

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
ИМ. А. Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

*На правах рукописи*

АНКУДИНОВ  
Никита Михайлович

**ХИРАЛЬНЫЕ ДИЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ:  
СИНТЕЗ И КАТАЛИЗ**

1.4.8. – Химия элементоорганических соединений

ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) в лаборатории функциональных элементоорганических соединений.

Научный руководитель:

Перекалин Дмитрий Сергеевич, доктор химических наук, заведующий лабораторией функциональных элементоорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

## Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.х.н., зав. лаб. Перекалину Дмитрию Сергеевичу, а также коллективам Лаборатории функциональных элементоорганических соединений (№133) и Лаборатории пи-комплексов переходных металлов (№102) за создание дружной атмосферы и помощь в работе. Отдельная благодарность к.х.н. Трифоновой Евгении Александровной за участие в проведении экспериментальных исследований по теме представленной диссертации. Автор благодарит сотрудников Лаборатории стереохимии металлоорганических соединений (№103) за консультации и проведение хроматографических исследований, в частности, д.х.н. Чусова Дениса Александровича, к.х.н. Афанасьева Олега Ильича и Цыганкова Алексея Анатольевича. За проведение аналитических исследований автор благодарит сотрудников Лаборатории ядерного магнитного резонанса (№202) и Лаборатории микроанализа (№118). Особую благодарность автор выражает д.х.н. Нелюбиной Юлии Владимировной за проведение рентгеноструктурных исследований.

## Оглавление

Введение.....	8
Глава 1. Комплексы родия в химии диазосоединений: основные классы катализаторов, особенности их строения и реакционной способности (обзор литературы).....	11
1.1.1. Синтез и особенности строения биядерных комплексов Rh(II) .....	11
1.1.2. Избранные случаи применения комплексов Rh(II) в химии диазосоединений .....	19
1.2.1. Синтез и особенности строения циклопентадиенильных комплексов Rh(III) .....	24
1.2.2. Применение циклопентадиенильных комплексов Rh(III) в классической химии диазосоединений.....	29
1.2.3. Применение циклопентадиенильных комплексов Rh(III) для реакций C-H активации с участием диазосоединений.....	31
1.3.1. Синтез и особенности строения диеновых комплексов Rh(I).....	36
1.3.2. Методы получения хиральных диеновых лигандов.....	39
1.3.3. Применение диеновых комплексов Rh(I) в химии монозамещенных диазосоединений	45
1.3.4. Применение диеновых комплексов Rh(I) в химии дизамещенных диазосоединений ...	48
1.4. Сравнение различных комплексов родия в контексте химии донорно-акцепторных диазосоединений.....	51
Глава 2. Обсуждение результатов .....	53
2.1. Синтез диеновых лигандов.....	53
2.2. Подбор и синтез вспомогательного хирального лиганда .....	55
2.3. Разделение рацемических тетрафторбарреленовых комплексов родия .....	57
2.4. Применение тетрафторбарреленовых комплексов родия в асимметрическом катализе ...	70
2.5. Асимметрическое циклопропанирование с использованием подхода «хирального яда» .	74
2.6. Исследование механизмов реакций циклопропанирования и внедрения диазосоединений в связи E-N методом DFT .....	81
2.7. Роль нековалентных взаимодействий в определении стереоселективности каталитических реакций .....	87
2.8. Диастереоселективный синтез бензохиноновых комплексов родия и исследование их свойств.....	91

Глава 3. Экспериментальная часть .....	108
3.1. Синтез рацемических тетрафторбарреленов (TFB) (1a-d).....	109
3.2. Синтез 1,4-бензохиноновых лигандов и их прекурсоров .....	111
3.3. Общая методика синтеза комплексов ( <i>S</i> -Salox)Rh(L) <sub>2</sub> .....	117
3.4. Синтез комплексов (CO) <sub>2</sub> M( <i>S</i> -Salox) (M = Rh, Ir) из соответствующих гидратов MCl <sub>3</sub> ..	119
3.5. Синтез рацемических комплексов [( <i>rac</i> -TFB)RhCl] <sub>2</sub> (C5a-d).....	121
3.6. Подбор подходящего сорбента для разделения диастереомерных комплексов .....	125
3.7. Синтез натриевой соли <i>S</i> -Salox .....	126
3.8. Общая методика разделения диастереомерных комплексов и хиральных хлоридов.....	127
3.9. Синтез диазосоединений.....	131
3.10. Общая методика для каталитических реакций .....	132
3.11. Асимметрическое циклопропанирование с использованием «хирального травления». 145	
3.12. Диастереоселективный синтез ( <i>R,R</i> -R <sub>2</sub> -Q)M( <i>S</i> -Salox) (M = Rh, Ir).....	153
3.13. Синтез рацемического [(±- <i>t</i> Bu <sub>2</sub> -Q)RhCl] <sub>2</sub> .....	157
3.14. Синтез комплексов с <i>S,S</i> -BOX лигандом .....	158
3.15. Синтез [H( <i>S</i> -Salox)][( <i>R,R</i> - <i>t</i> Bu <sub>2</sub> -Q)RhCl <sub>2</sub> ] и его дальнейшие превращения .....	160
3.16. Реакции замещения <i>S</i> -Salox на другие анионные лиганды .....	162
3.17. Квантово-химические расчеты.....	166
Заключение .....	174
Список литературы .....	175

## Список сокращений

8-OXH/8-OX	– 8-гидроксихинолин и соответствующий фенолят
acacH/acac	– ацетилацетон и соответствующий карбанион
BA <sub>TF</sub>	– тетраakis[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат
bipy	– 2,2'-бипиридин
CAN	– аммоний-церий(IV) нитрат
COD	– 1,5-циклооктадиен
Cp	– циклопентаденил-анион
d.r.	– соотношение диастереомеров
DDQ	– 2,3-дихлор-5,6-дициано-п-бензохинон
DFT	– теория функционала плотности
DMAP	– 4-(диметиламино)пиридин
EDG	– электронодонорная группа
ee	– энантиомерный избыток
EWG	– электроноакцепторная группа
HRMS	– масс-спектрометрия высокого разрешения
LUMO	– низшая свободная молекулярная орбиталь
NBD	– 2,5-норборнадиен
NHC	– N-гетероциклические карбены
RT	– проведение реакции при комнатной температуре
<i>S,S</i> -BOX	– (4 <i>S</i> , 4' <i>S</i> )-2,2'-(пропан-2,2'-диил)бис(4-изопропил-4,5-дигидрооксазол)
<i>S</i> -Salox	– <i>S</i> -2-(4-изопропил-4,5-дигидрооксазол-2-ил)фенол
TfB	– тетрафторобензобаррелен
ВЭЖХ	– высокоэффективная жидкостная хроматография
DMF	– диметилформамид
ДХМ	– дихлорметан

ДХЭ	– 1,2-дихлорэтан
ПЭ	– петролейный эфир
ТГФ	– тетрагидрофуран
ЭА	– этилацетат

## Введение

**Актуальность работы.** Асимметрический катализ является важной областью органической и элементоорганической химии, что было отмечено двумя Нобелевскими премиями (2001 и 2021 года). К числу особо привлекательных субстратов для стереоселективного катализа можно отнести диазосоединения, которые легко вступают в реакции внедрения и циклопропанирования с образованием одного или нескольких стереоцентров. Интенсивные исследования асимметрических превращений диазосоединений начались около 30 лет назад, и к настоящему моменту наиболее популярным и изученным классом катализаторов в данной области считаются карбоксилаты родия состава  $Rh_2(RCOO)_4$ . Несмотря на свою эффективность, эти комплексы обладают фундаментальным недостатком, связанным с их конформационной нежесткостью, которая ведет к непредсказуемой селективности. В связи с этим ведется активный поиск других катализаторов, проявляющих схожую активность.

**Степень разработанности темы исследования.** В недавних исследованиях было показано, что конформационно стабильные диеновые комплексы родия(I) способны эффективно катализировать реакции внедрения металлокарбенов. Однако этот класс катализаторов до сих пор находит лишь ограниченное применение в химии диазосоединений. Мы полагаем, что данный факт в первую очередь обусловлен низкой доступностью хиральных диеновых комплексов родия(I) по сравнению с коммерчески доступными карбоксилатами.

**Цель работы:** создание нового удобного метода синтеза хиральных диеновых комплексов родия(I), который был бы лишен недостатков существующих подходов. В соответствии с целью нами были сформулированы следующие задачи:

- Провести предварительные расчеты методом DFT с целью подбора подходящих диеновых и вспомогательных лигандов;
- Разработать метод селективной координации диенов в присутствии вспомогательного хирального лиганда и получить энантиомерно чистые комплексы;
- Исследовать каталитические свойства синтезированных комплексов в реакциях с участием производных эфиров фенилдиазоацетата.

### Научная новизна работы:

Предложен метод синтеза хиральных комплексов родия(I), который в отличие от существовавших ранее подходов не требует наличия дорогостоящего специфического



оборудования или проведения многостадийных синтезов и опирается на фундаментальные представления об устойчивости диастереомерных пар;

Впервые проведен полноценный теоретический анализ каталитических процессов диазосоединений с участием комплексов [(диен)RhCl]<sub>2</sub>, при помощи квантово-химических расчетов установлены барьеры активации и определены стереоопределяющие стадии;

Впервые получены планарно-хиральные бензохиноновые комплексы родия(I) и подробно исследованы их свойства.

**Теоретическая значимость работы** заключается в том, что была показана возможность использования квантово-химических расчетных методов для количественного предсказания эффективности метода синтеза хиральных диеновых комплексов. Также при помощи квантово-механических расчетов показано, что бензохиноновые производные родия(I) по своим электронным свойствам существенно отличаются от известных диеновых аналогов.

**Практическая значимость работы** заключается в том, что при помощи разработанного метода удалось синтезировать ряд неизвестных ранее хиральных диеновых комплексов, которые способны эффективно катализировать реакции внедрения диазосоединений в связи B-H и Si-H. В результате из эфиров фенилдиазоацетов были получены функционально-замещенные хиральные бораны и силаны, которые не могут быть синтезированы при помощи классических реакций гидроборирования и гидросилилирования. Полученные продукты катализа интересны в качестве элементоорганических аналогов аминокислот и могут быть использованы для дальнейших модификаций с сохранением хирального центра. Полученные в ходе работы хиральные циклопропаны могут представлять интерес для биохимических исследований.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Методология основана на анализе данных из литературы об имеющихся способах получения хиральных диеновых комплексов. После выявления недостатков существующих подходов был предложен новый оригинальный метод, основанный на диастереоселективной координации прохиральных и рацемических диенов. На заключительном этапе была исследована каталитическая активность полученных комплексов в реакциях трансформации диазосоединений. Для проведения исследования использовались различные методы: ЯМР на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, высокоэффективная газовая и жидкостная хроматография на хиральных стационарных фазах, масс-спектрометрия высокого разрешения, ИК спектроскопия, рентгеноструктурный анализ и квантово-химические расчеты.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- Новый подход к синтезу хиральных тетрафторбензобарреленовых комплексов родия(I)  $[(R_2\text{-TFB})\text{RhCl}]_2$  с привлечением квантово-химических расчетов;
- Каталитические свойства полученных комплексов на примере реакций внедрения эфиров фенилдиазоацетата в бораны и силаны;
- Разделение рацемических диеновых комплексов *in situ* и применение этого подхода в реакциях асимметрического циклопропанирования алкенов;
- Синтез планарно-хиральных бензохиноновых комплексов родия(I), результаты исследования их химических свойств и устойчивости к рацемизации.

**Личный вклад автора** состоит в непосредственном участии во всех этапах работы по диссертационному исследованию: в постановке задачи, разработке методов, в непосредственном проведении синтетической и расчетной частей работы, в анализе и публикации полученных результатов.

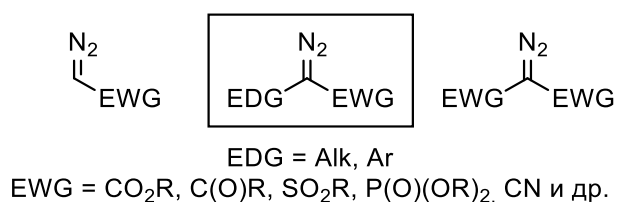
**Достоверность полученных результатов** обеспечивалась за счет использования сертифицированного научного оборудования и применения комплекса различных физико-химических методов анализа. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с проведенными квантово-химическими расчетами.

**Апробация работы.** По материалам диссертации опубликовано 3 статьи (в международных научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах Scopus и Web of Science) и 3 тезиса докладов. Результаты работы были представлены на международном симпозиуме «DIAZO 2021» (Санкт-Петербург, 2021), VI международной конференции «Advances in synthesis and complexing» (Москва, 2022), а также на III конференции «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений» (Казань, 2022).

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 192 страницах. Работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части и заключения, содержит 84 схемы, 39 рисунков, 17 таблиц. Список литературы содержит 194 наименования.

## Глава 1. Комплексы родия в химии diaзосоединений: основные классы катализаторов, особенности их строения и реакционной способности (обзор литературы).

Данный обзор посвящен трем основным классам родиевых катализаторов, активно применяющимся в химии diaзосоединений: карбоксилатам родия(II), циклопентадиенильным комплексам родия(III), а также диеновым комплексам родия(I). В каждом из трех последующих разделов содержится информация об особенностях строения и синтеза комплексов, о способах получения лигандов, а также о примерах использования соответствующих комплексов в химии diaзосоединений. Основной акцент сделан на реакциях внедрения донорно-акцепторных diaзосоединений (Рис. 01), поскольку они практически всегда являются прохиральными и представляют наибольший интерес с точки зрения асимметрического катализа.



*Рис. 01. Три основных типа diaзосоединений, применяемых в катализе.*

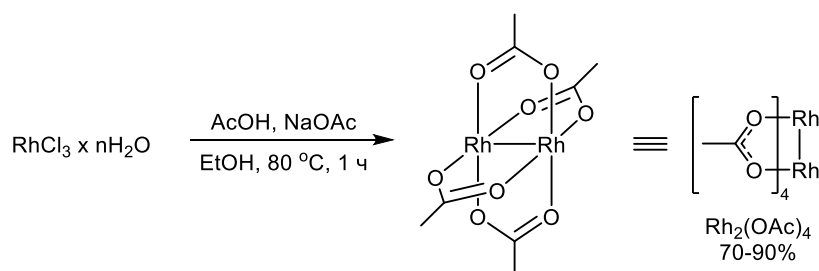
В обзоре главным образом рассматриваются реакции внедрения diaзосоединений в C-H, Si-H и B-H связи, а также реакции циклопропанирования. В обзоре подробно не рассматриваются реакции внедрения в полярные связи (O-H, N-H, S-H и др.) и прочие реакции, протекающие через стадию образования илидов, поскольку данные превращения чаще всего протекают нестереоселективно [1]. Также не затрагиваются темы использования триазолов [2], сульфониевых, сульфоксониевых [3,4] и иодониевых илидов [5] как источников металлокарбенов. В основе обзора лежат результаты как основополагающих работ, так и результаты исследований, опубликованных за последние 10 лет, поскольку такой подход позволяет в полной мере оценить степень проработанности области и перспективы ее дальнейшего развития. Потому как данное диссертационное исследование посвящено разработке методов синтеза диеновых комплексов родия(I), особое внимание уделено разделам, касающимся этого класса катализаторов, в том числе подходам к синтезу диеновых лигандов.

### 1.1.1. Синтез и особенности строения биядерных комплексов Rh(II)

Комплексы родия (II) общего состава Rh<sub>2</sub>(RCOO)<sub>4</sub> находят широкое применение в химии металлокарбенов в целом и в химии diaзосоединений в частности. Все карбоксилаты родия(II) имеют общую структуру и представляют собой биядерные комплексы, содержащие связь металл-металл и четыре мостиковых карбоксилат-аниона – в англоязычной литературе подобные

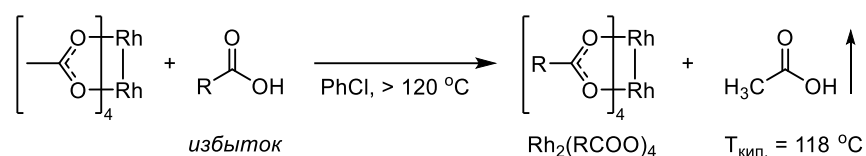
структуры называются paddlewheel (букв. «гребное колесо») или Chinese lantern (букв. «китайский фонарик») [6]. Помимо Rh(II) такие структуры характерны для карбоксилатов металлов 6-й группы [7], Cu(II) [8], Re(III) [9], а также для смешанных карбоксилатов Ru(II,III) [10], однако из всего перечисленного ряда только комплексы родия проявляют высокую каталитическую активность в реакциях с участием diaзосоединений [11].

Первое соединение данного класса – формиат родия  $Rh_2(HCOO)_4$  – было получено в 1960-м году в ИОНХ РАН по прямой реакции гидроксида родия (III) с муравьиной кислотой в присутствии спирта в качестве восстановителя [12]. Та же реакция с другими карбоновыми кислотами дает аналогичные продукты общего состава  $Rh_2(RCOO)_4$ , из которых наиболее изучен ацетат  $Rh_2(OAc)_4$ . Поскольку источником Rh(III) на практике чаще всего является его коммерчески доступный хлорид, а не гидроксид, впоследствии был предложен метод получения ацетата родия (II) напрямую из  $RhCl_3 \cdot nH_2O$  и уксусной кислоты в присутствии ацетата натрия (Схема O1) [13,14]. Хотя этот путь применим и для других карбоксилатных комплексов родия (II), замена исходной карбоновой кислоты зачастую требуют оптимизации условий синтеза: подбора подходящего основания, изменения растворителя, температуры и времени протекания реакции [15].



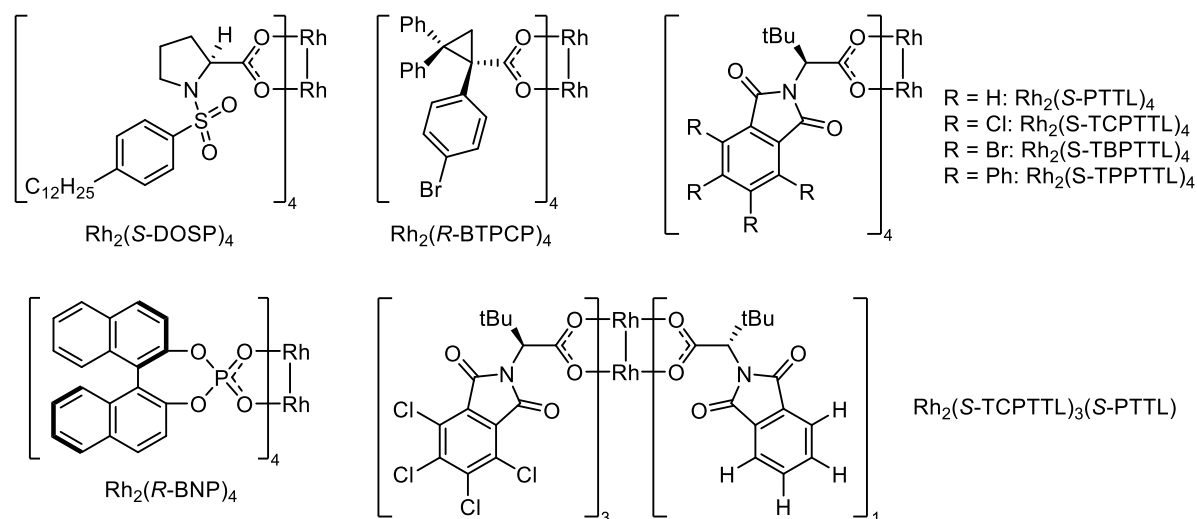
**Схема O1.** Основной метод синтеза  $Rh_2(OAc)_4$  – самого популярного карбоксилатного комплекса родия (II).

Практически все известные карбоксилатные комплексы  $Rh_2(RCOO)_4$  были получены по реакции метатезиса ацетата родия (II) при нагревании (Схема O2). При смешении  $Rh_2(OAc)_4$  с карбоновыми кислотами на первом этапе происходит образование смешанных карбоксилатов состава  $Rh_2(OAc)_{4-n}(RCOO)_n$ , однако с повышением температуры и удалением выделяющейся уксусной кислоты ( $T_{кип.} = 118\text{ }^\circ C$ ) из реакционной смеси происходит постепенное смещение равновесия в сторону образования гомолептических комплексов  $Rh_2(RCOO)_4$ . Наиболее эффективными считаются методики, в которых выделяющаяся уксусная кислота дополнительно нейтрализуется слабым твердым основанием (чаще всего  $K_2CO_3$ ), помещенным в экстрактор Сокслета [16]. Ввиду стабильности как исходного ацетата родия (II), так и промежуточных и конечных продуктов, реакции метатезиса обычно протекают с высокими выходами, близкими к количественным.



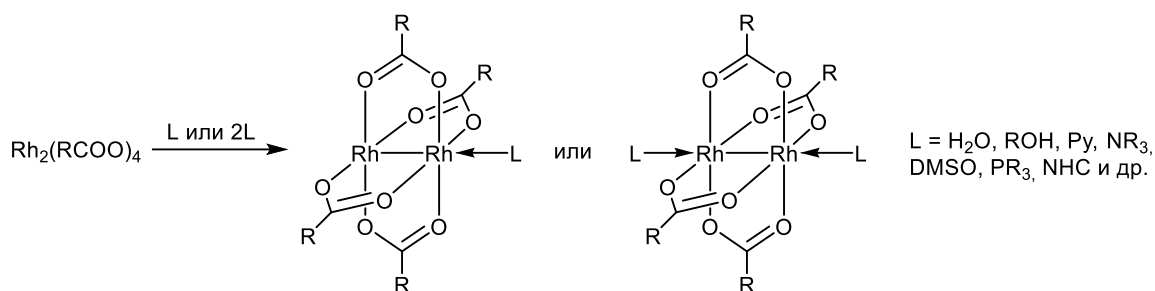
**Схема O2.** Общий метод синтеза карбоксилатных комплексов  $\text{Rh}_2(\text{RCOO})_4$  по реакции метатезиса.

