

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ им.
А. Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
Лаборатория Металлоорганических соединений

**ДОКЛАД ОБ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ:**

**«Полусэндвичевые комплексы родия с
иминофосфонамидными лигандами: синтез, физико-
химические свойства и применение в катализе»**

1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

Автор:

Некрасов Роман Игоревич

Научный руководитель:

к.х.н., с.н.с. Кальсин Александр Михайлович

Москва – 2025

Пентаметилциклопентадиенильные комплексы родия зарекомендовали себя как активные катализаторы различных процессов. Из огромного количества известных полусэндвичевых комплексов родия лишь небольшое количество комплексов содержат в своем составе κ^2 -N,N-моноанионный лиганд (Рисунок 1). Среди них основную долю занимают амин-амидные комплексы, которые нашли широкое применение как катализаторы энантиоселективного восстановления кетонов во вторичные спирты, известные как катализаторы Икария [1]. Родственные комплексы с меньшим, четырехчленным, метallaциклом еще более редки [2–8].

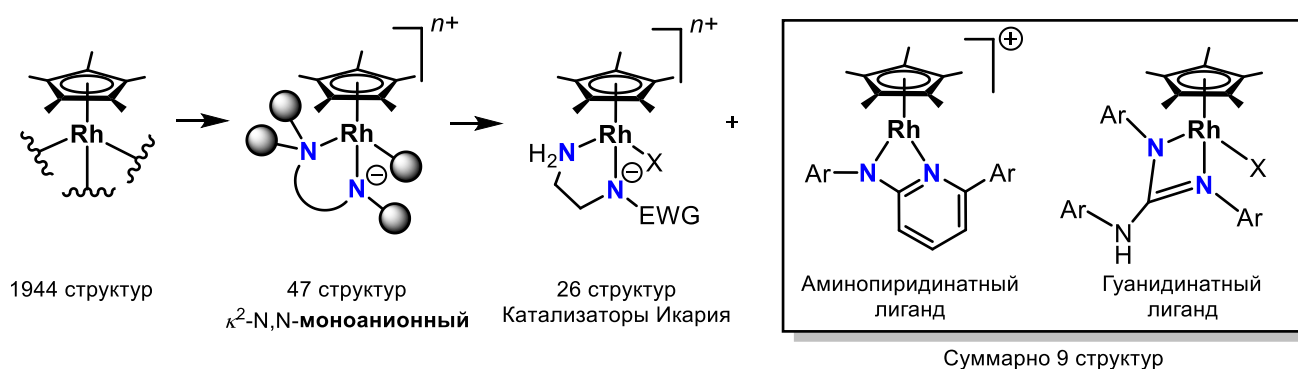


Рисунок 1. Разнообразие полусэндвичевых комплексов родия

Аминопиридинатные и гуанидинатные лиганды можно отнести к гетероатомным аналогам аллильного лиганда. Среди таких лигандов наиболее известны амидинатный (NCN), триазенидный (NNN) и иминофосфонамидный (NPN) (Рисунок 2). Ранее считалось, что они имеют одинаковое электронное строение, однако в нашей лаборатории было установлено, что NPN-лиганд имеет цвиттер-ионную структуру [9].

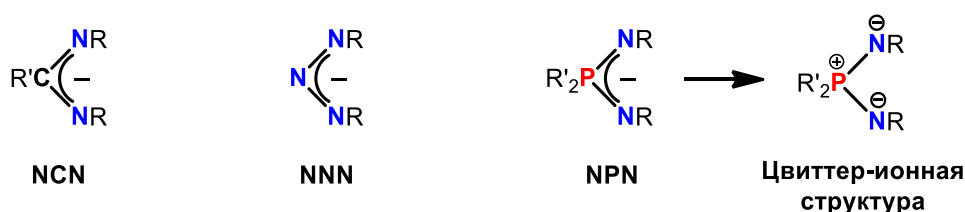


Рисунок 2. Гетероатомные аналоги аллильного лиганда

Такое строение позволяет эффективно стабилизировать электронодефицитные конфигурации атомов металлов в плоском метallaцикле в отличие от амидинатного лиганда [10] (Рисунок 3).

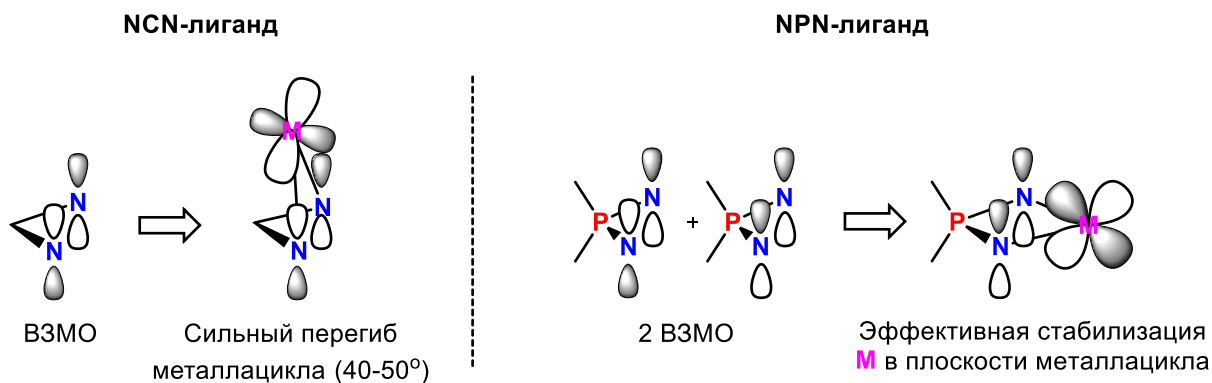


Рисунок 3. Стабилизация электронодефицитных конфигураций атомов металла амидинатным лигандом (слева) и иминофосфонамидным лигандом (справа)

Химия NPN-комплексов в основном изучена для ранних переходных металлов благодаря их возможности эффективно катализировать олиго-, полимеризацию и циклопропанирование алкенов [10]. В нашей лаборатории проводятся систематические исследования NPN-комплексов металлов платиновой группы (Рисунок 4). В литературе известны NPN-комплексы рутения [11], платины и палладия [9], но об NPN-комплексах родия информации нет. Принимая во внимание широкое использование полусэндвичевых комплексов родия в каталитических процессах и способности NPN-лигандов к стабилизации электронодефицитных состояний атома металла, ожидается, что такие комплексы смогут эффективно катализировать процессы переноса атомов водорода – гидрирования или дегидрирования субстратов.

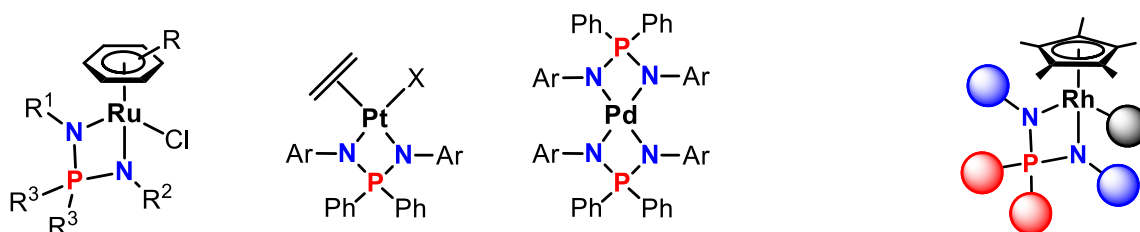


Рисунок 4. Известные представители NPN-комплексов металлов платиновой группы (слева) и общее строение полусэндвичевых NPN-комплексов родия (справа)

Таким образом, целью настоящего исследования были разработка методов синтеза неизвестных ранее полусэндвичевых комплексов родия с иминофосфонамидными лигандами, исследование их реакционной способности, а также каталитических свойств в процессах гидрирования карбонильных соединений и дегидрирования амин-боранов. В качестве NPN-лигандов были выбраны три иминофосфонамида: два симметричных (**A**, **C**) и один несимметричный (**B**) с толильным и метильным заместителями при атомах азота (Рисунок 5).

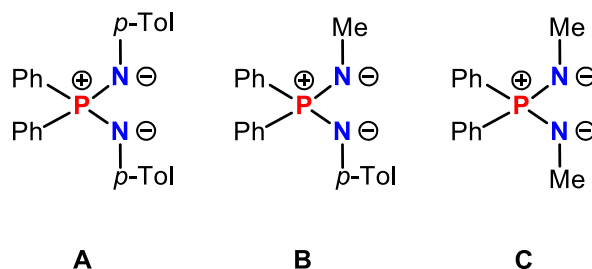


Рисунок 5. Используемые в данной работе иминофосфонамидные лиганды

Предшественниками NPN-лиганда являются диаминофосфониевые соли и иминофосфонамины. Они синтезируются из дифенилхлорфосфина последовательным бромированием и аминированием атома фосфора. Такой подход универсален и позволяет получить как симметричные, так и несимметричные иминофосфонамины (Схема 1).

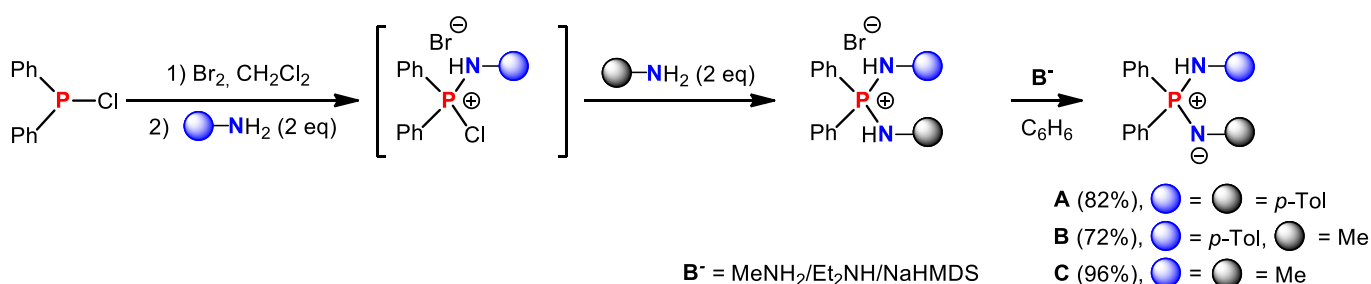


Схема 1. Общая схема синтеза предшественников NPN-лиганда

Неизвестные ранее 18 $\bar{e}$ хлоридные NPN-комплексы родия были получены реакцией димерного родиевого комплекса с иминофосфонамидом натрия, генерируемом *in situ* (Схема 2). Комплексы получаются с хорошим выходом, за исключением неустойчивого диметильного комплекса **1c**, который удалось зафиксировать только методом ЯМР. Строение двух остальных комплексов было установлено методом РСА (Рисунок 6).

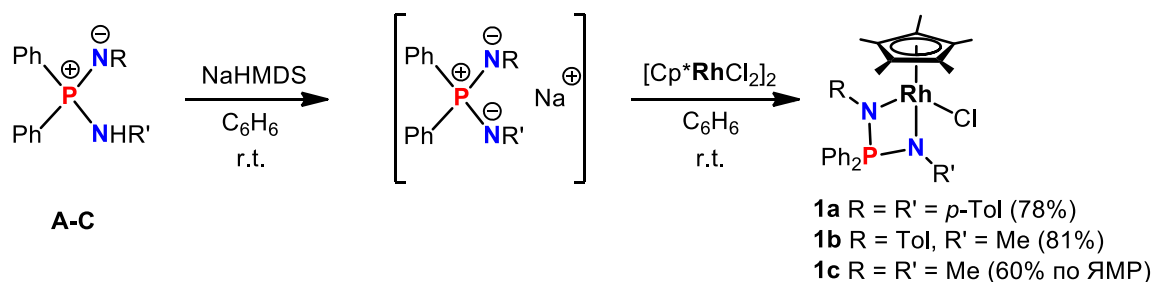


Схема 2. Общая схема синтеза 18 $\bar{e}$ хлоридных NPN-комплексов родия(III)

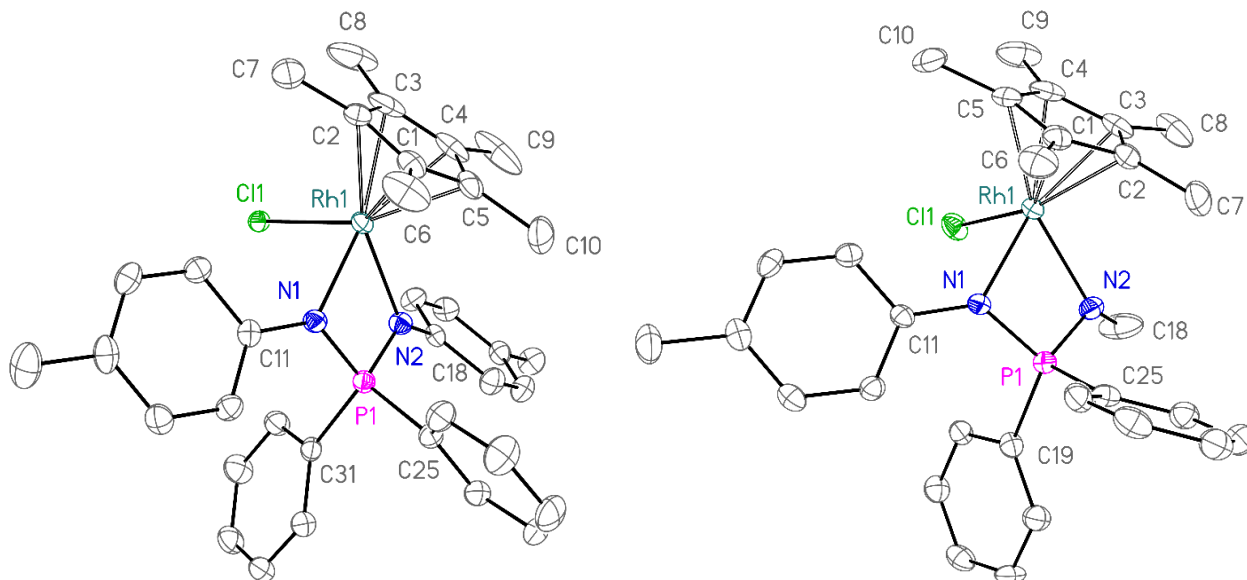


Рисунок 6. Молекулярные структуры комплексов **1a** (слева) и **1b** (справа)

Новые 16ē катионные комплексы легко образуются в результате метатезисного обмена хлоридного лиганда на некоординирующий анион (Схема 3).

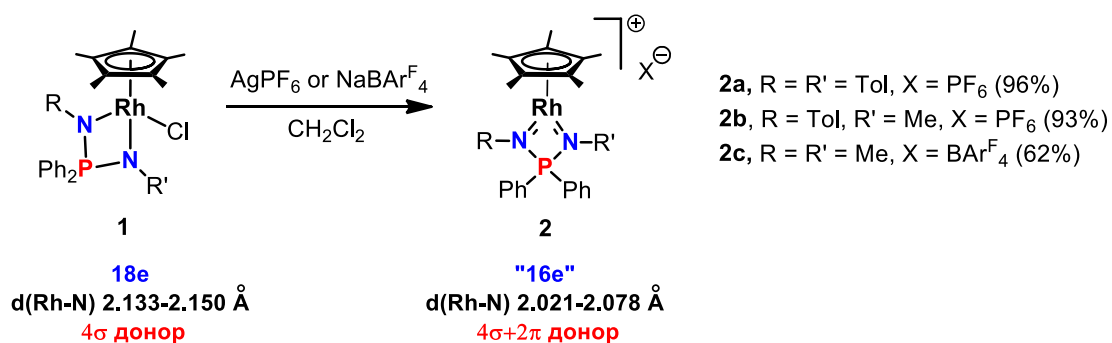


Схема 3. Общая схема синтеза катионных NPN-комплексов родия(III)

Следует отметить, что все три комплекса, включая диметильный, очень устойчивы. Их строение было также установлено методом РСА (Рисунок 7). В них наблюдается значительное укорочение связи Rh–N по сравнению с хлоридными комплексами, которое обусловлено дополнительным π-донированием с атомов азота на атом металла (Рисунок 8).

