

на правах рукописи

ЯКУБ АРКАДИЙ МАРКОВИЧ

**СОЕДИНЕНИЯ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С РЕДОКС-
АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ В КАТАЛИЗЕ РЕАКЦИЙ АЛКЕНОВ И
АЛКИНОВ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2019

Работа выполнена в Федеральном Государственном Бюджетном Учреждении Науки Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук

Научный руководитель:	Федюшкин Игорь Леонидович доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН
Официальные оппоненты:	Белкова Наталия Викторовна доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории гидридов металлов Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской Академии Наук» Османов Владимир Кимович доктор химических наук, доцент, профессор кафедры производственной безопасности, экологии и химии Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской Академии Наук»

Защита диссертации состоится 19 июня 2019 года в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 999.130.02 на базе Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан «____» _____ 2019 года

Ученый секретарь диссертационного совета,

доктор химических наук



А.В. Гушин

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Процессы образования связей углерод–углерод и углерод–гетероатом являются крайне необходимыми для нужд промышленности и фармацевтики. В последнее время наиболее актуальным становится разработка таких методов синтеза, которые позволяют получать различные органические субстраты наименее затратными путями. Одними из таких путей являются реакции гидроаминирования и гидроарилирования непредельных органических субстратов, таких как алкены и алкины. Эти реакции позволяют получать ценные органические субстраты в одну стадию и являются неотъемлемой частью концепции «зеленой химии», которая в последние годы становится всё более популярной, в том числе и потому что наблюдается значительный рост экологических проблем.

Традиционно, в качестве катализаторов процессов гидроаминирования и гидроарилирования используются соединения переходных металлов. Однако их высокая стоимость и, в некоторых случаях, токсичность побуждает исследователей к разработке катализаторов для этих процессов на основе доступных соединений непереходных металлов. Однако, в отличие от переходных металлов, обычно имеющих несколько возможных степеней окисления в образуемых ими соединениях, непереходные металлы, как правило, имеют одну характерную степень окисления, поэтому процессы окислительного присоединения и восстановительного элиминирования на них не могут быть реализованы. В связи с этим перспективными выглядят системы, в которых ионы непереходных металлов образуют комплексы с органическими молекулами, которые могут изменять своё окислительно-восстановительное состояние (редокс-активные лиганды). В последние годы отмечается рост интереса ученых к таким редокс-активным лигандам как аценафтен-1,2-диимины. Благодаря наличию диазациеновой и нафталиновой π -систем они могут быть восстановлены до различных анионов, которые в комплексах с металлами могут отдавать электроны на различные субстраты, оставаясь при этом связанными с ионом металла.

С другой стороны в последние годы появились сообщения об использовании комплексов редко- и щелочноземельных металлов с различными N,N-хелатирующими лигандами в качестве катализаторов реакций функционализации непредельных органических субстратов. Поэтому разработка катализатора на основе комплексов непереходных металлов,

таких, например, как литий, магний, кальций, алюминий и галлий для реакций функционализации алкенов и алкинов является актуальной задачей.

В настоящей работе представлены результаты исследований каталитической активности известных и вновь полученных комплексов лития, магния и кальция с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтеном(dpp-bian) в реакциях внутри- и межмолекулярного гидроаминирования алкенов и изопрена, а также результаты исследований каталитической активности дигаллана(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian) и его аддукта с фенилацетиленом в реакциях гидроарилрования алкинов.

Цель и задачи диссертационной работы. Цель работы состоит в демонстрации каталитических свойств аценафтен-1,2-дииминовых производных лития, магния, кальция и галлия в реакциях гидроаминирования и гидроарилрования алкенов и алкинов. В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

1) Исследование каталитической активности комплексов (dpp-bian)Mg(thf)₃ и (dpp-bian)Ca(thf)₄ в реакциях внутримолекулярного гидроаминирования аминоклкенов;

2) Исследование каталитической активности комплексов (dpp-bian)Mg(thf)₃ и (dpp-bian)Ca(thf)₄ в реакциях межмолекулярного гидроаминирования виниларенов и изопрена;

3) Синтез новых комплексов, способных катализировать реакции межмолекулярного гидроаминирования виниларенов и изопрена;

4) Исследование каталитической активности комплекса (dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian) и его аддукта с фенилацетиленом [(dpp-bian)(PhC=CH)Ga]₂ в реакциях гидроарилрования алкинов.

Объекты и предмет исследования. Комплексы магния и кальция, содержащие dpp-bian в форме дианиона, (dpp-bian)Mg(thf)₃, (dpp-bian)Ca(thf)₄ и (dpp-bian)Mg(pyr)₃ (pyr = пирролидин). Комплексы с анион-радикалом dpp-bian, (dpp-bian)Mg[N(SiMe₃)₂] и [(dpp-bian)Li{N(SiMe₃)₂}] [Na(C₇H₈)]. Дигаллан (dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian). Непредельные органические субстраты – аминоклкены, виниларены, изопрен, алкины.

Научная новизна и практическая ценность работы состоят в следующем:

– изучена каталитическая активность комплексов (dpp-bian)Mg(thf)₃ и (dpp-bian)Ca(thf)₄ в реакциях внутримолекулярного гидроаминирования аминоклкенов. Получено новое органическое соединение 2-метил-4-фенил-4-

циклогескилпирролидин циклизацией соответствующего аминопентена с использованием комплекса $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{thf})_3$;

– изучена каталитическая активность комплексов $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{thf})_3$, $[(\text{dpp-bian})\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}][\text{Na}(\text{C}_7\text{H}_8)]$, $(\text{dpp-bian})\text{Ca}(\text{thf})_4$, $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{pyr})_3$ и $(\text{dpp-bian})\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ в реакциях межмолекулярного гидроаминирования виниларенов и изопрена. Установлено, что их каталитическая активность не уступает, а в некоторых случаях превосходит активность известных катализаторов этих реакций;

– изучена каталитическая активность $(\text{dpp-bian})\text{Ga-Ga}(\text{dpp-bian})$ в реакциях гидроарилрования алкинов. Установлено, что аддукт дигаллана $(\text{dpp-bian})\text{Ga-Ga}(\text{dpp-bian})$ с фенилацетиленом является самым эффективным на сегодняшний день катализатором присоединения нафтола-1 к фенилацетилену, а также продемонстрирована возможность его использования в качестве катализатора в синтезе новых хроменов.

На защиту выносятся:

– экспериментальные данные о каталитической активности комплексов $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{thf})_3$ и $(\text{dpp-bian})\text{Ca}(\text{thf})_4$ в реакциях внутримолекулярного гидроаминирования aminoalkенов;

– экспериментальные данные о каталитической активности комплексов $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{thf})_3$, $[(\text{dpp-bian})\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}][\text{Na}(\text{C}_7\text{H}_8)]$, $(\text{dpp-bian})\text{Ca}(\text{thf})_4$, $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{pyr})_3$ и $(\text{dpp-bian})\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ и в реакциях межмолекулярного гидроаминирования виниларенов и изопрена;

– результаты исследований реакций фенилацетилена с конденсированными ароматическими субстратами, катализируемые комплексом аддуктом дигаллана $(\text{dpp-bian})\text{Ga-Ga}(\text{dpp-bian})$ с фенилацетиленом и экспериментальные данные о синтезе новых хроменов.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на XX и XXI Нижегородских сессиях молодых ученых (2015, 2016) на Международной конференции “Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges” (VI Razuvaev lectures) (Нижний Новгород – Чебоксары – Казань – Самара – Нижний Новгород, 2015) и на XXVII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Нижний Новгород, 2017).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 3 статьях и 4 тезисах докладов.