По описанной выше методике были синтезированы сотни карбоксилатных комплексов родия (II), подавляющее большинство из которых получены с использованием хиральных карбоновых кислот [17]. Часто встречающиеся в качестве катализаторов комплексы представлены на Рис. O2, некоторые из них (например,  $\text{Rh}_2(\text{S-DOSP})_4$  и  $\text{Rh}_2(\text{R-BTPCP})_4$ ) коммерчески доступны, в то время как другие могут быть получены в минимальное количество стадий из доступных хиральных аминокислот. Также интересно отметить, что в случае недостатка карбоновой кислоты или при использовании нескольких разных кислот можно синтезировать гетеролептические комплексы вида  $\text{Rh}_2(\text{R}^1\text{RCOO})_{4-n}(\text{R}^2\text{RCOO})_n$  (например, комплекс  $\text{Rh}_2(\text{S-TCPTTL})_3(\text{S-PTTL})$  на Рис. O2), в которых возможно комбинирование нескольких хиральных и/или ахиральных карбоксилатов [18,19].



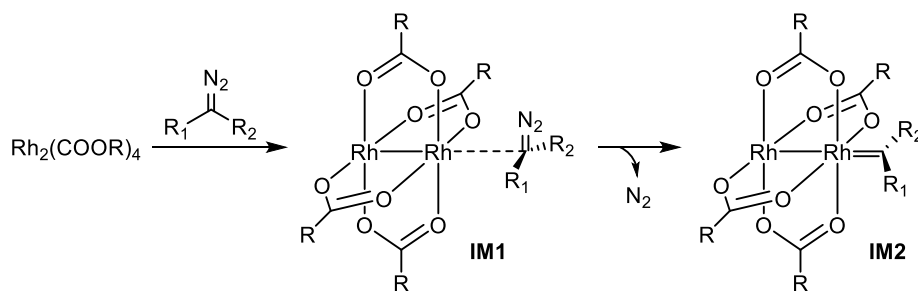
**Рис. O2.** Примеры некоторых карбоксилатных комплексов родия (II), содержащих хиральные лиганды.

Практически все карбоксилаты Rh(II) (за исключением самых стерически загруженных) [20] с легкостью образуют моно- и диаддукты состава  $\text{Rh}_2(\text{RCOO})_4 \cdot \text{L}$  и  $\text{Rh}_2(\text{RCOO})_4 \cdot 2\text{L}$ , где L = N-, S- или P-лиганды, традиционные для поздних переходных металлов (амины, фосфины, ННС и др.). Однако в отличие от схожих по строению карбоксилатов Cu(II), Cr(II) или Mo(II), соединения Rh(II) также образуют прочные аддукты со многими слабыми основаниями Льюиса, такими как спирты, ТГФ, этилацетат (многие рентгеновские структуры карбоксилатных комплексов содержат именно эти молекулы растворителей в качестве аксиальных лигандов) и даже  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Схема O3).



**Схема 03.** Образование моно- и диаддуктов карбоксилатов родия (II) с основаниями Льюиса.

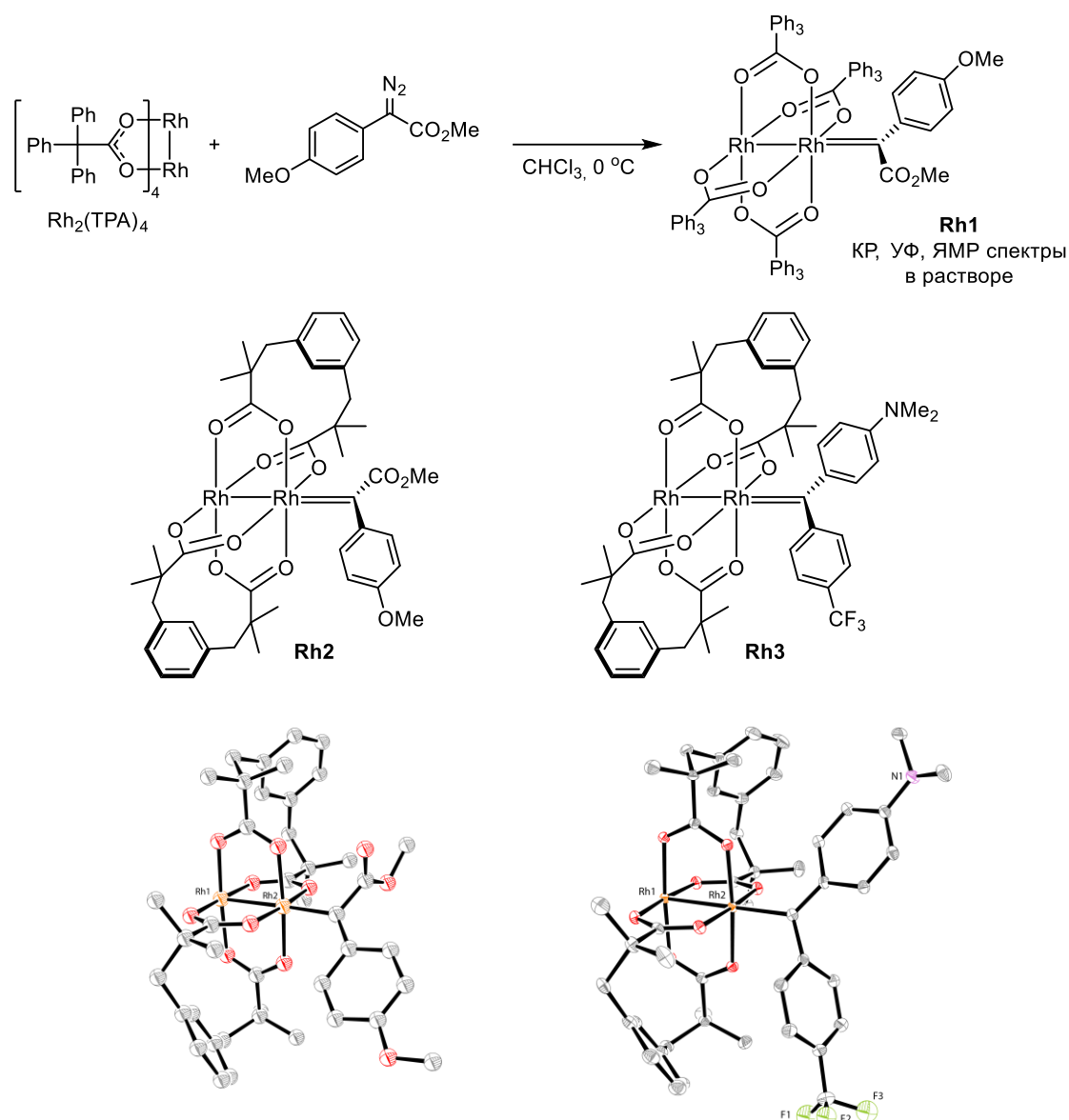
Особый интерес вызывает способность карбоксилатов родия (II) к образованию аддуктов с диазосоединениями (**ОИ1**), которые после необратимого отщепления молекулы азота превращаются в электрофильные карбеновые комплексы **ИМ2** (Схема 04) [21]. По сравнению с классическими карбенами Фишера комплексы **ИМ2** обладают повышенной реакционной способностью и с легкостью вступают не только в реакции циклопропанирования, но также внедряются в В-Н, Si-Н, О-Н, N-Н, S-Н и даже С-Н связи, что и обуславливает активное применение исходных карбоксилатов родия (II) в химии диазосоединений. Основное отличие металлокарбенов **ИМ2** от карбенов Фишера заключается в отсутствии гетероатома, примыкающего к  $sp^2$ -гибридизованному атому углерода, наличие которого обычно является главным стабилизирующим фактором. Этот факт наряду с относительно высокой формальной степенью окисления атома металла и обуславливает высокую электрофильность частицы **ИМ2** [22].



**Схема 04.** Схема образования металлокарбена **ИМ2** – основного интермедиата в химии диазосоединений, катализируемой комплексами Rh (II).

Из-за высокой реакционной способности карбенов **ИМ2** до недавнего времени не было представлено экспериментальных доказательств существования этих интермедиатов. Тем не менее механизм, изображенный на Схеме 04, был постулирован и активно использовался для описания реакций разложения диазосоединений в присутствии комплексов Rh (II) начиная с момента их открытия. Лишь в 2013-м году появилось первое подтверждение существования карбенового комплекса **Rh1** в растворе спектральными методами (раствор этого комплекса в хлороформе стабилен в инертной атмосфере лишь на протяжении 5 часов при комнатной

температуре) [23], и еще спустя 3 года впервые были получены кристаллы комплексов **Rh2** и **Rh3** (Схема O5) [24].



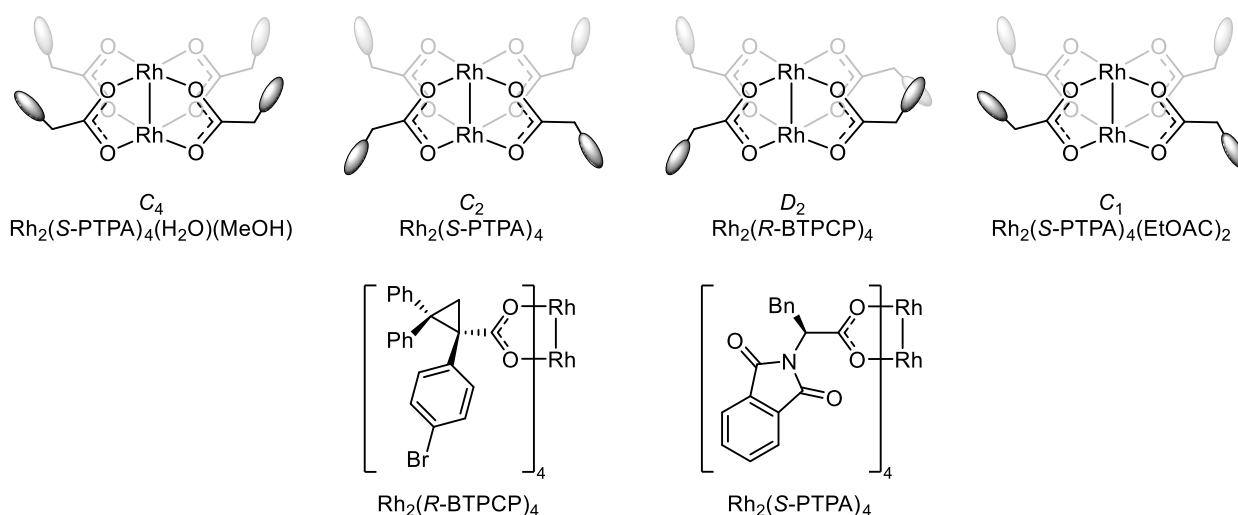
**Схема O5.** Первые примеры охарактеризованных в растворе (**Rh1**) и в твердой фазе (**Rh2** и **Rh3**) нестабилизированных карбеновых комплексов родия (II).

В последующем разделе приведены примеры множества превращений диазосоединений в присутствии карбоксилатов родия(II), однако для демонстрации утилитарности этого класса катализаторов и понимания пределов их применимости имеет смысл рассмотреть самые интересные примеры уже в данном разделе, поскольку они позволяют в полной мере оценить стабильность исходных комплексов  $\text{Rh}_2(\text{RCOO})_4$  и реакционную способность карбеновых интермедиатов **IM2**. Так, например, еще в середине 90-х было показано, что хиральные карбоксилаты родия (II) могут катализировать циклопропанирование диазосоединений стиролом уже при  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  (Схема O6) [25]. В недавней работе на примере реакции циклопропанирования стирола в той же исследовательской группе проф. Дэвиса авторы



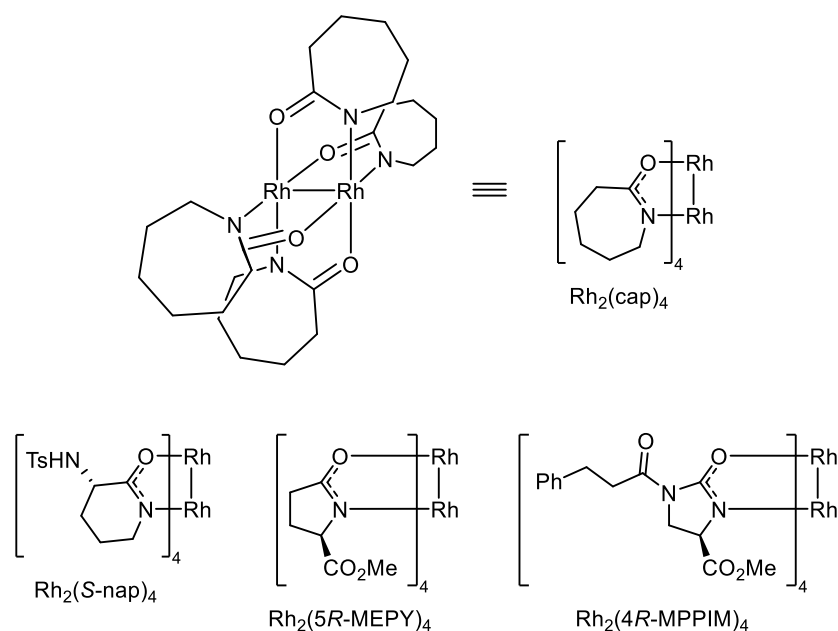


РТРА)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)(MeOH) уже C<sub>4</sub>-симметричен [27]. По этой причине рациональный дизайн подходящего катализатора на основе Rh(II) может быть затруднителен, поскольку для предсказания энантиоселективности необходимо точно знать конформацию интермедиата типа **IM2** в растворе, что трудноосуществимо из-за его нестабильности, упомянутой выше. Альтернативой экспериментальной рационализации того или иного катализатора на основе Rh(II) может послужить компьютерное моделирование, однако для точного предсказания энантиоселективности реакций обычно требуется применение точных пост-ХФ или DFT методов с большими базисными наборами, а также учет неспецифической сольватации и дисперсионных поправок. По причине наличия двух атомов Rh и четырех объемных остатков карбоновых кислот все квантово-химические расчеты с участием карбоксилатных комплексов родия обычно требуют больших вычислительных мощностей [28].



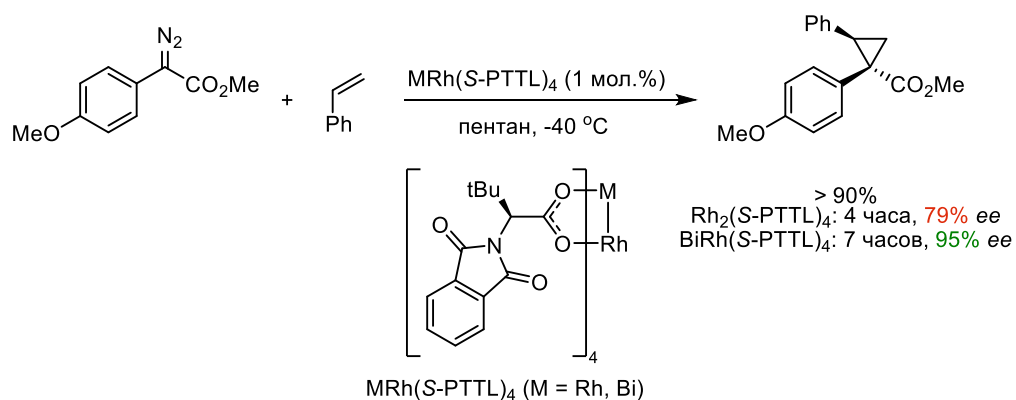
**Рис. О3.** Варианты схематического расположения карбоксилатных заместителей в комплексах вида  $Rh_2(RCOO)_4$ . Самые стерически объемные группы отмечены овалами.

Также стоит также упомянуть о существовании (карбокс)имидатных комплексов Rh(II) общей формулы  $Rh_2(RC(NR)O)_4$  – аналогов карбоксилатных комплексов, в которых вместо одного из атомов кислорода присутствует группа N(H)R (Рис. О4). Данные соединения обычно также получают метатезисом соответствующих имидатов с ацетатом родия(II). Строения и свойства данных комплексов аналогичным карбоксилатным, основное отличие заключается в значительно более низком окислительном потенциале  $Rh(II)/Rh(II) \rightarrow Rh(II)/Rh(III)$  из-за наличия донорного атома азота. Из-за меньшего разнообразия доступных хиральных имидатных лигандов комплексы этого типа реже применяются в асимметрическом катализе по сравнению с карбоксилатными аналогами [29].



**Рис. 04.** Примеры ахиральных и хиральных имидатных комплексов родия(II).

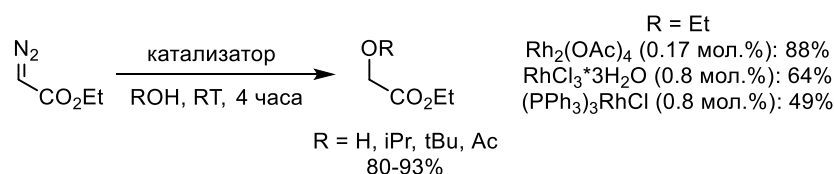
Потенциальной альтернативой описанным выше катализаторам могут стать гетеробиметаллические комплексы Bi(II)/Rh(II). Первые гетеролептические соединения этого типа были получены еще в 2006-м году реакцией трифторацетата висмута(II) с карбоксилатами родия(II) [30,31]. Впоследствии был разработан удобный метод синтеза гомолептического  $\text{BiRh}(\text{CF}_3\text{COO})_4$  напрямую из  $\text{Rh}(\text{CF}_3\text{COO})_4$  и  $\text{Bi}(\text{CF}_3\text{COO})_3$  в присутствии металлического Bi [32]. Полученный трифторацетат по аналогии с ацетатом родия(II) легко вступает в реакции метатезиса с другими карбоновыми кислотами, в том числе с хиральными, давая разнообразные биметаллические комплексы общей формулы  $\text{BiRh}(\text{RCOO})_4$ , которые также способны катализировать реакции разложения диазосоединений. Данная тема начала развиваться лишь в последние несколько лет, главным образом в лаборатории проф. Алоиса Фюрстнера [33–35]. Помимо снижения конечной стоимости катализатора за счет замены половины дорогостоящего Rh на Bi, гетеробиметаллические комплексы Bi(II)/Rh(II) также значительно отличаются от своих гомобиметаллических аналогов Rh(II)/Rh(II) по стерическим свойствам: из-за большего атомного радиуса Bi по сравнению с Rh ( $1.6\text{\AA}$  против  $1.35\text{\AA}$ ) карбоксилатные заместители оказываются ближе к атому Rh, что должно приводить к лучшей стереодифференцирующей способности катализаторов типа Bi(II)/Rh(II) (Схема 07).



**Схема 07.** Пример использования гетеробиметаллического комплекса Bi(II)/Rh(II) в реакции циклопропанирования эфира арилдиазоацетата и сравнение его эффективности с гомобиметаллическим аналогом.

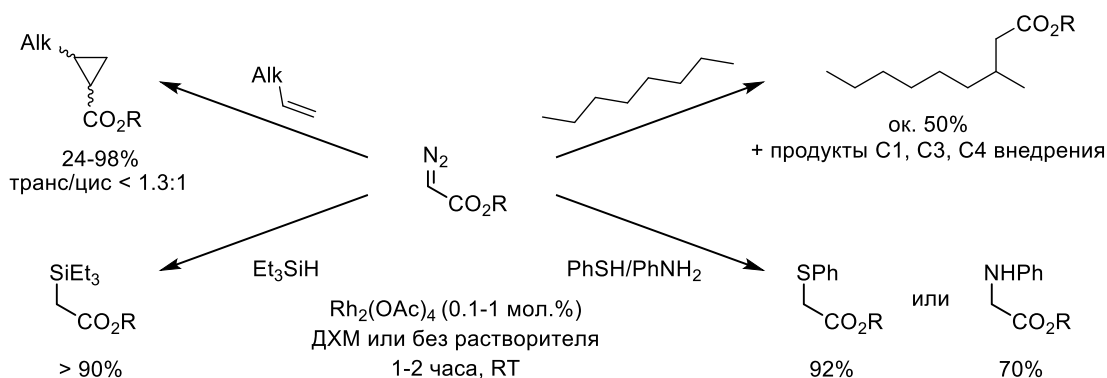
### 1.1.2. Избранные случаи применения комплексов Rh(II) в химии диазосоединений

Первая работа по использованию ацетата родия(II) в каталитическом разложении этилдиазоацетата (EDA) спиртами, водой и уксусной кислотой была опубликована еще в 1973-м году [36]. Уже в этом исследовании было показано, что при применении  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  можно не только добиваться хорошей селективности с высокими выходами целевых продуктов (> 80% по сравнению с 50-60% при использовании других катализаторов на основе родия), но и использовать значительно меньшие загрузки катализатора (в 5 раз меньше, чем в случае  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  или  $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ ) (Схема 08).



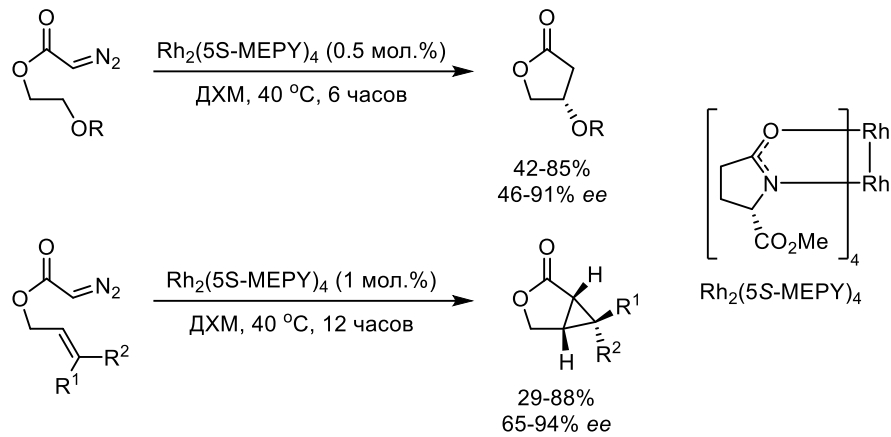
**Схема 08.** Первый пример использования карбоксилатных комплексов родия(II) в каталитическом разложении диазосоединений.

В ходе дальнейших исследований те же авторы обнаружили, что EDA в присутствии  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  внедряется в S-H связь тиофенола и N-H связь анилина [37]. В более поздних работах было показано, что EDA реагирует и с силанами по связи Si-H [38], а также что монозамещенные диазосоединения способны вступать в реакции циклопропанирования [39] и внедрения в неактивированные C-H связи насыщенных алканов, таких как октан [40–42]. Хотя два последних типа реакций и протекали с низкой селективностью, именно они в будущем получили особое внимание как наиболее мощные синтетические методы (Схема 09).