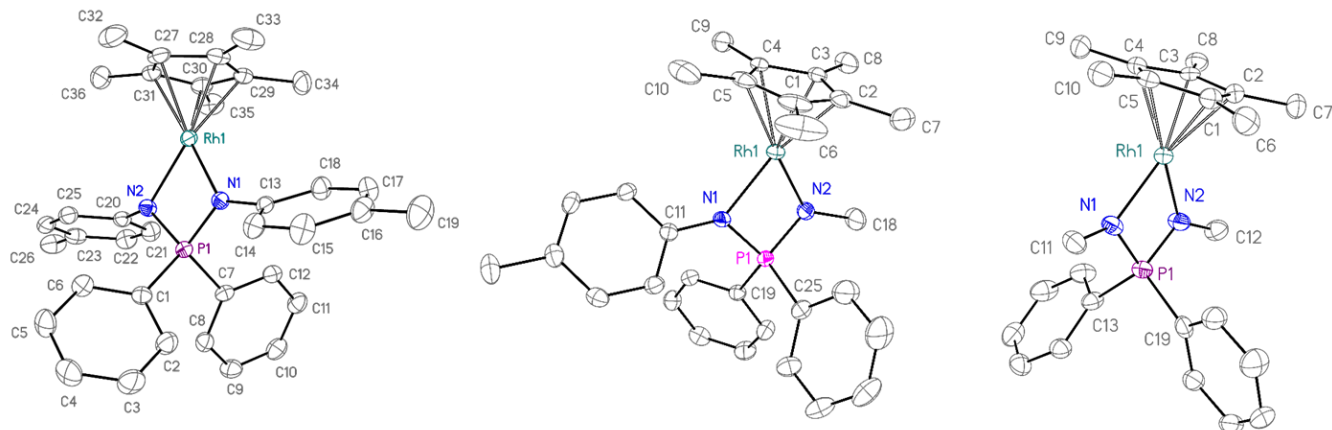


Рисунок 7. Молекулярные структуры комплексов **2a** (слева), **2b** (по центру), **2c** (справа)

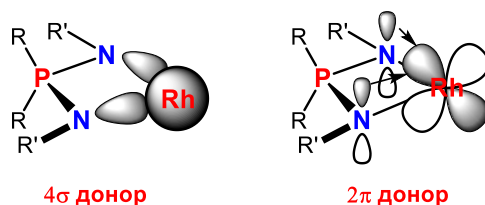


Рисунок 8. Возможные варианты перекрывания орбиталей NPN-лиганда и орбиталей родия в случае 18 $\bar{e}$ и «16 $\bar{e}$ » комплексов

Катионные комплексы являются формально электронно ненасыщенными, поэтому они могут координировать внешние лиганды, например, пиридин. Методом УФ-видимой спектроскопии было найдено, что координация пиридина является слабоэкзотермическим процессом ($\Delta_r H_{298} = -10.4 \pm 0.3$ ккал/моль, $\Delta_r S_{298} = -25 \pm 2$ кал/(моль·К)), и направление реакции определяется в первую очередь энтропией. Поэтому при комнатной температуре реакция практически не идет, но при низких температурах нацело образуется пиридиновый аддукт (Схема 4, Рисунок 9). Таким образом, неподеленные пары атомов азота NPN-лиганда конкурируют со внешним σ -донорным пиридином за предоставление электронной плотности атому металла.

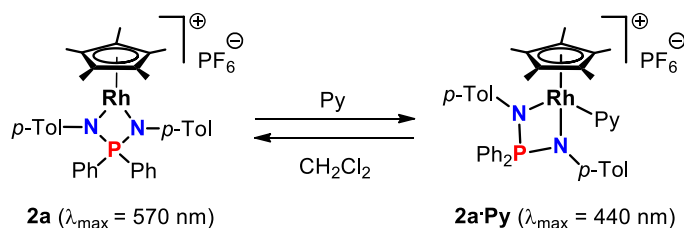


Схема 4. Схема взаимодействия комплекса **2a** с пиридином

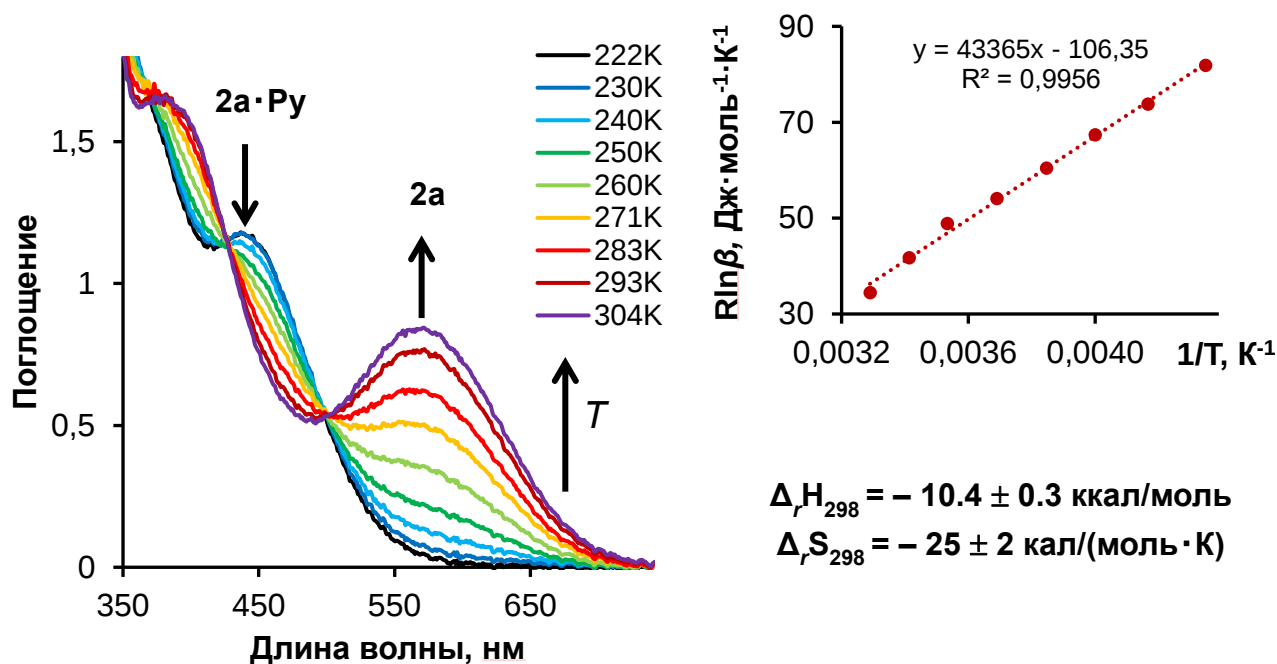


Рисунок 9. Спектр УФ-видимой области для смеси 1.6 мМ комплекса **2a** и 3.2 мМ пиридина (**2a**:Py = 1:2) в диапазоне температур 222–304К (слева) и зависимость $R\ln\beta$ от $1/T$ для реакции координации пиридина к **2a**.

Монооксид углерода, как лиганд с большей способностью к обратному π -донированию, при координации с комплексами **2** дает карбонил-карбамоильные комплексы **3**, являющиеся продуктами присоединения двух молекул CO, которые были охарактеризованы, в том числе, рентгеноструктурно (Рисунок 10).

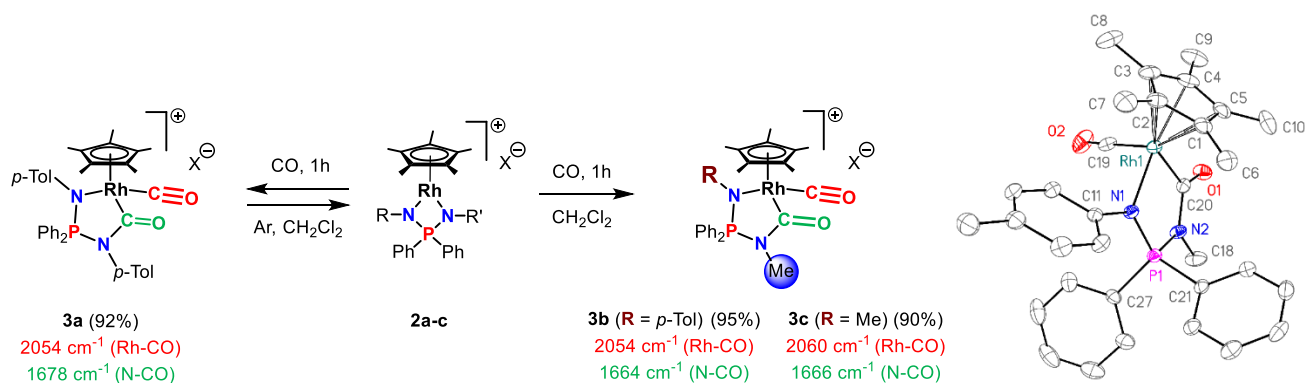


Рисунок 10. Схема взаимодействия комплексов **2** с CO (слева) и молекулярная структура карбонил-карбамоильного комплекса **3b** (справа)

Единственный известный в литературе карбонил-карбамоильный комплекс родия (Схема 5), получающийся из аминопиридинатного 16 $\bar{e}$ комплекса, образуется мгновенно и необратимо [8]. В нашем случае реакция происходит медленно, а в случае комплекса с дитолильным лигандом она обратима.

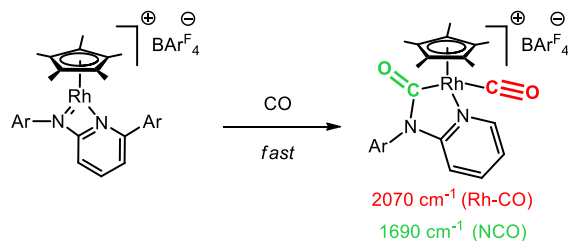


Схема 5. Схема взаимодействия комплекса $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{ApCO})](\text{BARF}_4)$ с CO

Обратимое присоединение CO к дитолильному комплексу **2a** было исследовано постадийно (Схема 6).

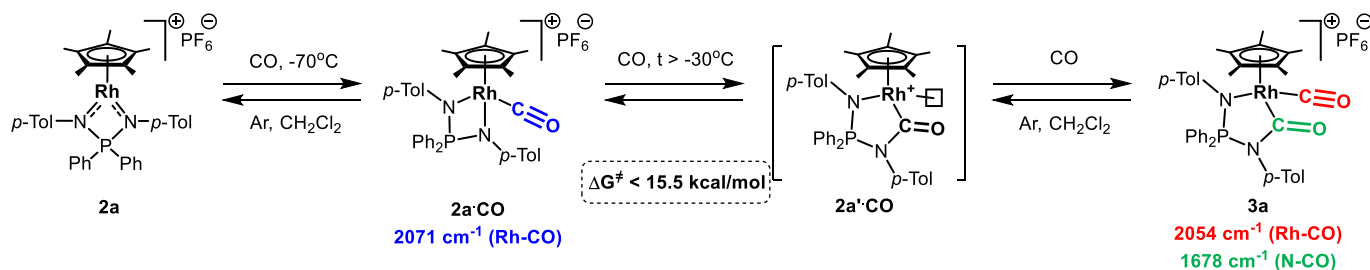


Схема 6. Предполагаемый механизм взаимодействия комплекса **2a** с CO

При низких температурах образуется исключительно терминальный монокарбонильный комплекс **2a·CO**, который при отогревании раствора диспропорционирует в исходный комплекс **2a** и карбонил-карбамоильный продукт **3a**. Это заключение было сделано на основании кинетических данных, полученных методом ИК-спектроскопии (Рисунок 11). Промежуточно образующийся 16ē карбамоильный интермедиат **2a'·CO** зафиксировать не удастся, но была получена оценка энергии активации внедрения CO по связи Rh–N ($\Delta G_{298}^\ddagger < 15.5$ ккал/моль) из скорости образования **3a** при -10°C .

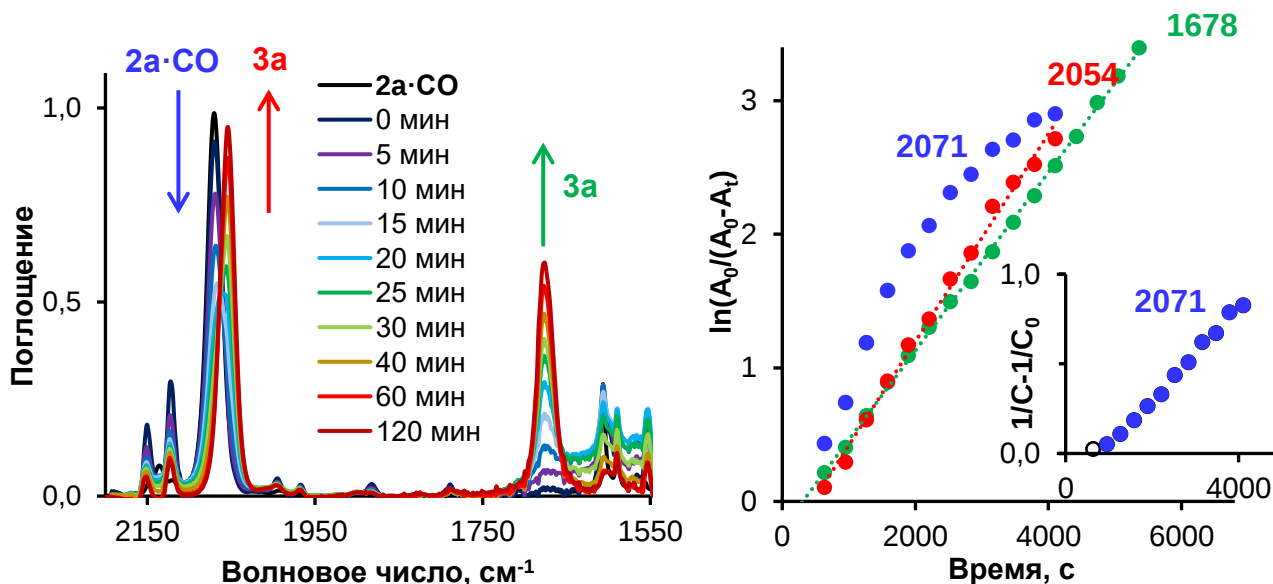


Рисунок 11. Мониторинг диспропорционирования $2a \cdot CO$ (5.0 мМ в CH_2Cl_2) методом ИК-спектроскопии при $-10^\circ C$ (слева) и кинетические кривые первого порядка (или второго порядка – во вставке) для полос исходного комплекса $2a \cdot CO$ (2071 cm^{-1}) при его диспропорционировании и продукта $3a$ (1678 и 2054 cm^{-1}). Во вставке дана кинетическая кривая второго порядка изменения интенсивности для полосы 2071 cm^{-1} .

Устойчивый карбамоильный комплекс был получен при замене лабильного терминального CO на хлоридный лиганд (Рисунок 12). Его строение было установлено методом РСА. Высокая основность атомов азота NPN-лиганда обеспечивает стабильность карбамоильного цикла, и при обычных условиях выделения CO не происходит.

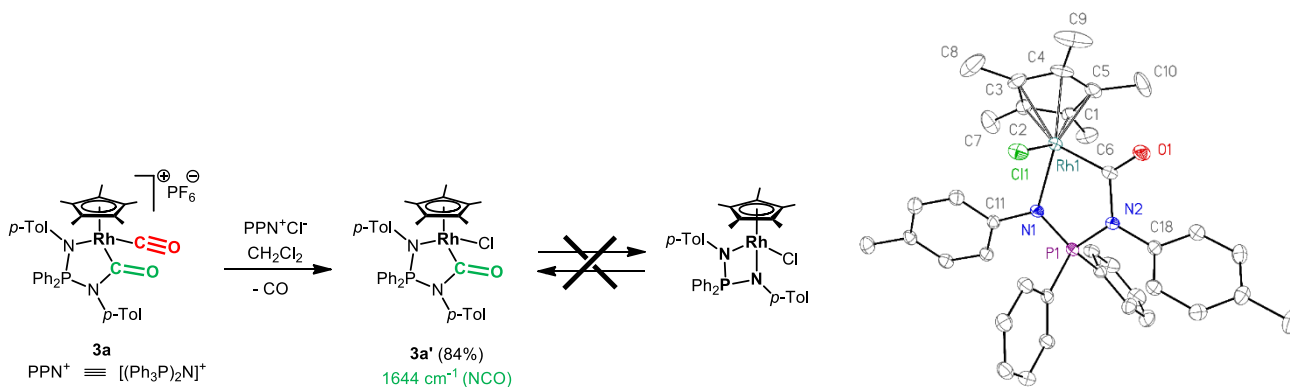


Рисунок 12. Схема получения устойчивого карбамоил-хлоридного комплекса родия $3a'$ (слева) и его молекулярная структура (справа)

Лиганд Cr^* в комплексах **1** реакционно способен. При действии на них основания количественно образуются η^4 -тетраметилфульвеновые NPN-комплексы родия(I), которые были охарактеризованы только спектрально методом ЯМР на ядрах 1H , ^{31}P , ^{13}C (Рисунок 13).