Личный вклад автора. Автором собраны и систематизированы литературные данные по теме исследования, представленные в Главе 1

(литературный обзор); он играл ключевую роль в проведении экспериментов по синтезу и идентификации объектов исследования; рентгеноструктурные исследования выполнены д.х.н. Фукиным Г.К., к.х.н. Барановым Е.В. и Черкасовым А.В., исследования методом ЭПР – д.х.н. Пискуновым А.В., методом ИК спектроскопии – к.х.н. Хамалетдиновой Н.М. и д.х.н. Кузнецовой О.В. При участии к.х.н. Москалева М.В., к.х.н. Морозова А.Г. и научного руководителя автором обобщены экспериментальные данные и сформулированы выводы по результатам работы; в соавторстве им подготовлены и опубликованы в виде статей и тезисов докладов материалы диссертации; автор неоднократно представлял полученные результаты в виде устных и стендовых докладов на конференциях и семинарах.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы (287 наименований). Работа изложена на 124 страницах машинописного текста, включает 8 таблиц, 81 схему и 15 рисунков.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Изложенный материал и полученные результаты по своим целям, задачам, научной новизне, содержанию и методам исследования соответствуют п.1 «Выделение и очистка новых соединений», п.3 «Исследование механизмов и стереохимии химических реакций» и п.7 «Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений» паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений и решают одну из основных задач химии элементоорганических соединений – изучение строения, физико-химических свойств и реакционной способности элементоорганических соединений.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-13-01063).

Основное содержание работы

Реакции внутримолекулярного гидроаминирования aminoalkенов. Исходя из поставленной цели работы нами была изучена каталитическая активность комплексов $(dpp-bian)Mg(thf)_3$ (**1**) и $(dpp-bian)Ca(thf)_4$ (**2**) в реакциях внутримолекулярного гидроаминирования некоторых aminoalkенов (Схема 1). Результаты экспериментов, а также условия их проведения

представлены в Таблице 1. Из полученных данных видно, что активность комплекса **1** снижается с уменьшением объема заместителей у β -атома углерода 1-аминопент-4-енов в ряду **Ia**>**IIa**, **IIIa**>**IVa**>**Va**>**VIa** (Табл. 1, опыты № 1, 2, 6, 7, 9-14), что хорошо согласуется с эффектом Торпа-Ингольда. Меньшая реакционная способность соединения **IIa** по сравнению с соединением **Ia** обусловлена, по-видимому, низкой поляризующей способностью циклогексильного радикала, несмотря на сопоставимые объемы Ph и Cy групп (Табл. 1, опыты № 1 и 6).

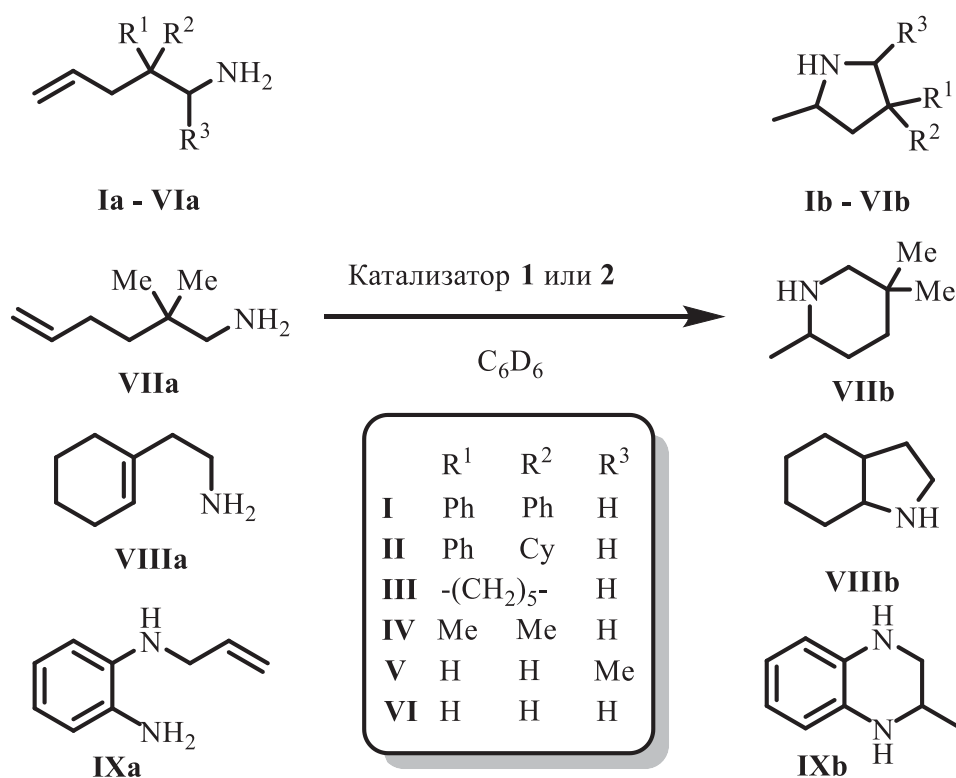


Схема 1

Интересно, что наличие метильной группы у α -атома углерода в аминопентене **Va** не снижает активность комплекса **1**, а наоборот, позволяет достичь большей конверсии за меньшее время относительно эксперимента с субстратом **VIa** (Табл. 1, опыты № 13 и 14). Мы считаем, что в случае соединения **Va** увеличение стерической загруженности в непосредственной близости от одного из реакционных центров молекулы ускоряет элиминирование образующегося 2,5-диметилпирролидина **Vb** от катализатора **1**, а также препятствует координации продукта **Vb** атомом магния.

Таблица 1. Внутримолекулярное гидроаминирование/циклизация
аминоалкенов **Ia-IXa** в присутствии комплексов **1** и **2**.^a

№ опыта	Субстрат	Катализатор (мол. %)	T/ °C	t/ч	Конверсия (%)
1	Ia	1 (2.0)	25	5	99
2	Ia	1 (1.0)	25	10	99
3	Ia	1 (0.5)	60	5	98
4	Ia	2 (5.0)	25	3.33	98
5	Ia	2 (0.5)	25	15	95
6	IIa	1 (5.0)	25	2	2
7	IIa	1 (5.0)	90	0.1	98 ^b
8	IIa	2 (5.0)	90	0.083	99 ^b
9	IIIa	1 (2.0)	25	120	92
10	IIIa	1 (2.0)	60	5	99
11	IVa	1 (2.0)	60	12	99
12	IVa	2 (2.0)	60	10	90
13	Va	1 (2.0)	100	20	99 ^c
14	VIa	1 (2.0)	100	100	67
15	VIIa	1 (2.0)	100	12	99
16	VIIIa	1 (5.0)	25	7	0
17	VIIIa	1 (5.0)	60	15	0
18	IXa	1 (5.0)	25	10	0
19	IXa	1 (5.0)	90	15	0

^a в C₆D₆ (0.65 мл), конверсии определены методом спектроскопии ЯМР ¹H.

^b (2:1) (*цис/транс*). ^c (5:1) (*цис/транс*).