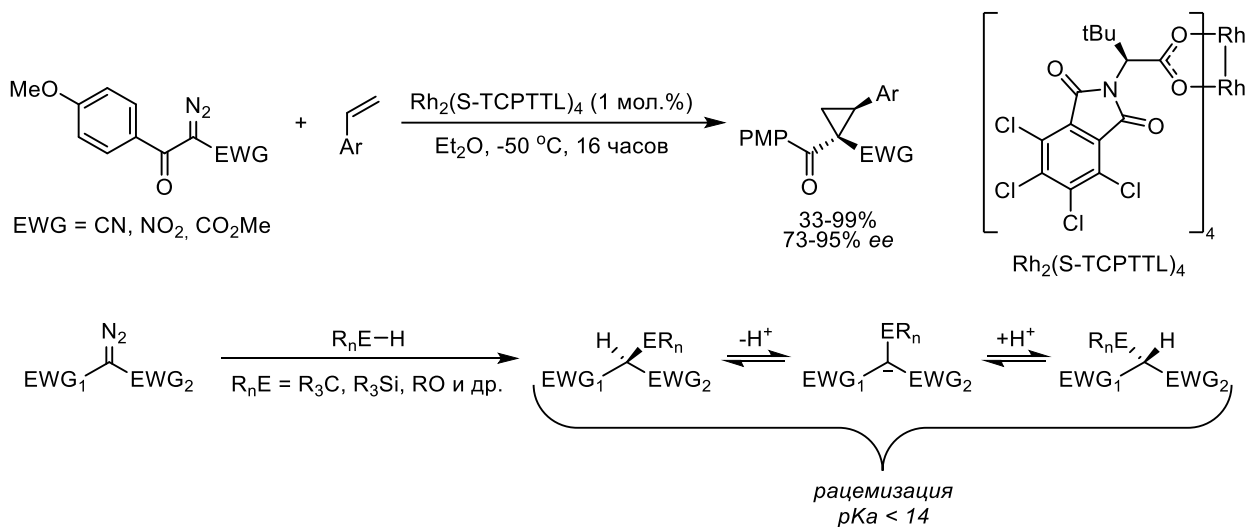


**Схема O9.** Прочие ранние примеры использования ацетата родия для разложения EDA и других монозамещенных диазосоединений.

Если на первых этапах проблему низкой хемо- и стереоселективности реакций циклопропанирования и C-H внедрения пытались решить путем создания специфических субстратов-диазосоединений, которые способны вступать во внутримолекулярные превращения (см. примеры на Схеме O10) [43–45], то впоследствии ее удалось решить путем перехода от монозамещенных диазосоединений типа EDA к донорно-акцепторным производным, таким как эфиры фенилдиазоацетата и родственные им. Помимо повышенной селективности в основных реакциях внедрения и меньшей склонности к димеризации, такие субстраты оказались особенно интересны с точки зрения асимметрического катализа, поскольку карбены, образующиеся из диазосоединений-предшественников, в подавляющем большинстве случаев являются прохиральными и после внедрения в связь E-H образуют новый стереоцентр. Этот переход совпал по времени с началом активной разработки хиральных карбоксилатных комплексов родия(II) в группе проф. Дэвиса [46–48], и впоследствии большая часть исследований в области Rh(II)-катализируемых реакций была осуществлена именно для донорно-акцепторных диазосоединений. Диакцепторные диазосоединения также исследовались в будущем, однако их использование в асимметрическом катализе ограничено из-за наличия сразу двух акцепторных групп при карбеновом углероде: в случае реакций E-H внедрения в получающихся продуктах образуется подвижный H-атом, способный относительно легко депротонироваться с образованием соответствующего карбаниона, что в конечном счете приводит к рацемизации продуктов. По этой причине успешные примеры использования диакцепторных диазосоединений в асимметрическом катализе ограничиваются реакциями циклопропен- и циклопропанирования (Схема O11) [49,50].

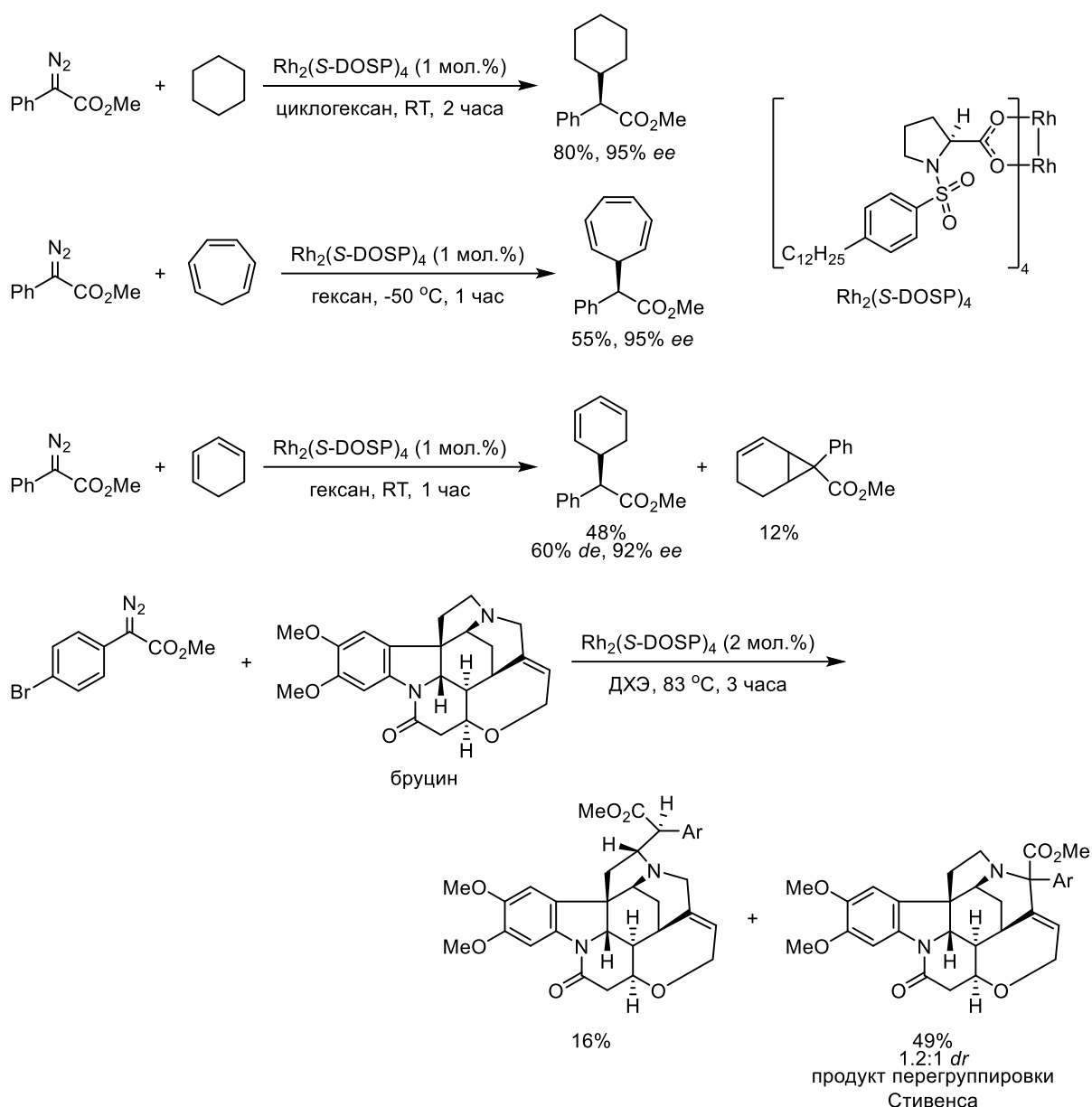


**Схема O10.** Первые примеры внутримолекулярного селективного *Rh(II)*-катализируемого циклопропанирования и *C-H* внедрения.



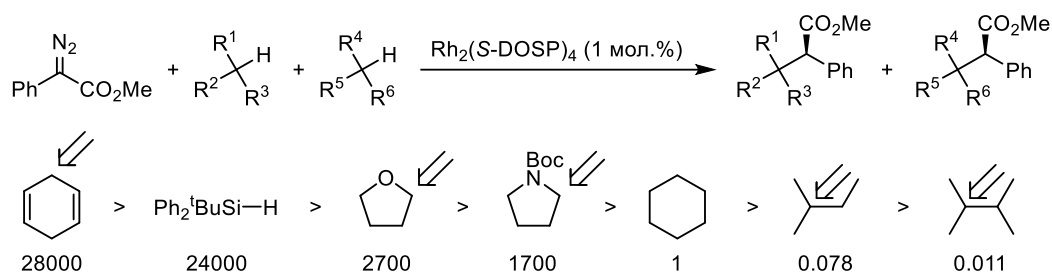
**Схема O11.** Пример использования хиральных карбоксилатов *Rh(II)* в химии диацеторных диазосоединений и объяснения нецелесообразности асимметрического внедрения в связи *E-H*.

С середины 90-х и до наших дней было предложено множество вариантов асимметрических реакций внедрения донорно-акцепторных диазосоединений в связи *Si-H* [51–55] и *B-H* [56,57], однако до сих пор как и тридцать лет назад наиболее востребованными остаются стереоселективные превращения с участием связей *C-H*, поскольку такой подход может использоваться как мягкий метод синтеза и модификации лекарственных препаратов (или кандидатов) и других комплексных молекул [58]. Однако стоит отметить, что при наличии несколько реакционноспособных  $Csp^3-H$  связей регио- и стереоселективность таких реакций может существенно снижаться по сравнению с модельными субстратами, для которых в 90-х и 00-х разрабатывались новые хиральные катализаторы на основе родия(II) (Схема O12) [59–62].



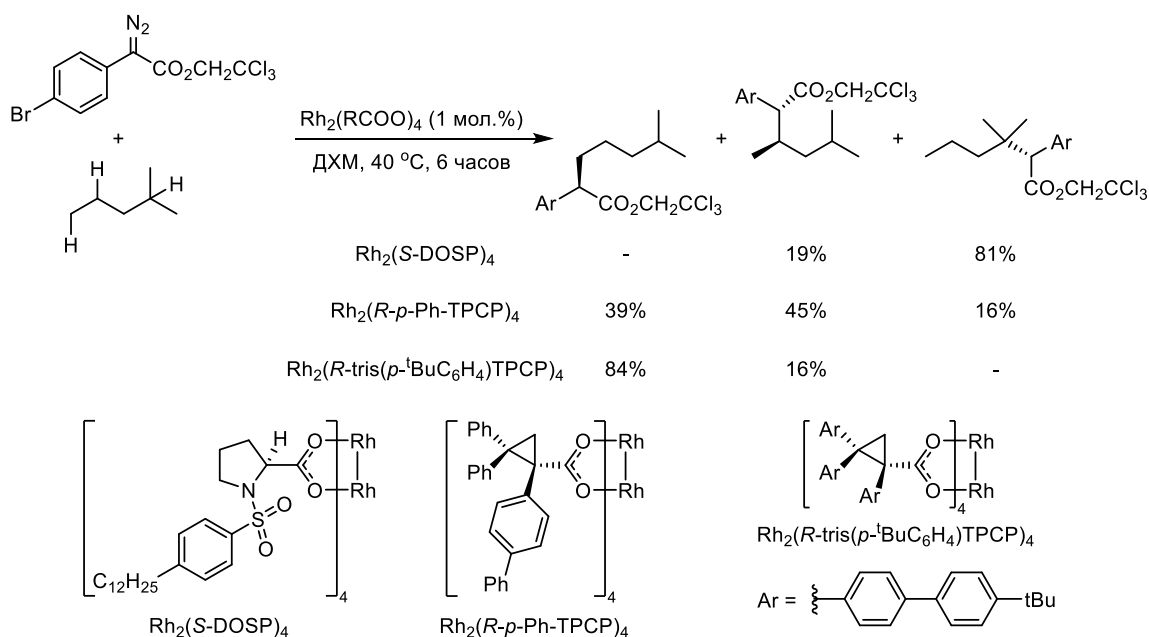
**Схема O12.** Снижение селективности реакций внедрения диазосоединений в C-H связи с увеличением молекулярной сложности исходных субстратов.

Более двадцати лет назад были предприняты первые попытки определения относительной реакционной способности различных  $\text{Csp}^3\text{-H}$  связей в реакциях внедрения [59]. Было показано, что в большинстве случаев реакционная способность напрямую коррелирует с энергией связи C-H, т.е. определяется электронными факторами: аллильные и бензильные положения оказываются активнее обычных вторичных C-H связей, наличие донорных N- или O-содержащих групп также увеличивает активность субстрата (Схема O13). Исходя из этих наблюдений можно было бы предположить, что наиболее реакционноспособными в реакциях внедрения должны быть третичные C-H связи, однако эксперименты показывают, что такие положения по стерическим причинам обычно на порядок менее активны вторичных [63,64].



**Схема O13.** Относительные скорости внедрения метилфенилдиазоацетата в различные С-Н связи.

Ряд реакционной способности, представленный на Схеме O13, был составлен для конкретного катализатора  $\text{Rh}_2(\text{S-DOSP})_4$ . Поскольку на примере третичных С-Н связей было показано, что стерические факторы также оказывают существенное влияние на избирательность процесса внедрения, можно предположить, что замена катализатора также может привести к изменению селективности процессов С-Н функционализации. И действительно, как было показано в недавних работах группы проф. Дэвиса, варьированием структуры катализатора можно добиться полного изменения региоселективности реакции, а подбор подходящего комплекса позволяет селективно модифицировать первичные С-Н связи, наименее предпочтительные с точки зрения электронных факторов (Схема O14) [65–67].



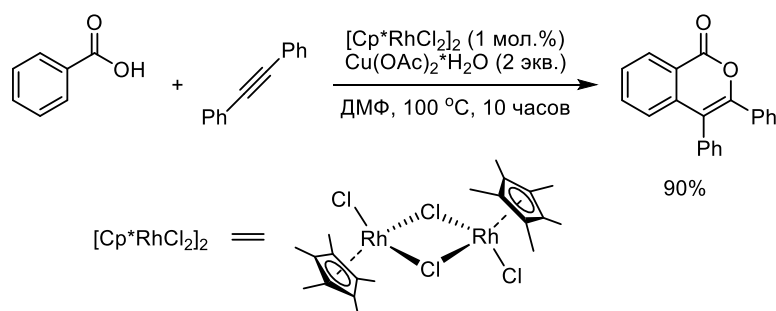
**Схема O14.** Изменение селективности реакций внедрения в зависимости от выбранного катализатора.

Ключевые современные исследования, связанные с применением комплексов  $\text{Rh}_2(\text{RCOO})_4$  в катализе, посвящены не разработке новых каталитических процессов и не дизайну новых катализаторов, а попытке построить общую модель, которая объясняла бы селективность процессов внедрения. Как уже обсуждалось в предыдущем разделе, рационализация каталитической активности катализаторов существенно затруднена из-за конформационной нежесткости карбоксилатов родия(II). По этой же причине даже незначительные изменения в

структуре исходного диазосоединения (например, замена сложноэфирной группы в эфирах фенилдиазоацетата) или второго субстрата могут приводить к существенному падению стереоселективности, из-за чего для каждой новой реакции практически всегда требуется заново проводить поиск оптимального катализатора. В этой связи интересно рассмотреть использование других производных родия –  $[\text{Cp}^R\text{RhX}_2]_2$  и  $[(\text{диен})\text{RhCl}]_2$  – в применении к катализу с участием диазосоединений, поскольку эти комплексы в отличие от биядерных карбоксилатов имеют более жесткую структуру и теоретически должны быть более предсказуемы в катализе.

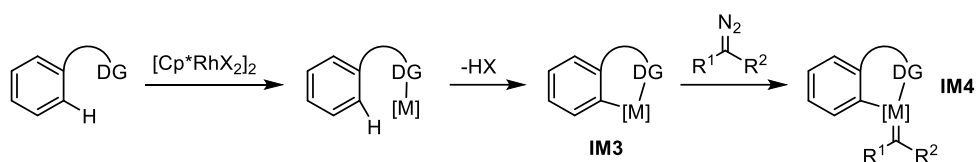
### 1.2.1. Синтез и особенности строения циклопентадиенильных комплексов Rh(III)

Другой важный класс гомогенных катализаторов на основе родия – циклопентадиенильные ( $\text{C}_5\text{R}_5 = \text{Cp}^R$ ) производные состава  $[\text{Cp}^R\text{RhX}_2]_2$  ( $\text{X} = \text{Hal}, \text{OH}, \text{OAc}$  и др.). Хотя комплексы этого типа известны еще с конца 60-х годов прошлого века, они стали активно применяться в катализе лишь в конце 2000-х годов после того, как была показана их активность в реакциях прямой функционализации С-Н связей ароматических соединений, содержащих направляющую группу (DG) (Схема O15). Данное открытие привело к бурному развитию области реакций С-Н активации с участием комплексов  $[\text{Cp}^R\text{RhX}_2]_2$ . В дальнейшем было показано, что родственные производные на основе кобальта(III) ( $\text{Cp}^R\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ ) и иридия(III) ( $[\text{Cp}^R\text{IrX}_2]_2$ ) также катализируют эти реакции [68], но на сегодняшний день именно циклопентадиенильные комплексы родия(III) остаются самыми эффективными катализаторами для реакций С-Н активации. Кратное увеличение количества известных реакций С-Н функционализации привело в том числе и к активному развитию методов синтеза замещенных  $\text{Cp}^R$ -лигандов (в том числе хиральных), а также к созданию более эффективных способов получения самих циклопентадиенильных комплексов. Реакции функционализации С-Н связей обычно протекают через ключевую стадию С-Н активации с образованием циклических электрофильных интермедиатов **IM3**, способных взаимодействовать в том числе и с диазосоединениями с образованием интермедиатов **IM4**, что подробно рассмотрено в следующем разделе (Схема O16).



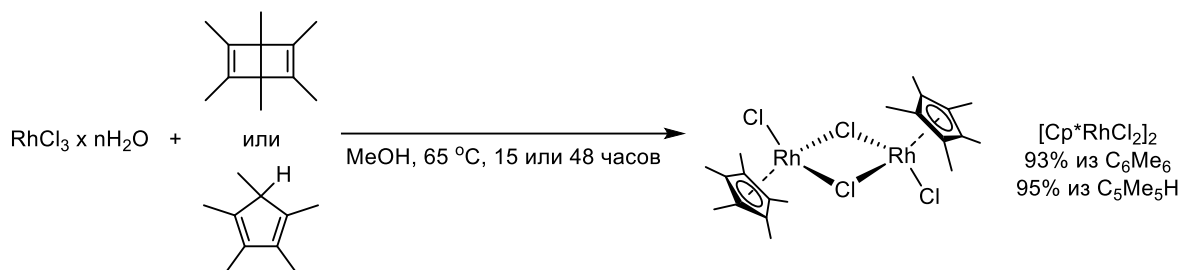
*Схема O15. Первый пример использования циклопентадиенильного комплекса родия(III) в реакции С-Н функционализации бензойной кислоты.*





*Схема O16. Общйй механизм образования ключевого интермедиата **IM3** после стадии C-H активации.*

Пентаметилциклопентадиенильный хлоридный комплекс родия(III)  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  является самым часто встречающимся представителем этого класса катализаторов. В металлоорганической химии и катализе традиционно используется именно это производное Rh(III), поскольку его незамещенный аналог  $[\text{CpRhCl}_2]_n$  плохо растворяется в большинстве растворителей из-за своей аморфной природы, не имеет надежных методов синтеза и, кроме прочего, относительно легко вступает в реакции с разрывом связи Rh–Cp (например, в присутствии водорода) [69]. Впервые комплекс состава  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  был получен по реакции коммерчески доступного  $\text{RhCl}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$  с гексаметилбензолом Дьюара [70]. Из-за неудобства синтеза и относительной неустойчивости последнего [71] на сегодняшний день основным способом получения  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  является прямая реакция  $\text{RhCl}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$  с пентаметилциклопентадиеном в спиртовом растворе (Схема O17) [72,73].



*Схема O17. Способы получения комплекса  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ .*

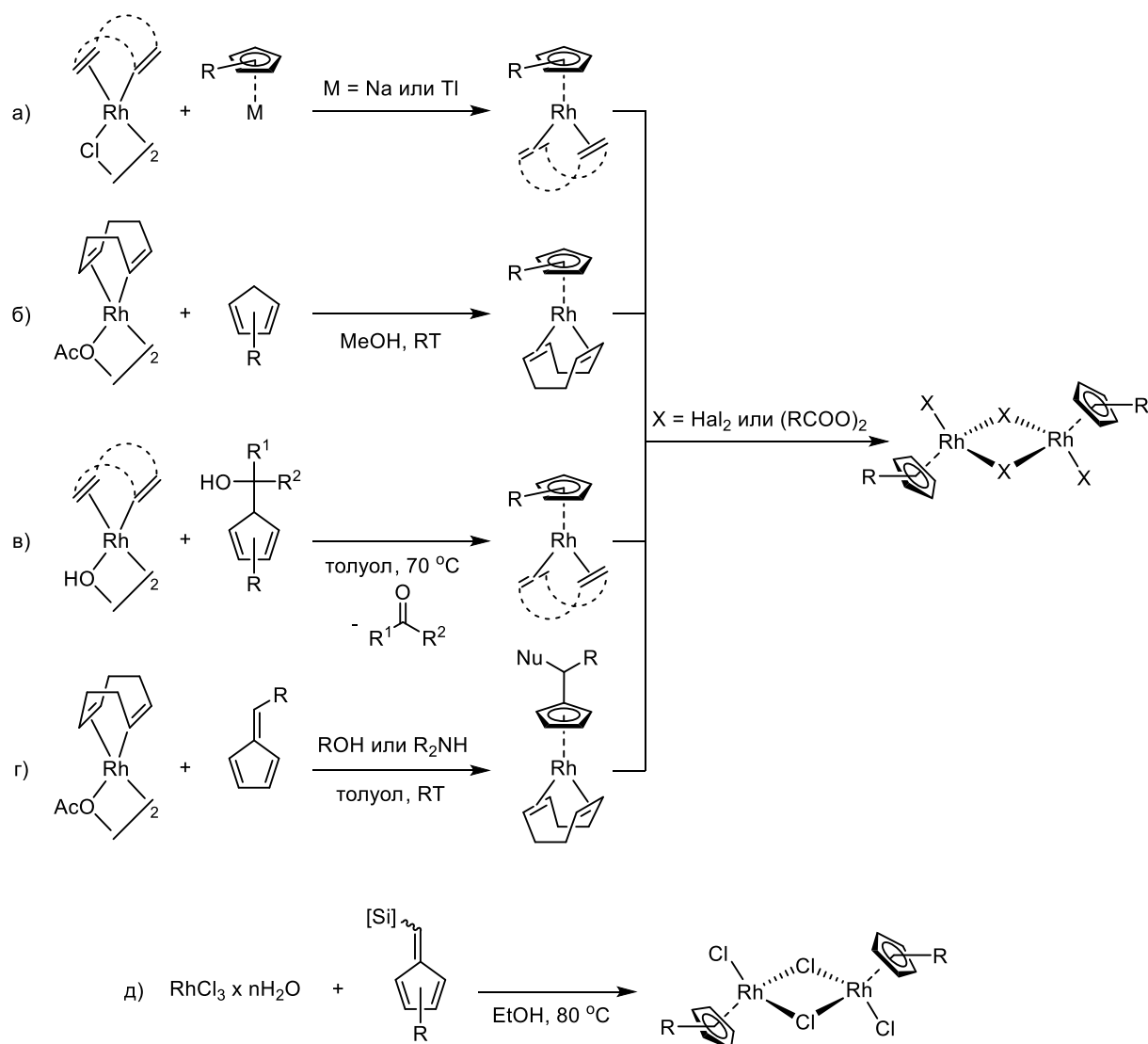
Одним из основных преимуществ комплексов типа  $[\text{Cp}^R\text{RhX}_2]_2$  является возможность гибкой настройки стерических и электронных свойств катализатора за счет изменения заместителей в циклопентадиенильном кольце. Описанный выше метод получения комплекса  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  во многих случаях оказывается неприменим для стерически загруженных циклопентадиенов, а также для лигандов, содержащих заместители, чувствительные по отношению к кислотам (поскольку прямое взаимодействие  $\text{Cp}^R\text{H}$  с  $\text{RhCl}_3$  ведет к образованию  $\text{HCl}$ ), и, соответственно, не является общим [74]. В связи с этим были разработаны мягкие способы синтеза  $[\text{Cp}^R\text{RhX}_2]_2$  и родственных им комплексов.