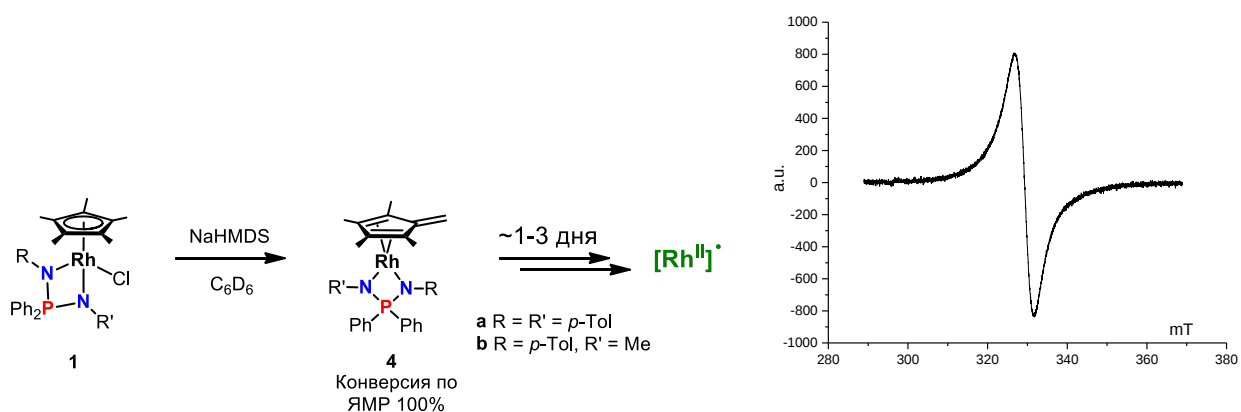


Рисунок 13. Схема генерирования фульбеновых комплексов **4** и их дальнейшая деградация (слева) и ЭПР-спектр комплекса **4a** через несколько дней после стояния в инертной атмосфере (справа)

Эти комплексы стабильны в инертной атмосфере в течение нескольких часов, постепенно превращаясь в парамагнитные соединения родия(II) (Рисунок 14). Следует отметить, что ранее в литературе образование нейтральных тетраметилфульбеновых комплексов родия при депротонировании пентаметилциклопентадиенильного лиганда предполагалось обычно косвенно при его функционализации [12], а единственным примером выделенного комплекса был катионный тетраметилфульбеновый комплекс с тремя фосфиновыми лигандами $[(\eta^4\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3]^+$ [13].

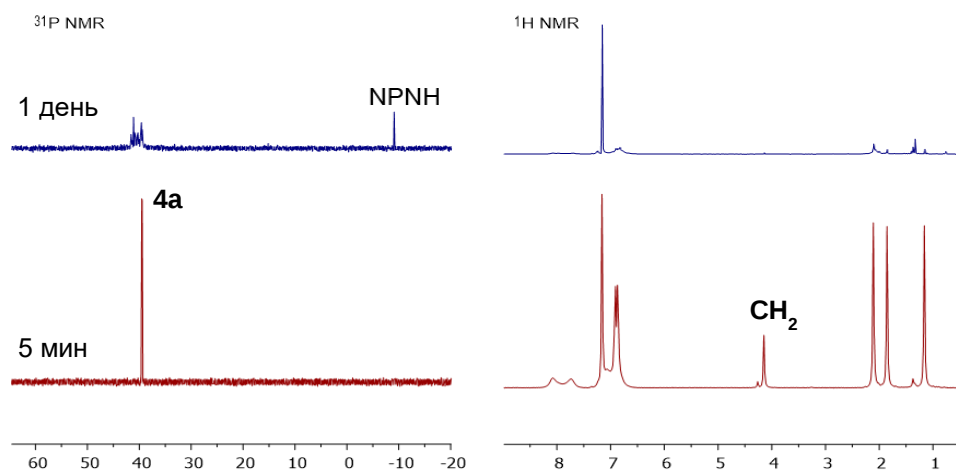


Рисунок 14. ^1H и ^{31}P -ЯМР мониторинг поведения **4a** в C_6D_6 сразу после добавления NaHMDS (снизу) и через 3 дня (сверху)

Количественное генерирование фульбеновых NPN-комплексов родия впервые позволило нам показать возможность стехиометрического межмолекулярного металлоциклоприсоединения диенов и α,β -ненасыщенных кетонов с образованием продуктов 1,4- и 1,2-присоединения (Схема 7).

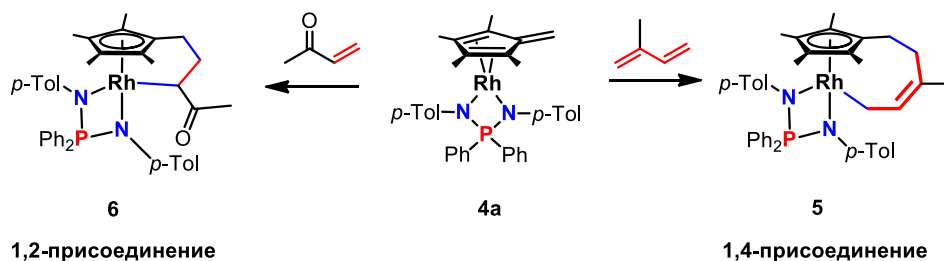


Схема 7. Схема взаимодействия фульвенового комплекса родия **4a** с метилвинилкетонам (слева) и с изопреном (справа)

Строение изопренового (**5**) и метилвинилкетонного (**6**) продуктов было установлено методом РСА (Рисунок 15).

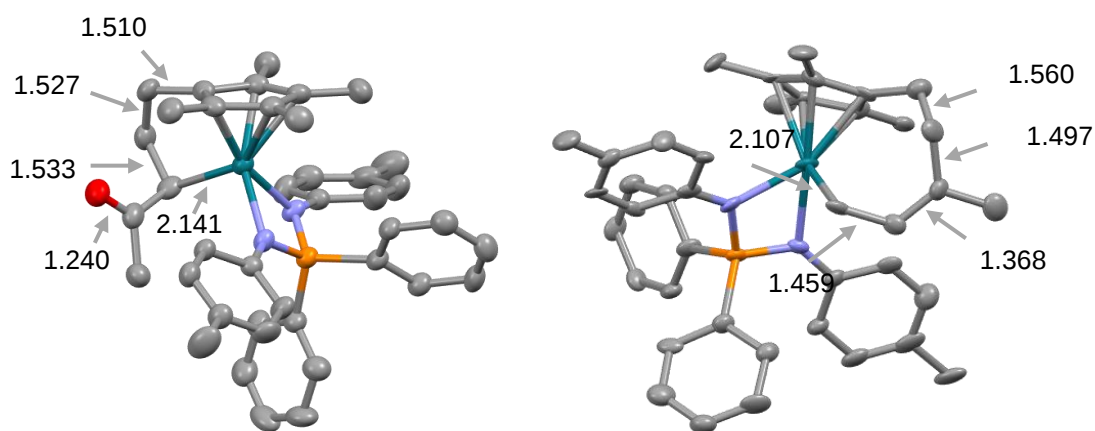


Рисунок 15. Молекулярная структура комплексов **6** (слева) и **5** (справа)

До этого в литературе было известно всего лишь несколько примеров внутримолекулярного замещения и присоединения по кратной С-С связи в уже координированном лиганде в условиях генерации родиевого фульвена (Схема 8) [14–17]. Поэтому найденная нами реакция может оказаться перспективным методом функционализации цикlopентадиенильного лиганда.

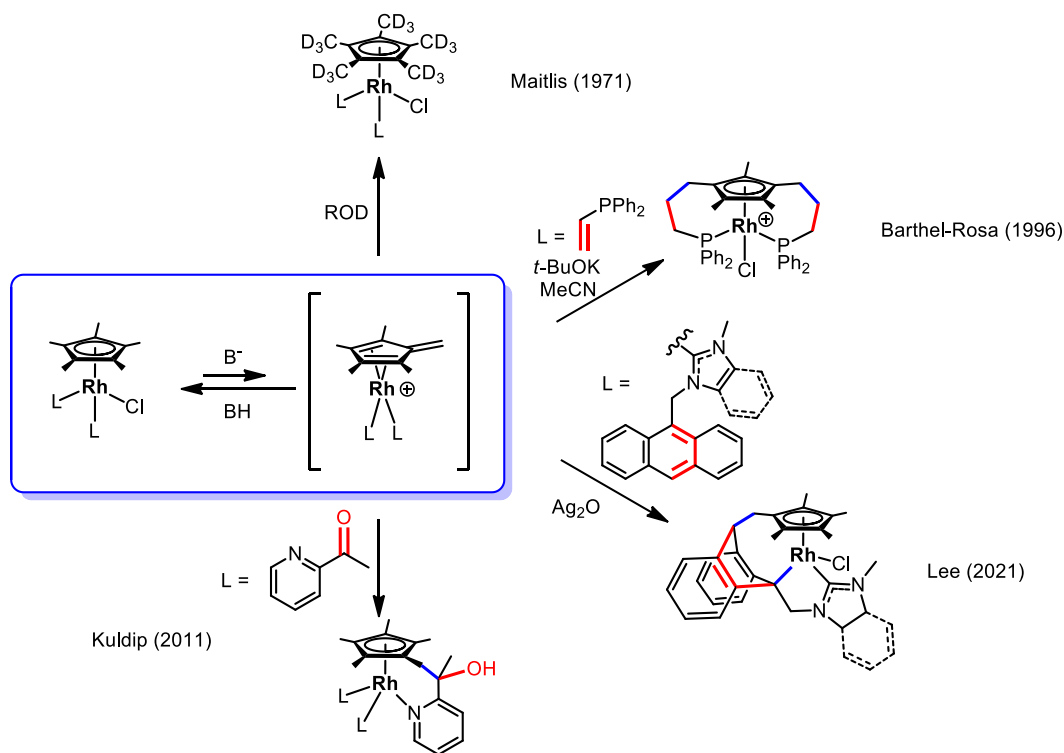


Схема 8. Литературные примеры функционализации Cp^* -лиганда в комплексах родия, протекающие через промежуточное образование фульвеновых комплексов

Гидридные полусэндвичевые комплексы родия являются интермедиатами многих каталитических процессов [18], но их редко удается зафиксировать. Анионный NPN-лиганд способствует их стабилизации. При обработке хлоридного комплекса **1a** раствором NaBHET_3 в толуоле при низкой температуре (-70°C) количественно образуется соответствующий гидрид **13a**, который был охарактеризован спектрально (Рисунок 16).

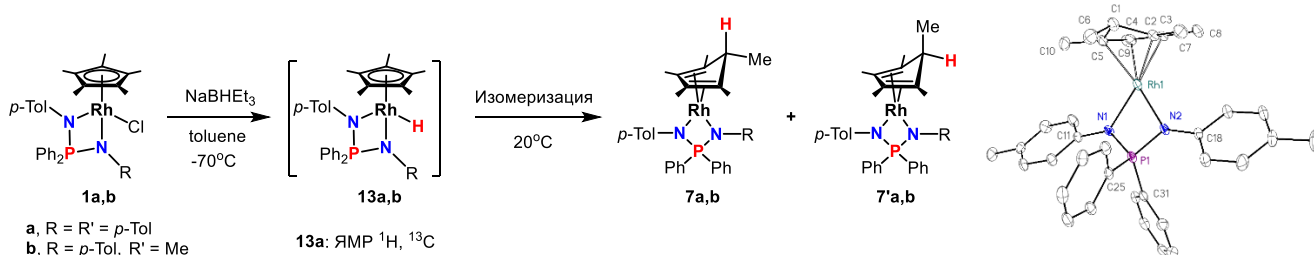


Рисунок 16. Схема взаимодействия хлоридных NPN-комплексов родия с NaBHET_3 в толуоле (слева) и молекулярная структура образующегося η^4 -диенового комплекса **7a** (справа)

При комнатной температуре гидридный комплекс **13a** быстро изомеризуется в смесь *экзо*- (**7a**) и *эндо*-Н (**7'a**) изомеров η^4 -пентаметилциклопентадиеновых комплексов (Рисунок 17), один из которых был охарактеризован структурно. Важно отметить, что комплекс **7a** – это первый пример образования *экзо*-Н изомера на родии, вероятно, образующийся в результате внешнесферной миграции атома водорода.

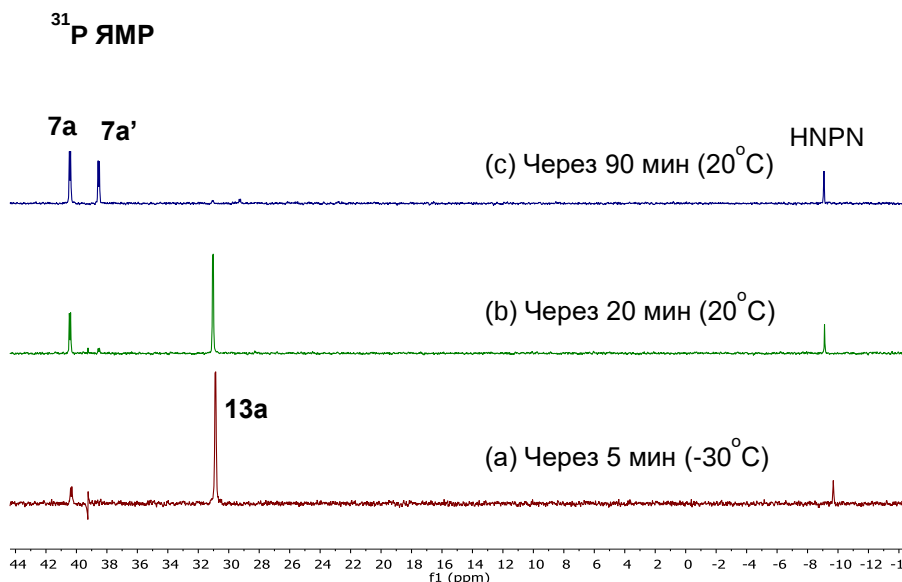


Рисунок 17. ³¹P-ЯМР мониторинг реакции **1a** с NaBH₄Et₃ в толуоле-d₈ при -70°C. а) через 15 мин после добавления NaBH₄Et₃ (-30°C) б) еще через 20 мин (20°C) в) через 90 мин (20°C).

Таким образом, химия полусэндвичевых NPN-комплексов родия определяется цвиттер-ионной структурой NPN-лиганда. С одной стороны, это приводит к повышенной стабильности формально 16 $\bar{e}$ комплексов, с которыми внешние лиганды дают очень лабильные комплексы. С другой стороны, это делает 18 $\bar{e}$ комплексы, наоборот, более реакционно способными за счет повышенной основности и нуклеофильности атомов азота. Анионная природа NPN-лиганда позволяет количественно генерировать неустойчивые гидридные и фульвеновые комплексы родия и охарактеризовать их спектрально. Впервые показано, что фульвеновые комплексы способны участвовать в межмолекулярном металлоциклоприсоединении диенов и α,β -ненасыщенных кетонов, приводящему к функционализированным Sr^* лигандам (Схема 9).