Реакции межмолекулярного гидроаминирования алкенов. Для расширения представлений о каталитическом гидроаминировании олефинов мы протестировали комплексы некоторых щелочных и щелочноземельных металлов с лигандом dpp-bian в качестве катализаторов реакций присоединения пирролидина к стиролу, 2-винилпиридину и изопрену. В этих целях мы использовали описанные ранее комплексы (dpp-bian)Mg(thf)₃ (**1**) и (dpp-bian)Ca(thf)₄ (**2**), содержащие dpp-bian в форме дианиона, а также полученный нами новый комплекс (dpp-bian)Mg(pyr)₃ (**3**). Среди анион-радикальных комплексов объектами исследований стали известный (dpp-

bian)Mg[N(SiMe₃)₂](4), а также новая смешанная литий-натриевая соль [(dpp-bian)Li{N(SiMe₃)₂}[Na(C₇H₈)] (5) (Рис. 1).

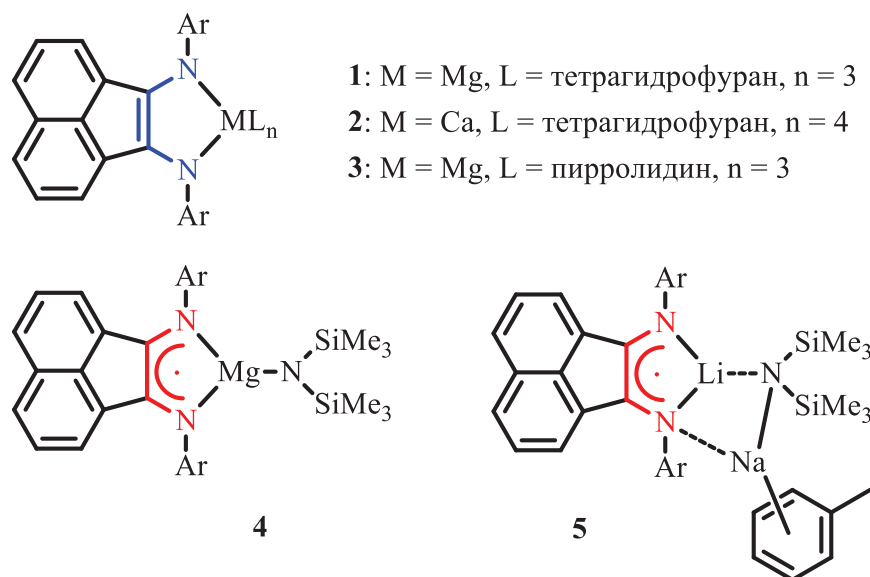


Рис. 1. Комплексы dpp-bian с некоторыми металлами I и II групп.

Пирролидиновый аналог комплекса **1**, соединение (dpp-bian)Mg(pyr)₃ (**3**), было получено реакцией избытка металлического магния с dpp-bian в толуоле (110 °С, 60 ч) в присутствии 10 мольных эквивалентов пирролидина. Соединение **3** было выделено в виде темно-красных кристаллов (69 %) из толуола. Трехкоординационный мономерный и не содержащий координированного растворителя комплекс (dpp-bian)Mg[N(SiMe₃)₂] (**4**) был получен реакцией MgCl₂ с (dpp-bian)Na и KN(SiMe₃)₂ в толуоле. Реакция между (dpp-bian)Na и LiN(SiMe₃)₂ в толуоле приводит к образованию комплекса [(dpp-bian)Li{N(SiMe₃)₂}[Na(C₇H₈)] (**5**), который был выделен в виде темно-красных кристаллов (64 %) из толуола. Вновь полученные соединения **3** и **5** были охарактеризованы спектральными методами (**3**: ЯМР, ИК; **5**: ЭПР, ИК), а также элементным анализом. При комнатной температуре в толуоле соединение **5** дает слабо разрешенный сигнал ЭПР (квинтет, g = 2.0031), который свидетельствует о наличии анион-радикала dpp-bian. Спектр ЯМР ¹H диамагнитного соединения **3** демонстрирует ожидаемый набор сигналов, характерный для N-лигандов, присутствующих в данной молекуле.

Молекулярные структуры комплексов **3** и **5** были установлены методом рентгеноструктурного анализа и представлены на Рис.2 и 3 соответственно. Соединение **3** представляет собой мономерный пятикоординационный

магниевый комплекс и его молекулярная структура подобна структуре комплекса **1**. Однако, в отличие от комплекса **1** значения длин связей Mg–N(1) и Mg–N(2) в **3** очень близки (**1**: 2.045(5) и 2.105(5) Å; **3**: 2.086(2) и 2.090(2) Å) (Рис. 2). В соединении **1** наблюдается явное различие в длинах связей Mg–O(thf) (2.070(4), 2.084(4) и 2.224(4) Å). Для соединения **3** одна из связей также удлинена по сравнению с двумя другими (Рис. 2). Укорочение связи C(1)–C(2) и удлинение связей C(1)–N(1) и C(2)–N(2) в **3** по сравнению с нейтральным dpp-bian (обе C(1)–N(1) и C(2)–N(2) 1.282(4) Å; C(1)–C(2) 1.534(6) Å) подтверждают дианионное состояние редокс-активного лиганда.

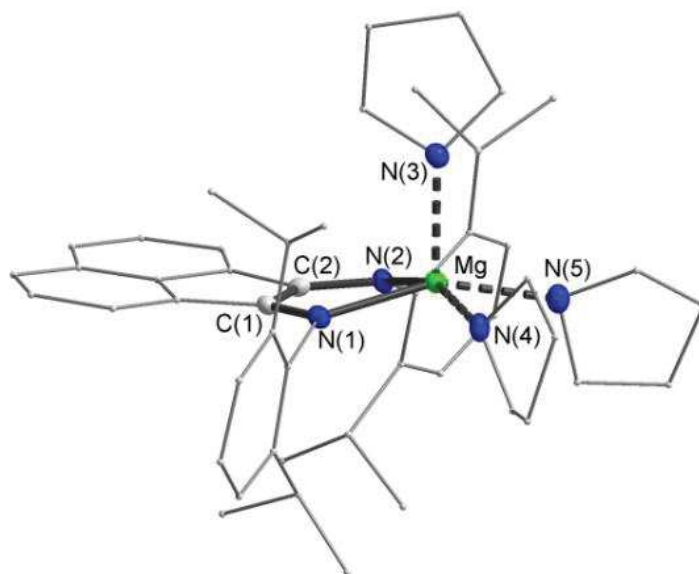


Рис. 2. Молекулярная структура соединения **3**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

Некоторые длины связей (Å) Mg–N(1) 2.086(2), Mg–N(5) 2.221(2), Mg–N(2) 2.090(2), N(1)–C(1) 1.391(2), Mg–N(3) 2.196(2), N(2)–C(2) 1.390(2), Mg–N(4) 2.271(2), C(1)–C(2) 1.391(2).