Классическим общим методом получения циклопентадиенильных комплексов  $[\text{Cp}^R\text{RhX}_2]_2$  является реакция предшественника  $[(\text{диен})\text{RhCl}]_2$  (диен = COD, NBD, реже вместо диенов могут быть две координированные молекулы этилена) с источником  $\text{Cp}^R$ -аниона: с натриевой или таллиевой солью [75–77]. Из этих двух вариантов именно вариант с  $\text{Cp}^R\text{Tl}$  считается наиболее

мягким, поскольку он избегает использования Na или NaN. Кроме того, таллиевые производные обладают меньшей восстановительной способностью, что снижает вероятность протекания побочных реакций в процессе образования комплексов родия. В ходе реакции с диеновым комплексом происходит образование устойчивых интермедиатов состава  $\text{Cp}^{\text{R}}\text{Rh}(\text{диен})$ , которые могут быть легко окислены галогенами до соответствующих галогенидных комплексов  $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{RhHal}_2]_2$ . К основным недостаткам данного метода можно отнести высокую токсичность таллиевых производных (Схема O18, а).

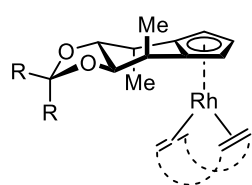
Недавно был предложен общий метод синтеза комплексов  $\text{Cp}^{\text{R}}\text{Rh}(\text{диен})$  напрямую из замещенных циклопентадиенов и ацетатного производного  $[(\text{COD})\text{RhOAc}]_2$  [78]. Данный способ применим для широко круга  $\text{Cp}^{\text{R}}$ -лигандов, в том числе для содержащих чувствительные функциональные группы, и позволяет получать целевые комплексы с высокими выходами (обычно  $>80\%$ ). К недостатку метода можно отнести необходимость использования именно ацетатного комплекса в качестве прекурсора, однако он может быть легко синтезирован в одну стадию из коммерчески доступного  $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$  (или в 2 стадии из  $\text{RhCl}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ ) (Схема O18, б).

Помимо двух описанных методов существует и ряд других относительно общих способов получения комплексов  $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{RhX}_2]_2/\text{Cp}^{\text{R}}\text{Rh}(\text{диен})$ , однако они требуют использования специфических циклопентадиенов или их аналогов в качестве исходных предшественников. Так, например, в качестве источника  $\text{Cp}^{\text{R}}$ -фрагмента могут быть использованы циклопентадиенкарбинолы, способные взаимодействовать с комплексами  $[(\text{диен})\text{RhOH}]_2$  с образованием  $\text{Cp}^{\text{R}}\text{Rh}(\text{диен})$  (Схема O18, в) [79]. В качестве предшественников  $\text{Cp}^{\text{R}}$ -лигандов также могут применяться фульвены, которые легко реагируют с ацетатными циклооктадиеновыми комплексами родия(I) в присутствии нуклеофилов, давая циклопентадиенильные производные (Схема O18, г) [80]. Также некоторые фульвены способны вступать в прямую реакцию с  $\text{RhCl}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$  с образованием искомых комплексов  $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{RhX}_2]_2$  (Схема O18, д) [81,82].

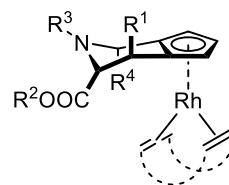


**Схема O18.** Общие методы синтеза комплексов  $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{RhX}_2]_2$ .

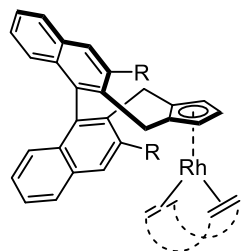
Одновременно с развитием методов синтеза комплексов  $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{RhX}_2]_2$  в последние десять лет активно разрабатывались подходы к синтезу замещенных циклопентадиенов, в первую очередь хиральных. В отличие от легкодоступных хиральных карбоновых кислот, используемых для получения карбоксилатов родия(II), хиральные циклопентадиены обычно получают в результате многостадийных органических синтезов. Эта особенность существенно снижает привлекательность хиральных циклопентадиенильных комплексов родия(III) в асимметрическом катализе, в том числе в применении к химии диазосоединений. Подробное обсуждение методов получения хиральных  $\text{Cp}^{\text{R}}\text{H}$  выходит за рамки данного обзора, однако некоторые известные структуры представлены на Рис. O5 [75,77,83,84]. Исчерпывающую информацию по данной теме можно найти в нескольких тематических обзорах, посвященных применению хиральных комплексов  $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{RhX}_2]_2$  в асимметрическом катализе [85–88]. Стоит отметить, что в рамках нашей лаборатории также были предложены несколько новых способов получения хиральных циклопентадиенильных комплексов родия (Схема O19) [89,90].



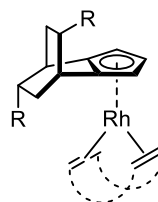
Крамер, 2012  
9 стадий из *D*-маннитола



Антончик и Вальдман, 2017  
3-5 стадий, асимметрический катализ

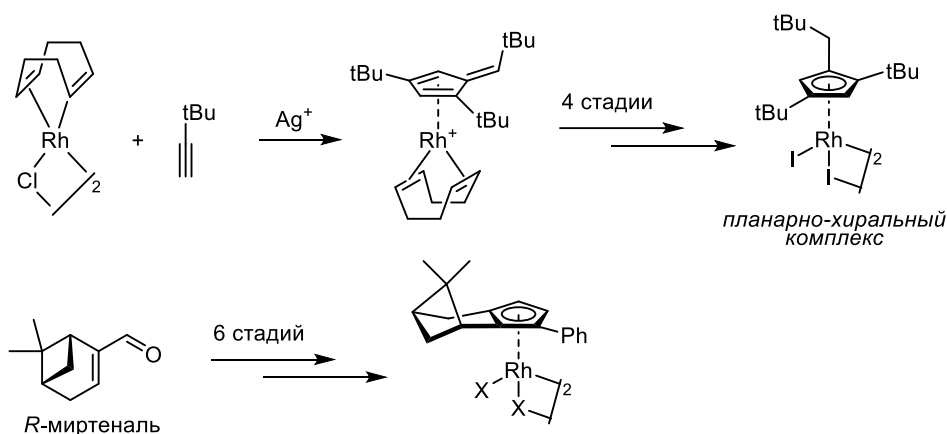


Крамер, 2013  
10+ стадий из *R*-BINOL



Ванг, 2020  
6 стадий, асимметрическое гидроборирование

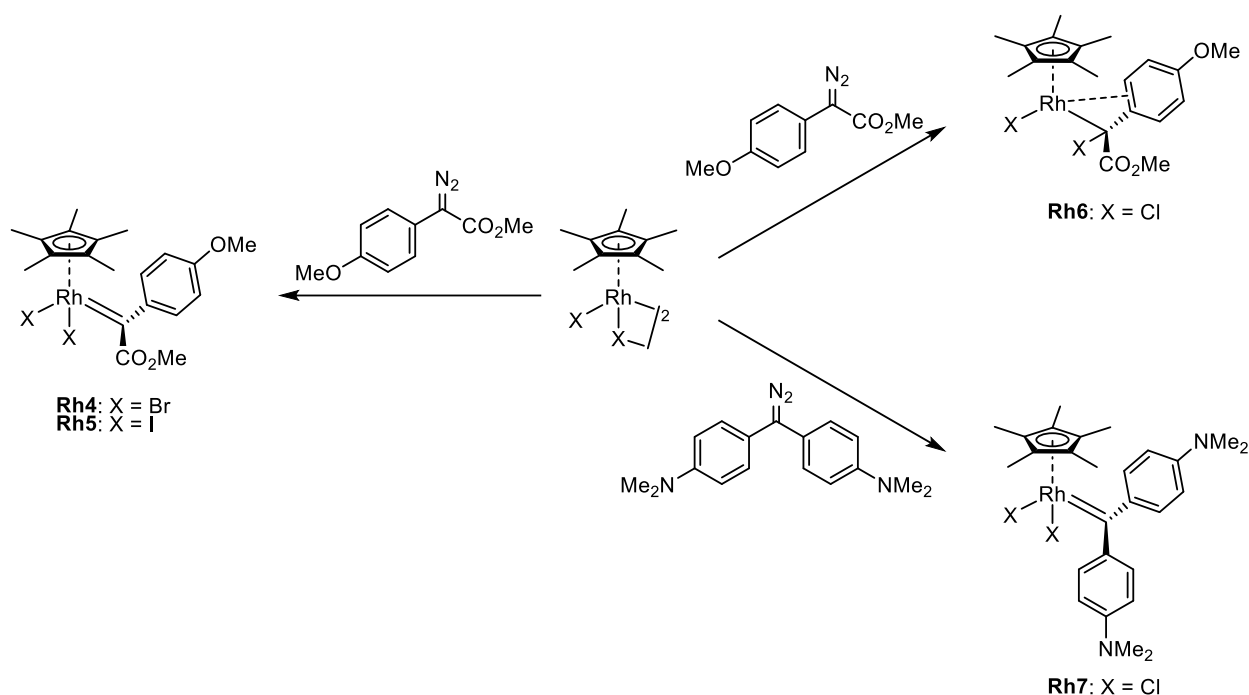
**Рис. 05.** Избранные примеры хиральных циклопентадиенильных комплексов родия(III).



**Схема 019.** Хиральные циклопентадиенильные комплексы родия(III), полученные в нашей лаборатории.

Циклопентадиенильные комплексы родия(III), как и комплексы типа  $\text{Rh}_2(\text{RCOO})_4$ , способны взаимодействовать с диазосоединениями с образованием реакционноспособных металлокарбенов. В недавних работах группы проф. Фюрстнера было показано, что структуры получающихся комплексов определяются как природой анионных X-лигандов, так и природой самого диазосоединения. Так, например, взаимодействие комплексов  $[\text{Cp}^*\text{RhBr}_2]_2$  и  $[\text{Cp}^*\text{RhI}_2]_2$  с донорно-акцепторными диазосоединениями ожидаемо приводит к металлокарбенам **Rh4** и **Rh5** (их, как и **Rh1-3**, удалось охарактеризовать лишь при низких температурах) [24]. В то же время реакция хлоридного  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  с тем же субстратом приводит к комплексу типа **Rh6**, образование которого объясняется внутримолекулярной атакой хлорид-иона по электрофильному карбеновому углероду (данный комплекс также дополнительно стабилизирован за счет  $\eta^2$ -координации с ареном для создания 18e окружения). Аналогичная реакция  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  с донорным диарилдиазопродуктом приводит уже к классическому

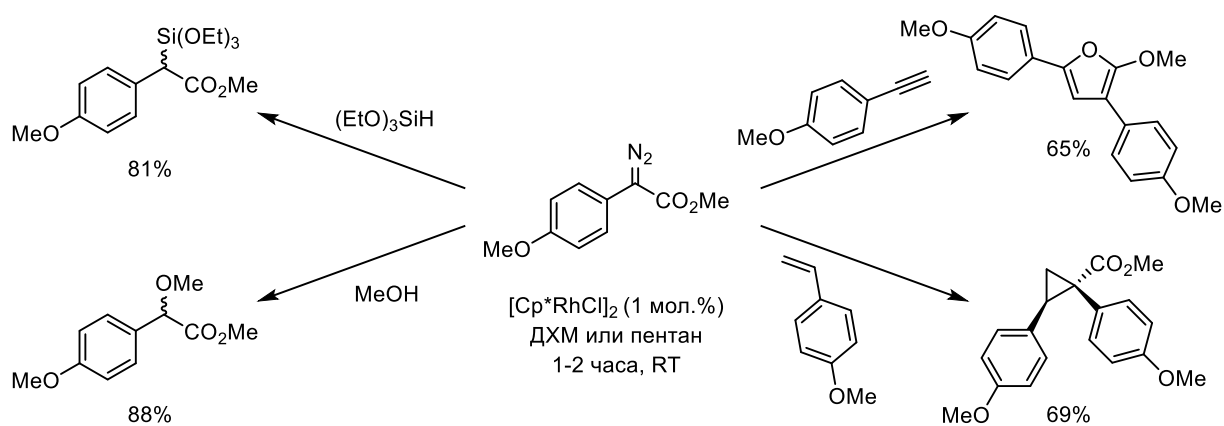
металлокарбену **Rh7**, что объясняется сниженной электрофильностью карбенового углерода из-за наличия двух донорных заместителей (Схема O20).



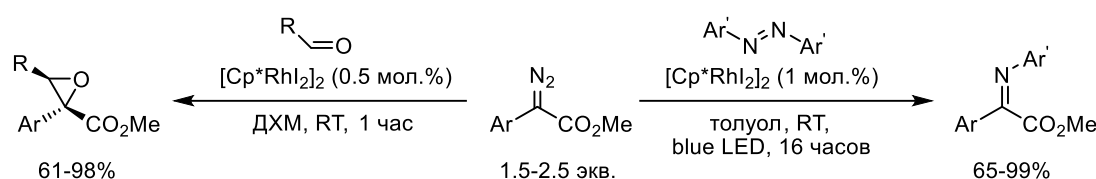
*Схема O20. Структуры металлокарбенов, образующихся при взаимодействии циклопентадиенильных комплексов родия(III) с диазосоединениями.*

### 1.2.2. Применение циклопентадиенильных комплексов Rh(III) в классической химии диазосоединений

Несмотря на то, что циклопентадиенильные комплексы родия(III) известны еще с конца 60-х годов, до недавнего времени не проводилось полноценных исследований по использованию этого класса соединений в качестве катализаторов реакций внедрения диазосоединений. Первой полноценной работой в данной области можно считать недавнюю публикацию группы проф. Фюрстнера, посвященную исследованию кристаллических структур карбеновых комплексов Rh(II) и Rh(III) (см. Схемы O5 и O20). В ней было показано, что комплексы  $[\text{Cp}^*\text{RhX}_2]_2$  (X = Cl или I) способны эффективно катализировать внедрение диазосоединений в связи Si-H и O-H (Схема O21) [24]. В последующем исследовании той же группы было обнаружено, что в ряде реакций с участием диазосоединений – в эпоксирировании бензальдегидов и метатезисе азобензолов – циклопентадиенильные комплексы родия(III) превосходят по селективности классический катализатор  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  (Схема O22) [91].

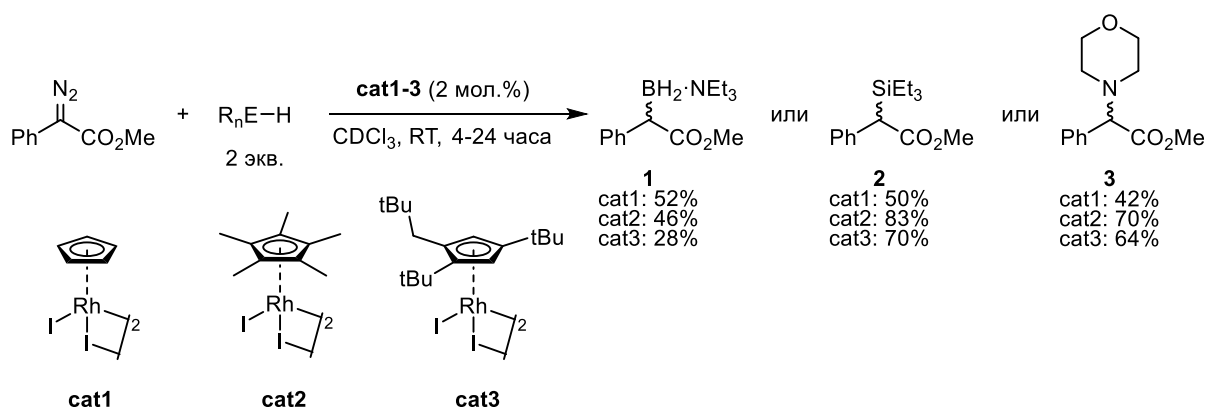


**Схема O21.** Первые успешные примеры реакций внедрения и циклопропанирования, катализируемые  $[Cp^*RhI_2]_2$ . Для циклопропанового продукта указаны относительные конфигурации стереоцентров.



**Схема O22.** Дополнительные примеры применения комплекса  $[Cp^*RhI_2]_2$  в катализе. Для эпоксидного продукта указаны относительные конфигурации стереоцентров.

В работах группы проф. Фюрстнера было показано, что каталитическая активность комплексов  $[Cp^*RhX_2]_2$  в реакциях диазосоединений существенно зависит от природы галогенида X (для объяснения см. Схему O20 и обсуждение к ней), однако влияние природы циклопентаденильного лиганда оставалось неясным, поскольку в исследованиях использовались только  $Cp^*$ -производные. В недавнем проекте нашей группы данный вопрос был частично исследован на примере трех комплексов  $[Cp^R RhI_2]_2$ , среди которых именно  $[Cp^* RhI_2]_2$  оказался наиболее эффективным (Схема O23). В этой же работе было показано, что в отличие от карбоксилатов родия(II) иодидные комплексы состава  $[Cp^R RhI_2]_2$  не способны катализировать внедрение донорно-акцепторных диазосоединений в связи C-H [92].



**Схема O23.** Сравнение каталитической активности различных иодидных комплексов  $[Cp^R RhI_2]_2$  в реакциях внедрения диазосоединений в связи E-H (E = B, Si, N).

Для полного понимания влияния  $\text{Cp}^{\text{R}}$ -лиганда на свойства катализаторов внедрения диазосоединений необходимо проведение более детального исследования с включением в экспериментальную выборку циклопентадиенов с акцепторными и арильными заместителями.

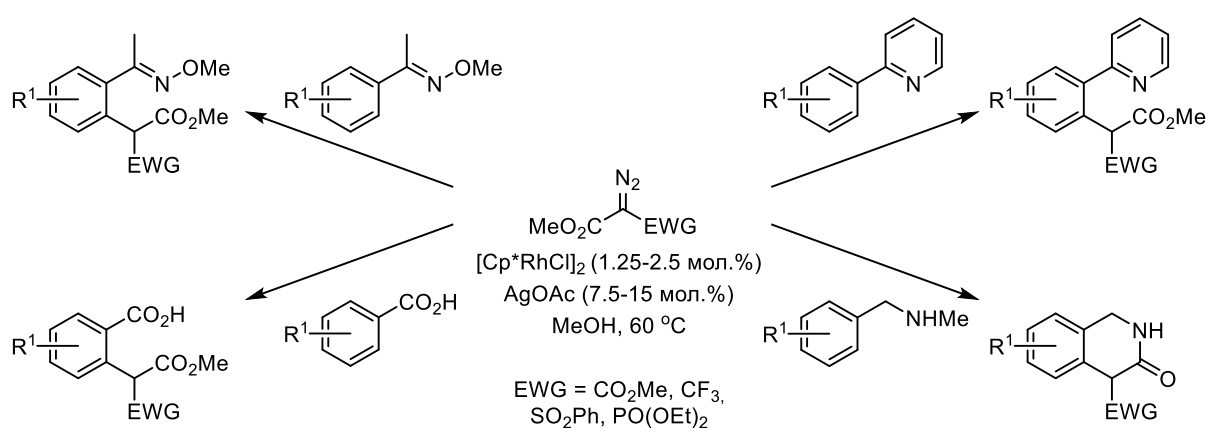
Несмотря на более высокую формальную степень окисления металла, комплексы  $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{RhI}_2]_2$  в большинстве случаев менее реакционноспособны в реакциях с участием диазосоединений по сравнению с их карбоксилатными аналогами  $\text{Rh}_2(\text{RCOO})_4$ , что можно объяснить донорной природой циклопентадиенильного и иодидного лигандов. В то же время на сегодняшний день нет данных по использованию более электрофильных производных, таких как  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{MeCN})_3](\text{PF}_6)_2$ , применительно к химии диазосоединений, хотя потенциально соединения такого типа могут давать более реакционноспособные металлокарбены. Особо полезным с фундаментальной точки зрения было бы проведение исследования, в котором изучалась бы каталитическая активность комплексов  $\text{Cp}^{\text{R}}\text{RhL}_n$  с одновременным варьированием как заместителей в  $\text{Cp}^{\text{R}}$ -лиганде, так и L-лигандов (нейтральных или анионных). Кроме того, на сегодняшний день не проводилось полноценных исследований по изучению использования циклопентадиенильных комплексов родия(III) в химии монозамещенных и диакцепторных диазосоединений (хотя последние активно применяются для реакций C-H активации, см. следующий раздел). Наконец, на сегодняшний день отсутствуют примеры классических асимметрических реакций внедрения или циклопропанирования диазосоединений с использованием хиральных циклопентадиенильных производных родия(III) в качестве катализаторов, что также можно считать перспективным направлением для исследования.