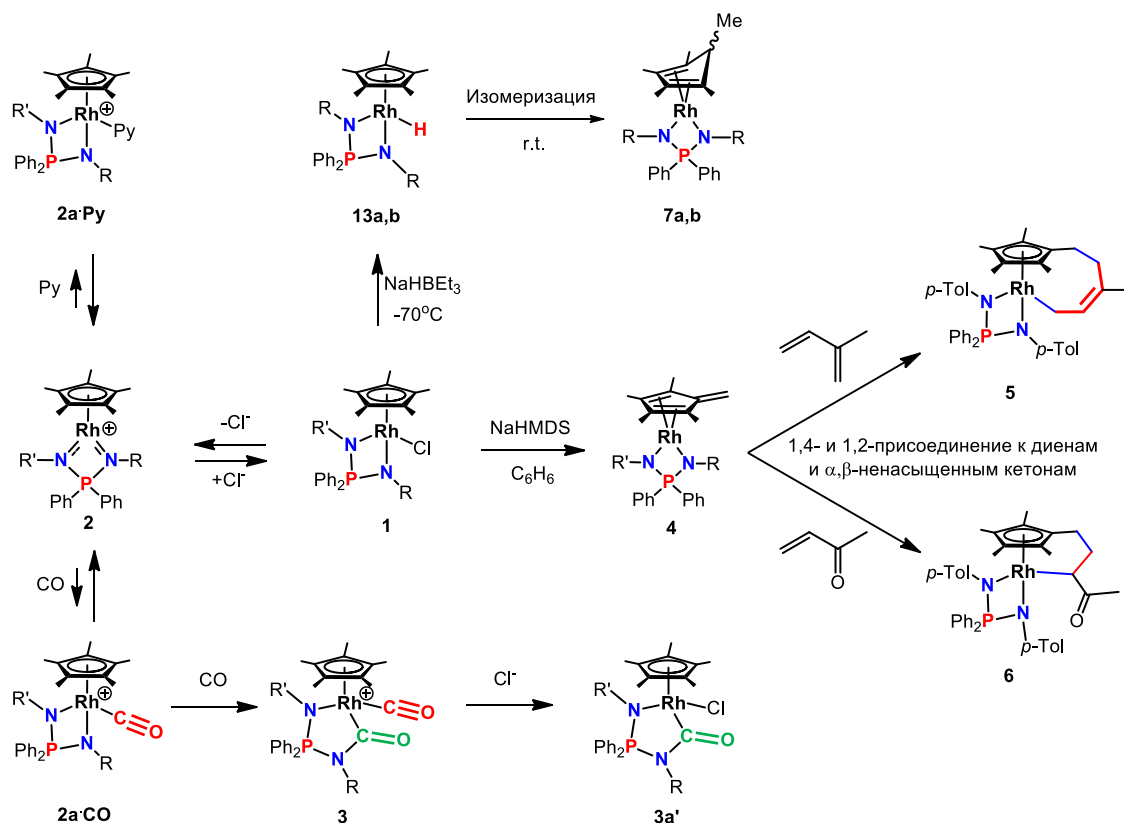


Схема 9. Общая схема реакционной способности изученных NPN-комплексов родия

Структурная близость и изолобальность с катализаторами Нойори-Икария позволяет предположить каталитическую активность NPN-комплексов родия **1** и **2** в трансферном гидрировании кетонов изопропанолом (Схема 10).

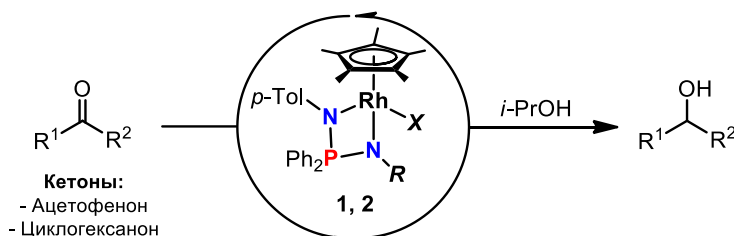


Схема 10. Общая схема реакции восстановления карбонильных соединений изопропанолом, катализируемой полусэндвичевыми NPN-комплексами родия **1** и **2**

Однако, важно заметить, что активной частицей, взаимодействующей с молекулой изопропанола в катализаторах Нойори-Икария является $16e^-$ комплекс [1], образующийся из хлоридного комплекса при действии основания. В то же время, аналогичный NPN-комплекс образуется легко при диссоциации связи $Rh-Cl$, и в основании необходимости нет (Схема 11). Эта каталитическая реакция была подробно изучена на двух модельных субстратах (ацетофенон и циклогексанон) для комплексов с дитолильным лигандом **1a** и **2a**.

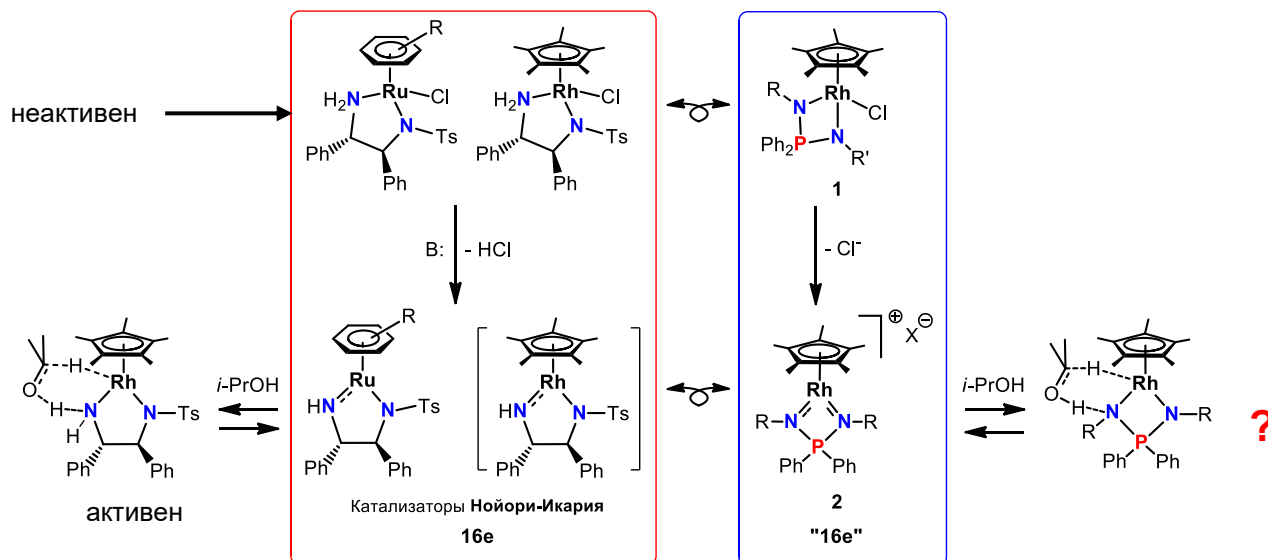


Схема 11. Изолобальные аналогии между (пред)катализаторами Нойори-Икария и NPN-комплексами родия

Неожиданно оказалось, что в гидрировании ацетофенона наивысшую активность проявляет 18 $\bar{e}$ хлоридный комплекс **1a**, тогда как катионный комплекс **2a** на порядок менее активен. При этом добавление основания деактивирует катализатор из-за образования неактивного фульвенового комплекса **4a**. Интересно, что добавление слабокоординирующих лигандов к 16 $\bar{e}$ комплексу незначительно влияет на его активность, а сильно-связывающие Br и Cl анионы значительно увеличивают активность, очевидно, давая стабильные 18 $\bar{e}$ галогенидные комплексы (Рисунок 18).

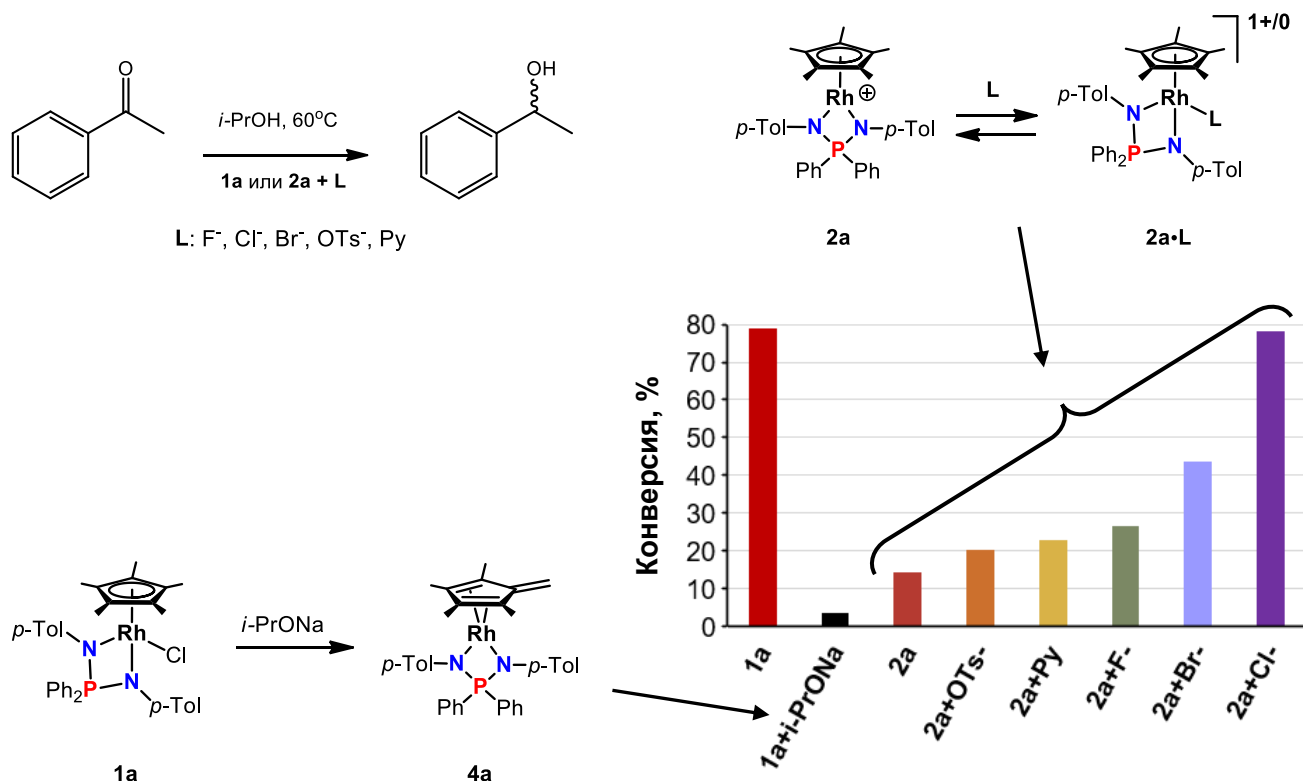


Рисунок 18. Сравнение каталитической активности систем на основе катионного NPN-комплекса **2** в присутствии различных добавок при восстановлении ацетофенона изопропанолом. Конверсия измерена через 3 ч.

Условия: 60°C, [Acp] = 195 мМ, [Rh] = 0.7 мМ

Поскольку хлорид-ион показал наибольший эффект на активность катиона **2a**, была исследована кинетика процесса от концентрации Cl⁻ и полярности раствора (Схема 12).

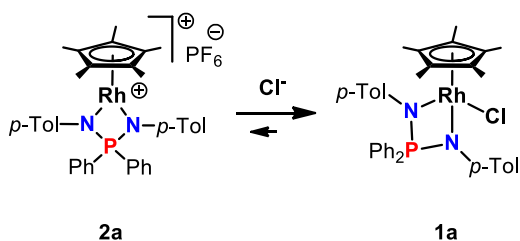


Схема 12. Схема взаимодействия катиона **2a** с хлорид-анионом из (Ph₃P)₂N⁺Cl⁻ (PPNCl) в условиях катализа

Даже небольшие добавки Cl⁻ приводят к резкому повышению активности катионного комплекса, давая максимальную активность при добавлении 1 эквивалента Cl⁻. Но избыток Cl⁻ приводит к замедлению гидрирования ацетофенона, так же, как и значительное снижение полярности раствора (Рисунок 19). Таким образом, требуется необычное сочетание условий для наиболее эффективного катализа – максимальное связывание катиона **2** хлорид-ионом и одновременно возможность его диссоциации.

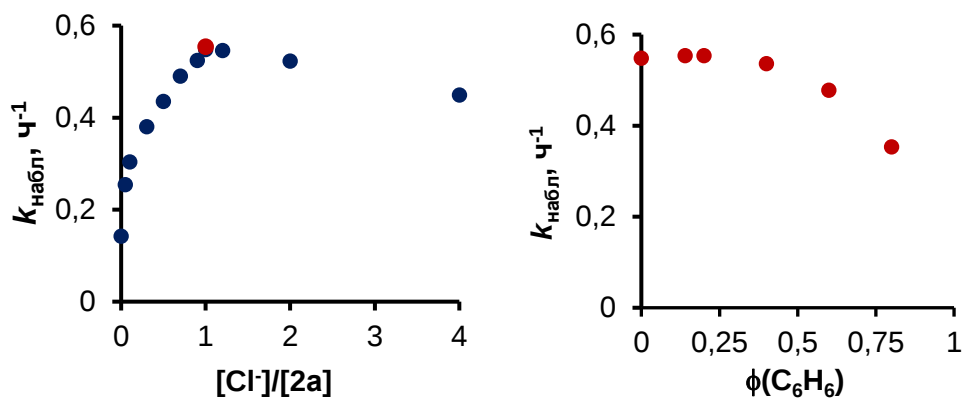


Рисунок 19. Зависимость константы первого порядка $k_{\text{набл}}$ реакции восстановления ацетофенона от соотношения $[\text{PPNCl}]:[\mathbf{2a}]$ (синий), для сравнения дано значения константы скорости для **1a** (красный) (слева) и объемной доли ϕ добавленного бензола (справа). Условия реакции: $T = 60^\circ\text{C}$, ацетофенон (117 мкл, 1 ммоль), 5 мл изопропанола. $[\text{Acp}] = 0.195 \text{ M}$, $[\text{Rh}] = 0.7 \text{ mM}$, $[\mathbf{2a}] = 0.7 \text{ mM}$.

Изучение кинетики восстановления ацетофенона при разных концентрациях катализатора показало, что реакция имеет первый порядок по субстрату, и очень низкий порядок 0.3 по катализатору (Рисунок 20). Это свидетельствует либо о сложном механизме протекания реакции, либо о побочных процессах, в которых участвует катализатор, например, разложение.

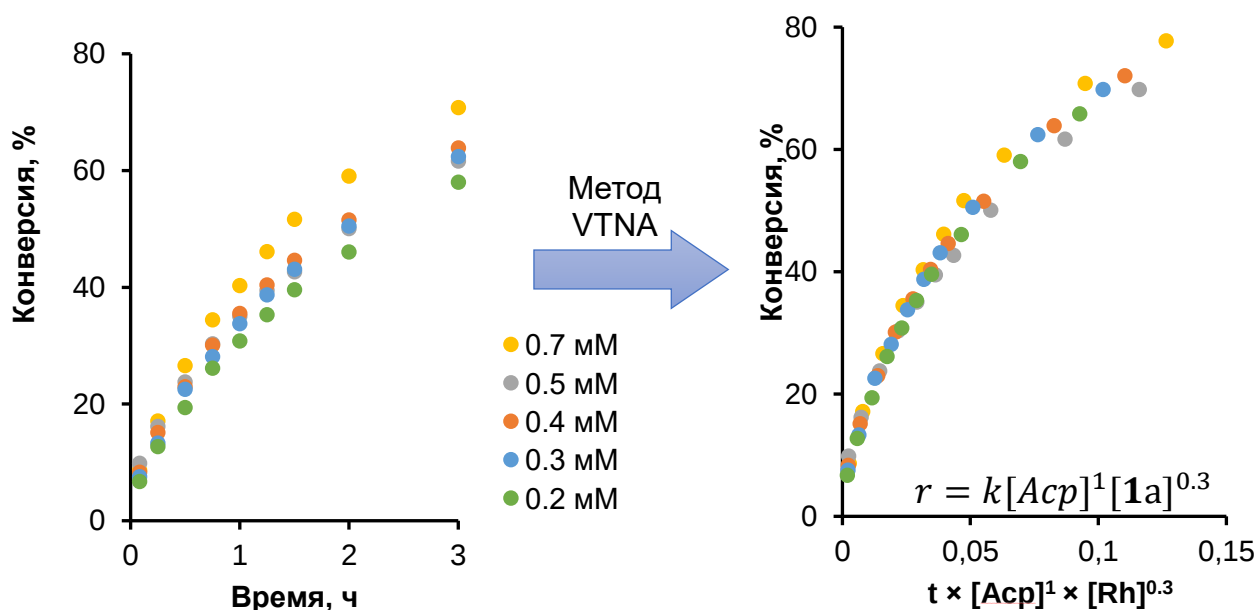


Рисунок 20. Кинетические кривые восстановления ацетофенона изопропанолом при 60°C , катализируемое **1a**, в зависимости от $[\text{Rh}]$. Условия: ацетофенон (117 мкл, 1 ммоль), изопропанол (5 мл), $[\text{Acp}] = 0.195 \text{ M}$. (слева) и наложение модифицированных кинетических кривых при условии, что порядок по катализатору составляет 0.3 (справа)

Перебор субстратов показал, что циклогексанон является одним из самых активных субстратов. В этом случае порядок по катализатору равен 0.75, что свидетельствует о гораздо

меньшем вовлечении катализатора в побочные процессы (Рисунок 21). Поэтому кинетика гидрирования циклогексанона была изучена более подробно.

