

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ НАПРЯЖЕННЫХ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Флид В.Р., Шамсиев Р.С., Дураков С.А.

*МИРЭА - Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
Москва, проспект Вернадского, д.86,
e-mail: vitaly-flid@yandex.ru*

Напряженные ненасыщенные карбоциклические углеводороды, имеющие норборненую структуру, являются важными объектами в органической химии. Применение каталитических методов и подходов позволяет получать на их основе уникальные соединения с заданными свойствами при помощи весьма ограниченного количества технологических стадий. Особенностью таких реакций является реализация возможности использования дополнительной энергии напряжения для решения вопросов селективности различного уровня – регио-, стерео-, энантио-.

Проблемы избирательности в многомаршрутных реакциях с участием норборнадиена (НБД) и его производных приобретают первостепенную важность. На примере реакций гомодимеризации и аллилирования НБД и норборненов, содимеризации НБД с эфирами акриловой кислоты и метилвинилкетона показана возможность регулирования скоростью и селективностью различного уровня. Исследованы пути формирования никелевых и палладиевых катализаторов, спектральными и изотопными методами выявлены ключевые интермедиаты, установлены кинетические закономерности, предложены непротиворечивые механизмы. В ряде случаев обнаружены парамагнитные комплексы никеля (I) и (III) - потенциальные катализаторы или интермедиаты процессов с участием НБД. Предложен механизм их формирования. Однако роль этих комплексов в катализе остается неясной.

Впервые разработаны новые технологичные гетерогенные катализаторы для реакций с участием НБД. Проведено сопоставление эффективности их применения с металлокомплексными аналогами.

Выполнено квантово-химическое моделирование никель-катализируемых процессов с участием НБД. Теоретические подходы позволили осуществить молекулярный дизайн каталитических систем, детализировать механизмы, предсказать наиболее вероятные маршруты реакций и оптимизировать условия их протекания.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 18-13-00415).