### 1.2.3. Применение циклопентадиенильных комплексов Rh(III) для реакций C-H активации с участием диазосоединений

Как уже отмечалось ранее, циклопентадиенильные комплексы родия(III) в отличие от всех других катализаторов, рассматриваемых в данном обзоре, способны легко вступать в реакции C-H функционализации ароматических соединений, содержащих направляющую группу (см. Схему O16). Образующийся металлацикл **IM3** может реагировать с диазосоединениями, давая металлокарбен **IM4**. В зависимости от природы направляющей группы и характера используемого диазосоединения дальнейшие превращения приводят к образованию продуктов внедрения в C-H связь.

Первая ключевая работа в данной области была опубликована в 2012-м году [93]. Авторы исследования показали, что *O*-замещенные оксимы ацетофенона способны взаимодействовать с диакцепторными диазосоединениями в присутствии  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  (Схема O24). Как и в случае с классическими реакциями C-H функционализации, для промотирования стадии C-H активации требуется использование источника ацетат-иона ( $\text{AgOAc}$ ) или готового ацетатного комплекса

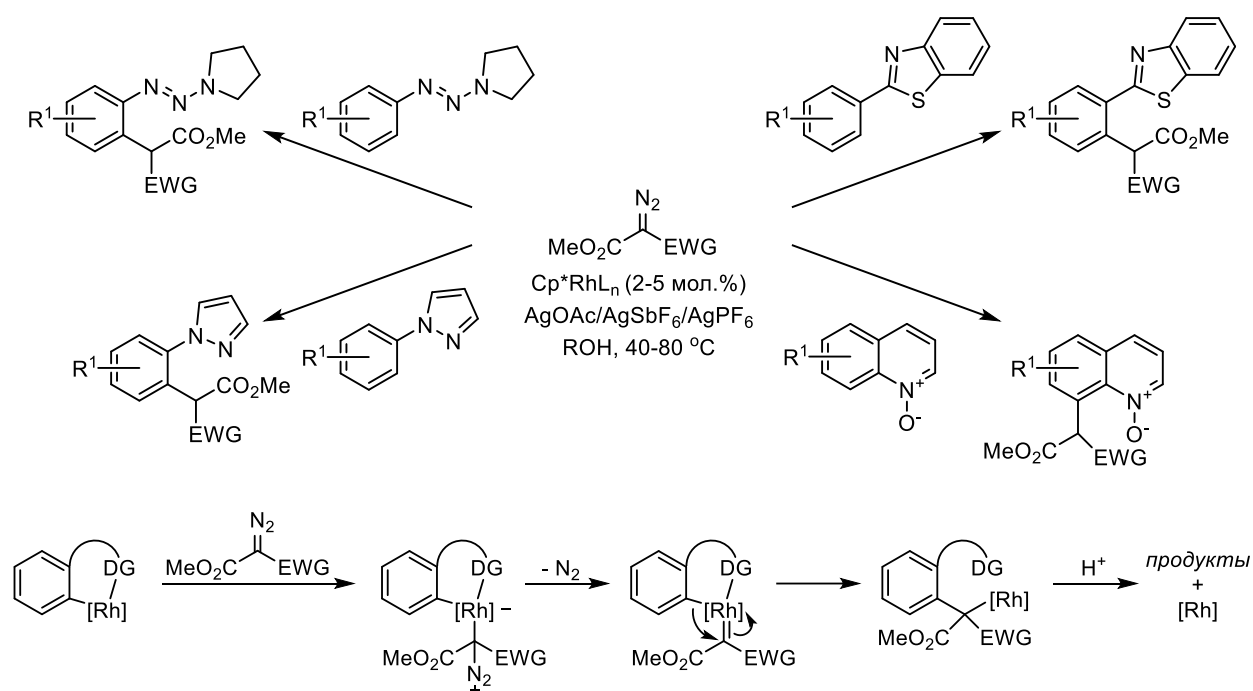
$\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{OAc})_2$  в качестве исходного катализатора. Помимо оксимов в реакцию также вступают карбоновые кислоты и фенилпиридины, образуя аналогичные продукты формального внедрения в С-Н связь. Также авторы обнаружили, что в качестве направляющей группы в тех же условиях могут использоваться и *N*-бензилметиламины, причем в этом случае промежуточные продукты сразу вступают в последующую внутримолекулярную циклизацию с образованием изохинолонов. Примечательно, что в качестве растворителя для этих реакций использовался метанол, который обычно легко реагирует с металлокарбенами, образуя продукты внедрения О-Н связи. Из этого наблюдения можно сделать косвенный вывод о том, что стадия С-Н активации протекает быстрее, чем возможное образование металлокарбена из диацетторного диазосоединения и  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ .



**Схема 024.** Первые примеры С-Н функционализации ароматических соединений диацетторными диазосоединениями в присутствии циклопентадиенильных комплексов родия(III).

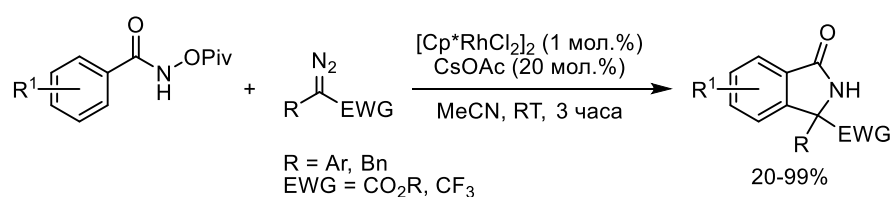
Дальнейшее развитие данной области происходило главным образом за счет открытия других ароматических субстратов, способных вступать в аналогичную реакцию С-Н внедрения. Было обнаружено, что помимо упомянутых соединений с диацетторными диазосоединениями также реагируют 2-фенилпиразолы [94], 2-фенилбензотиазолы [95], триазены [96], хинолин *N*-оксиды [97] и десятки других ароматических производных, содержащих координирующую группу в орто-положении по отношению к реагирующей С-Н связи (Схема 025). Все реакции этого типа протекают в схожих условиях (температуры в диапазоне 40-80 °С, загрузка катализатора 2-5 мол.%, спирт в качестве растворителя) и по идентичному механизму, а список большинства известных примеров можно найти в соответствующем тематическом обзоре [98].





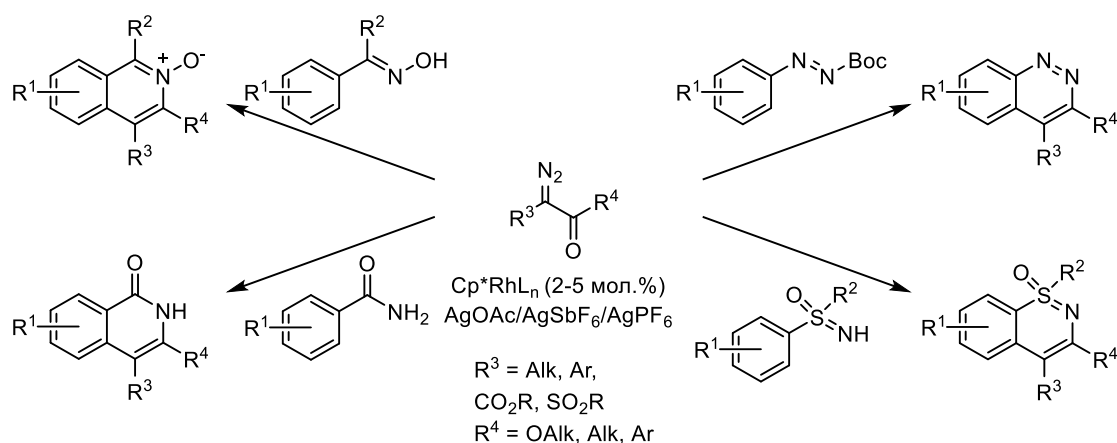
**Схема O25.** Дополнительные примеры C-H функционализации ароматических соединений диацетторными диазосоединениями и общий механизм данных превращений.

В подавляющем большинстве случаев реакции внедрения сопровождаются последующей внутримолекулярной циклизацией с образованием циклических продуктов, что делает такой подход эффективным методом синтеза разнообразных азотсодержащих гетероциклических соединений [99]. В одной из первых работ в данной области было показано, что донорно-акцепторные диазосоединения способны взаимодействовать с *O*-замещенными гидроксамовыми кислотами в присутствии каталитических количеств  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  с образованием изоиндолинонов (Схема O26) [100].



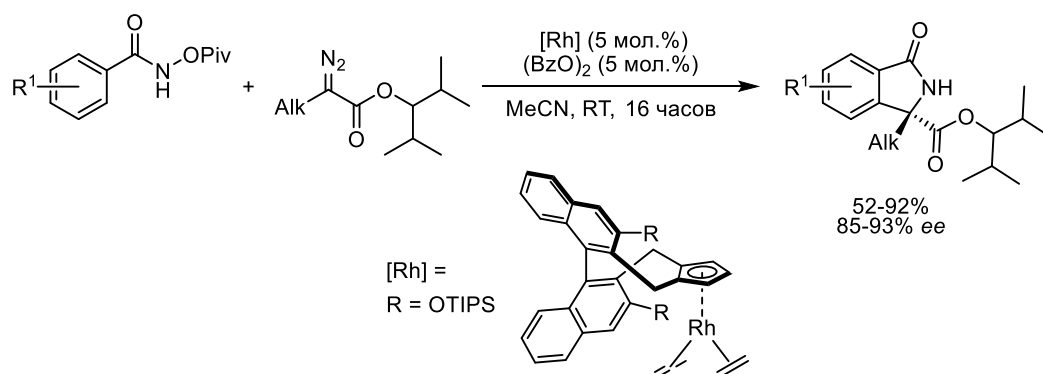
**Схема O26.** Циклизация *O*-замещенных гидроксамовых кислот с диазосоединениями, катализируемая  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ .

Впоследствии были предложены другие направляющие группы (свободные оксимы [101,102], амиды [103,104], имины [105–107], азосоединения [108,109] и др.), а также было показано, что в аналогичные реакции вступают и диазосоединения с двумя акцепторными группами, хотя и в более жестких условиях – если некоторые донорно-акцепторные диазосоединения способны вступать в реакции C-H функционализации уже при отрицательных температурах, то в случае диацетторных соединений обычно требуется нагрев до 60-100 °C (Схема O27).

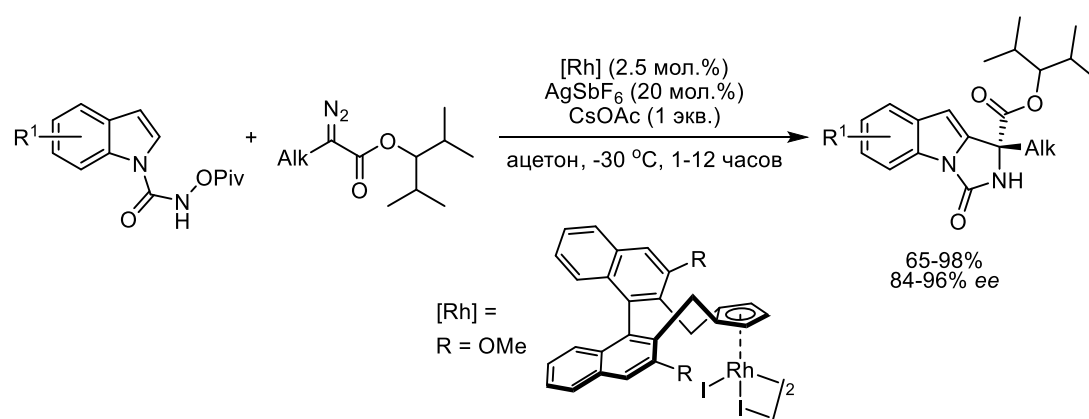


**Схема O27.** Синтез различных гетероциклических соединений с использованием диазосоединений.

Также известны несколько примеров асимметрической C-H функционализации ароматических субстратов донорно-акцепторными диазосоединениями в присутствии хиральных циклопентадиенильных комплексов родия(III). В первой успешной работе был разработан энантиоселективный вариант реакции, изображенной на Схеме O26: взаимодействие алкил-замещенных донорно-акцепторных диазосоединений с *O*-пивалоил гидроксамовыми кислотами в присутствии хирального комплекса  $\text{Cp}^R\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  приводит к образованию хиральных изоиндолинонов с энантиомерным избытком вплоть до 93% (Схема O28) [110]. Стоит отметить, что для достижения высоких показателей *ee* авторы не только использовали стерически загруженный циклопентадиенильный лиганд, но и применяли специфические диазосоединения, содержащие 3-(2,4-диметил)-пентильную сложноэфирную группу. Уменьшение стерии любого из компонентов системы приводило к резкому снижению стереоселективности, так же, как и переход к несимметричным диакцепторным диазосоединениям или к эфирам фенилдиазоацетата. Впоследствии была разработана модификация этой реакции, где в качестве ароматического субстрата применялись замещенные индолы, однако требования к исходным диазосоединениям остались все те же (Схема O29) [111].

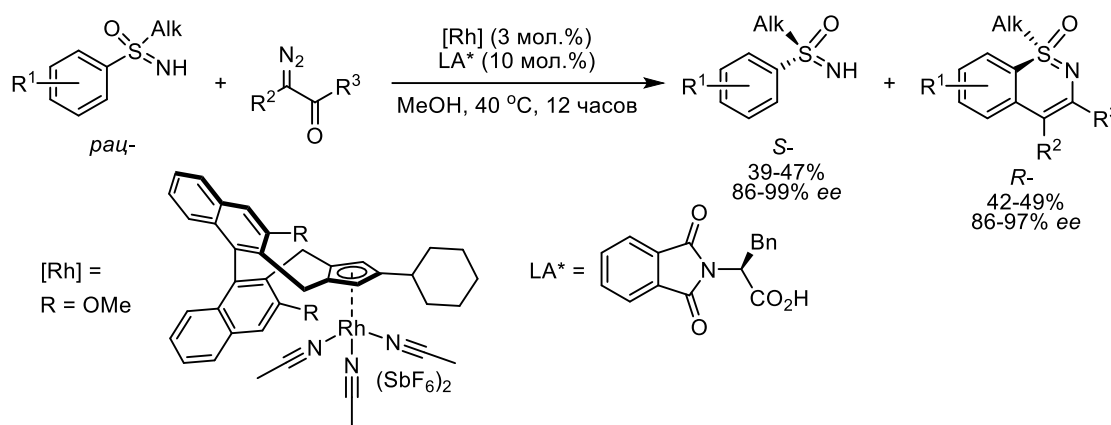


**Схема O28.** Энантиоселективная циклизация *O*-замещенных гидроксамовых кислот с донорно-акцепторными диазосоединениями.

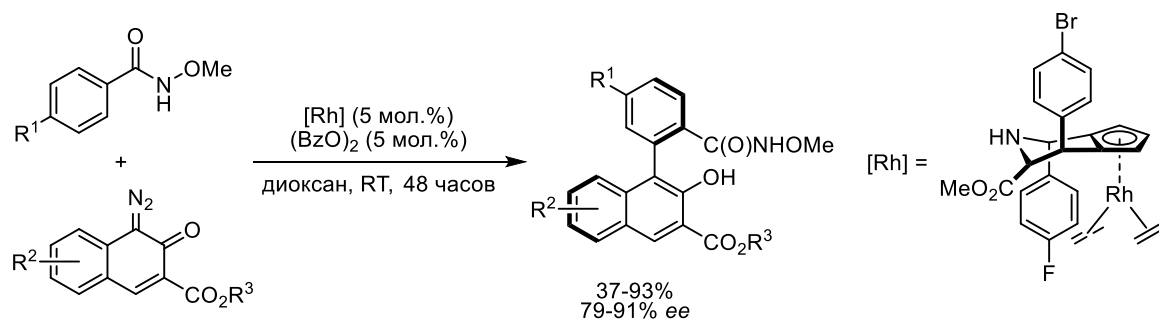


**Схема O29.** Энантиоселективная циклизация производных индолгидроксамовых кислот с донорно-акцепторными диазосоединениями.

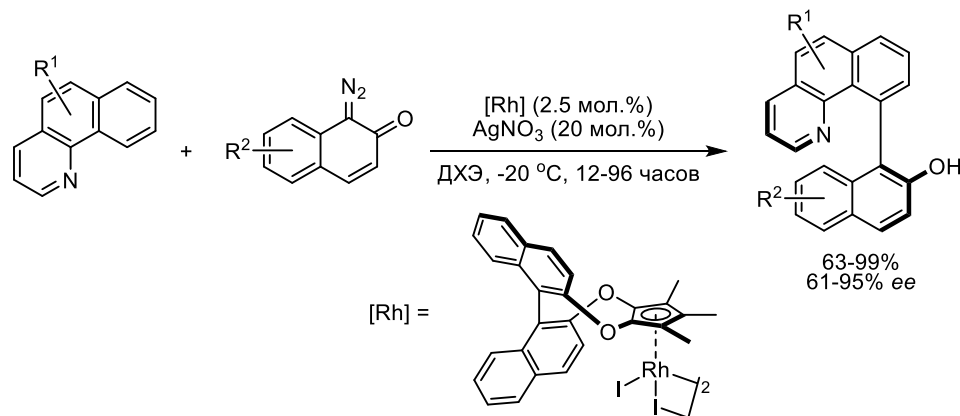
Хиральные циклопентадиенильные комплексы родия(III) также успешно использовались для кинетического разделения рацемических сульфоксиминов (Схема O30) [112] и для атропоселективного синтеза хиральных биарильных соединений (Схемы O31 и O32) [77,113]. Несмотря на наличие некоторых успехов в использовании хиральных комплексов  $\text{Cp}^R\text{RhLn}$  для асимметрического катализа, применение этих катализаторов все еще сильно ограничено в первую очередь за счет отсутствия удобных методов синтеза хиральных циклопентадиенов. Кроме того, достижение высоких показателей стереоселективности обычно затруднено из-за возможности свободного вращения вокруг связи Rh-центроид Cp, из-за чего циклопентадиенильные комплексы родия(III) оказываются эффективны только для ограниченного круга субстратов. Тем не менее, данную область все еще можно считать достаточно перспективной из-за возможности прямой C-H функционализации сложных ароматических субстратов доступными диазосоединениями в мягких условиях.



**Схема O30.** Кинетическое разделение сульфоксиминов под действием диацеторных диазосоединений.



*Схема 031. Атропоселективный синтез производных гидроксамовых кислот и диазонафтохинона.*



*Схема 032. Атропоселективный синтез производных бензо[h]хинолина и диазонафтохинона.*

### 1.3.1. Синтез и особенности строения диеновых комплексов Rh(I)

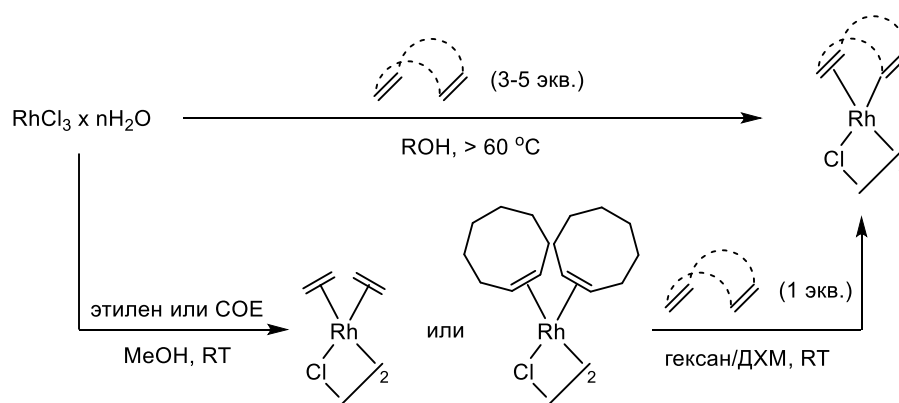
Третий часто встречающийся класс катализаторов на основе родия – диеновые комплексы общего состава [(диен)RhX]<sub>2</sub> (чаще всего X = Cl, но также встречается X = Br, I, OR(H), OAc). Подобно циклопентадиенильным производным [Cp<sup>R</sup>RhX<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, данные комплексы имеют димерную структуру с мостиковыми анионными лигандами, однако в отличие от 18е комплексов Rh(III) диеновые производные обладают геометрией плоского квадрата с формально 16е окружением атома металла. Как и в случае с упомянутыми ранее катализаторами на основе Rh(II) и Rh(III) первое соединение этого класса – циклооктадиеновый комплекс [(COD)RhCl]<sub>2</sub> – было получено еще в середине прошлого века при кипячении раствора RhCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O с 1,5-циклооктадиеном [114].

Основное отличие диеновых комплексов родия(I) от обсуждаемых ранее карбоксилатных и циклопентадиенильных производных заключается в относительной лабильности диенового лиганда: в присутствии сильных бидентратных лигандов (например, фосфинов) диены обычно нацело вытесняются из координационной сферы металла. Из-за этой особенности комплексы состава [(диен)RhCl]<sub>2</sub> и родственные им катионные комплексы [(диен)<sub>2</sub>Rh]<sup>+</sup> и [(диен)Rh(MeCN)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> до недавнего времени применялись исключительно в качестве прекурсоров для получения фосфиновых производных родия(I), которые в отличие от диеновых аналогов легко окисляются, что затрудняет их хранение. Однако с открытием реакций, катализируемых

исключительно диеновыми комплексами (без добавления фосфинов) родия(I), данные соединения стали исследоваться и как самостоятельный класс катализаторов.

На сегодняшний день существует два основных способа синтеза комплексов [(диен)RhCl]<sub>2</sub>. Первый способ является модификацией метода, который был впервые использован для получения [(COD)RhCl]<sub>2</sub>: коммерчески доступный хлорид родия(III) реагирует со свободным диеном в растворе спирта при нагревании [115]. В ходе этого процесса происходит восстановление исходного хлорида спиртом так же, как и при синтезе карбоксилатных комплексов родия(II), однако в присутствии диенов восстановление протекает до формальной степени окисления +1. Большинство конечных продуктов плохо растворяются в низкомолекулярных спиртах, что упрощает их выделение. Классические методики подразумевают использование избытка диена (обычно 3 эквивалента и более), однако в ходе данного диссертационного исследования мы в том числе показали, что в некоторых случаях количество диена может быть снижено до эквимолярного.