В соединении **5** лиганд dpp-bian хелатирует катион лития и координируется одним из атомов азота на катион натрия. Связи Li–N(1) и Li–N(2) несколько отличаются (1.956(2) и 2.033(2) Å соответственно и существенно короче расстояния между Na и N(2) (2.825(2) Å). Также оба катиона координируют атом азота N(SiMe₃)₂ группы. Здесь также связь Li–N(3) (1.948(2) Å) заметно короче, чем связь Na–N(3) (2.341(2) Å). Длины связей C(1)–C(2), N(1)–C(1) и N(2)–C(2) в соединении **5** занимают промежуточное значение между таковыми в свободном dpp-bian и комплексе

3, содержащем дианион dpp-bian. Это доказывает анион-радикальное состояние лиганда dpp-bian в комплексе **5**. Принимая во внимание значения длин связей металл–азот в соединении **5**, данный комплекс может рассматриваться как ат-комплекс $[(\text{dpp-bian})\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]^-\text{[Na}(\text{C}_7\text{H}_8)]^+$, содержащий анион-радикал dpp-bian. Интересной особенностью структуры соединения **5** является координация толуола катионом натрия. Расстояния Na–C(толуол) находятся в диапазоне 2.848(2)–3.071(2) Å (Na–толуол (центроид) 2.930(2) Å).

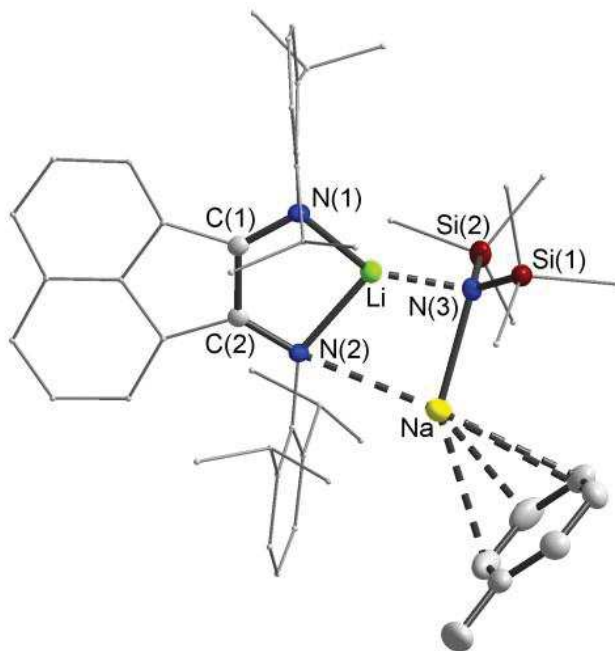


Рис. 3. Молекулярная структура соединения **5**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50 %-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Некоторые длины связей и углы (Å): Li–N(1) 1.956(2), C(1)–C(2) 1.444(2), Li–N(2) 2.033(2), Li–N(3) 1.948(2), N(1)–C(1) 1.320(2), Na–N(3) 2.341(2), N(2)–C(2) 1.335(2), Na–N(2) 2.825(2).

Каталитическая активность комплексов **1-5** исследована в реакциях гидроаминирования стирола, 2-винилпиридина и изопрена пирролидином. Мы установили, что комплексы **1** и **2** не катализируют реакцию стирола с пирролидином ни в бензоле, ни в отсутствии растворителя. Соединение **3**, которое содержит координированный пирролидин, также не проявляет каталитической активности в реакции присоединения пирролидина к стирулу. Однако, в присутствии комплексов **1**, **2** и **3** пирролидин реагирует с 2-винилпиридином. Во всех случаях (Схема 2, Табл.2) реакции протекают при комнатной температуре, давая продукт **Xb** с высоким выходом.

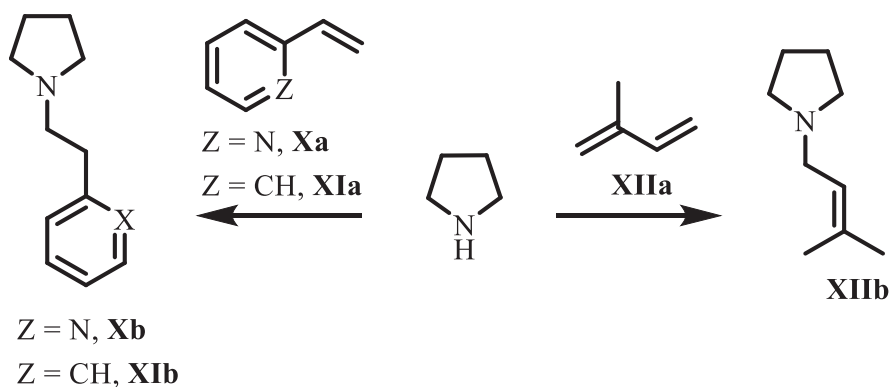


Схема 2

Таблица 2. Присоединение пирролидина к 2-винилпиридину (**Xa**), стиролу (**XIa**) и изопрену (**XIIa**) в присутствии катализаторов металлов I и II групп.

№	Алкен	Катализатор	Продукт	t/ч	Выход (%)	
					Продукт гидроаминирования	Полимер
1 ^a	Xa	1	Xb	4.1	97	-
2 ^a	Xa	2	Xb	0.08	84	14
3 ^a	Xa	3	Xb	4.8	98	-
4 ^b	XIa	4	XIb	31	79	-
5 ^b	XIa	5	XIb	47.5	65	-
6 ^b	XIIa	4	XIIb	20	0	-
7 ^b	XIIa	5	XIIb	48	67	-

^a C₆D₆, 20 °C, 1 % мольн. катализатора; выходы вычислены из данных спектроскопии ЯМР ¹H, используя нафталин (0.2 экв.) в качестве внутреннего стандарта. ^b Реакция без растворителя, 60 °C, 2 % мольн. катализатора; выходы вычислены из данных спектроскопии ЯМР ¹H.

На заключительном этапе работы мы протестировали комплексы **4** и **5** в качестве катализаторов реакций присоединения пирролидина к изопрену. К настоящему времени известно лишь одно соединение непереходного металла, способное катализировать данную реакцию. Так, при использовании 2 моль % комплекса бария [1-ArNCH(2-ArN)C₆H₄][Ba][N(SiMe₃)₂](thf)₂ при 60 °C продукт **XIIb** образуется с выходом 99 %. Силиламид **4** не катализирует присоединение пирролидина к изопрену, в то время как в присутствии гетерометаллического комплекса **5** (2 % мольн.) продукт 1,4-присоединения образуется с выходом 67 % при 60 °C в течение 48 ч.

Реакции гидроарилирования алкинов. В данной работе представлены данные о реакциях фенилацетилена с нафтолом-1 в присутствии дигаллана(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian) (**6**) и его аддукта с фенилацетиленом **7**. Располагая данными о том, что фенилацетилен в присутствии каталитических количеств соединения **6** гидроарилируется конденсированными ароматическими аминами мы решили исследовать возможность гидроарилирования фенилацетилена нафтолом-1 в аналогичных условиях с использованием комплексов **6** и **7** в качестве катализаторов. Установлено, что соединения **6** и **7** катализируют взаимодействие указанных субстратов. При 45 °С в течение 20 суток соединение **8** образуется с выходом до 70 % (Схема 3). Проведение реакции при относительно низкой температуре (45 °С) обуславливает её длительность, но предотвращает протекание вторичных реакций в данной системе.

