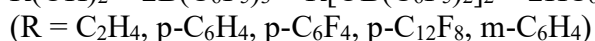
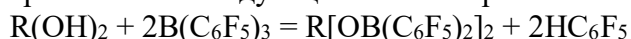


ВОЗМОЖНОСТИ АКТИВАЦИИ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ КОМПЛЕКСАМИ БИДЕНТАТНЫХ КИСЛОТ ЛЬЮИСА ЭЛЕМЕНТОВ 13 ГРУППЫ

И.В. Казаков, А.С. Лисовенко, П.И. Кудина, Е.В. Глухович

*Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия
i.v.kazakov@spbu.ru*

Бидентатные кислоты Льюиса могут выступать как катализаторы [1], компоненты высокомолекулярных комплексов [2] и селективных систем хозяин-гость [3]. Как правило, синтез бидентатных кислот представляет собой сложную задачу с получением достаточно слабых кислотных центров на основе алкилпроизводных $-ER_2$ ($E = B-Ga$). Нами был реализован синтетический подход, заключающийся во взаимодействии сильной кислоты Льюиса $B(C_6F_5)_3$ с диолами в среде неводных растворителей с последующим элиминированием пентафторбензола при нагревании:



Бидентатные кислоты $R[OB(C_6F_5)_2]_2$ выделены в чистом виде и охарактеризованы методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Квантово-химические расчеты сродства к фторид-иону (FIA) показали, что значения для $R[OB(C_6F_5)_2]_2$ больше, чем для исходного $B(C_6F_5)_3$. Это позволяет рекомендовать синтетический подход для получения полидентатных суперкислот Льюиса.

При взаимодействии сильных кислот Льюиса со стерически загруженными основаниями Льюиса может наблюдаться образование разведенных Льюисовых пар (Frustrated Lewis Pairs, FLP) выступающих в качестве активаторов водорода и других малых молекул [4]. Бидентатные кислоты $R[OB(C_6F_5)_2]_2$ могут выступать в качестве компонента разведенных Льюисовых пар с тритретбутилфосфином, что было показано методом ЯМР. Комплексы $R[OB(C_6F_5)_2]_2$ с пиразином или 3,3'-бипиридином могут образовывать напряженные циклические структуры, также выступающие в роли разведенных Льюисовых пар. Проведенные квантово-химические расчеты указывают неактивность комплексов $R[OB(C_6F_5)_2]_2 \cdot LL$ ($LL = \text{пуз}, 3,3'\text{бипири}$) для активации молекул водорода и монооксида углерода, что также подтверждается результатами ЯМР-спектроскопии. Исследование показало, что активация малых молекул комплексами бидентатных кислот возможна при оптимизации размеров и напряженности цикла.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда 23-23-00597. Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Вычислительный центр».

1. Kessler S.N., Neuburger M., Wegner H.A., Bidentate Lewis acids for the activation of 1,2-diazines – a new mode of catalysis // *Eur. J. Org. Chem.* 2011., P. 3238 – 3245.
2. Horstmann J., Hyseni M., Mix A., Neumann B., Stammeler H.-G., Mitzel N.W., From bidentate gallium Lewis acids to supramolecular complexes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017., V. 56., P. 1 – 6.
3. Niermeier P., Blomeyer S., Bejaoui Y.K.J., Beckmann J.L., Neumann B., H.-G., Mitzel N.W., Bidentate boron-Lewis acids – selectivity in host-guest complex formation // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019., V. 58., P. 1965 – 1969.
4. Lam J., Szkop K. M., Mosaferi E., Stephan D. W., FLP catalysis: main group hydrogenations of organic unsaturated substrates., 2019, // *Chemical Society Reviews.* V. 48., № 13., P. 3592 – 3612.