

ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ НА SiO₂ ИМИДЫ ТИТАНА КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ОКСО-ИМИДНОГО ГЕТЕРОМЕТАТЕЗИСА

П. А. Жижко¹, А. В. Пичугов^{1,2}, А. С. Бушков^{1,3}, А. В. Румянцев^{1,2}, Д. Н. Зарубин¹

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

² Высший химический колледж, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

³ Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
E-mail: zaroubine@ineos.ac.ru

Получены первые примеры иммобилизованных на SiO₂₋₇₀₀ имидов титана с надежно установленной структурой. Показана их высокая эффективность в катализе реакций оксо-имидного гетерометатезиса с участием *N*-сульфиниламинов, изоцианатов, карбонильных соединений.

Ключевые слова: Оксо-имидный гетерометатезис; имидные комплексы титана; гетерогенный металлокомплексный катализ; *N*-сульфиниламины; имины

На фоне бурного развития в области метатезиса непредельных углеводородов все более отчетливо формируется новое перспективное направление каталитического гетерометатезиса (метатезиса разнообразных гетерокумуленов и гетероолефинов). В Лаборатории металлоорганических соединений ИНЭОС РАН в последнее годы успешно развивается одна из наиболее практически значимых в этой области методологий – оксо-имидный (=O/=NR) гетерометатезис в приложении к *N*-сульфиниламинам, изоцианатам, разнообразным карбонильным и другим соединениям (Рис. 1). К началу исследований мировые успехи

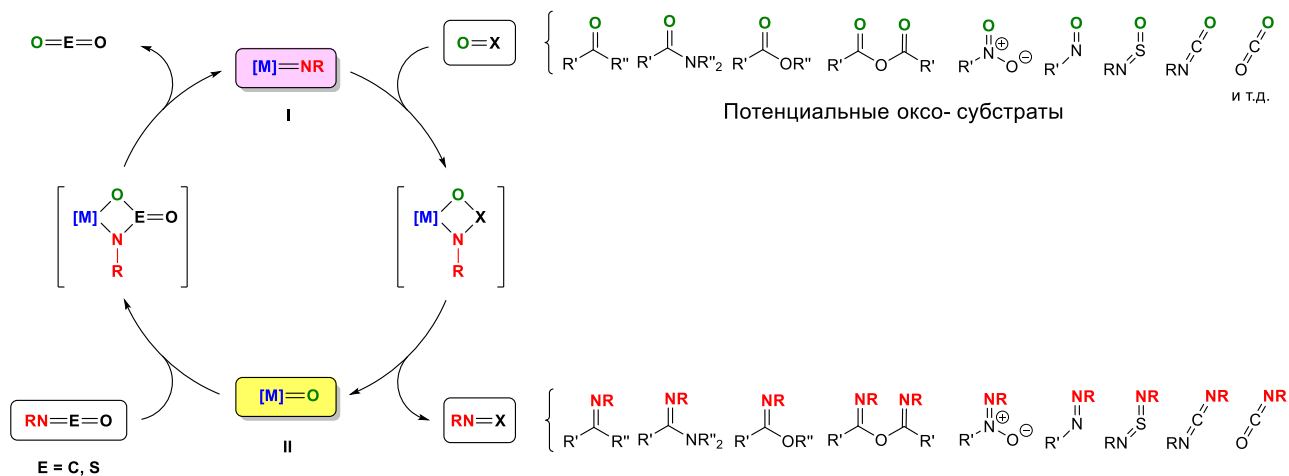


Рисунок 1. Каталитический цикл оксо-имидный гетерометатезиса, где в роли имидирующих агентов выступают *N*-сульфиниламины или изоцианаты.

в этом направлении ограничивались лишь единичными сообщениями об имидировании альдегидов изоцианатами и иминофосфоранами в условиях гомогенного металлокомплексного катализа и серией работ по конденсации изоцианатов в карбодиимиды. Наш первоначальный вклад в развитие данной методологии заключался во введении в реакцию *N*-сульфиниламинов (RN=S=O) в качестве имидирующих агентов, расширении ассортимента альдегидов и распространении реакции на простейшие формамиды. В ходе дальнейшего поиска эффективных каталитических систем нами были сформулированы основные критерии отбора потенциальных металлокомплексных катализаторов оксо-имидного гетерометатезиса (наличие терминальных оксо- или имидного лигандов в координационной сфере металла (структурные формы II и I, Рис.1), мономерность комплекса и др.) и очерчен круг наиболее