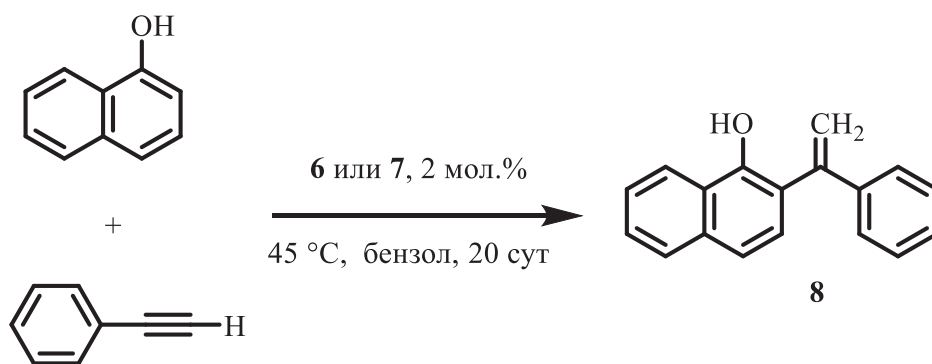


Схема 3

С целью мониторинга реакции образования соединения **8** также был проведен отдельный ЯМР эксперимент в C₆D₆ при 90 °С. Спектры ЯМР ¹H исходной смеси фенилацетилен + нафтол-1 и соединения **8** представлены на Рис. 4. Сигнал протона гидроксильной группы нафтола-1 и протон при тройной связи фенилацетилена проявляются в спектре ЯМР ¹H исходной смеси в виде синглетов при δ 5.00 и 2.77 м. д. соответственно. Через 1 час после начала реакции в спектре ЯМР ¹H реакционной смеси появляются, наряду с другими, сигналы при δ 5.51 и 5.70 м.д., относящиеся к двум диастереотопным протонам при двойной связи C–C, а также сигнал протона ОН-группы (δ 6.00 м.д.) продукта **8**. При этом интенсивность сигнала при δ 5.00 м.д., относящегося к ОН-группе нафтола-1 падает. Конверсия исходных реагентов через 1 час после их смешения составляет 3 % в случае комплекса **6** и 30 % в случае комплекса **7**. Мы полагаем, что различие в скоростях реакций

в присутствии комплексов **6** и **7** объясняется частичным разрушением комплекса **6** под действием нафтола-1 еще до присоединения к комплексу фенилацетилен.

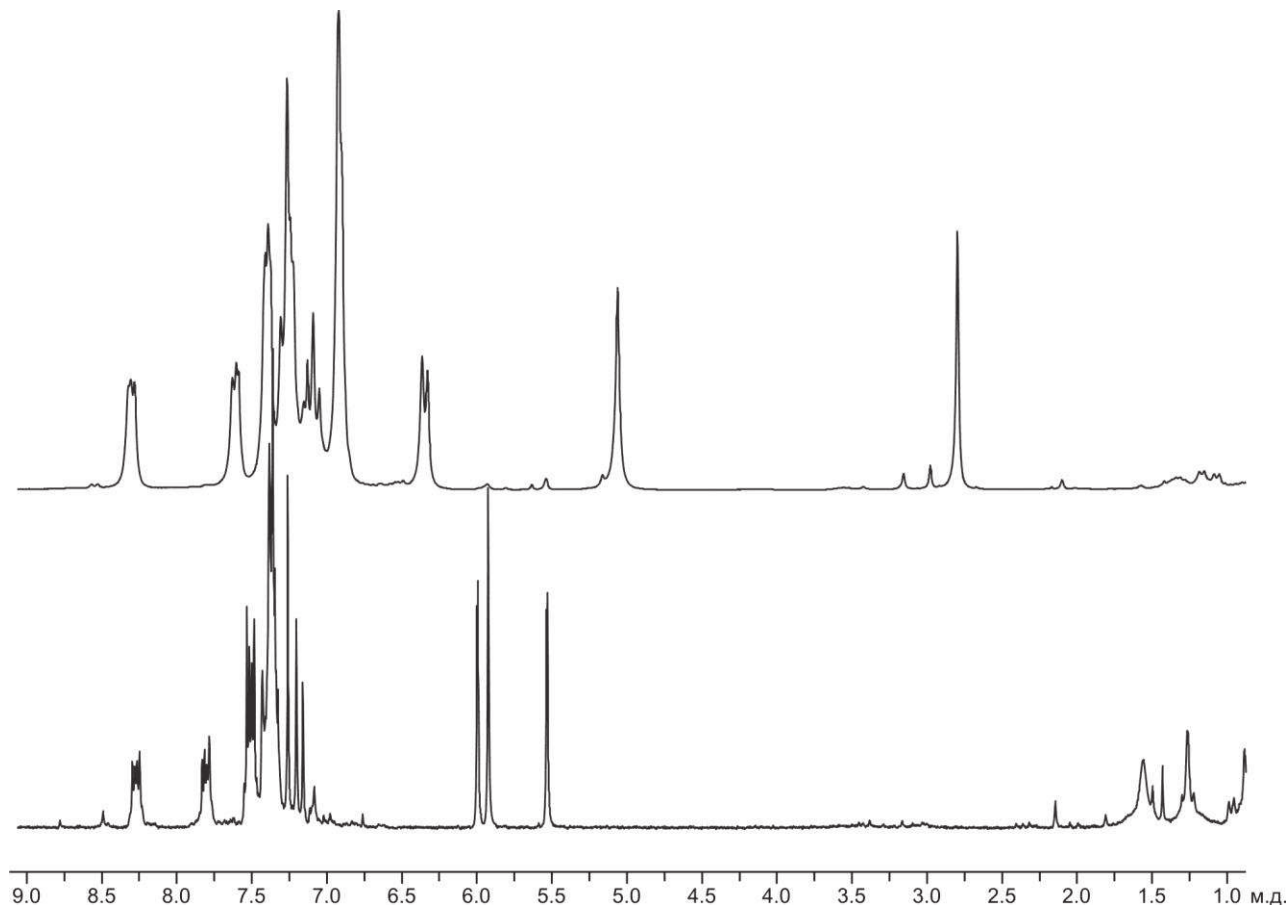


Рис. 4. Спектры ЯМР ^1H (293 К, 200 МГц, C_6D_6) смеси фенилацетилен + нафтол-1 (верхний) и продукта **8** (нижний). Сигналы в области 1.75-0.50 м.д. относятся к примеси петролейного эфира.

Максимальный выход соединения **8** (70%) наблюдается через 2.5 часа после начала нагревания исходной смеси. ЯМР мониторинг процесса при использовании в качестве катализатора комплекса **7** показал, что при достижении 70 % превращения смеси нафтол-1 + фенилацетилен в продукт **8** инициируется следующая реакция. В течение 24 часов сигналы продукта **8** практически полностью исчезают и появляются новые сигналы, в том числе синглеты при δ 1.43, 1.62, 8.98 и 9.15 м.д. Мы предположили, что соединение **8** может существовать в виде двух таутомеров (Схема 4).

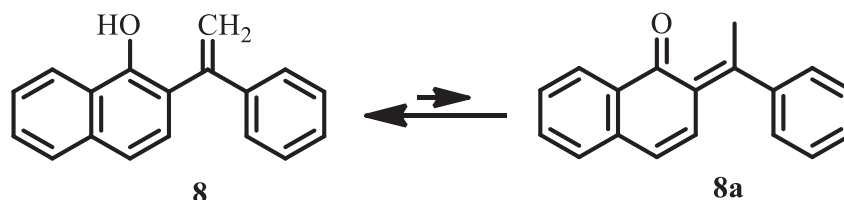


Схема 4

После полного превращения соединения **8** из реакционной смеси методом колоночной хроматографии были выделены в кристаллическом состоянии диастереомеры **9** и **10** с выходами 16 и 8 % соответственно. Они образуются в результате реакции [4+2] циклоприсоединения, происходящей между таутомерами **8** и **8a** (Схема 5).

