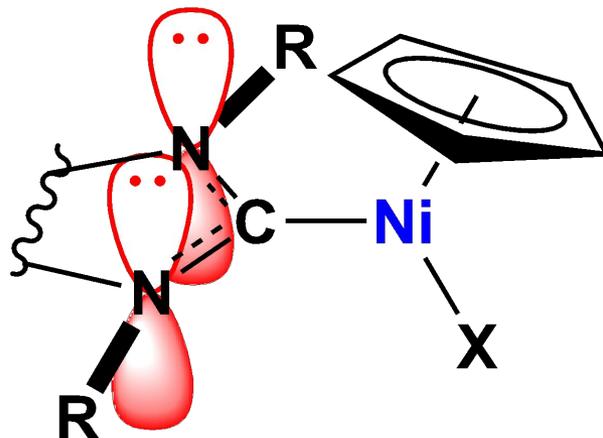


Разработка Ni/NHC катализаторов для реакции C-N присоединения гетероциклов к кратным связям углерод-углерод

**Магистерская диссертация
студентки 2 курса
группы 180401-Хта-019
Старовойтовой Ольги
Александровны**



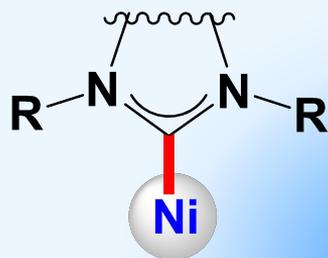
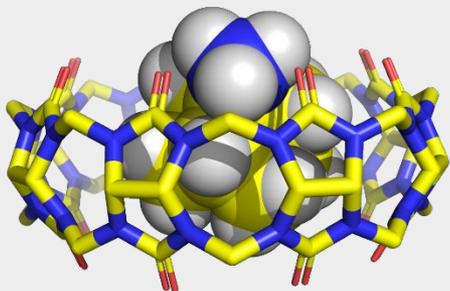
Научный руководитель доцент, к.т.н. Астахов А.В.

Южно-Российский Государственный политехнический университет
(НПИ)
им. М.И. Платова,
химико-технологический факультет

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ Ni/NHC КОМПЛЕКСОВ

Органометаллические материалы

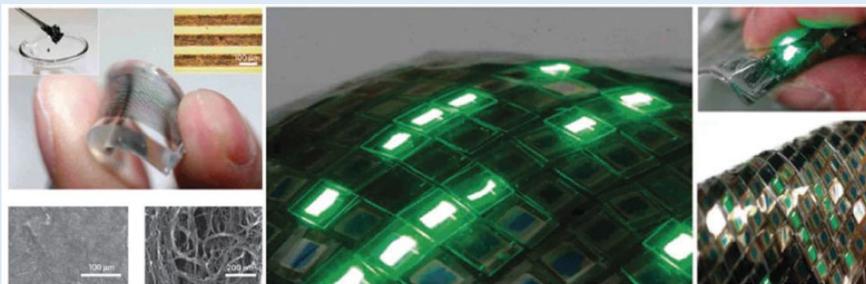
1. Жидкие кристаллы
2. Координационные полимеры
3. Металл-органические каркасные структуры



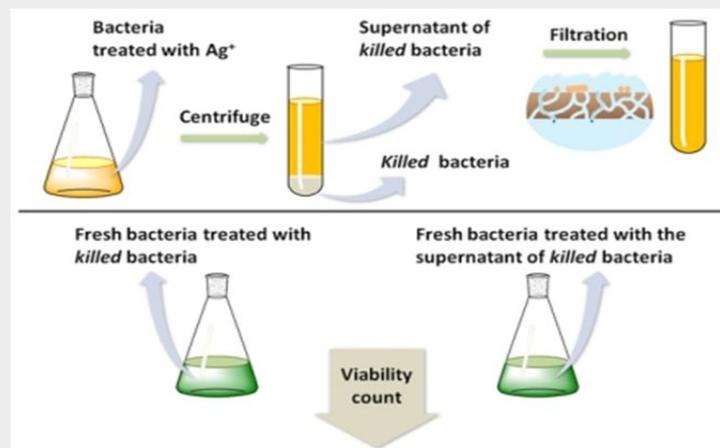
Катализ

1. Реакции метатезиса олефинов (Нобелевская премия 2005)
2. Реакции кросс-сочетания (Нобелевская премия 2010)
3. Ассиметрический синтез и др.