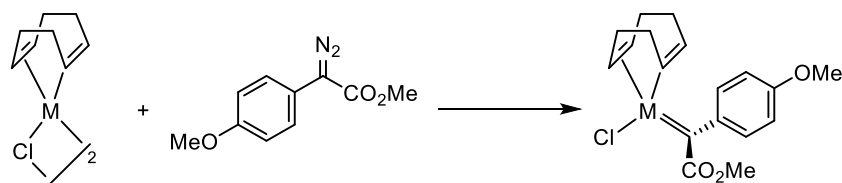
Второй способ синтеза является более мягким и основан на способности олефиновых комплексов легко вступать в реакции лигандного обмена. В качестве исходных соединений обычно используют этиленовый [(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub> или циклооктеновый [(COE)<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub> комплексы родия [116,117]. Хотя эти соединения являются коммерчески доступными, обычно их синтезируют в лаборатории по методу, аналогичному вышеописанному: RhCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O восстанавливают в растворе спирта в присутствии большого избытка соответствующего алкена. Данные комплексы по своим свойствам аналогичны диеновым производным, однако в силу отсутствия хелатного эффекта обладают гораздо меньшей устойчивостью. Реакции обмена алкенов обычно протекают быстро (за исключением случаев стерически загруженных диенов) и дают выходы диеновых комплексов, близкие к количественным (Схема O33). Из-за этих особенностей диеновые комплексы родия(I) часто генерируют *in situ*, что позволяет легко тестировать большое количество диеновых лигандов в катализе без необходимости выделения соответствующих комплексов. Кроме этиленового и циклооктенового комплексов для тех же целей может применяться карбонильный аналог [(CO)<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub>, однако для диссоциации CO лигандов обычно требуется применение сильного нагрева (> 80 °C), что делает применение этого комплекса малопривлекательным.



*Схема 033. Общие методы получения олефиновых и диеновых комплексов родия(I).*

Простейшие диены, такие как 1,5-циклооктадиен (COD), норборнадиен (NBD) и тетрафторбаррелен (TFB), являются коммерчески доступными, поэтому соответствующие им диеновые комплексы обычно получают напрямую из хлорида родия(III). Кроме того, за последние 20 лет были синтезированы десятки хиральных диенов, которые более интересны с точки зрения применения в катализе с участием диазосоединений и способам получения которых посвящен следующий раздел. Комплексы с такими лигандами чаще всего получают реакцией обмена с этиленовым или циклооктеновым комплексами, изображенными на Схеме 033.

Предполагается, что при реакции комплексов [(диен)RhCl]<sub>2</sub> с диазосоединениями как и в случае с Rh<sub>2</sub>(RCOO)<sub>4</sub> и [Cp<sup>R</sup>RhX<sub>2</sub>]<sub>2</sub> должен образовываться соответствующий металлокарбен. Однако на сегодняшний день не существует прямых экспериментальных доказательств существования такого типа интермедиатов. Косвенным подтверждением образования металлокарбенов типа **Rh8** можно считать существование металлокарбена **Ir8**, который недавно получили из структурно аналогичного комплекса иридия(I) [(COD)IrCl]<sub>2</sub> и донорно-акцепторного диазосоединения (Схема 034) [91]. Стоит отметить, что диеновые комплексы родия(I) стали целенаправленно использоваться в химии диазосоединений относительно недавно (с 2014-го года), поэтому отсутствие описания соответствующей структуры может быть обусловлено недостаточной проработкой данной тематики.

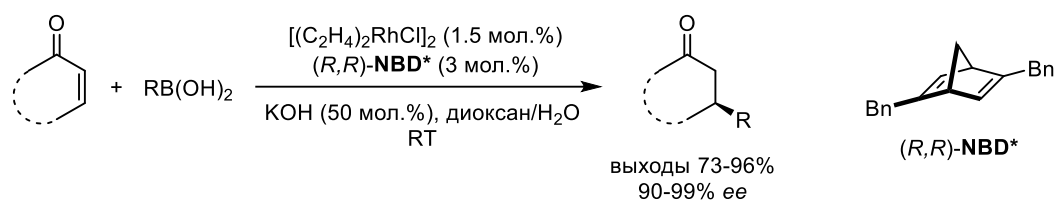


**Rh8:** M = Rh, не описан  
**Ir8:** M = Ir, охарактеризован ЯМР и РСА

*Схема 034. Структура потенциального родиевого(I) металлокарбена, образующегося из [(COD)RhCl]<sub>2</sub>, а также описанный иридиевый(I) аналог.*

### 1.3.2. Методы получения хиральных диеновых лигандов

Как уже было упомянуто, на сегодняшний день известны уже десятки хиральных диенов, обладающих различной скелетной структурой и имеющих разнообразные заместители при двойных связях [118–120]. Толчком к развитию синтетических методов получения хиральных диеновых лигандов стало открытие того факта, что хиральные норборнадиеновые комплексы родия(I) способны эффективно катализировать реакции 1,4-присоединения арилбороновых кислот (Схема О35) [121].



*Схема О35. Первый пример успешного применения хирального диенового лиганда в катализе.*

Несмотря на то, что на текущий момент вышло уже несколько полноценных обзоров, подробно освещающих подходы к синтезу этого класса соединений, ни в одном из них не заостряется внимание на важном недостатке, присущем большинству из методов и связанным с их малой предсказуемостью. Стратегии получения хиральных диенов условно можно разделить на 5 групп, каждая из которых рассмотрена далее в текущем разделе:

- синтез диенов из хиральных природных соединений
- многостадийный синтез с применением асимметрического катализа
- многостадийный синтез с препаративным разделением конечных продуктов или полупродуктов на хиральных колонках методом ВЭЖХ
- ферментативное кинетическое разделение предшественников диенов
- фракционная кристаллизация диастереомеров, образованных из рацемических диеновых комплексов и хиральных вспомогательных лигандов

Хиральные природные молекулы активно использовались в качестве исходных строительных блоков на первых этапах развития данной области. Например, в 2004-м году был предложен удобный четырехстадийный метод получения хирального диена **OD1** из недорогого (-)-карвона. На первых двух стадиях в результате раскрытия бромониевого иона метанолом и последующего нуклеофильного замещения с циклизацией происходит образование промежуточного кетона в виде смеси двух диастереомеров, обладающих нужной скелетной структурой. Последующие трифлирование в системе LDA-PyNTf<sub>2</sub> и Pd-катализируемое кросс-сочетание приводит к конечному бицикло[2.2.2]октадиену **OD1** (Схема О36) [122]. Другой

удобной природной хиральной молекулой оказался *R*-фелландрен, который легко вступает в реакцию [4+2]-циклоприсоединения с 2-нафтилпропиолатом. Подбор подходящей кислоты Льюиса позволяет проводить данную реакцию региоселективно с образованием **OD2** в качестве основного продукта. Хотя полученный диен сам по себе является хорошим хиральным лигандом, позволяющим проводить реакции с высокой энантиоселективностью, он также может быть легко модифицирован и переведен в производные сложные эфиры и амиды (Схема O37) [123,124].

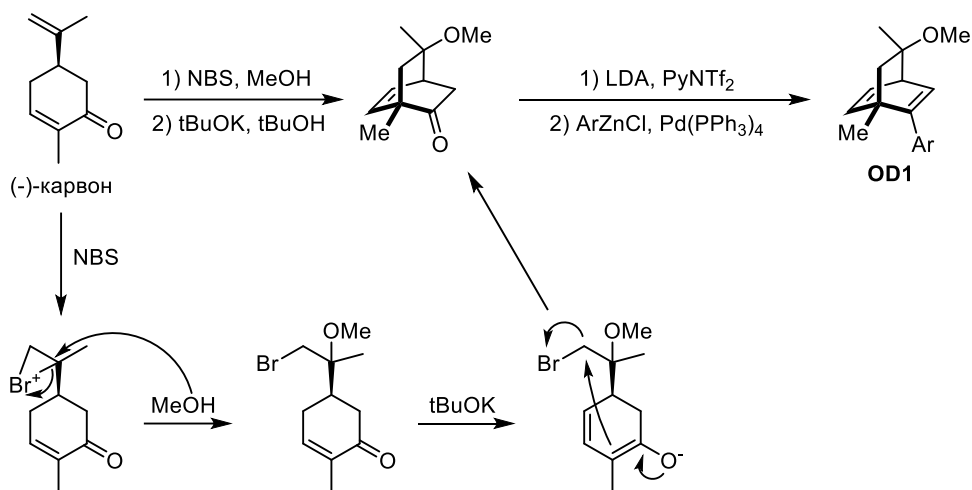


Схема O36. Получение хирального диена **OD1** из (-)-карвона.

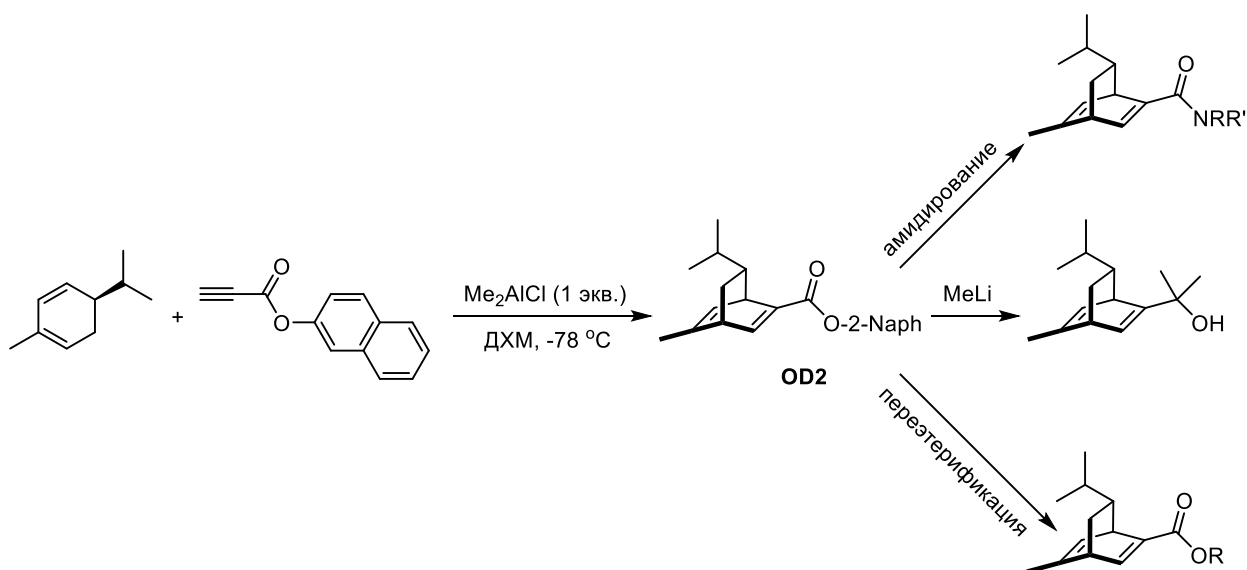


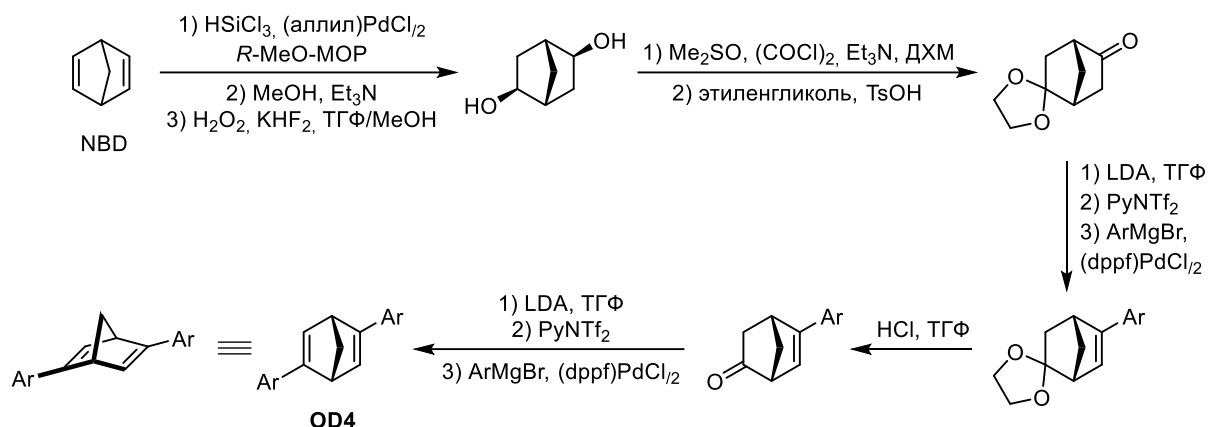
Схема O37. Получение хирального диена **OD2** и его производных из (*R*)-фелландрена.

Основные преимущества описанных подходов заключаются в доступности исходных источников хиральности, а также в малом количестве синтетических стадий. С другой стороны, полный контроль конечной структуры лиганда в данном случае невозможен из-за наличия изначально заданного хирального фрагмента.

Подход к синтезу хиральных диенов с использованием асимметрического катализа имеет скорее историческое значение. Таким способом, в частности, были получены первые  $C_2$ -



симметричные хиральные норборнадиены, эффективное применение которых послужило поводом для развития всей области (см. Схему O35). В оригинальном синтезе незамещенный норборнадиен в результате хирального гидросилилирования и последующего окисления превращали в хиральный дикетон, из которого дальнейшей функционализацией по описанному ранее методу (последовательные стадии трифлирования и кросс-сочетания) получали дизамещенные диены **OD4** (Схема O38) [121].



**Схема O38.** Синтез хиральных норборнадиенов **OD4** через асимметрическое гидросилилирование.

В 2012-м году был предложен практически значимый способ получения бицикло[2.2.2]октадиенов **OD5** из циклогексенона и фенилацетальдегида с применением органокаталитического L-пролина (Схема O39) [125]. Авторы метода тщательно оптимизировали все стадии синтеза и показали, что из 500 грамм исходного циклогексенона в 5 стадий можно получить более 100 грамм хирального диена **OD5** (в расчете на продукт, где Ar = Ph), несмотря на суммарный выход всего 11% с учетом проводимых кристаллизаций для повышения *ee*. Основной недостаток данного подхода заключается в изначальной фиксации заместителя при одной из двойных связей конечного продукта (Ph-группа из исходного фенилацетальдегида) и в неприменимости метода для получения хиральных диенов с другими скелетными структурами, например, норборнадиенов или тетрафторбензобарреленов.



**Схема O39.** Получение хиральных диенов **OD5** с применением органокаталитического подхода.

Большая часть известных на сегодняшний момент хиральных диенов также получена при помощи подходов, опирающихся на многостадийные органические синтезы, однако в них отсутствует стадия асимметрического катализа. Вместо этого либо один из промежуточных

продуктов, уже содержащих хиральный центр, либо конечный хиральный диен препаративно разделяют на хиральных колонках методом ВЭЖХ. Основная проблема данного подхода, помимо необходимости подбора стационарной фазы и условий разделения для каждого конкретного случая, заключается в высокой стоимости препаративных колонок. Стандартные длины препаративных и аналитических колонок обычно совпадают (250 мм), однако внутренний диаметр отличается в 5-10 раз (стандартные значения для препаративных колонок: 20 мм, для аналитических: от 2.1 до 4.6 мм) – во столько же, во сколько и стоимость, которая для препаративных колонок обычно начинается со значений 10000\$ за 1 шт.

При помощи описанного метода были, в частности, получены хиральные дизамещенные тетрафторбензобаррелены **OD6** (Схема O40) [126]. Дикетон может быть легко синтезирован в ходе [4+2] присоединения тетрафтодегидробензола к эфиру гидрохинона с последующим гидролизом полупродукта. Полученную рацемическую смесь разделяют при помощи препаративной ВЭЖХ на индивидуальные энантиомеры, которые в дальнейшем модифицируют по уже известным методам. Пример случая, при котором разделению подвергаются конечные хиральные диены, изображен на Схеме O41 (получение хиральных дизамещенных бицикло[3.3.1]нонадиенов **OD7**) [127]. Такой вариант еще менее удобен, поскольку даже незначительные модификации заместителей при двойных связях приводят к изменению полярности и вызывают необходимость заново подбирать условия разделения на хиральной фазе.

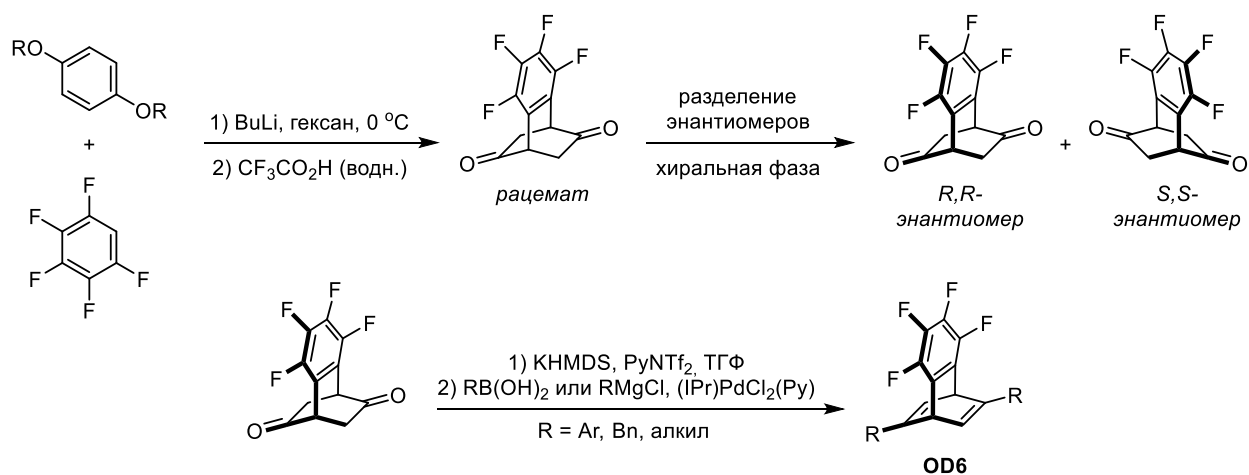


Схема O40. Получение хиральных диенов **OD6** через разделение промежуточного кетона на энантиомеры.

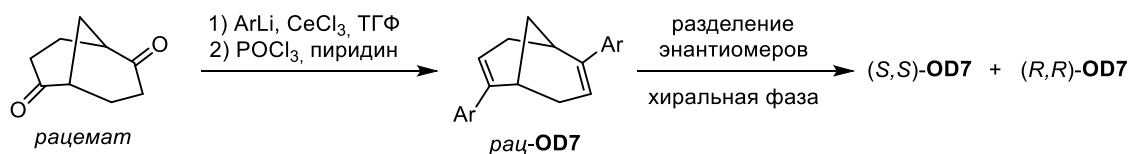
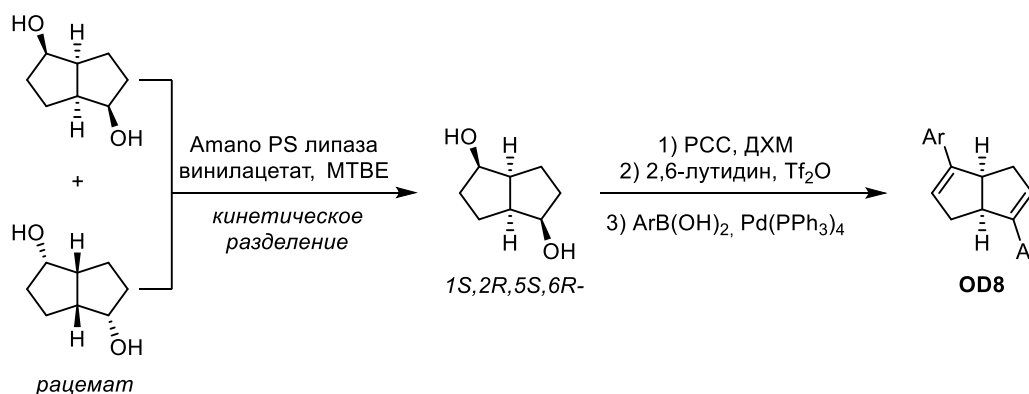


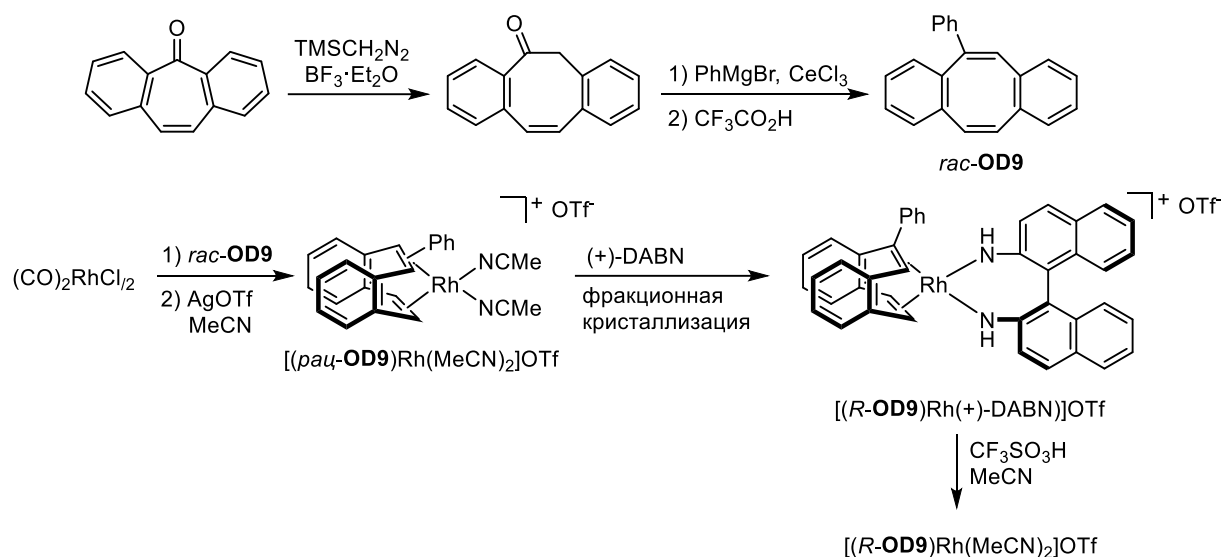
Схема O41. Получение рацемических диенов рац-**OD7** и их последующее разделение на энантиомеры.