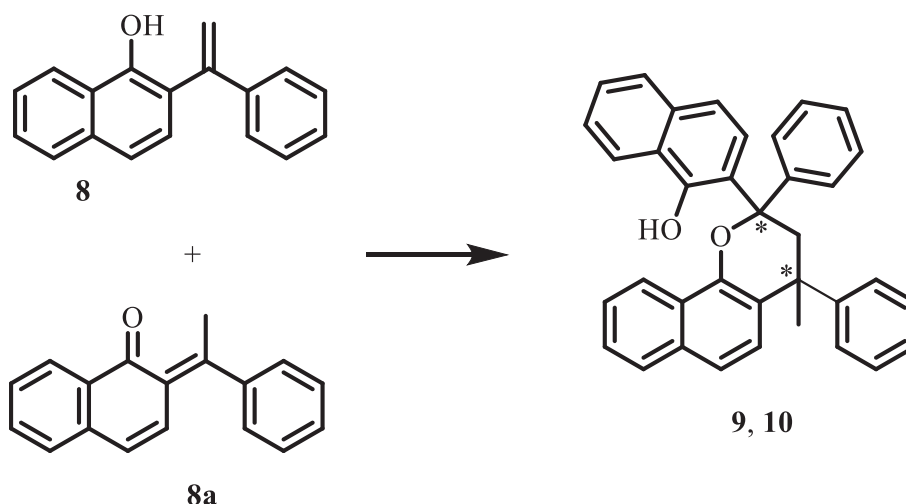


Схема 5

Как показал рентгеноструктурный анализ (см. ниже) каждый из диастереомеров **9** и **10** представляет собой рацемат: в элементарной ячейке присутствуют оба оптических изомера (Рис. 5). Диастереомеры **9** и **10** были идентифицированы спектроскопией ЯМР ^1H и ^{13}C (Рис. 6). В спектрах ЯМР ^1H соединений **9** и **10** метильные группы при атомах C(4) (Рис. 7 и 8) проявляются в виде синглетов при δ 1.51 и 1.82 м.д. соответственно. Из-за присутствия ассиметрических атомов C(2) и C(4) протоны при атоме C(3) становятся диастереотопными и проявляются в спектрах в виде дублетов (**9**: δ 3.43 и 3.14 м.д.; **10**: δ 3.46 и 3.25 м.д.). Константы диастереотопного расщепления протонов при атомах C(3) в соединениях **9** и **10** составляют 0.58

и 0.44 Гц. Сигналы ароматических протонов в диастереомерах **9** и **10** лежат в интервалах δ 8.65–7.00 и 9.85–6.75 м.д. соответственно.

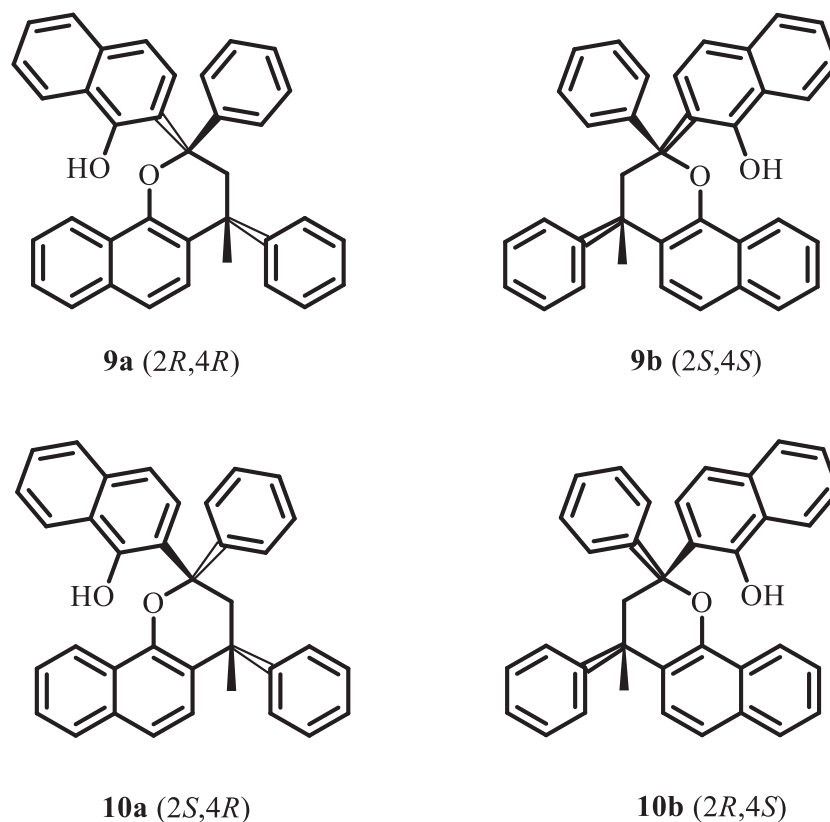


Рис. 5. Изомеры 2-(4-метил-2,4-дифенил-3,4-дигидро-2Н-бензо[h]хромен-2-ил)нафталин-1-ола.

Строение диастереомеров **9** и **10** было установлено методом РСА и представлено на Рис. 7 и 8 соответственно. Оба соединения **9** и **10** кристаллизуются в centrosymmetricной группе $P2_1/c$ и содержат по две энантиомерные пары в элементарной ячейке. Как и ожидалось, гетероциклы в хроменах **9** и **10** неплоские. Тогда как атомы O(1), C(4), C(5) и C(6) практически лежат в одной плоскости, атомы C(2) и C(3) выходят из этой плоскости в противоположных направлениях. Например, в соединении **10** атомы C(2) и C(3) выходят из плоскости O(1)–C(4)–C(5)–C(6) на 0.28 и 0.44 Å соответственно. В соединении **10** плоскости фенильных колец практически параллельны, расстояние между их *ипсо*-атомами углерода равно 3.13 Å, что заметно меньше межплоскостного расстояния в графите (3.35 Å). Все циклы (кроме гетероциклов) в производных **9** и **10** плоские, что указывает на их ароматичность. Расстояния O(2)–H $\cdots$ O(1) в продуктах **9** и **10** равны 1.90 и 1.76 Å соответственно.