Светодиоды

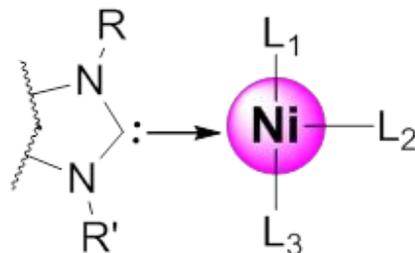


Металлофармацевтика



Мертвые бактерии убивают живых

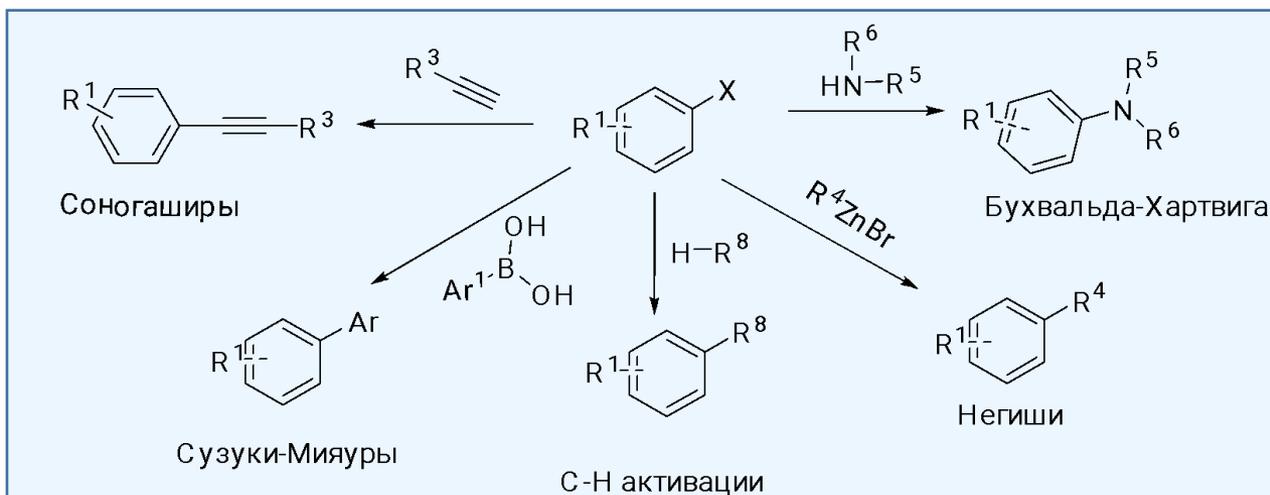
ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ Ni/NHC КОМПЛЕКСОВ



Заменители дорогостоящих платиновых и палладиевых катализаторов

Соединение	Ni	NiCl ₂	Pd	PdCl ₂	Pt
Цена в Долларах США (за кг)	17.5	1727.8	90214.9	104360.6	36857.6