перспективных металлов (подгруппы ванадия и титана, лантаниды и актиниды). Основным препятствием на пути использования имидных комплексов этих металлов в гетерометатезисных процессах оказалась ярко выраженная склонность их оксидов к трансформации в олигомерные структуры с мостиковыми оксо-группами, ведущей к дезактивации катализатора на стадии образования оксо-формы (II, Рис.1). Простой и изящный способ решения этой проблемы был предложен нами через использование подходов *SOMC* (*Surface Organometallic Chemistry*). Так, путем *графтинга* (*grafting*) молекулярного прекурсора на термически подготовленный* неорганический носитель обычно оксидной природы (SiO_2 , Al_2O_3 и др.) можно получать изолированные поверхностные комплексы унифицированного строения и состава, ковалентно "привязанные" к подложке. В процессе поиска высокоактивных гетерогенных катализаторов оксо-имидного гетерометатезиса графтинг был успешно опробован нами на SiO_2 в качестве подложки и оказался эффективным для получения как простых монопривитых производных (напр. $(\equiv\text{SiO})\text{V}(\text{O})\text{Cl}_2$ [1]) так и для более сложных металлокомплексных материалов (напр. $(\equiv\text{SiO})_2\text{Ta}(\text{NBu}^t)(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})$ [2]). Важно отметить, что во всех изученных случаях "гетерогенизация" молекулярных комплексов дала более чем 10-кратное увеличение их каталитической активности, что весьма нетипично при переходе от гомогенного к гетерогенному катализу.

Представленный на конкурс цикл работ продолжает данное направление и посвящен разработке гетерогенных катализаторов оксо-имидного гетерометатезиса на основе имидных комплексов титана. Известно, что для селективного протекания графтинга необходима тщательная подборка лигандного окружения металла в молекулярном комплексе. Первоочередную важность имеет природа "жертвенного" лиганда, который должен быть легко замещаем поверхностными силанольными группами и удобен для последующего качественного и главного количественного определения в растворе. Для целевых имидов титана в качестве такового нами была использована 2,5-диметилпирролидная (Me_2Pyr) группа, которая позволила получить мономерный комплекс **2** (Схема 1) – подходящий прекурсор для первого селективно иммобилизованного на SiO_2 имидного комплекса титана **2s** (Схема 2, а) с надежно установленной структурой [3]. Графтинг диароксидных аналогов **3-5** оказался малоселектив-

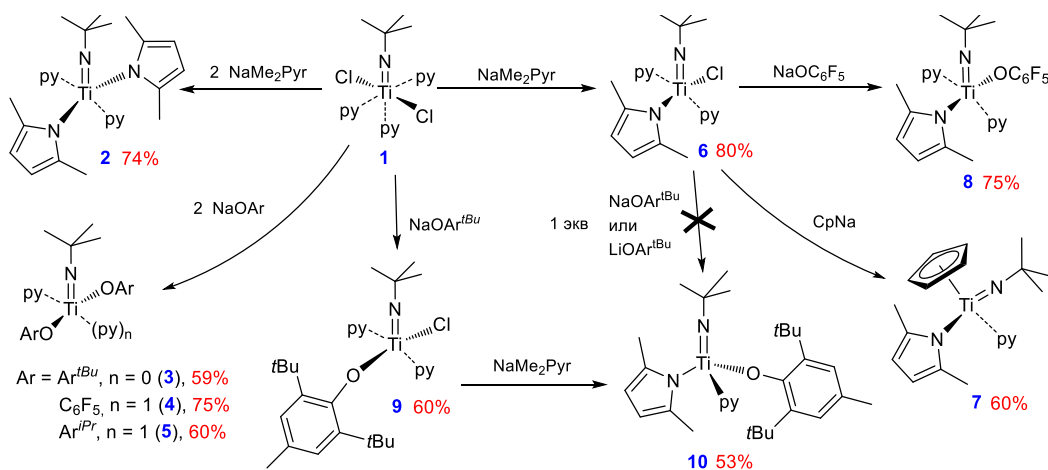


Схема 1. Синтез семейства мономерных *tert*-бутилимидных комплексов титана **2-10**.

* Режим термообработки подложки позволяет регулировать концентрацию и равномерность распределения поверхностных ОН-групп, через которые и реализуется ковалентная фиксация молекулярного прекурсора.

ным с большой долей побочных амидных форм **8's-10's** – продуктов протонирования имидного лиганда поверхностными силанольными группами $\equiv\text{Si-OH}$ (Схема 2, b). Поэтому был осуществлен синтез серии монопирролидных комплексов **6-8** [4] поэтапным замещением атомов хлора в имидодихлориде **1** сначала пирролидным а затем перфторфеноксидным или циклопентадиенильным лигандами. В случае пирролидо-ароксидного комплекса **10** пришлось прибегнуть к обратному порядку обмена. Мономерные по данным РСИ комплексы с терминальным имидным лигандом сохранили его в своих структурах **6s-8s**, **10s** и в процессе графтинга (Схема 2, a) согласно совокупности аналитических данных (корректные баланс масс, твердотельные ^1H - и ^{13}C -ЯМР, ИК-спектры, элементный анализ).