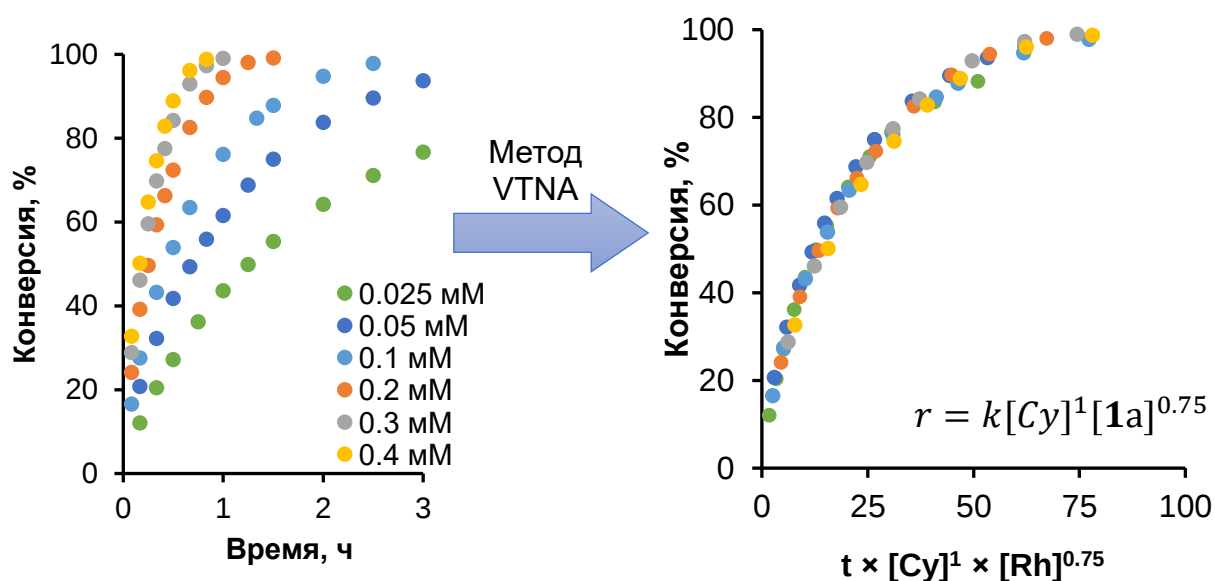


Рисунок 21. Кинетические кривые восстановления циклогексанона изопропанолом при 60°C, катализируемое **1a**, в зависимости от [Rh]. Условия: циклогексанон (103 мкл, 1 ммоль), изопропанол (5 мл), [циклогексанон] = 0.195 М (слева) и наложение модифицированных кинетических кривых при условии, что порядок по катализатору составляет 0.75 (справа).

Определение кинетического изотопного эффекта ($KIE(CH/CD) = 2.6$, $KIE(OH/OD) = 1.0$) в изопропанолах различной степени дейтерирования показало, что на лимитирующей стадии происходит гидридный перенос метинового водорода изопропанола (Рисунки 22, 23).

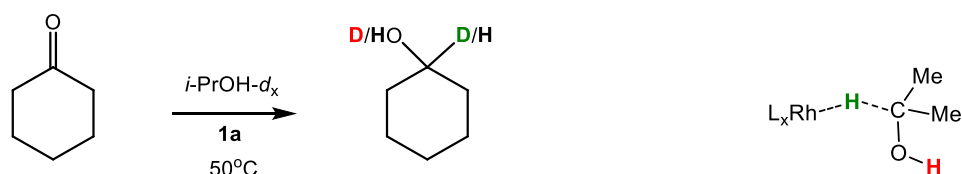


Рисунок 22. Схема восстановления циклогексанона изопропанолом различной степени дейтерирования (слева) и найденное с помощью КИЕ возможное переходное состояние (справа)

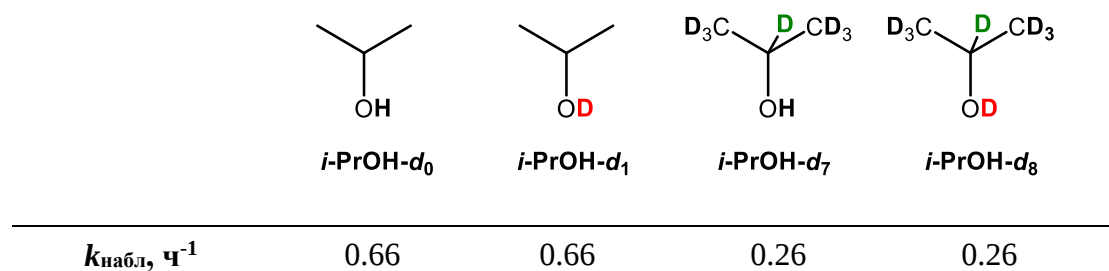


Рисунок 23. Используемые изопропанола- d_x и значения констант скорости восстановления циклогексанона. Условия: [циклогексанон] = 0.190 М, [Rh] = 0.1 mM, соотношение изопропанол- d_x /бензол = 9/1.

Из температурной зависимости констант второго порядка были определены термодинамические параметры скорость-лимитирующей стадии процесса ($\Delta H^\ddagger = +19.6 \pm 0.5$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = +3 \pm 1$ кал/моль) (Рисунок 24). Найденная околонулевая энтропия свидетельствует о незначительных структурных перестройках на лимитирующей стадии. Это предполагает координацию молекулы изопропанола до лимитирующей стадии.

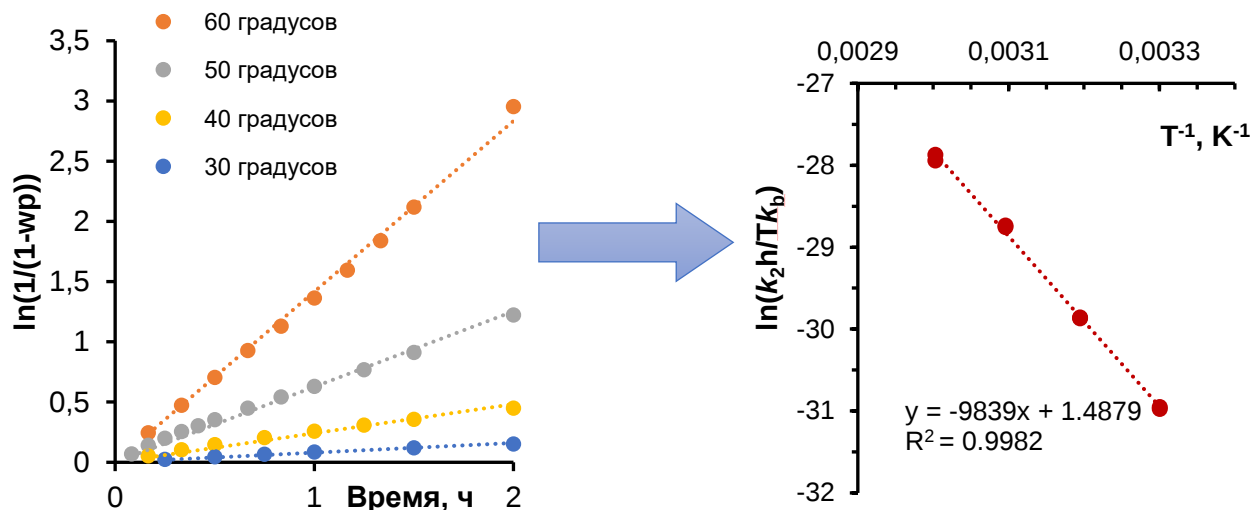


Рисунок 24. Кинетические кривые в координатах реакции первого порядка восстановления циклогексанона изопропанолом, катализируемое **1a**, в зависимости от температуры. Условия: циклогексанон (103 мкл, 1 ммоль), изопропанол (5 мл), [циклогексанон] = 0.195 М, [Rh] = 0.1 мМ (слева) и нахождение термодинамических параметров по уравнению Эйринга (справа). w_p – мольная доля продукта.

Для лучшего понимания механизма процесса и роли хлоридного лиганда в активации катализатора были проведены модельные эксперименты по взаимодействию с 4 спиртами, различающимися по полярности и кислотности (Рисунок 25). В высокополярном метаноле хлоридный комплекс **1a** полностью диссоциирует в катионный комплекс **2a**, а в менее полярном и не содержащем β -H атома *трет*-бутаноле этот комплекс полностью стабилен и не реагирует. В то же время при взаимодействии с изопропанолом, содержащим β -H атом, или с более кислым спиртом PFTB в спектрах ЯМР и УФ наблюдаются трансформации катализатора, на которых мы остановимся подробнее.

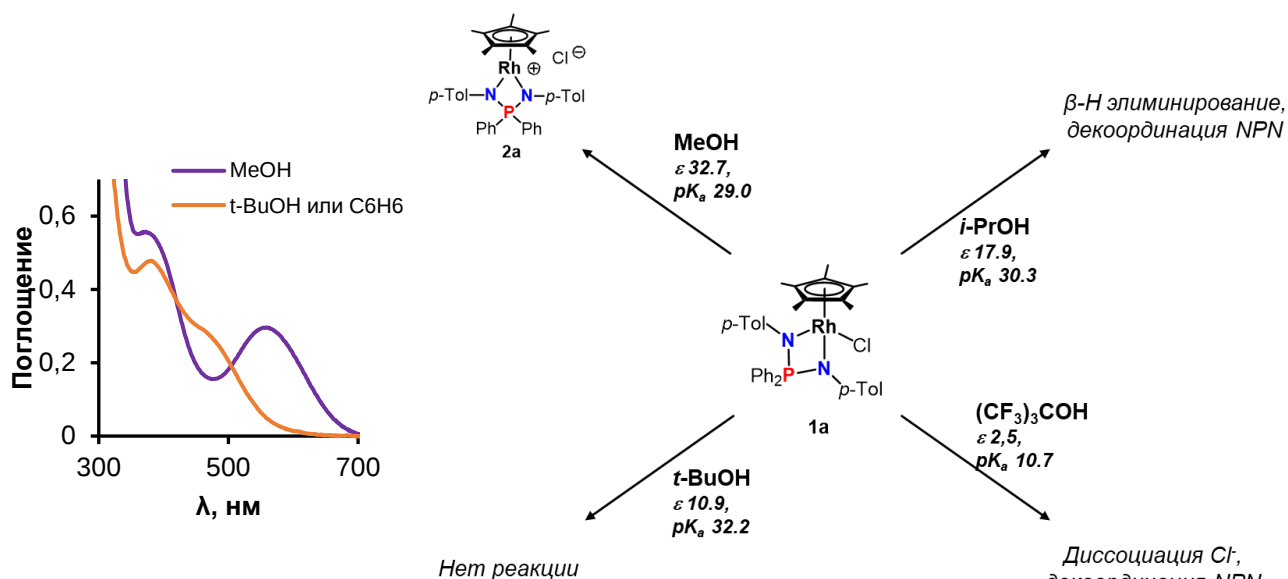


Рисунок 25. Схема взаимодействия хлоридного NPN-комплекса **1a** со спиртами, отличающимися по кислотности и полярности (справа) и УФ-видимый спектр комплекса **1a** в неполярных (бензол/*трет*-бутанол) и полярных (метанол) растворителях (слева)

Следует отметить, что хлоридный лиганд является очень лабильным, и связь Rh–Cl способна диссоциировать даже в малополярном бензоле, что можно наблюдать по обмену положений протонов фенильных колец в спектрах обменной ЯМР-спектроскопии (EXSY ЯМР). Обмен положений сигналов фенильных групп происходит через катионный интермедиат **2a**⁺. В присутствии спирта скорость этого обмена увеличивается за счет облегчения диссоциации хлорид-иона, образующего водородную связь со спиртом (Схема 13, Рисунок 26).

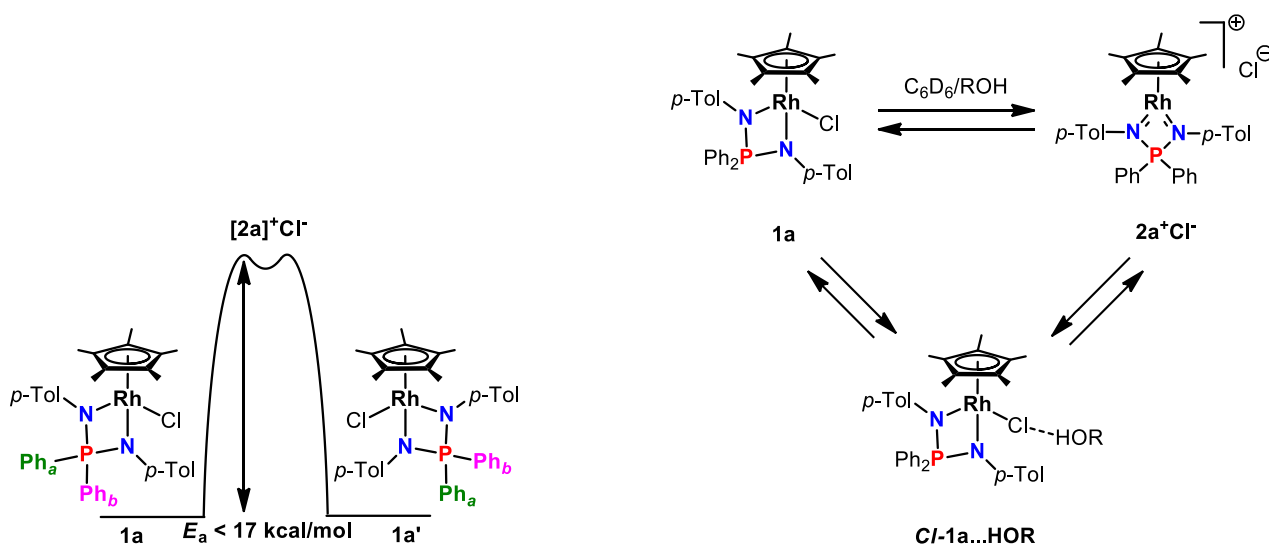
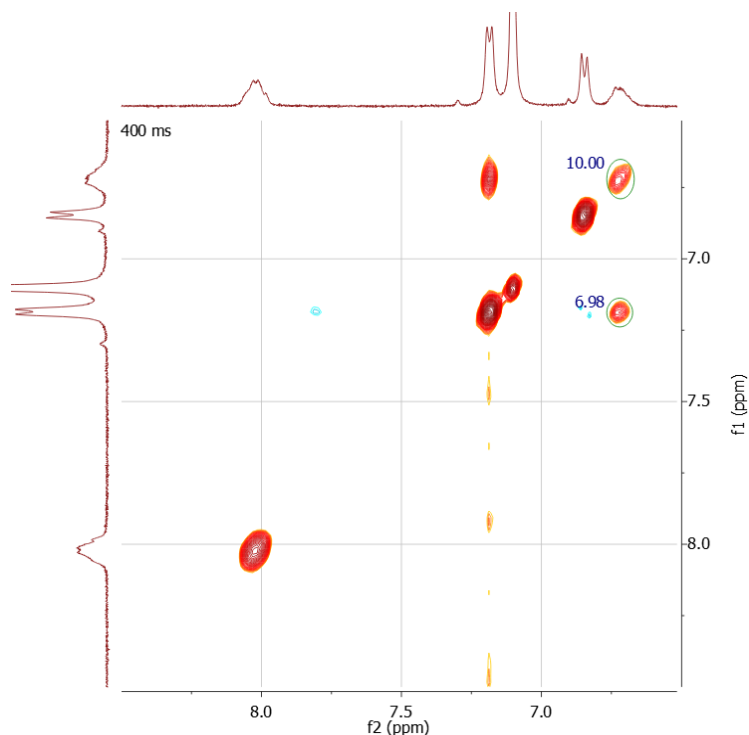


Схема 13. Энергетическая диаграмма диссоциации хлорид-иона от комплекса **3a** (слева) и возможные пути протекания этого процесса (справа)



Комплекс	k_{ex}, c^{-1}
1a	0.3
1a + <i>t</i> -BuOH (10 экв)	2.2
1a + <i>i</i> -PrOH (10 экв)	7.5

Рисунок 26. 2D EXSY 1H - 1H ЯМР комплекса **1a** (10 мМ, C_6D_6 , 20°C) в присутствии 10 экв. *трет*-бутанола (5.5 мкл) при времени смешивания (t_{mix}) 400 мс (слева) и найденные константы скорости обмена (k_{ex}) в присутствии различных добавок (без добавки/*трет*-бутанол/изопропанол)

По данным ЯМР и УФ спектроскопии, при нагревании раствора хлоридного комплекса с изопропанолом в условиях, приближенным к каталитическим, наблюдается его постепенное разложение с потерей NPN-лиганда и образованием сначала димерного гидрид-хлоридного комплекса **8**, и далее димерного комплекса родия(II) **9** (Схема 14), которые были идентифицированы по данным ЯМР- и УФ-видимой спектроскопии (Рисунок 27).