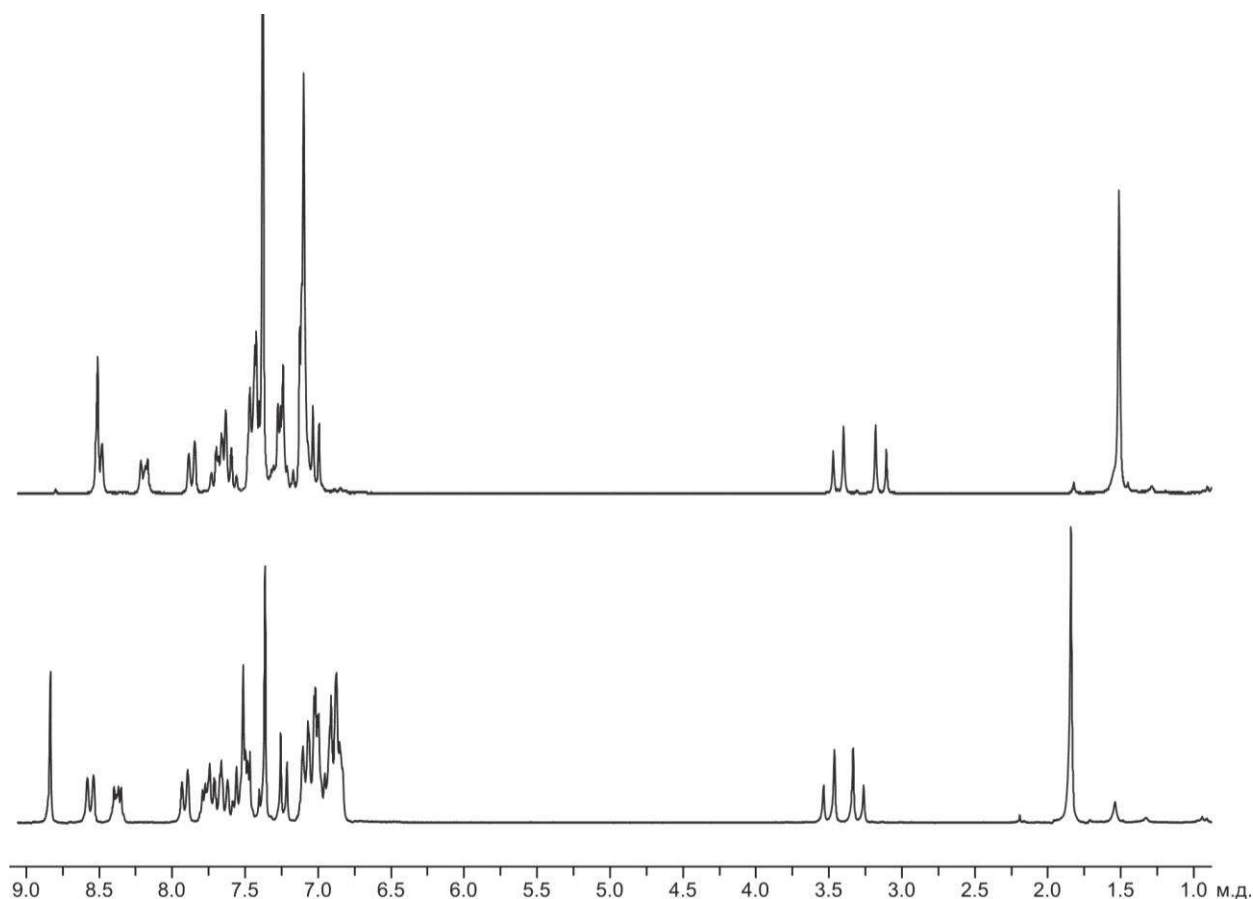


Рис. 6. Спектры ЯМР ^1H (293 К, 400 МГц, CDCl_3) диастереомеров **9** (верхний) и **10** (нижний).

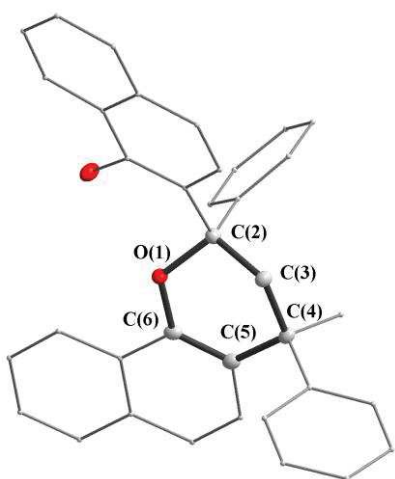


Рис. 7. Строение соединения **9**. Атомы водорода не показаны. Некоторые длины связей [Å]: C(2)–C(3) 1.537(1), C(3)–C(4) 1.553(0), C(4)–C(5) 1.526(1), C(5)–C(6) 1.370(1), C(6)–O(1), 1.385(0), O(1)–C(2) 1.46.

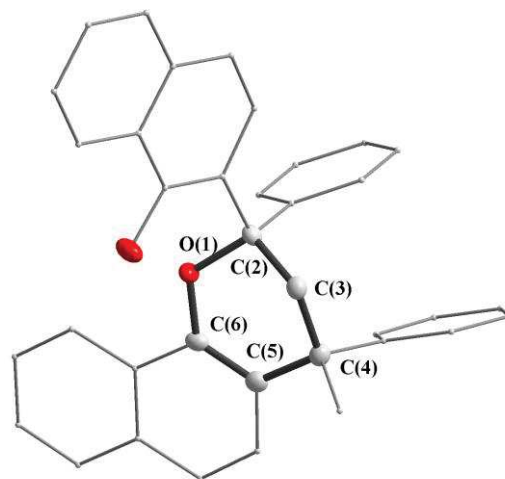


Рис. 8. Строение соединения **10**. Атомы водорода не показаны. Некоторые длины связей [Å]: C(2)–C(3) 1.526(1), C(3)–C(4) 1.556(1), C(4)–C(5) 1.516(0), C(5)–C(6) 1.367(1), C(6)–O(1) 1.384(1), O(1)–C(2) 1.465(0).

Реакция 3,5-ди-*tert*-бутилфенола с фенилацетиленом в присутствии соединения **7** сначала ведет к образованию продукта гидроарилирования и затем образуется продукт [4+2] циклоприсоединения. Однако в отличие от реакции с нафтолом-1 после циклоприсоединения элиминируется исходный фенол и образуется 4Н-бензопиран **12** (схема 6), который был выделен в индивидуальном состоянии методом колоночной хроматографии и охарактеризовано методом спектроскопии ЯМР.