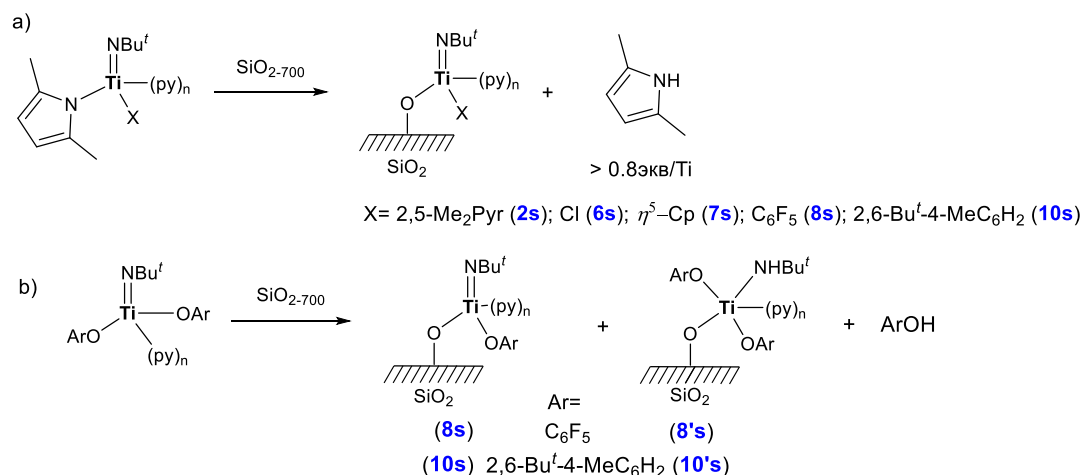


Схема 2. Графтинг молекулярных комплексов **2-8** и **10** на $\text{SiO}_{2-700}^\dagger$.

Тестирование полученных материалов в качестве катализаторов в модельной реакции оксо-имидного гетерометатезиса между *N*-сульфинил-*n*-толуидином и бензофеноном (Рис.2) показало, что природа X-лиганда в иммобилизованных комплексах $(\equiv\text{SiO})\text{Ti}(\text{NBU}^t)\text{X}(\text{py})_n$

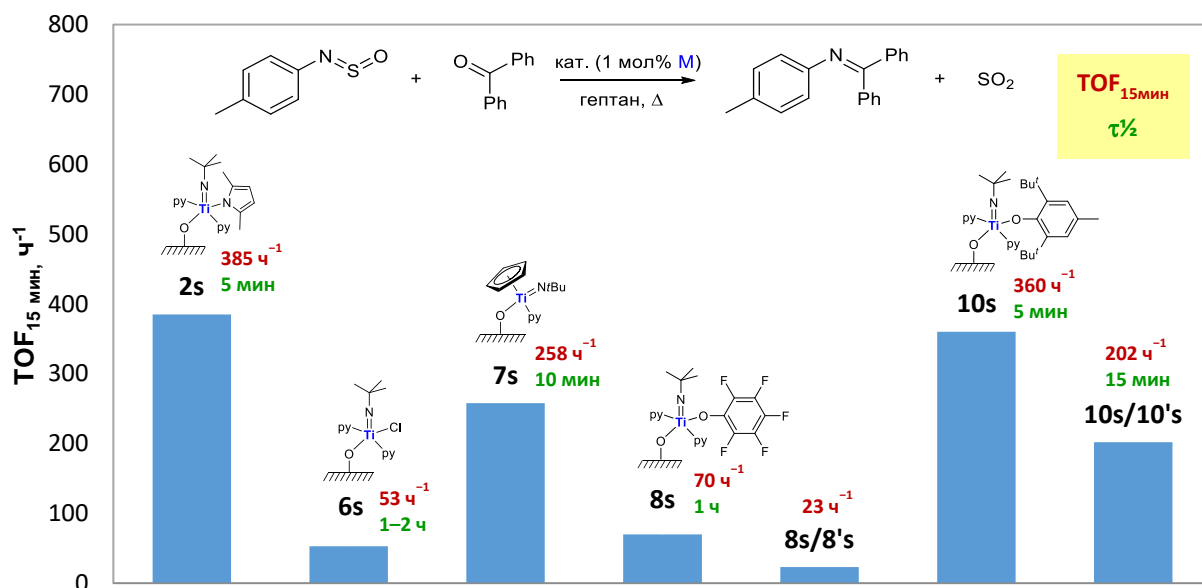


Рисунок 2. Сопоставление каталитической активности иммобилизованных имидов титана **2s**, **6s-8s**, **8s/8's**, **10s**, **10s/10's** в тестовой реакции.