Еще один специфический метод синтеза задействует ферментативное кинетическое разделение спиртов-предшественников конечных хиральных диенов. Данный метод помимо своей малой предсказуемости накладывает дополнительные ограничения в том числе и на промежуточные структуры. Таким способом были, например, получены хиральные бицикло[3.3.0]октадиены **OD8** (Схема O42) [128] и ряд других родственных лигандов [129].



**Схема O42.** Получение хиральных диенов **OD8** через кинетическое разделение диола-предшественника.

Наконец, последним методом, наиболее близким к тематике данного диссертационного исследования, является подход, основанный на кристаллизации диастереомерных комплексов, полученных последовательной координацией рацемических диенов и вспомогательного хирального лиганда. На сегодняшний день известно всего 3 примера использования такого подхода, один из них представлен на Схеме O43 [130–132]. Доступный диен *rac*-**OD9** при координации с родием дает рацемическую смесь комплексов  $[(R\text{-OD9})\text{Rh}(\text{MeCN})_2]\text{OTf}$  и  $[(S\text{-OD9})\text{Rh}(\text{MeCN})_2]\text{OTf}$ . После добавления бидентатного хирального лиганда (+)-DABN оба исходных энантиомера связываются, образуя диастереомерную смесь в соотношении 1:1. В ходе многократных последовательных фракционных кристаллизаций из раствора удастся выделить  $[(R\text{-OD9})\text{Rh}(+)\text{-DABN})_2]\text{OTf}$  в виде чистого диастереомера, который под действием кислоты может быть обратно переведен в каталитически активный ацетонитрильный комплекс  $[(R\text{-OD9})\text{Rh}(\text{MeCN})_2]\text{OTf}$  (Схема O43). У описанного подхода помимо непредсказуемости процесса кристаллизации существует еще один существенный недостаток: большие потери дорогостоящего родия, поскольку в ходе кристаллизации в чистом виде обычно удастся выделить только один диастереомер, поэтому суммарный выход нужного хирального комплекса не превышает 50% (обычно 25-30%). С другой стороны, данный метод позволяет получать комплексы с теми хиральными диенами, которые в отсутствие координации существуют только в рацемической форме из-за малых барьеров рацемизации. Так, например, *R*-**OD9** после декоординации с родием полностью рацемизуется при комнатной температуре менее чем за 3 часа, в то время как сам исходный комплекс способен длительное время существовать в форме одного энантиомера.



**Схема 043.** Получение рацемического диена **OD9** и его разделение через диастереомерные комплексы.

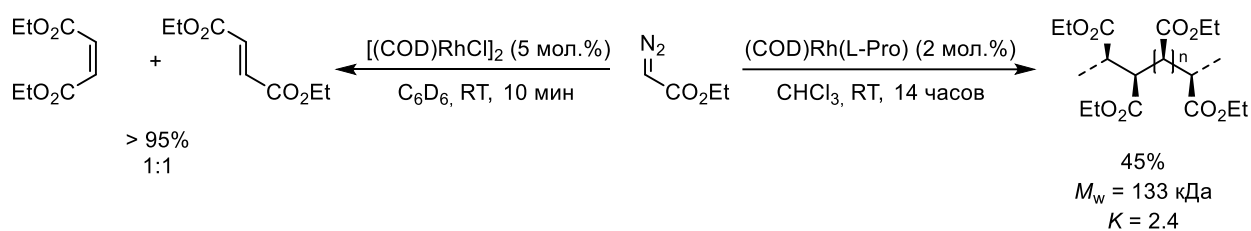
Все сравнительные характеристики описанных методов получения хиральных диенов и их комплексов обобщены и представлены в Таблице 01. Как уже отмечалось ранее, общим недостатком всех существующих подходов (за исключением варианта с использованием хиральных природных молекул в качестве строительных блоков) является их малая предсказуемость.

**Таблица 01.** Преимущества и недостатки методов получения хиральных диеновых лигандов и их родиевых(I) комплексов.

Источник хиральности	Преимущества метода	Недостатки метода
Хиральные природные молекулы	+ низкая стоимость исходных реагентов + малое количество синтетических стадий	- часть конечной структуры задана исходным источником хиральности – ограниченные возможности получения диенов с заданными свойствами
Асимметрический катализ	+ нет структурных ограничений + большое разнообразие доступных методов	- большое количество синтетических стадий (5 и более) - высокая стоимость
Разделение ВЭЖХ	+ отсутствие необходимости использовать хиральные реагенты + нет структурных ограничений	- высокая стоимость препаративных колонок - необходимость подбора условий разделения для каждого нового случая
Ферментативное кинетическое разделение	+ для оптимизированных методов – почти количественные выходы и <i>ee</i> близкие к 99% + относительно низкая стоимость	- применимо для очень узкого круга субстратов
Кристаллизация диастереомерных комплексов	+ возможность получения диеновых комплексов с планарной хиральностью	- большие потери дорогого родия в процессе кристаллизации - непредсказуемость процесса кристаллизации и потенциальные проблемы с воспроизводимостью

### 1.3.3. Применение диеновых комплексов Rh(I) в химии монозамещенных диазосоединений

Реакционная способность этилдиазоацетата (EDA) и других родственных монозамещенных диазосоединений в присутствии диеновых комплексов родия(I) разительно отличается от всех рассмотренных в этом обзоре каталитических систем. Каталитические реакции EDA в присутствии классических хлоридных комплексов [(диен)RhCl]<sub>2</sub> приводят главным образом к образованию продуктов димеризации карбенов – диэтилфумарата и диметилфумарата – примерно в равных соотношениях, даже в присутствии потенциальных нуклеофилов, способных взаимодействовать с промежуточным металлокарбеном (Схема O44). [133]. Данные процессы представляют мало практического интереса, однако в 2006-м году было показано, что диеновые комплексы с анионными N,O-бидентратными лигандами, такими как L-Pro и 8-оксихинолин, дают в качестве главных продуктов не димеры, а стереорегулярные (синдиотактические) полимеры со средневесовыми молекулярными массами  $M_w > 100$  кДа, но достаточно большим коэффициентом полидисперсности  $K = 2.5-4$  (Схема O44) [134].

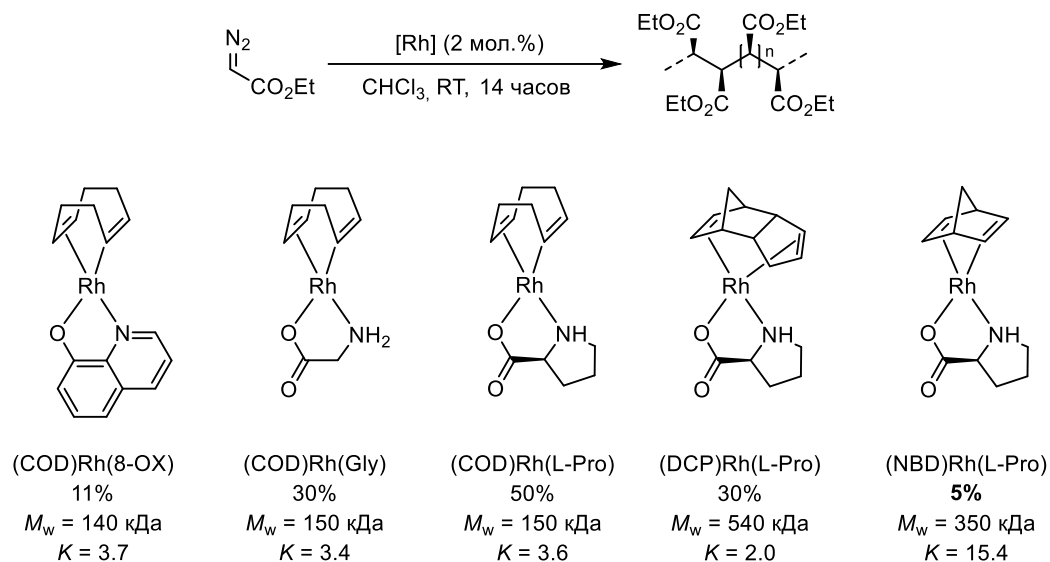


**Схема O44.** Разница в каталитической активности комплексов [(диен)RhCl]<sub>2</sub> и (диен)Rh(N,O) в реакции с EDA.

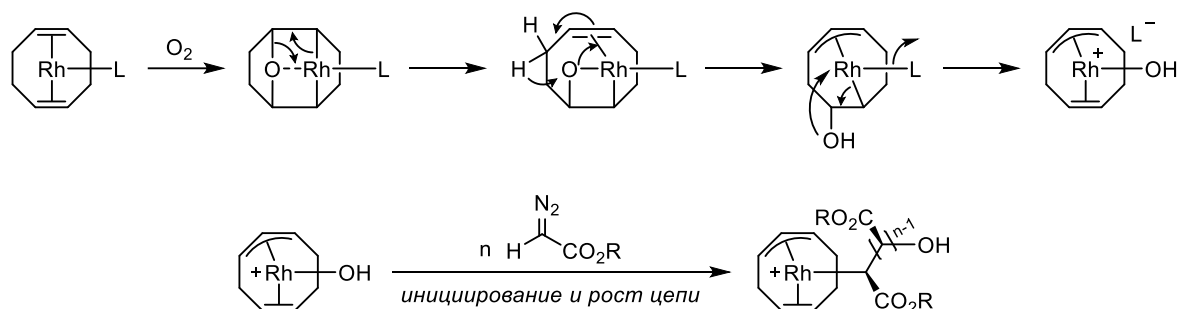
В последующих работах те же авторы подробно исследовали возможность использования комплексов с различными диенами и анионными лигандами (Схема O45). В ходе данного исследования было показано, что природа N,O-лиганда влияет только на суммарный выход полимера, но не влияет на свойства получающихся продуктов. В то же время природа диенового лиганда влияет как на выходы, так и на молекулярно-массовые характеристики полимеров. Из этого наблюдения можно сделать вывод о том, что N,O-лиганд непосредственно задействован лишь в стадии инициирования, в то время как рост цепи контролируется диеновым фрагментом.

В более поздних работах обнаружилось, что катализаторы (диен)Rh(L-Pro), долго хранившиеся на воздухе («состаренные»), давали полимеры с большими выходами и лучшими молекулярно-массовыми характеристиками, чем свежеприготовленные образцы [135]. Благодаря этому авторы установили, что истинной каталитической частицей являются катионные аллильные комплексы вида [(аллил-диен)RhOH]<sup>+</sup>, которые образуются в процессе окисления исходных диеновых комплексов кислородом (Схема O46) [136,137]. Важным требованием для формирования такой частицы является наличия подвижного водорода в аллильном положении изначального диена, который способен мигрировать к кислороду, чтобы в дальнейшем в

результате  $\beta$ -гидроксиэлиминирования образовать каталитически-активный комплекс Rh(III). Данная модель, в частности, хорошо объясняет, почему норборнадиеновый комплекс (NBD)Rh(L-Pro), не имеющий доступного аллильного водорода, оказался неэффективен как катализатор полимеризации (см. Схему O45).

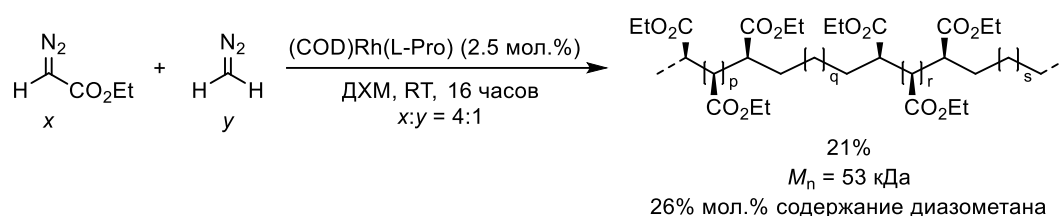


**Схема O45.** Сравнение активности различных диеновых комплексов родия(I) в реакции полимеризации EDA.



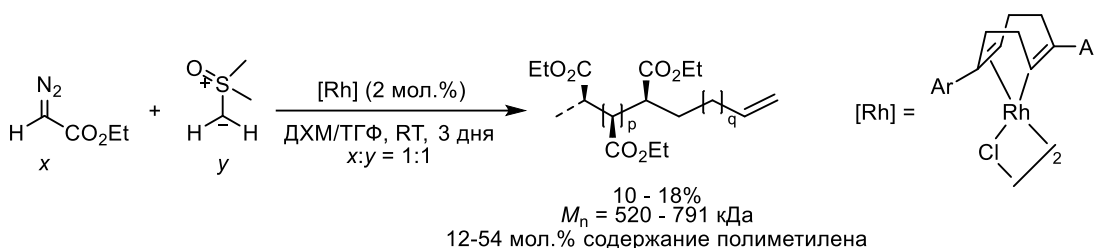
**Схема O46.** Предполагаемый механизм образования аллильных комплексов Rh(III) в результате окисления диеновых прекурсоров и их дальнейшее применение в полимеризации моноакцепторных диазосоединений.

Несмотря на высокую эффективность диеновых комплексов родия(I) (а если быть точнее, то продуктов их окисления) в полимеризации моноакцепторных диазосоединений, попытки получения сополимеров на основе EDA и второго компонента оказались менее удачными. Например, для сополимеризации EDA и диазометана требуется поддержание низкой концентрации второго компонента (из-за его быстрой гомополимеризации) и соотношение EDA/CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> не менее чем 4:1, поскольку иначе происходит слишком быстрый обрыв цепи с образованием низкомолекулярных полимеров ( $M_n < 1$  кДа). При соблюдении упомянутых условий можно получить чередующийся блок-сополимер с  $M_n = 53$  кДа и суммарным выходом около 20% (Схема O47) [138].



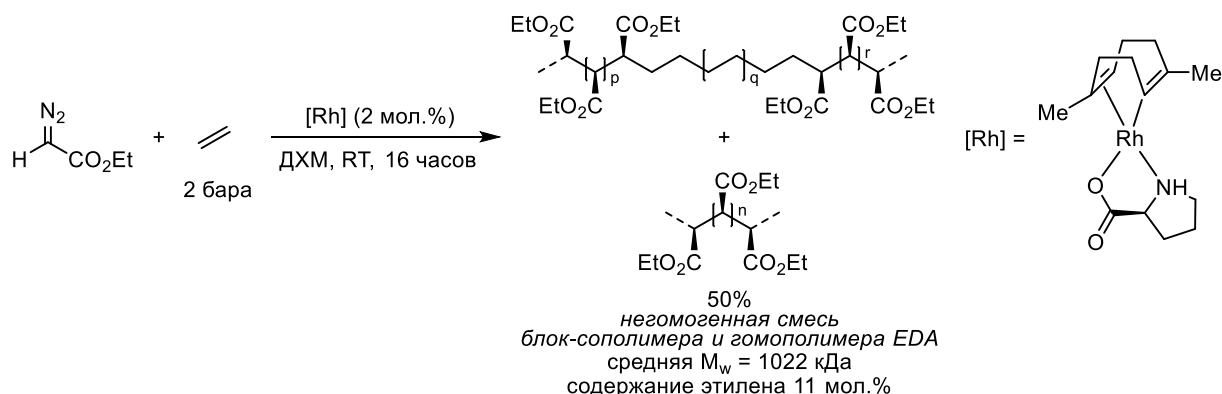
**Схема 047.** Получение блок-сополимера EDA и диазометана с применением диенового комплекса родия(I) в качестве пред-катализатора.

Также была описана полимеризация двух других реакционноспособных мономеров: EDA и метилица диметилсульфоксония. Из-за высокой активности обоих компонентов их нужно добавлять последовательно, в результате чего получают диблок-сополимеры большой молекулярной массы ( $M_n > 520$  кДа), хотя и в данном случае выходы не превышают 20% (Схема 048) [139]. Примечательно, что для данной реакции в качестве катализаторов можно использовать классические хлоридные комплексы Rh(I), которые образуют каталитически активные частицы при взаимодействии с илидом серы.



**Схема 048.** Получение сополимеров EDA и илидов сульфоксония в присутствии комплексов  $[(COD)RhCl]_2$ .

В результате сополимеризации EDA и этилена образуется неразделимая смесь стереорегулярного гомополимера EDA (основной компонент), а также чередующегося блок-сополимера этилена и EDA с содержанием этиленовых звеньев вплоть до 70% (Схема 049) [140].



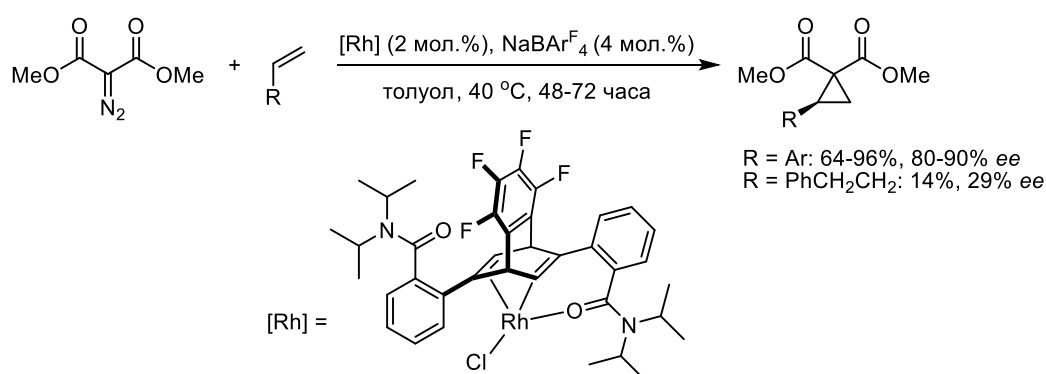
**Схема 049.** Получение сополимера этилена и EDA в присутствии диеновых комплексов Rh(I).

К настоящему моменту уже написано несколько полноценных обзоров, посвященных данной тематике [141–144]. Несмотря на наличие десятков работ по теме полимеризации «карбенов» в присутствии диеновых комплексов родия(I), все еще остается неясно, можно ли

улучшить эффективность существующих катализаторов путем замены диенового лиганда (в подавляющем большинстве опубликованных работ в качестве лиганда используется только 1,5-циклооктадиен и его дизамещенные производные). Возможно, создание новых удобных методов синтеза рацемических и хиральных диенов поспособствует продолжению исследований в этой области.

### 1.3.4. Применение диеновых комплексов Rh(I) в химии дизамещенных diaзосоединений

В отличие от карбоксилатных и циклопентадиенильных комплексов родия, диеновые производные до недавнего времени не находили применения в катализе с участием дизамещенных diaзосоединений. Предполагалось, что металлокарбены типа **Rh8** (см. Схему O34), образующиеся при взаимодействии комплексов [(диен)RhCl]<sub>2</sub> с diaзосоединениями менее электрофильны из-за более низкой степени окисления родия в сравнении с аналогичными комплексами Rh(II) и Rh(III). По этой причине первый успешный пример использования диеновых комплексов в химии дизамещенных diaзосоединений появился лишь в 2010-м году, когда соединения этого класса были успешно использованы в реакции энантиоселективного циклопропанирования diaзомалонатов стиrolами. Для повышения реакционной способности катализатор дополнительно активировали *in situ* путем удаления хлорид-иона под действием NaBAr<sup>F</sup><sub>4</sub>, а стабильность образующейся в ходе этого процесса частицы [(диен)Rh]<sup>+</sup> обеспечивалась наличием дополнительной связи между атомом металла и заместителем диена (Схема O50). Разработанный авторами подход оказался эффективен только для стиrolа и его замещенных аналогов: при переходе к алкил-замещенным алкенам наблюдалось резкое падение хемо- и энантиоселективности [145].

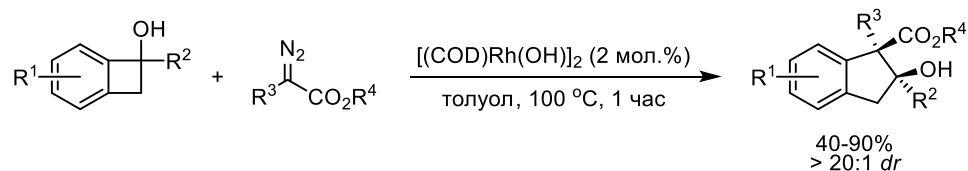


**Схема O50.** Асимметрическое циклопропанирование диметилдiazомалоната, катализируемое катионным диеновым комплексом Rh(I).

Последующие успехи в применении диеновых комплексов родия (I) были связаны с использованием донорно-акцепторных diaзосоединений, причем первые ключевые работы появились лишь в 2014-м году. В группе проф. Ванга был разработан метод синтеза инданолов из бензоциклобутенолов и diaзосоединений в присутствии [(COD)Rh(OH)]<sub>2</sub> в качестве

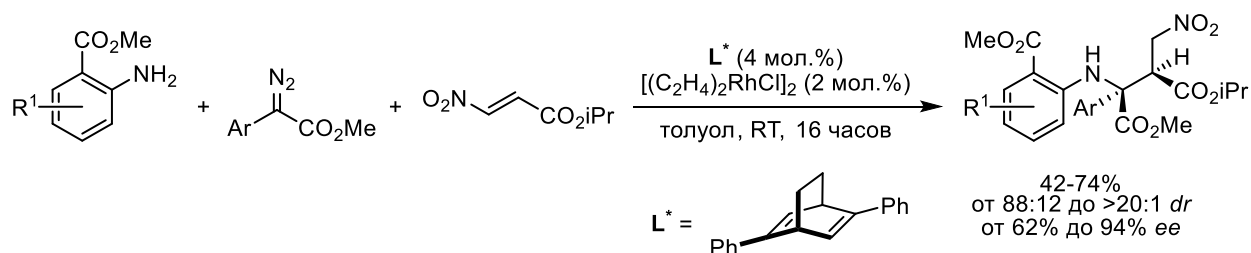


катализатора (Схема O51) [146]. Примечательно, что помимо высоких выходов для данного процесса характерна исключительная диастереоселективность, несмотря на то, что для реакций С-С активации четырехчленных циклов обычно требуются относительно жесткие условия (температура > 100 °С) [147].