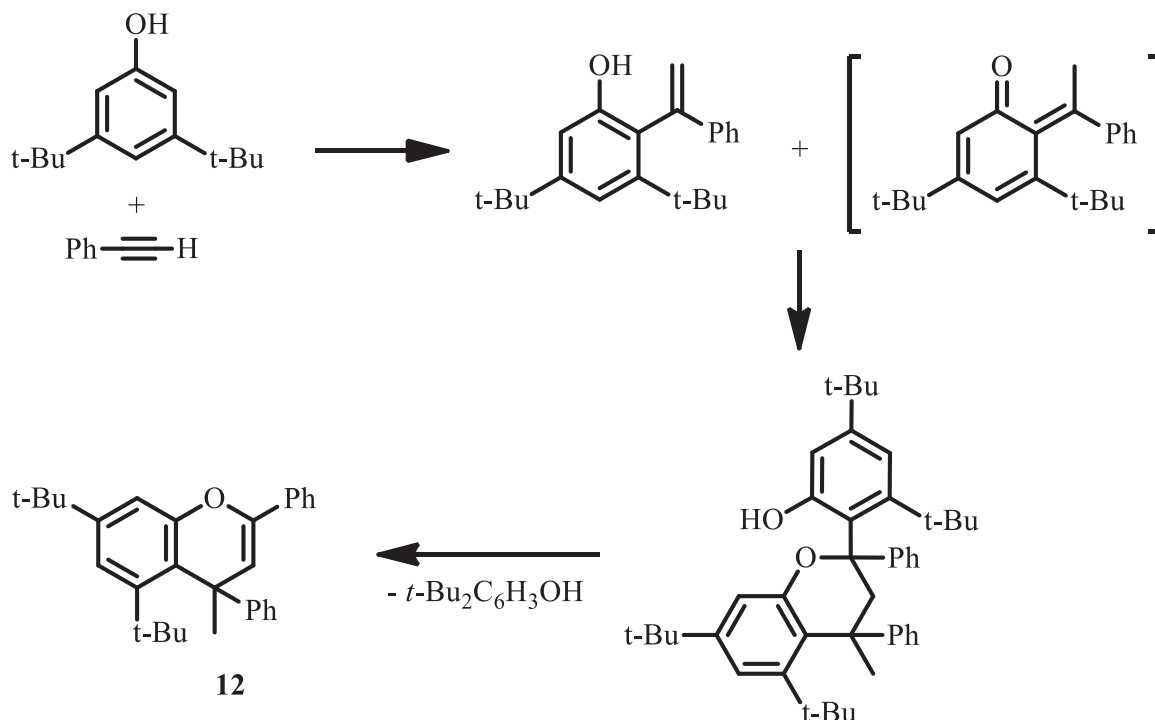


Схема 6

В заключение можно сказать, что каталитическая активность комплексов **1** и **2** в реакций внутримолекулярного гидроаминирования некоторых алкенаминов сопоставима с таковой комплексов щелочноземельных металлов на основе деароматизированного dpp-bian [*Organometallics*, **2013**, 33, 206], а также комплексов иттрия и циркония с дипротонированной формой dpp-bian [*New J. Chem.* **2016**, 40, 10285]. Однако соединений **1** и **2** обладают преимуществом над упомянутыми комплексами, состоящим в том, что они более доступны, поскольку могут быть получены прямым синтезом из металлического магния и кальция соответственно и свободного dpp-bian.

Анализ продуктов реакций присоединения пирролидина к стиролу, 2-винилпиридину и изопрену в присутствии соединений **1-5** наглядно иллюстрирует влияние редокс состояния лиганда на направление реакций. Так комплексы **1-3**, в которых dpp-bian находится в виде дианиона

катализируют присоединение пирролидина к винилпиридину, тогда как комплексы **4** и **5**, содержащие анион-радикал dpp-bian вызывают полимеризацию последнего. С другой стороны, комплексы **4** и **5** катализируют присоединение пирролидина к стирулу и изопрену.

В отличие от 1-аминонафталина нафтол-1 в присутствии дигаллана (dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian) исключительно селективно вступает с фенилацетиленом в реакцию гидроарилирования, но не реакцию присоединения ОН группы по кратной связи углерод–углерод, что на данный момент не имеет объяснения. Хромены **9** и **10** довольно уникальны, структуры такого типа в литературе не описаны. Хромены могут проявлять бистабильность. Кроме того, они представляют собой важный класс структурных фрагментов, найденных во многих природных соединениях. Таким образом, мы установили, что комплексы **6** и **7** катализируют реакцию гидроарилирования фенилацетилена нафтолом-1, а также реакцию между таутомерами продукта гидроарилирования.

Выводы

- 1) Исследована каталитическая активность комплексов (dpp-bian)Mg(thf)₃ (**1**) и (dpp-bian)Ca(thf)₄ (**2**) в реакциях внутримолекулярного гидроаминирования aminoalkенов. Установлено, что комплексы **1** и **2** являются эффективными катализаторами этой реакции, не уступающими по своей активности известным каталитическим системам. Преимуществом каталитических систем на основе комплексов **1** и **2** является их доступность и простота синтеза.
- 2) Исследована каталитическая активность комплексов (**1**) и (**2**) в реакциях межмолекулярного гидроаминирования виниларенов. Установлено, что комплексы **1** и **2** являются эффективными и хемоселективными катализаторами реакции присоединения пирролидина к 2-винилпиридину.
- 3) Вновь полученные соединения (dpp-bian)Mg(pyr)₃ (**3**) и [(dpp-bian)Li{N(SiMe₃)₂}][Na(C₇H₈)] (**5**) катализируют реакции межмолекулярного гидроаминирования стирула и изопрена.
- 4) Установлено, что аддукт дигаллана с фенилацетиленом [(dpp-bian)(PhC=CH)Ga]₂ (**7**) является самым эффективным из известных катализаторов присоединения нафтола-1 к фенилацетилену. Показана возможность присоединения к фенилацетилену и другим терминальным

алкинам гидроксиароматических соединений и установлен ряд субстратов, применимых для осуществления этих реакций на дигаллиевых комплексах с аценафтендииминным лигандом.

5) Установлено, что продукт реакции гидроарилирования фенилацетилена нафтолом-1 претерпевает дальнейшие превращения: в присутствии дигаллиевого комплекса происходит его димеризация с образованием хроменового гетероцикла, который был получен впервые и охарактеризован структурно.

6) Установлено, что продукт реакции гидроарилирования фенилацетилена 3,5-ди-*трет*-бутилфенолом претерпевает дальнейшие превращения: в присутствии дигаллиевого комплекса происходит его димеризация и последующее элиминирование фенола с образованием производного хромена, которое было охарактеризовано методом ЯМР-спектроскопии.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Якуб, А.М. Аценафтен-1,2-дииминные комплексы галлия, магния и кальция в катализе реакций функционализации алкенов и алкинов / А.М. Якуб, М.В. Москалев // XX Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные, математические науки: материалы докладов. Княгинино: НГИЭУ. – 2015. – С. 107-108.
2. Moskalev, M.V. Hydroarylation of Alkynes with Phenols in the Presence of Gallium Complexes of a Labile N-Ligand: Synthesis of Chromenes / M.V. Moskalev, A.M. Yakub, A.G. Morozov, E.V. Baranov, O.V. Kazarina, I.L. Fedushkin // European Journal of Organic Chemistry. – 2015. – Т. 2015. – №. 26. – С. 5781-5788.
3. Yakub, A.M. Functionalization of alkenes and alkynes catalysed by gallium, magnesium and calcium complexes / A.M. Yakub, M.V. Moskalev, I.L. Fedushkin // VI Razuvaev lectures Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges, Book of Abstracts. – 2015. – Y28.
4. Якуб, А.М. Аценафтен-1,2-дииминные комплексы магния и кальция в катализе реакций межмолекулярного гидроаминирования алкенов / А.М. Якуб // XXI Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные,

математические науки: материалы докладов. Княгинино: НГИЭУ. – 2016. – С. 59.

5. Якуб, А.М. Гидроаминирование 2-винилпиридина, стирола и изопрена пирролидином, катализируемое комплексами щелочных и щелочно-земельных металлов / А. М. Якуб, М. В. Москалев, Н. Л. Базякина, А. В. Черкасов, А. С. Шавырин, И. Л. Федюшкин // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2016. – Т. 12. – С. 2887 – 2894.

6. Yakub, A.M. Hydroamination of 2-vinylpyridine, styrene, and isoprene with pyrrolidine catalyzed by alkali and alkaline-earth metal complexes / A.M. Yakub, N.L. Bazyakina, M.V. Moskaev, I.L. Fedushkin // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, Book of Abstracts. – 2017. –С. 195.

7. Якуб, А.М. Реакции образования связей углерод—углерод и углерод—азот, катализируемые аценафтен-1,2-дииминовыми комплексами магния и кальция / А. М. Якуб, М. В. Москалев, Н. Л. Базякина, И. Л. Федюшкин // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2018. – Т. 3. – С. 1–6.