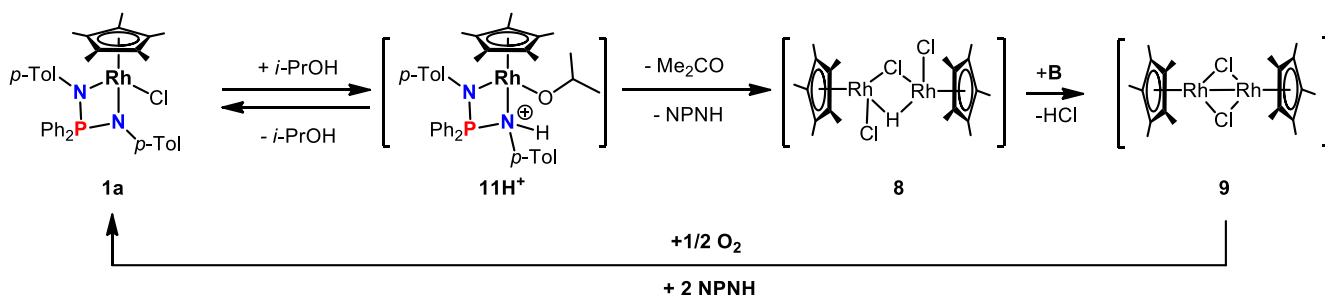


Схема 14. Схема разложения **3a** в C_6D_6/i -PrOH- d_8 при 60°C и в биядерные комплексы **8** и **9** через протонирование NPN-лиганда изопропанолом, протекающее через N-протонированный алкоксидный интермедиат **11aH⁺**

Этот процесс обратим, и при пропуске кислорода исходный комплекс в значительной степени возвращается. Наиболее вероятно, что гидридный комплекс **8** образуется в результате β -H элиминирования из протонированного изопропоксида **11H⁺** (Рисунок 27).

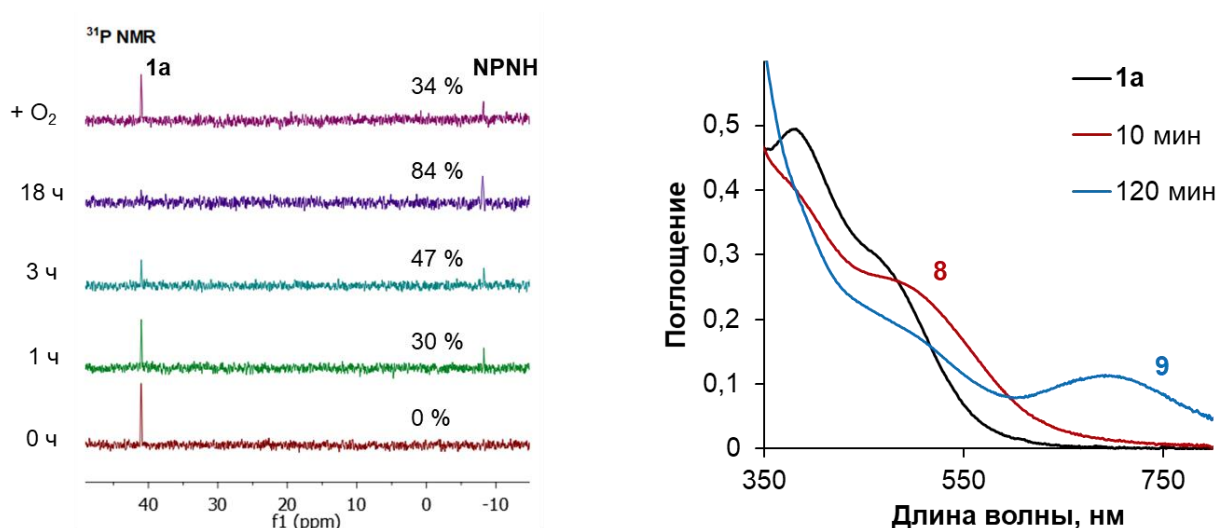


Рисунок 27. ^{31}P ЯМР (слева) и УФ-видимый (справа) мониторинг устойчивости **1a** в смеси бензол/изопропанол при 60°C . Условия: ЯМР: C_6D_6 (0.6 мл), $i\text{-PrOH-}d_8$ (10 мкл), $[\mathbf{1a}] = 0.7$ мМ, $[\mathbf{1a}]:[i\text{-PrOH-}d_8] = 1:40$; УФ: $[\mathbf{1a}] = 0.7$ мМ в смеси изопропанол:бензол = 85:15

При взаимодействии с более кислым ПФТВ образуется катионный комплекс **2**, водородно связанный с спиртом иминофосфонамин $\text{HNPN}\dots\text{HOR}^{\text{F}}$ и комплекс **10** (Схема 15).

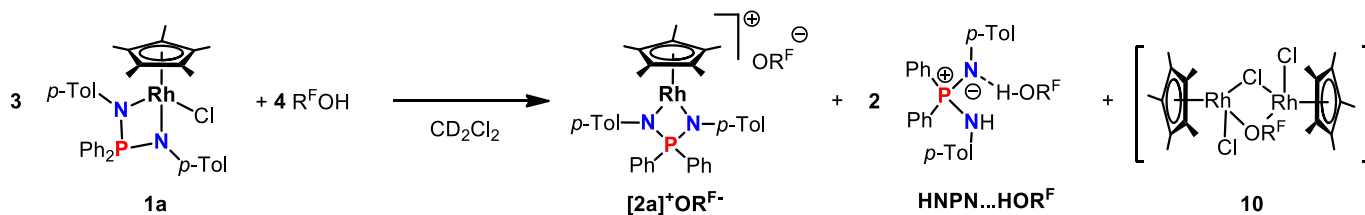


Схема 15. Взаимодействие хлоридного NPN-комплекса **1a** с кислым спиртом ПФТВ

Взаимодействие ПФТВ с комплексом **1a**, по-видимому, протекает двумя путями: через образование водородной связи с хлоридным лигандом или с атомом азота. В первом случае это промотирует диссоциацию хлорид-иона и образование катионного комплекса. Тогда как связывание с атомом азота приводит к декоординации NPN-лиганда с образованием димерных хлорид-алкоксидных комплексов. Таким образом, и атом хлора и атомы азоты могут являться центрами образования водородной связи с молекулой спирта (Схема 16).

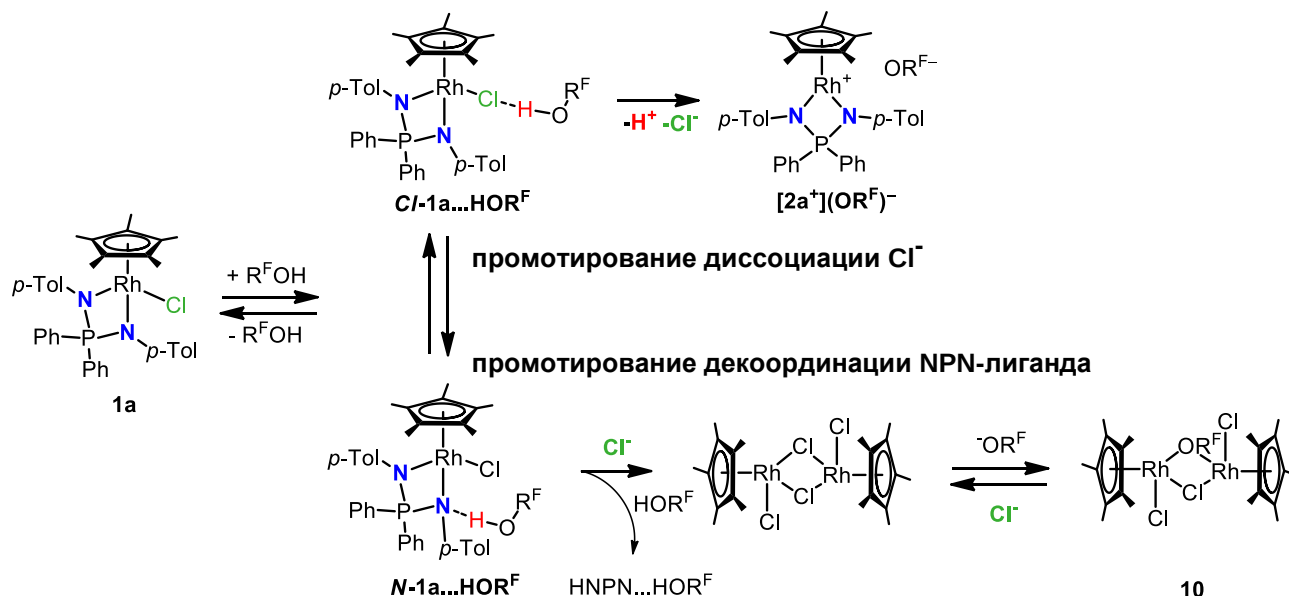


Схема 16. Возможные реакции **1a** со спиртами по результатам модельных ЯМР- и УФ-экспериментов.

Квантово-химические расчеты это подтверждают. Образование водородной связи с атомом хлора оказывается более предпочтительным. При эффективной сольватации хлорид-иона молекулами спирта образование сольватного комплекса $[\text{2a}(\text{ROH})]^+$ является сравнительно низкоэнергетическим процессом и значительно более выгодным, чем прямое координирование молекулы спирта к «16e⁻» катионному комплексу. Таким образом, роль хлоридного лиганда в катализе заключается в облегчении координации молекулы изопропанола к атому родия (Схема 17).

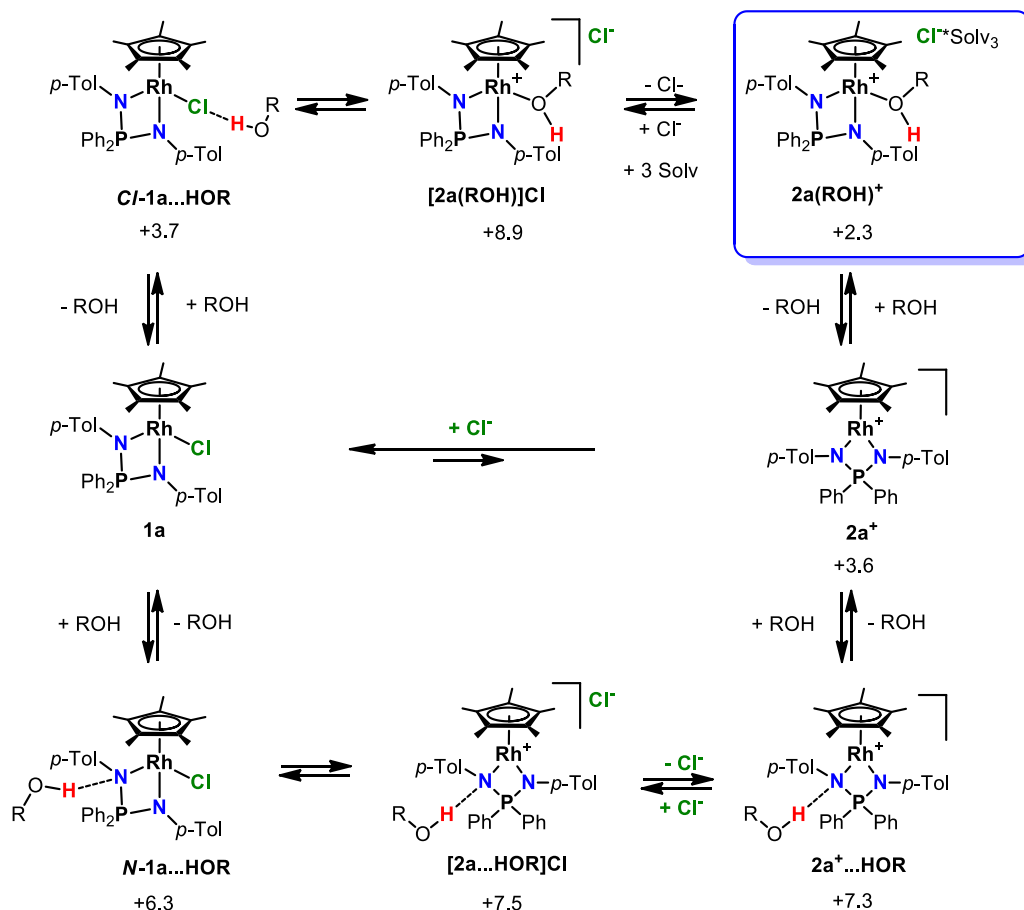


Схема 17. Возможные пути взаимодействия **1a** со спиртами, приводящие к диссоциации хлорид-иона. Энергии (ΔG°_{298} , ккал/моль) указаны относительно разделенного **3a** и $\text{ROH} = i\text{-PrOH}$

На основании кинетических, модельных экспериментов и квантово-химических расчетов был предложен необычный механизм гидрирования кетонов с содействием хлорид-иона, который отличается от механизма с содействием азотного лиганда при катализе комплексами Нойори-Икария. В предложенном механизме гидридный перенос происходит внутрисферно в протонированном алкоксидном интермедиате **11aH⁺**, образующемся из сольватного комплекса **[2a(ROH)]⁺** в результате протонного переноса на атом азота. В итоге получается высокоэнергетический протонированный гидридный комплекс **12aH⁺**, который далее активно гидрирует карбонильный субстрат. На последней стадии цикла происходит декоординация продукта, связанного с катализатором водородной связью, и возвращение катионного комплекса в каталитический цикл под действием хлорид-иона (Схема 18).