Широкие перспективы для проведения разнообразных каталитических реакций



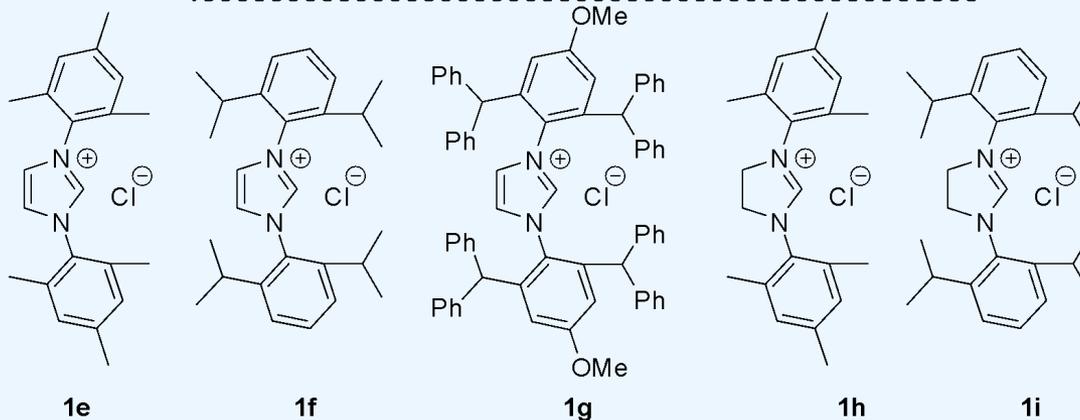
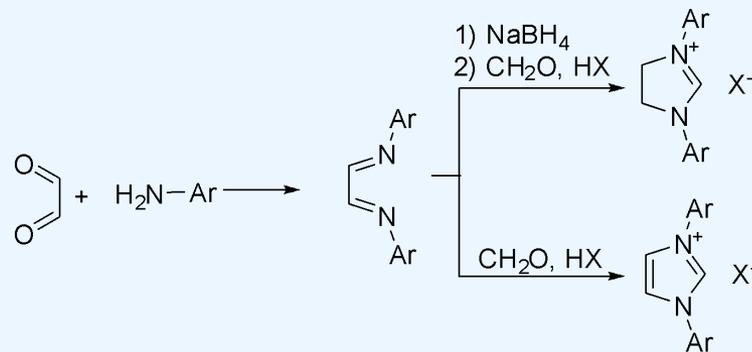
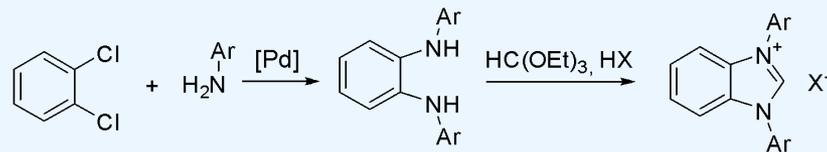
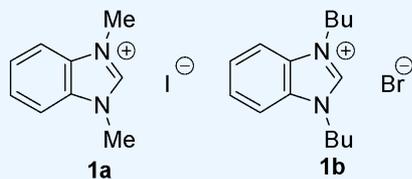
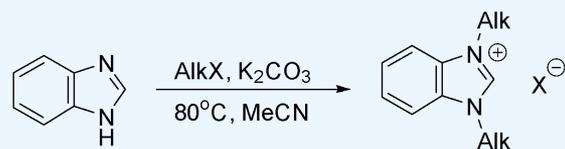
ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ

Цель работы: разработать новые высокоактивные Ni/NHC катализаторы и исследовать их каталитическую активность на примере реакций C-H функционализации гетероциклических соединений

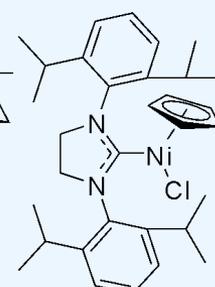
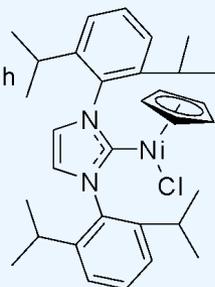
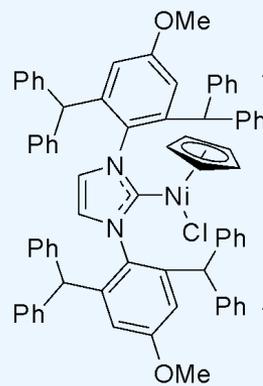
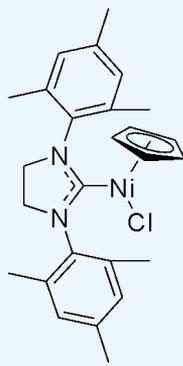
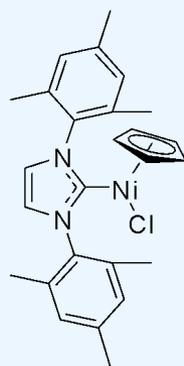
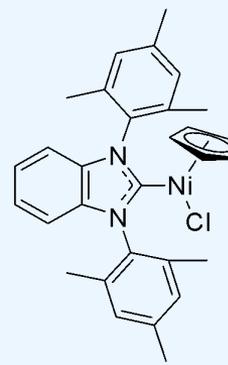
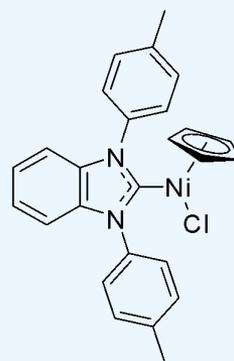
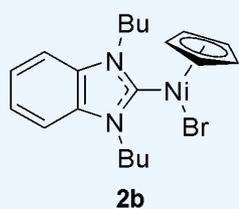
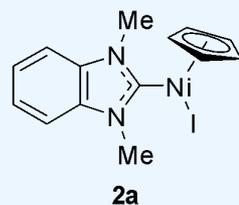
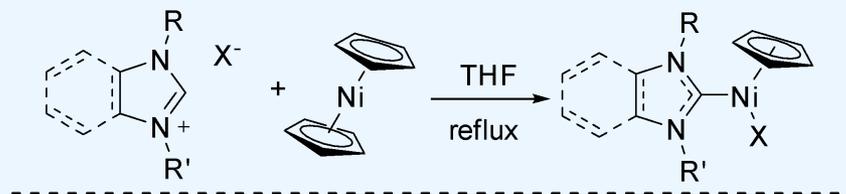
Задачи:

