.
16. **Гафуров, З.Н.** Новые хелатные *N*-гетероциклические карбеновые комплексы палладия и никеля: синтез, структура и свойства / З.Н. Гафуров, Л. Лукони, Д. Джамбастиани, О.Г. Синяшин, Д.Г. Яхваров // Сборник тезисов XX Всероссийской молодежной школы-конференции по органической химии. Сентябрь 18-21, Казань. – 2017. – С.28.
17. **Gafurov, Z.** Palladium(II) pyrazolyl–pyridyl complexes containing a sterically hindered *N*-Heterocyclic carbene moiety for the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction / Z. Gafurov, L. Luconi, A. Rossin, G. Tuci, O. Sinyashin, D. Yakhvarov, G. Giambastiani // International Symposium on Synthesis and Catalysis. Book of Abstracts. September 5-8, Evora, Portugal. – 2017. – P.291.