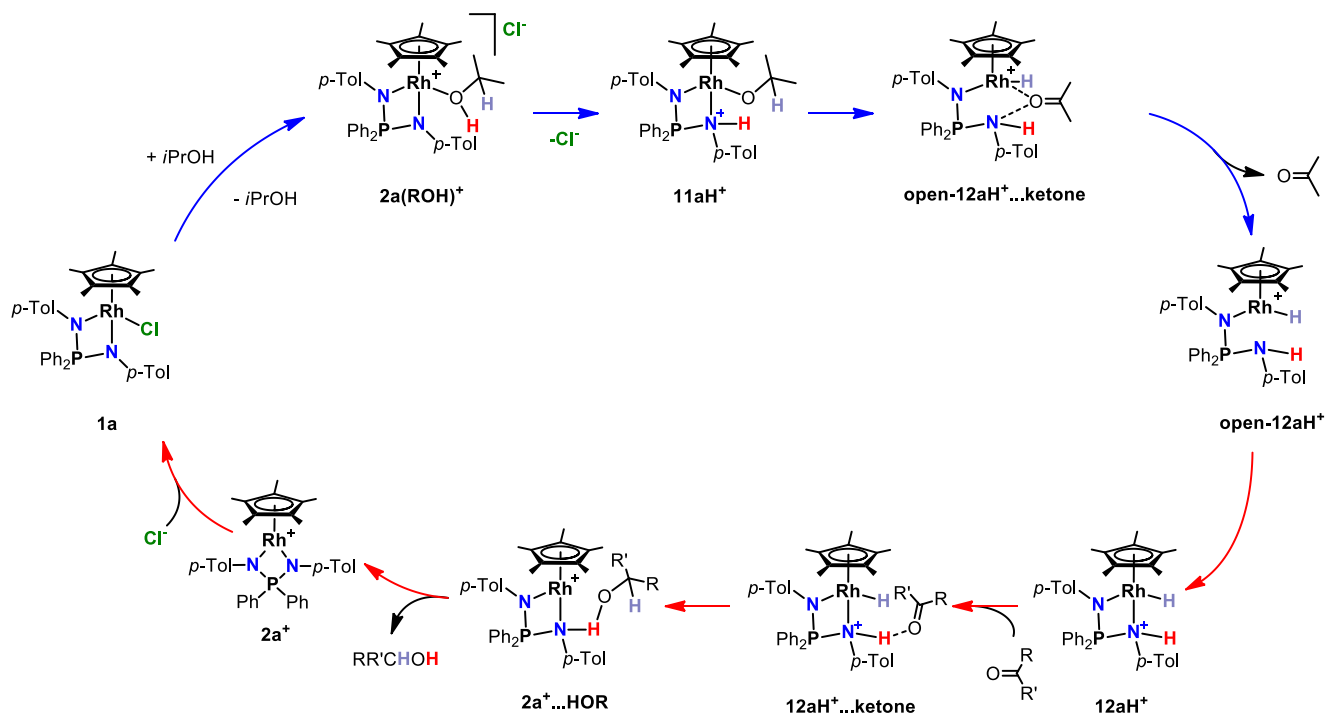


Схема 18. Предполагаемый каталитический цикл при использовании **1a** для ТН-гидрирования кетонов (синие стрелки – дегидрирование изопропанола, красные стрелки – гидрирование субстрата)

Изученные активности различных субстратов (Рисунок 28) хорошо согласуются с предложенным механизмом. Ожидается, в *para*-замещенных арильных субстратах донорная группа снижает активность катализатора. Однако, в отличие от катализаторов Нойори-Икария, активность *ortho*-замещенных ацетофенонов значительно выше. Такой необычный эффект мы связываем с более легкой декоординацией получающегося бензильного спирта и высвобождением молекулы катализатора на финальной стадии цикла за счет стерической нагруженности спирта либо его способности образовывать внутримолекулярную водородную связь. Эта особенность подчеркивает важность учета эффекта водородных связей в каталитическом ТН гидрировании комплексами с NPN-лигандом (Рисунок 28, Схема 19).

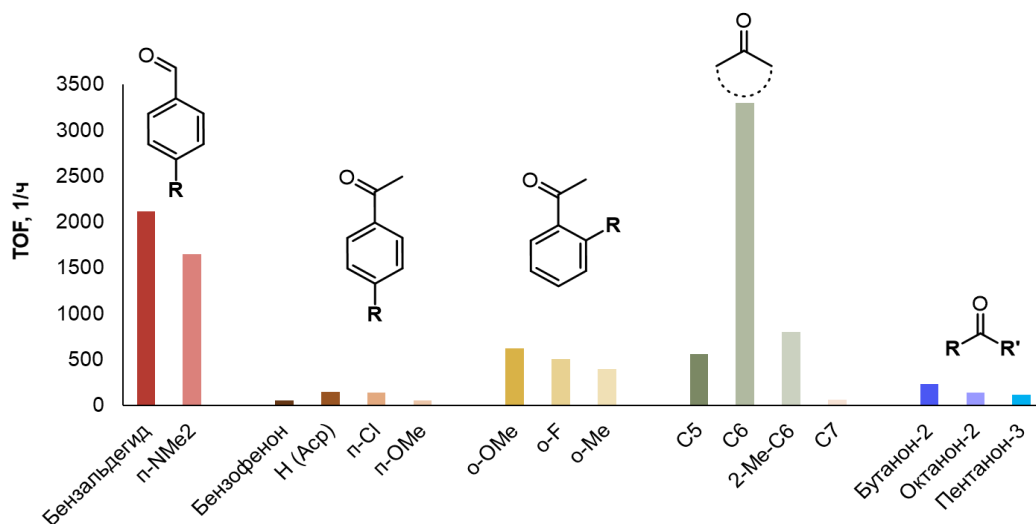


Рисунок 28. Диаграмма активности каталитической системы на основе **1a** ТН-гидрирования различных карбонильных соединений

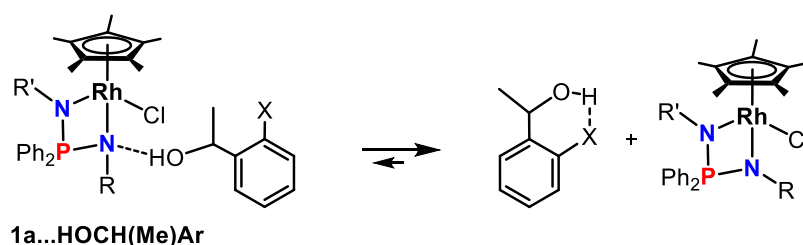


Схема 19. Высвобождение продукта восстановления из-за образования внутримолекулярной водородной связи в *орто*-замещенных ацетофенонах

NPN-комплексы родия были изучены в качестве катализаторов дегидрирования амин-боранов. Это каталитический процесс с перспективой применения для создания удобных хранилищ водорода. Принципиальная возможность катализа комплексами родия с κ^2 -N,N-лигандами этого процесса была подтверждена ранее для бипиридных комплексов[19], хотя скорость дегидрирования оказалась довольно низкой (Рисунок 29).

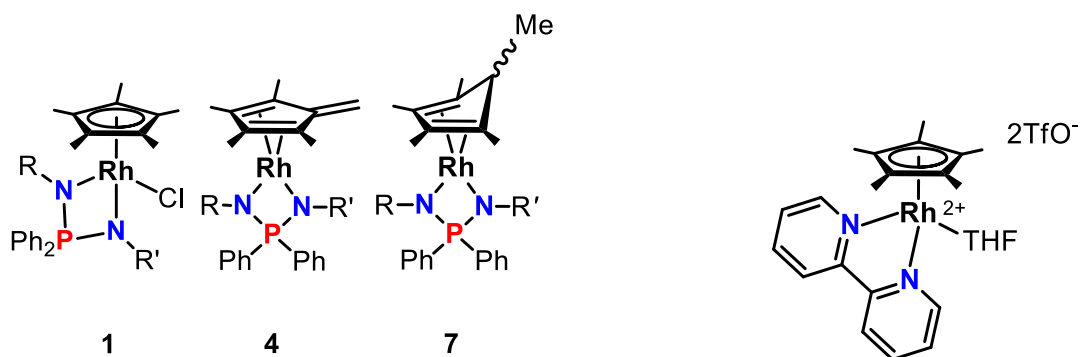


Рисунок 29. Использованные предкатализаторы на основе NPN-лиганда (слева) и бипиридного лиганда (справа) дегидрирования амин-боранов

Полученные хлоридные **1**, фульвеновые **4** и цикlopentadiеновые **7** комплексы были изучены в каталитическом дегидрировании модельного диметиламин-борана (Схема 20). Только цикlopentadiеновые комплексы позволяют добиться полной конверсии амин-борана, они же являются и самыми активными катализаторами среди рассмотренных комплексов (Рисунок 30). Донорный метильный заместитель оказывает сильное влияние, повышая начальную скорость реакции почти на порядок.

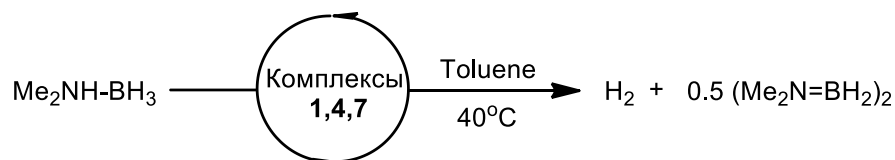


Схема 20. Общая схема дегидрирования амин-боранов, катализируемого комплексами родия **1**, **4**, **7**

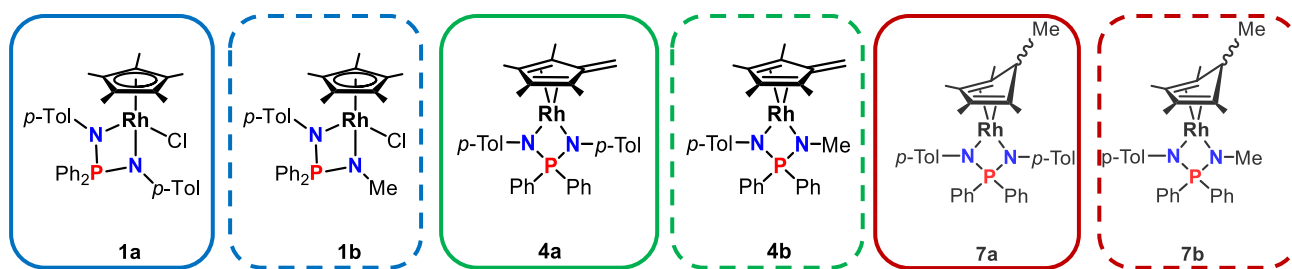
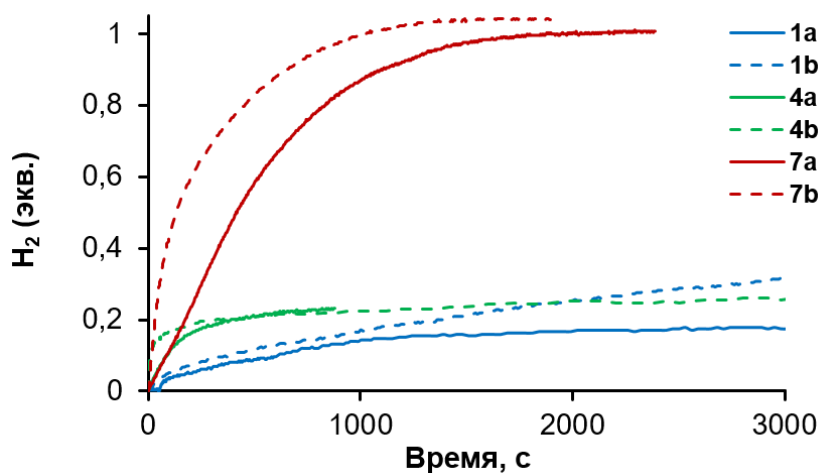
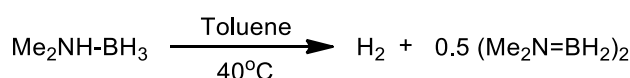


Рисунок 30. Сравнение кинетических кривых дегидрирования ДМАБ, катализируемого комплексами **1a,b**, **4a,b**, **7a,b** в толуоле. Условия: $T = 40^\circ\text{C}$, $[\text{Rh}] = 2.9 \text{ мМ}$, $[\text{ДМАБ}] = 0.145 \text{ М}$, $V_{\text{р-ра}} = 2.1 \text{ мл}$.

Изучение кинетики дегидрирования наиболее активным комплексом **7b**, позволило установить, что реакция имеет первые порядки и по субстрату, и по катализатору (Рисунок 31).

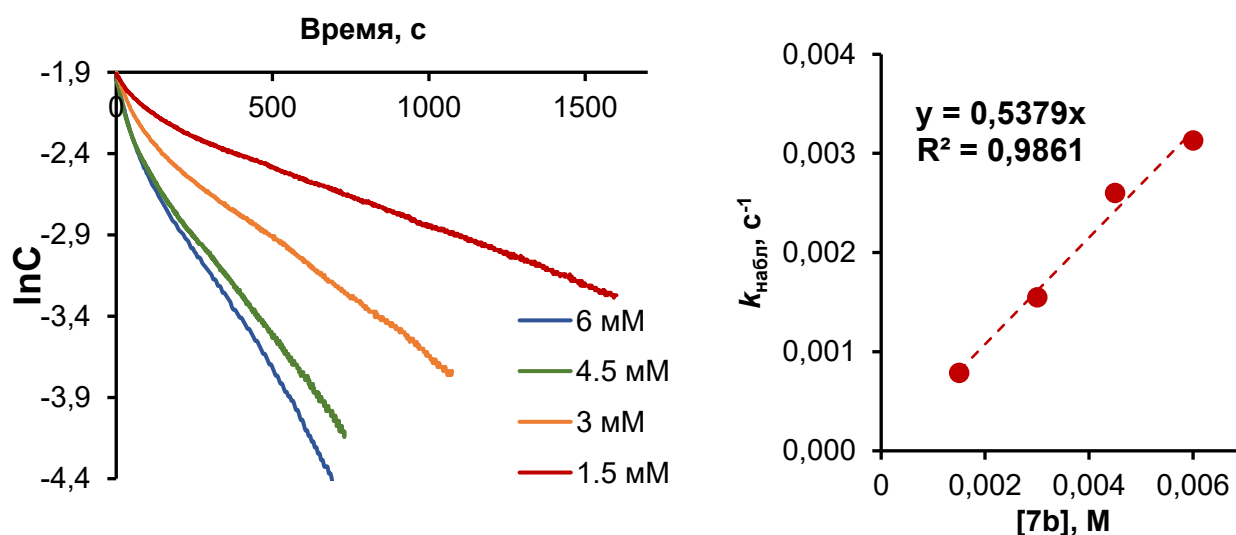
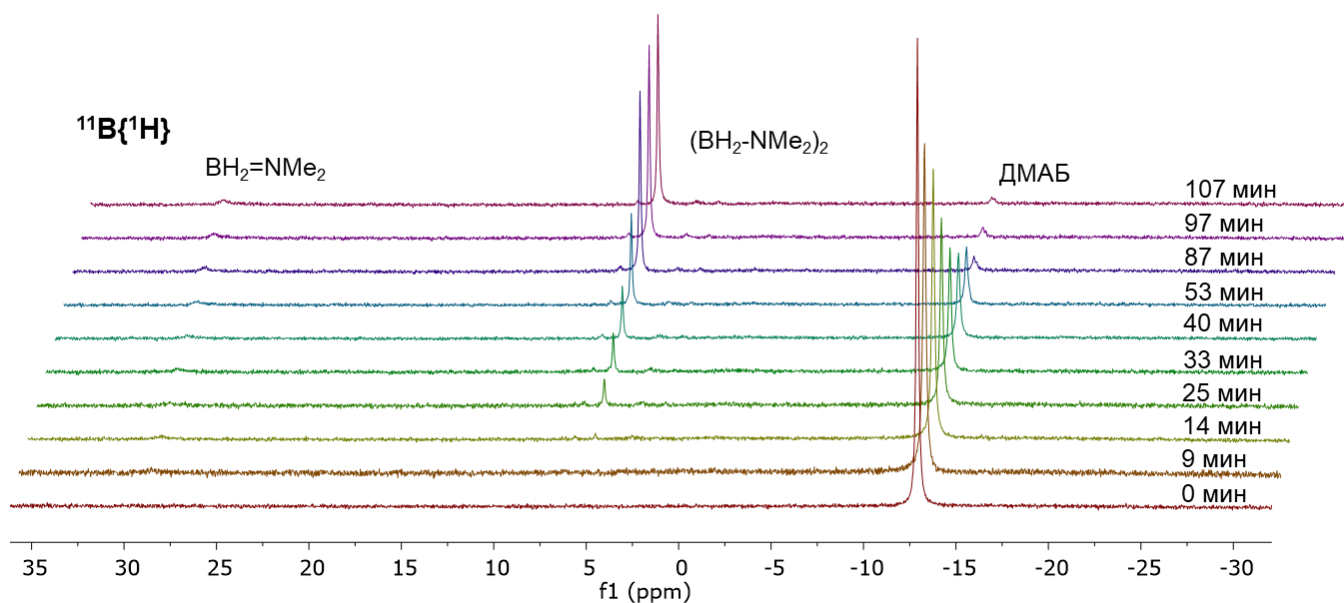


Рисунок 31. Дегидрирование ДМАБ (0.145 М), катализируемое комплексом **7b** при 40°C в толуоле, в зависимости от концентрации катализатора: кинетические кривые первого порядка (слева) и зависимость $k_{\text{набл}}$ от $[Rh]$ (справа)

Мониторинг дегидрирования ДМАБ комплексом **7a** методом ЯМР на ядрах ^{11}B показал, что помимо сигналов исходного ДМАБ и димерного продукта дегидрирования в реакционной смеси всегда присутствует мономерный диметиламиноборан в низкой концентрации (Рисунок 32). Это свидетельствует о его димеризации вне координационной сферы родия. Нужно отметить, что комплекс **7a** инертен к $\text{Me}_3\text{N-BH}_3$, то есть наличие кислого аминного атома водорода в субстрате является обязательным условием для катализа.