[†] SiO_{2-700} – SiO_2 , дегидроксилированный при 700 °C

оказывает существенное влияние на их активность. Донорные X-лиганды ($X = \text{Me}_2\text{Pug}$, $\eta^5\text{-Cr}$, OAr^{tBu}) в целом способствуют более высокой активности (катализаторы **2s**, **7s**, **10s**), а комплексы, в которых металл находится в электронодефицитном окружении ($X = \text{Cl}$, OC_6F_5), проявляют низкую активность (**6s**, **8s**). Смешанные имидо/амидные поверхностные формы (**8s/8's**, **10s/10's**) со значительной долей последних закономерно существенно уступают по активности имидным (**8s**, **10s**). При этом имидо-пирролидный катализатор **2s** оказался самым активным из полученных на данный момент.

Катализаторы на основе иммобилизованных имидов титана способствовали дальнейшему раскрытию прикладного потенциала реакций оксо-имидного гетерометатезиса. Так при использовании катализатора **2s** показано, что *N*-сульфиниланилины легко имидируют широкий круг кетонов [3], включая такие малореакционноспособные субстраты, как 1,1'-ди-ацетилферроцен [5], давая кетимины (Схема 3), впервые продемонстрирована возможность прямого имидирования лактонов с образованием имидатов [6], показана продуктивность конденсации изоцианатов и *N*-сульфиниламинов в карбодиимиды и сульфодиимины [4] соответственно.

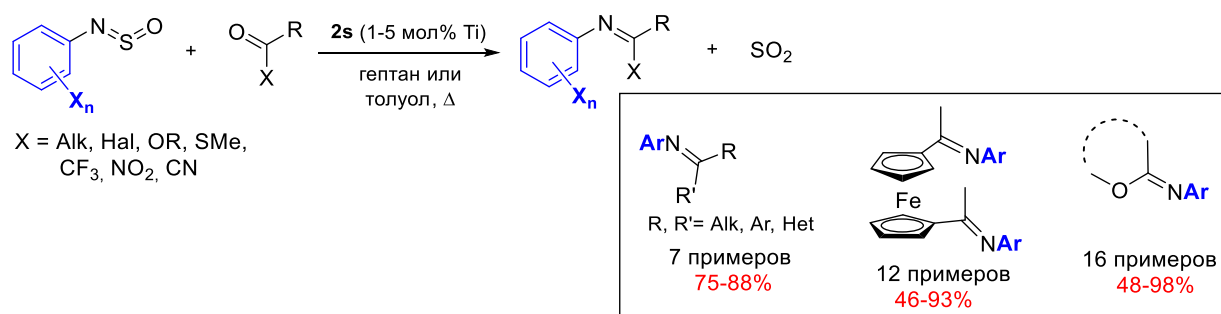


Схема 3. Избранные примеры оксо-имидного гетерометатезиса, катализируемого имидом **2s**.

Таким образом в работе были получены первые примеры имидных комплексов титана, иммобилизованных на SiO_2 и выявлены факторы, влияющие на их каталитическую активность в реакции *N*-сульфиниламинов с карбонильными соединениями. На основе Ti-катализируемых реакций оксо-имидного гетерометатезиса предложены безводные экспресс-методы синтеза иминов широкого круга кетонов и лактонов, труднодоступных через классические синтетические подходы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 19-73-10163.

Список литературы

1. P. A. Zhizhko, A. A. Zhizhin, D. N. Zarubin, N. A. Ustynyuk, D. A. Lemenovskii, B. N. Shelimov, L. M. Kustov, O. P. Tkachenko, G. A. Kirakosyan. *J. Catal.*, **2011**, 283, 108.
2. P. A. Zhizhko, A. A. Zhizhin, O. A. Belyakova, Y. V. Zubavichus, Y. G. Kolyagin, D. N. Zarubin, and N. A. Ustynyuk. *Organometallics*, **2013**, 32, 3611
3. P. A. Zhizhko, A. V. Pichugov, N. S. Bushkov, F. Allouche, A. A. Zhizhin, D. N. Zarubin, N. A. Ustynyuk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 10879.
4. P. A. Zhizhko, A. V. Pichugov, N. S. Bushkov, A. V. Rummyantsev, K. I. Utegenov, V. N. Talanova, T. V. Strelkova, D. Lebedev, D. Mance, D. N. Zarubin, *Organometallics*, **2020**, 39, 1014.
5. A. V. Pichugov, N. S. Bushkov, L. V. Erkhova, P. A. Zhizhko, S. Ch. Gagieva, D. N. Zarubin, N. A. Ustynyuk, D. A. Lemenovskii, H. Yu, L. Wang, *J. Organomet. Chem.*, **2019**, 887, 1.
6. A. V. Rummyantsev, A. V. Pichugov, N. S. Bushkov, O. L. Lependina, T. V. Strelkova, D. Y. Aleshin, P. A. Zhizhko, D. N. Zarubin, *Chem. Comm.*, **2021**, 57, 2625.