1. Изучить литературную базу и составить литературный обзор, в котором приведены основные аспекты о Ni/NHC комплексах и сопутствующих им соединениях;
2. Экспериментально получить прекурсоры NHC лигандов – азолиевые соли, на основе которых должны быть синтезированы высокоактивные и стабильные Ni/NHC комплексы;
3. Исследовать каталитическую активность Ni/NHC комплексов в условиях модельной реакций C-H функционализации гетероциклических соединений;
4. Выполнить анализ «структура Ni/NHC – каталитическая активность» и установить факторы, влияющие на каталитическую активность комплексов Ni/NHC в модельной реакции C-H функционализации гетероциклических соединений;
5. Выявить типы комплексов, обладающие наиболее высокой каталитической активностью и представляющие интерес в качестве новых эффективных катализаторов реакций C-H присоединения гетероциклов к кратным связям углерод-углерод.

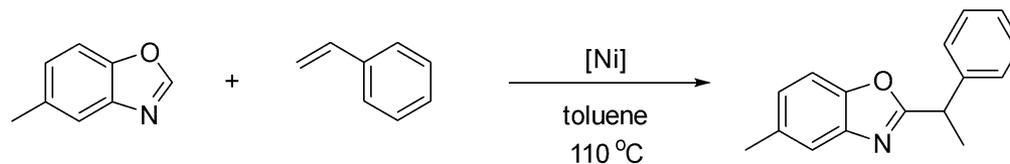
СИНТЕЗ ПРОЛИГАНДОВ ДЛЯ СИНТЕЗА Ni/NHC КОМПЛЕКСОВ



СИНТЕЗ Ni/NHC КОМПЛЕКСОВ

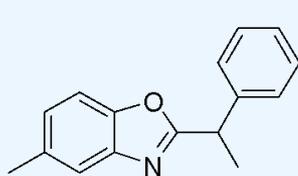
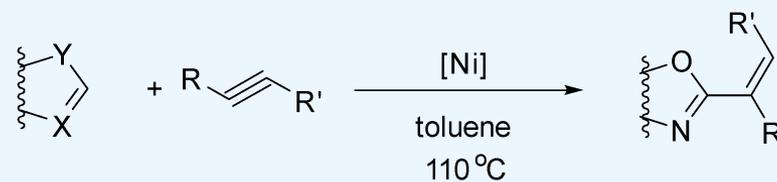
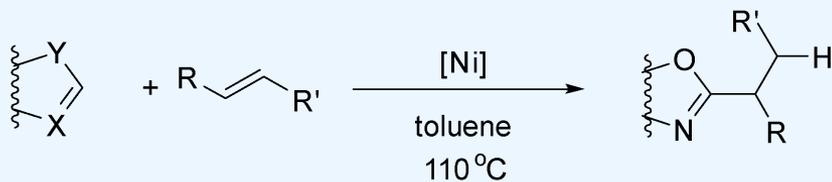


ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ C-H АКТИВАЦИИ

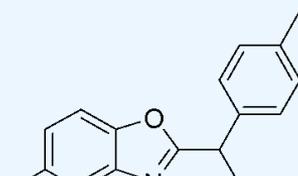


№ опыта	[Ni] (мол%)	Восстановитель	Время реакции, ч	Выход продукта реакции
1	2e (10)	NaH	3	95
2	2e (10)	NaBH ₄	3	44
3	2e (10)	LiAlH ₄	3	10
4	2e (10)	Na	3	40
5	2e (10)	Mg	3	0
6	2e (10)	tBuOK	3	12
7	2e (10)	HCOONa	3	98
8	2e (10)	HCOONa	5	99
9	2e (5)	HCOONa	20	99
10	2e (2.5)	HCOONa	20	82
11	2a (10)	HCOONa	20	0
12	2b (10)	HCOONa	20	10
13	2c (10)	HCOONa	20	3
14	2d (10)	HCOONa	20	95
15	2f (10)	HCOONa	20	34
16	2g (10)	HCOONa	20	4
17	2h (10)	HCOONa	20	1
18	2i (10)	HCOONa	20	0

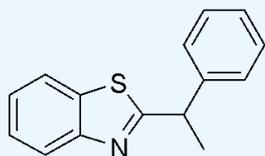
СИНТЕЗ ПРОДУКТОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ И АЛКЕНИЛИРОВАНИЯ АЗОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ



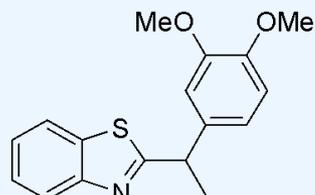
3a



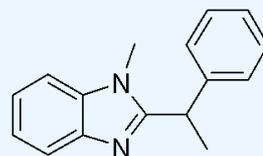
3b



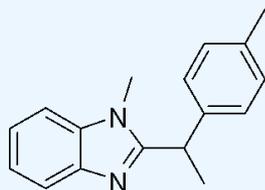
3c



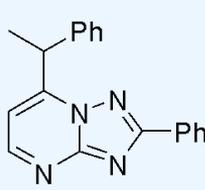
3d



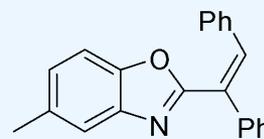
3e



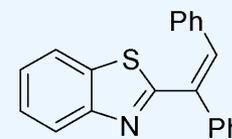
3f



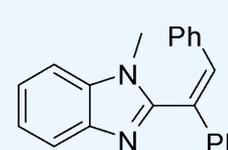
3g



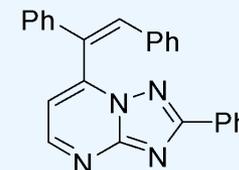
4a



4b



4c



4d

ВЫВОДЫ:

- Была изучена обширная литературная база и составлен литературный обзор, в котором приведены основные аспекты о Ni/NHC комплексах и сопутствующих им соединениях.
- Были получены высокоактивные и стабильные Ni/NHC комплексы, проявляющие высокие каталитические свойства в разнообразных никель-катализируемых реакциях.
- Была исследована каталитическая активность полученных нами Ni/NHC комплексов в условиях модельной реакции C-N функционализации гетероциклических соединений. Проведен анализ зависимости структуры Ni/NHC комплекса на его каталитическую активность и установлены факторы, влияющие на ход реакции C-N функционализации гетероциклических соединений. Были выявлены наиболее активные катализаторы, представляющие интерес в качестве новых эффективных катализаторов реакций C-N присоединения гетероциклов к кратным связям углерод-углерод.
- Были синтезированы и препаративно выделены продукты реакции C-N активации на основе бензимидазола, триазолпиримидинов и др., которые представляют определенный интерес в качестве биологически активных соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

«Каталитические системы Ni/NHC как альтернатива палладиевым катализаторам в реакциях C-H арилирования α -арилкетонов»

С.Б. Солев, К.Е. Шепеленко, О.А. Старовойтова, А.В. Астахов

Данная статья была опубликована в сборнике материалов XXII Международной практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке»

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!