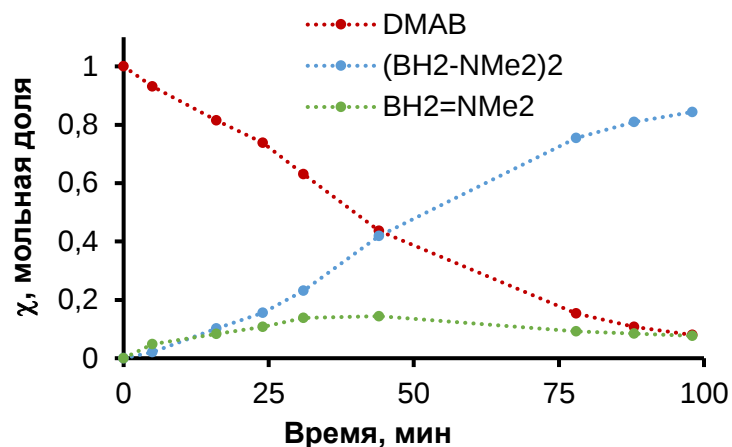


Рисунок 32. Кинетика дегидрирования ДМАБ (0.085M, $\delta_B = -13$ м.д.), катализируемого комплексом **7a** (0.008 M) при 18°C в толуоле- d_8 . Изменения спектра ЯМР ^{11}B реакционной смеси (сверху) и изменения относительных концентраций боросодержащих продуктов реакции (снизу)

Таким образом, на основании модельных, кинетических экспериментов и литературных данных, был предложен механизм дегидрирования с участием Sr^* -лиганда, сходный с описанным в литературе (Схема 21) [19]. В нем NH-протон ДМАБ переносится нуклеофильному атому родия(I), восстанавливается ароматичность Sr -кольца, и выделяется водород. Неустойчивый гидридный интермедиат быстро изомеризуется обратно в η^4 -циклопентадиеновый комплекс родия(I), и цикл повторяется. Катализаторы **7a** и **7b** являются сопоставимыми по активности (TOF 110 ч^{-1} для **7a** и 540 ч^{-1} для **7b**) с наиболее активными из известных родиевых катализаторов в этой реакции [19–21] (Рисунок 33).

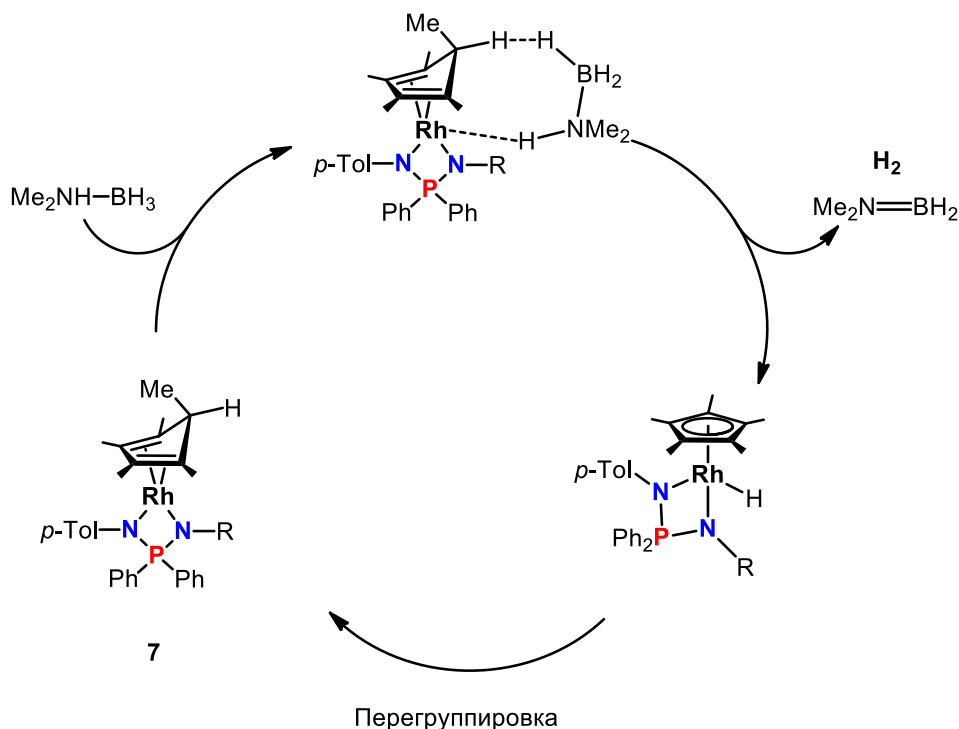


Схема 21. Предполагаемый механизм дегидрирования диметиламин-борана, катализируемого комплексами **7a,b**.

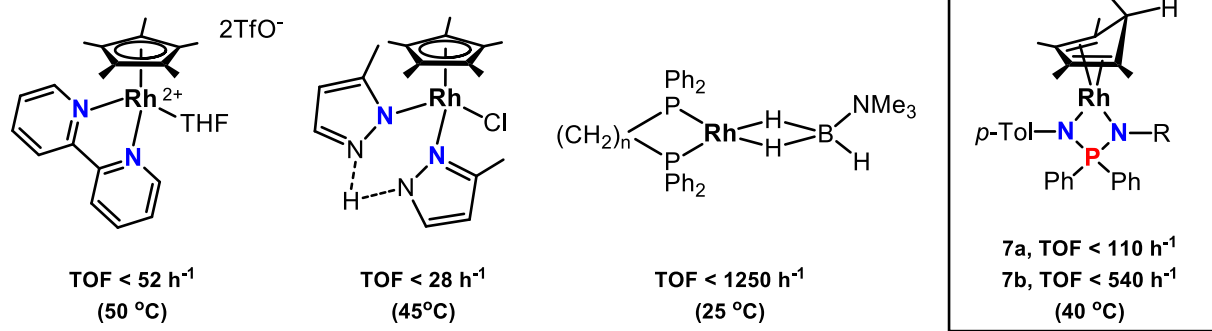


Рисунок 33. Сравнение активности **7a,b** с другими полусэндвичевыми комплексами родия в реакции дегидрирования амин-боранов.

Выводы:

1) Разработан удобный метод синтеза полусэндвичевых NPN-комплексов родия и изучены побочные процессы при их синтезе, подавление которых позволяет повысить выходы продукта.

2) Цвиттер-ионная природа NPN-лиганда приводит к повышенной стабильности 16 ϵ комплексов. Катионные 16 ϵ комплексы обратимо взаимодействуют с внешними лигандами, поскольку такие реакции слабо экзотермичны. Комплексы с пиридином или терминальным СО устойчивы только при пониженной температуре. Однако, 18 ϵ комплексы, наоборот, проявляют повышенную реакционную способность за счет высокой нуклеофильности атомов азота. В частности, это приводит к легкому внедрению координированного СО лиганда по связи Rh–N с образованием карбамоильных комплексов. Полученные NPN-комплексы родия одни из немногих примеров, в которых внедрение СО по Rh–N обратимо.

3) Впервые получены и охарактеризованы спектрально η^4 -тетраметилфульбеновые NPN-комплексы родия(I) – редкий пример изученных фульбеновых комплексов родия. Также впервые продемонстрировано, что они легко вступают в реакцию *межмолекулярного* 1,4- и 1,2-металлоциклоприсоединения с диеном и α,β -ненасыщенным кетоном. Эта новая реакция является удобным методом сложной функционализации Cr^* -лиганда.

4) Показано, что 18 ϵ NPN-комплексы родия являются активными катализаторами ТН-гидрирования целого спектра карбонильных соединений (изучено 16 субстратов). На основании полученных кинетических данных, проведенных модельных экспериментов и квантово-химических расчетов предложен новый необычный механизм ТН-гидрирования с содействием хлорид-иона, который позволяет объяснить ускоряющий на порядок эффект хлоридного лиганда, а также *орто*-заместителей в арильных субстратах при катализе NPN-комплексами родия.

5) Показано, что η^4 -пентаметилциклопентадиеновые комплексы являются эффективными катализаторами дегидрирования ДМАБ, находящимися на уровне наиболее активных среди известных комплексов родия. Кинетические данные и модельные эксперименты позволяют предположить протонный перенос от атома азота амин-борана на атом родия и последующий перенос гидрида от атома родия на Cr^* -лиганд в качестве ключевых стадий каталитического цикла.

Список литературы:

1. Murata K., Ikariya T., Noyori R. New Chiral Rhodium and Iridium Complexes with Chiral Diamine Ligands for Asymmetric Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones // *J. Org. Chem. American Chemical Society*, 1999. Vol. 64, № 7. P. 2186–2187.
2. Carmona M., Ferrer J., Rodríguez R., Passarelli V., Lahoz F.J., García-Orduña P., Cañadillas-Delgado L., Carmona D. Reversible Activation of Water by an Air- and Moisture-Stable Frustrated Rhodium Nitrogen Lewis Pair // *Chem. – A Eur. J.* 2019. Vol. 25, № 60. P. 13665–13670.
3. Piraino P., Bruno G., Tresoldi G., Faraone G., Bombieri G. Reactivity of the rhodium(III) formamidinato-complex $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{N-CH=NC}_6\text{H}_4\text{Me-}p)]$ with CO and heterocumulenes. Crystal and molecular structure of the // *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* 1983. № 11. P. 2391–2395.
4. Kumar R., Kishan R., Thomas J.M., Chinnappan S., Thirupathi N. Probing the factors that influence the conformation of a guanidinato ligand in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{NN})\text{X}]$ (NN = chelating N,N,N-tri(o-substituted aryl)guanidinate(1-); X = chloro, azido and triazolato) // *New J. Chem.* 2018. Vol. 42. P. 1853.
5. Ferrer C., Ferrer J., Passarelli V., Lahoz F.J., García-Orduña P., Carmona D. Well-Stabilized but Strained Frustrated Lewis Pairs Based on Rh/N and Ir/N Couples // *Organometallics*. 2022. Vol. 41, № 11. P. 1445–1453.
6. Bailey P.J., Mitchell L.A., Parsons S. Guanidine anions as chelating ligands; syntheses and crystal structures of $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^2\text{-(NPh)}_2\text{CNHPh}\}\text{Cl}]$ and $[\text{Ru}(\eta^6\text{-MeC}_6\text{H}_4^i\text{Pr-}p)\text{-}\{\eta^2\text{-(NPh)}_2\text{CNHPh}\}\text{Cl}]$ // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans. The Royal Society of Chemistry*, 1996. № 13. P. 2839–2841.
7. Mansour A.M., Radacki K. Experimental and DFT studies of sulfadiazine ‘piano-stool’ Ru(II) and Rh(III) complexes // *RSC Adv.* 2020. Vol. 10, № 18. P. 10673–10680.
8. Zamorano A., Rendón N., Valpuesta J.E. V., Álvarez E., Carmona E. Synthesis and Reactivity toward H₂ of $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh(III)}$ Complexes with Bulky Aminopyridinate Ligands // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2015. Vol. 54, № 13. P. 6573–6581.
9. Peganova T.A., Valyaeva A. V., Kalsin A.M., Petrovskii P. V., Borissova A.O., Lyssenko K.A., Ustynyuk N.A. Synthesis of aminoiminophosphanate complexes of palladium and platinum and X-ray diffractive investigation of the weak C-H ... Pd interactions affecting the geometry of

the PdNPN metallacycles // *Organometallics*. American Chemical Society, 2009. Vol. 28, № 10. P. 3021–3028.

10. Peganova T.A., Filippov O.A., Belkova N. V., Fedyanin I. V., Kalsin A.M. The Origin of the MNXN Metallacycle Flexibility in the Chelate Iminophosphonamide and Amidinate Transition Metal Complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* Wiley-VCH Verlag, 2018. Vol. 2018, № 47. P. 5098–5107.

11. Peganova T.A., Sinopalnikova I.S., Peregudov A.S., Fedyanin I. V., Demonceau A., Ustynyuk N.A., Kalsin A.M. The half-sandwich 18- and 16-electron arene ruthenium iminophosphonamide complexes // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 45, № 42. P. 17030–17041.

12. Gusev O. V, Sergeev S., Saez I.M., Maitlis P.M. Ring-Methyl Activation in Pentamethylcyclopentadienyl Complexes. 3. Synthesis and Reactions of (η^4 -Tetramethylfulvene) (η^5 -cyclopentadienyl)rhodium and -iridium // *Organometallics*. American Chemical Society, 1994. Vol. 13, № 5. P. 2059–2065.

13. Hoard D.W., Sharp P.R. Chemistry of $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\mu\text{-Cl})]_2$ and its dioxygen and nitrosobenzene insertion products // *Inorg. Chem.* American Chemical Society, 1993. Vol. 32, № 5. P. 612–620.

14. Kang J.W., Maitlis P.M. (Pentamethylcyclopentadienyl)rhodium and -iridium complexes. V. Complexes with oxy-ligands and the exchange of methyl protons by deuterium under basic conditions // *J. Organomet. Chem.* 1971. Vol. 30, № 1. P. 127–133.

15. Barthel-Rosa L.P., Catalano V.J., Maitra K., Nelson J.H. Base-Promoted Hydroalkylation Reactions of the $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ Ligand Coordinated to Rhodium: Probing a Mechanism. New Compounds with the $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CF}_3$ Ligand // *Organometallics*. 1996. Vol. 15, № 19. P. 3924–3934.

16. Lee B.Y.T., Phillips A.D., Hanif M., Tong K.K.H., Söhnle T., Hartinger C.G. Heptadentate, Octadentate, Or Even Nonadentate? Denticity in the Unexpected Formation of an All-Carbon Donor-Atom Ligand in Rh III (Cp^*)(Anthracenyl-NHC) Complexes // *Inorg. Chem.* 2021. Vol. 60, № 12. P. 8734–8741.

17. Boutadla Y., Davies D.L., Jones R.C., Singh K. The Scope of Ambiphilic Acetate-Assisted Cyclometallation with Half-Sandwich Complexes of Iridium, Rhodium and Ruthenium // *Chem. – A Eur. J.* John Wiley & Sons, Ltd, 2011. Vol. 17, № 12. P. 3438–3448.

18. Pal S. Cp* non-innocence and the implications of (η^4 -Cp*H)Rh intermediates in the hydrogenation of CO₂, NAD⁺, amino-borane, and the Cp* framework – a computational study // Dalt. Trans. 2023. Vol. 52, № 5. P. 1182–1187.
19. Pal S., Kusumoto S., Nozaki K. Dehydrogenation of Dimethylamine–Borane Catalyzed by Half-Sandwich Ir and Rh Complexes: Mechanism and the Role of Cp* Noninnocence // Organometallics. American Chemical Society, 2018. Vol. 37, № 6. P. 906–914.
20. Pal S., Iwasaki T., Nozaki K. Metal–ligand cooperative κ^1 -N-pyrazolate Cp*Rh(III)-catalysts for dehydrogenation of dimethylamine-borane at room temperature // Dalt. Trans. The Royal Society of Chemistry, 2021. Vol. 50, № 23. P. 7938–7943.
21. Dallanegra R., Robertson A.P.M., Chaplin A.B., Manners I., Weller A.S. Tuning the [L₂Rh...H₃B·NR₃]⁺ interaction using phosphine bite angle. Demonstration by the catalytic formation of polyaminoboranes // Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry, 2011. Vol. 47, № 13. P. 3763–3765.