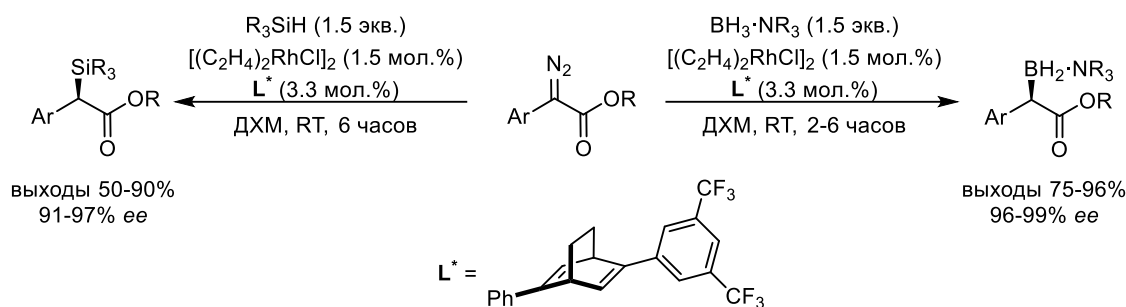
**Схема O51.** Синтез инданолов из бензоциклобутенолов и диазосоединений в присутствии  $[(COD)Rh(OH)_2]$ .

В этом же году была разработана трехкомпонентная реакция между арилдиазоацетатами, ароматическими аминами и  $\beta$ -нитроакрилатами, катализируемая хиральным диеновым комплексом (Схема O56) [148]. Несмотря на ограниченную применимость данной реакции (в качестве анилинового компонента подходят только эфиры антралиновой кислоты, а для достижения высокой стереоселективности требуется использовать изопропиловый эфир нитроакрилата), на ее примере было показано, что процессы с участием арилдиазоацетатов в присутствии комплексов  $[(\text{диен})RhCl]_2$  протекают уже при комнатной температуре.



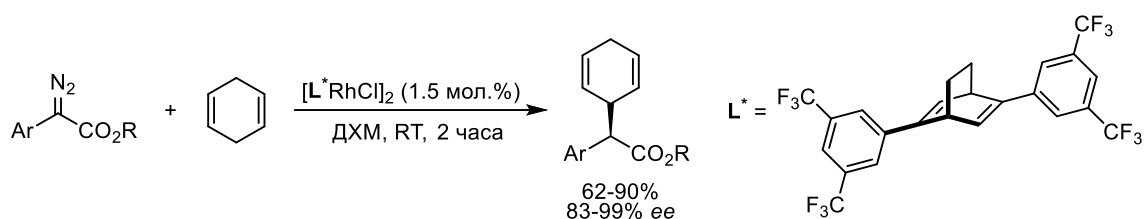
**Схема O52.** Стереоселективный синтез  $\gamma$ -нитро- $\alpha$ -аминосукцинатов.

Все последующие успехи в использовании диеновых комплексов родия(I) для химии диазосоединений связаны с исследованиями группы проф. Шу. В 2015-м году в их группе был разработан метод энантиоселективного внедрения арилдиазоацетатов в В-Н связи устойчивых аддуктов боранов [149]. Годом позже они использовали этот же подход для синтеза хиральных силанов в аналогичных мягких условиях (схема O53) [150]. Примечательно, что в случае этих реакций диеновые комплексы родия(I) оказались эффективнее, чем использованные ранее карбоксилаты родия(II) [151,152].



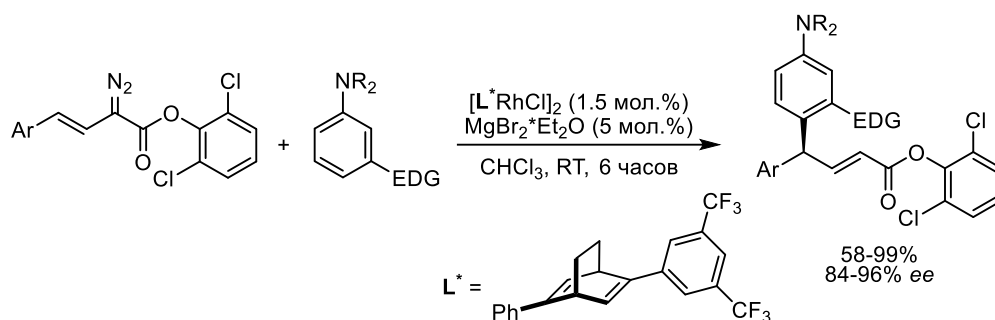
**Схема 053.** Реакции асимметрического внедрения арилдиазоацетатов в связи B-H и Si-H

Впоследствии все в той же группе было показано, что арилдиазоацетаты в присутствии [(диен)RhCl]<sub>2</sub> способны внедряться и в менее реакционноспособные C-H связи. В отличие от карбоксилатов родия(II), которые катализируют внедрение диазосоединений даже в линейные алканы, диеновые комплексы родия(I) оказались эффективны лишь для внедрения в самые реакционноспособные C-H субстраты – например, в 1,4-циклогексадиен (Схема 054) [153]. Кроме того, для достижения не только высокой энантиоселективности, но и выходов, необходимо использование диенового лиганда с двумя акцепторными ароматическими заместителями при двойных связях.



**Схема 054.** Реакция асимметрического внедрения арилдиазоацетатов в 1,4-циклогексадиен.

Диеновые комплексы родия(I) способны катализировать не только внедрение диазосоединений в активированные Csp<sup>3</sup>-H связи, но также и в Csp<sup>2</sup>-H связи электроноизбыточных ароматических соединений. Так, например, взаимодействие замещенных анилинов с винилдиазоацетатами приводит к образованию продуктов внедрения с миграцией двойной связи и образованием хиральных замещенных акрилатов в качестве основного продукта (Схема 055) [154,155]. Примечательно, что при использовании комплексов Rh<sub>2</sub>(RCOO)<sub>4</sub> в качестве катализаторов реакции с участием винилдиазоацетатов практически всегда протекают без изменения положения двойной связи (в литературе для обозначения такой реакционной способности часто используют термин «карбеноидная», хотя он и неверен с точки зрения определения ИЮПАК) [156].

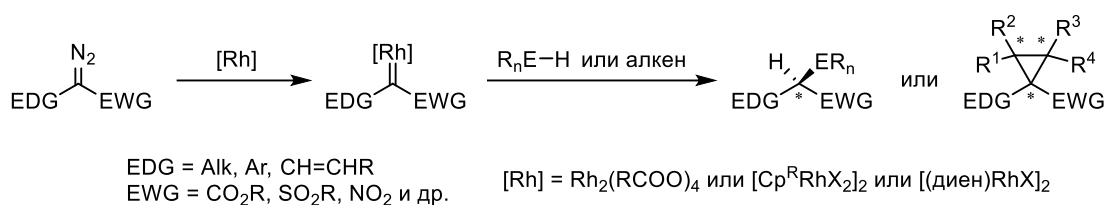


**Схема O55.** Внедрение фениловых эфиров винилдiazоацетата в донорные ароматические субстраты.

Уже после публикаций результатов данного диссертационного исследования группа проф. Шу опубликовала несколько работ по внедрению арил- и винилдiazоацетатов в S-H связи тиолов [157] и C-H связи донорных гетероароматических соединений [158,159], а также работу по внутримолекулярному асимметрическому циклопропанированию [160]. Несмотря на наличие определенного количества публикаций по теме использования диеновых комплексов родия(I) в химии diaзосоединений, на текущий момент не существует общего обзора, который обобщал бы и рационализировал уже накопленные знания. Однако анализируя данные имеющихся работ можно утверждать, что в целом диеновые комплексы родия(I) менее активны в реакциях с участием diaзосоединений по сравнению с карбоксилатами родия(II) и производными  $\text{Cp}^R\text{Rh(III)}$ , в то же время в реакциях с реакционноспособными субстратами они могут демонстрировать лучшую селективность. В отличие от конформационно нежестких комплексов  $\text{Rh}_2(\text{RCOO})_4$  и  $\text{Cp}^R\text{RhL}_n$  диеновые производные практически всегда образуют структуры с геометрией плоского квадрата, что упрощает рациональный дизайн катализатора. Кроме того, комплексы  $[(\text{диен})\text{RhCl}]_2$  могут быть получены *in situ* из коммерчески доступного этиленового предшественника  $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ , что упрощает подбор нужного лиганда в процессе оптимизации условий реакции.

#### 1.4. Сравнение различных комплексов родия в контексте химии донорно-акцепторных diaзосоединений

Данный раздел суммирует всю информацию о различных родиевых катализаторах, изложенную в предыдущих разделах, в применении к химии прохиральных донорно-акцепторных соединений с акцентом на асимметрическом катализе (Схема O56). Относительные преимущества и недостатки использования катализаторов каждого из классов –  $\text{Rh}_2(\text{RCOO})_4$ ,  $[\text{Cp}^R\text{RhX}_2]_2$  и  $[(\text{диен})\text{RhX}]_2$  – перечислены в Таблице O2.



**Схема 056.** Использование родиевых катализаторов в асимметрических реакциях внедрения и циклопропанирования прохиральных диазосоединений.

**Таблица 02.** Относительные преимущества и недостатки родиевых катализаторов разных классов в контексте химии диазосоединений.

Класс катализатора	Преимущества	Недостатки
Rh <sub>2</sub> (RCOO) <sub>4</sub> карбоксилаты родия(II)	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ большое количество доступных хиральных лигандов</li> <li>+ высокая устойчивость структуры, загрузки катализатора 1 мол.% и менее</li> <li>+ высокая электрофильность металлокарбена, уникальная реакционная способность (возможность внедрения в неактивированные Csp<sup>3</sup>-H)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- конформационная нежесткость, малая предсказательная сила в катализе</li> <li>- невозможность менять электронные свойства лигандов в широких пределах, селективность определяется только стерическими факторами</li> </ul>
[Cp <sup>R</sup> RhX <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> циклопентадиенильные комплексы родия(III)	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ возможность изменять как электронные, так и стерические свойства Cp<sup>R</sup>-лигандов</li> <li>+ потенциально большие возможности варьирования реакционной способности за счет замены X-лигандов</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- малый набор доступных хиральных Cp<sup>R</sup>-лигандов, долгие и неудобные методы синтеза</li> <li>- конформационная нежесткость, не такая сильная, как в случае Rh(II); вращение вокруг связи Rh-центроид Cp<sup>R</sup></li> </ul>
[(диен)RhX] <sub>2</sub> диеновые комплексы родия(I)	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ отсутствие конформеров, предсказуемая селективность</li> <li>+ возможность изменять как электронные, так и стерические свойства диеновых лигандов</li> <li>+ потенциально большие возможности варьирования реакционной способности за счет замены X-лигандов</li> <li>+ возможность генерирования комплексов <i>in situ</i> из [(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- низкая активность металлокарбена из-за низкой формальной степени окисления металла</li> <li>- долгие и неудобные методы синтеза хиральных диенов</li> </ul>

## Глава 2. Обсуждение результатов

### 2.1. Синтез диеновых лигандов

Как уже упоминалось в обзоре литературы, с начала 2000-х годов было получено большое количество разнообразных хиральных диеновых лигандов, однако синтез этих соединений по-прежнему остается нетривиальной задачей. Существующие синтетические подходы часто включают большое количество стадий или требуют использования препаративной ВЭЖХ с хиральными стационарными фазами, что существенно снижает популярность этого класса лигандов по сравнению с хиральными фосфинами. Кроме того, модификация конечных структур диенов часто основана на реакции кросс-сочетания, что также ограничивает набор возможных заместителей при двойных связях и не позволяет вводить объемные алкильные группы, например, трет-бутил.

Для решения этих проблем нами был предложен и реализован новый подход к синтезу хиральных диеновых комплексов родия, основанный на предсказуемой диастереоселективной координации лигандов на металле. На первом этапе работы были получены рацемические или прохиральные диеновые лиганды, из которых далее были синтезированы комплексы родия вида  $[(\text{диен})\text{RhCl}]_2$  и их производные. По результатам анализа известных на сегодняшний день хиральных диенов мы пришли к выводу, что наиболее привлекательными лигандами являются производные тетрафторбензобаррелена (TFB). Электронодефицитная природа двойных связей в TFB способствует увеличению доли обратного донирования электронной плотности с металла на диен, что в свою очередь в соответствии с моделью Дьюара-Чатта-Дункансон приводит к увеличению прочности связей металл-лиганд и тем самым обеспечивает большую стабильность комплексов  $[(\text{TFB})\text{RhCl}]_2$  в сравнении с другими диеновыми комплексами родия [161]. Кроме того, синтез рацемических дизамещенных TFB-лигандов может быть проведен всего в одну стадию с использованием доступных реагентов, что выгодно отличает их от других диеновых лигандов.

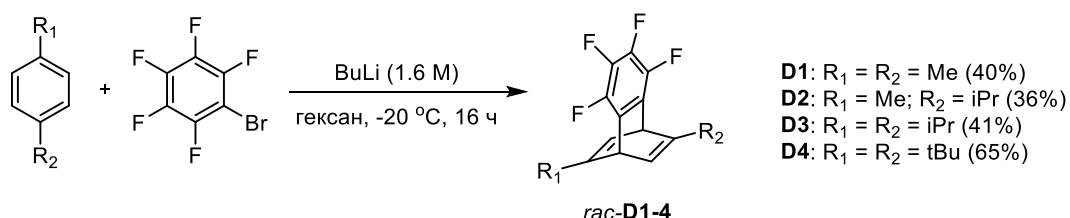
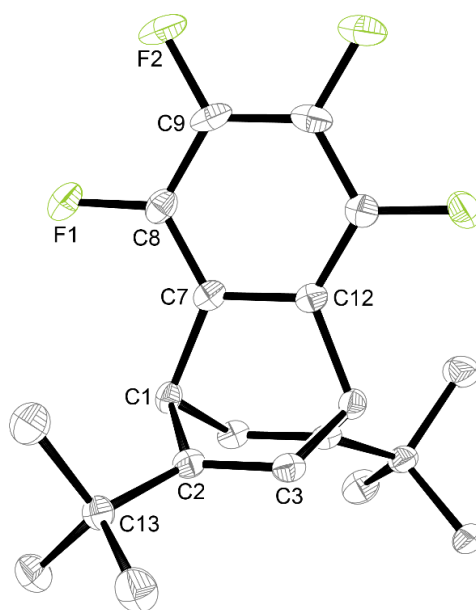


Схема 1. Синтез рацемических TFB лигандов.

Лиганды **D1-D4** были получены нами по модифицированным известным методикам (Схема 1) [126]. Реакция, приведенная на схеме 1, представляет собой [4+2]-циклоприсоединение высокорекреационного перфторзамещенного дегидробензола ( $\text{C}_6\text{F}_4$ ) с коммерчески доступными

1,4-диалкилзамещенными производными бензола. При проведении данного синтеза необходимо соблюдать низкотемпературный режим и обеспечивать постепенное добавление бутиллития – таким образом возможно добиться поддержания низкой концентрации дегидробензола и минимизировать протекание побочной полимеризации арена. Несмотря на это, выходы в данной реакции обычно удовлетворительные и не превышают 40% при использовании одного эквивалента бромпентафторбензола и BuLi, однако формальный выход по 1,4-дизамещенному бензолу может быть увеличен за счет использования избытка вышеуказанных реагентов. Все полученные по данной методике соединения (кроме **D1**) были синтезированы впервые и охарактеризованы при помощи  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектроскопии, а также элементного анализа. Структура *рац*-**D4** было дополнительно подтверждено методом РСА (Рис. 1).



**Рис. 1.** Структура диена **D4** (эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 50%). Атомы водорода не показаны для наглядности. Избранные межатомные расстояния (Å) и углы: C1—C2 1.541(2), C1—C7 1.526(2), C2—C3 1.334(2), C2—C13 1.516(2), C7—C12 1.402(2), C8—C9 1.391(3), C8—F1 1.359(2), C9—F2 1.349(2),  $\angle\text{C1—C2—C13}$  120.13°,  $\angle\text{C13—C2—C3}$  128.00°.

Помимо разделения рацемических диеновых лигандов нам также хотелось исследовать возможность создания планарной хиральности с использованием диенов, которые становятся хиральными только при координации на атоме металла, то есть являются прохиральными. Несмотря на то, что в литературе существует несколько примеров таких комплексов родия [130–132], для их получения, как и в случае с хиральными диенами, требуется проведение многостадийных синтезов, а также последующее разделение рацемических комплексов посредством фракционной кристаллизации. В качестве прохирального диена нами были выбраны 2,5-дизамещенные-1,4-бензохиноны ( $\text{R}_2\text{-Q}$ ), обладающие  $\text{C}_{2\text{h}}$  точечной группой симметрии. При координации с атомом металла таких молекул происходит потеря единственного несобственного

элемента вращения – зеркальной плоскости  $\sigma_h$  – в результате чего изначально нехиральная молекула становится планарно-хиральной. Другая особенность бензохиноновых лигандов заключается в том, что, формально будучи производными циклогексадиена-1,4, они тем не менее являются полностью сопряженными системами из-за наличия двух электроноакцепторных карбонильных групп, в соответствии с чем следует ожидать существенное увеличение доли обратного донирования и значительное отличие свойств соответствующих комплексов в сравнении с классическими диеновыми аналогами. Несмотря на то, что бензохиноновые комплексы родия были несколько раз описаны в литературе, систематического изучения их свойств ранее не проводилось [162,163].

Некоторые замещенные бензохиноны коммерчески доступны – например, стерически загруженный 2,5-ди-трет-бутил-1,4-бензохинон ( $t\text{Bu}_2\text{-Q}$ , **D8**). Другие лиганды были синтезированы нами по модифицированным известным методикам: для получения диалкил-бензохинонов проводилось первичное алкилирование 1,4-диметоксибензола, после чего полученные продукты окисляли аммония-церия (IV) нитратом (CAN). Синтез диарил-бензохинонов был осуществлен путем кросс-сочетания легкодоступного 1,4-дибром-2,5-диметоксибензола и соответствующих арилбороновых кислот с последующим окислением промежуточных продуктов CAN (Схема 2).

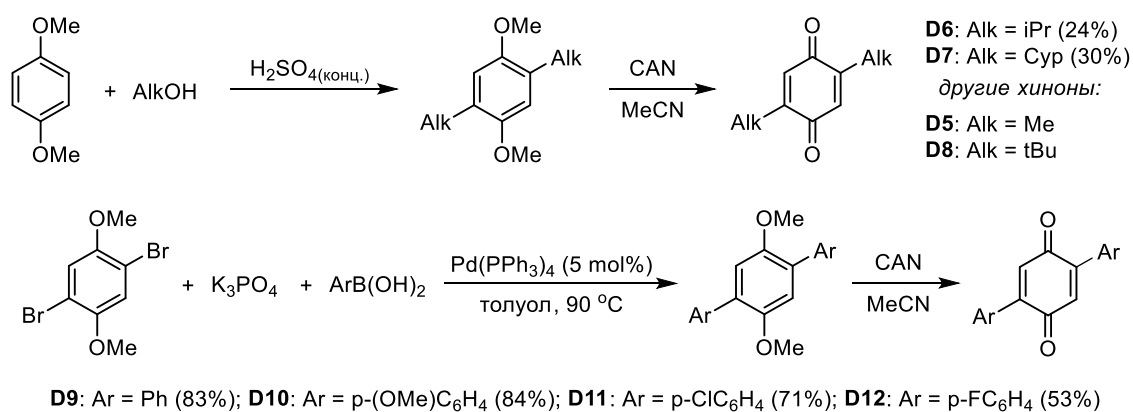


Схема 2. Синтез производных 1,4-бензохинона (указаны суммарные выходы для двух стадий).

## 2.2. Подбор и синтез вспомогательного хирального лиганда

Для разделения рацемических диеновых комплексов посредством диастереоселективной координации помимо диена необходимо наличие вспомогательного хирального лиганда. Мы осуществили скрининг потенциальных кандидатов на роль такого соединения с помощью DFT расчетов методом PBE/3z в программе Priroda 16. Для оценки эффективности вспомогательного лиганда мы сравнивали относительную термодинамическую стабильность двух диастереомерных комплексов состава (*R,R*-**D4**)RhL\* и (*S,S*-**D4**)RhL\* (L\* = хиральный вспомогательный лиганд) (Рис. 2). Помимо разницы полноэлектронных энергий ( $\Delta E$ ) также

учитывалась простота синтеза лиганда  $L^*$  и потенциальная устойчивость образующихся диастереомерных комплексов. Результаты первичного скрининга приведены в Таблице 1.

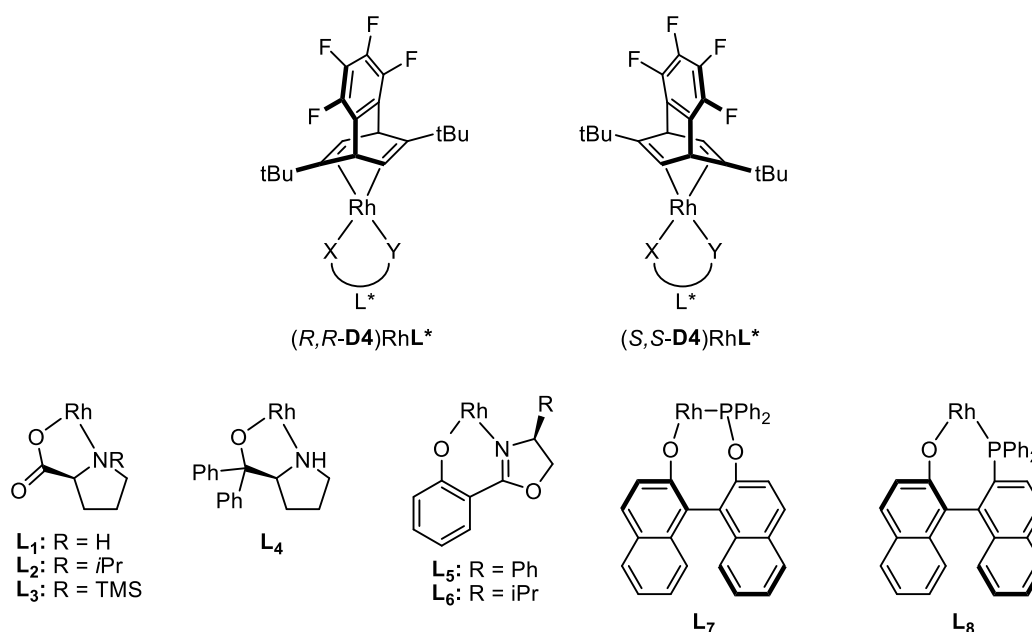


Рис. 2. Набор рассмотренных вспомогательных лигандов.

Таблица 1. Скрининг вспомогательных хиральных лигандов.  $\Delta E > 2.8$  ккал моль<sup>-1</sup> отвечает теоретическому *de* > 99%.

Комплекс	$\Delta E$ , ккал моль <sup>-1a</sup>	Комплекс	$\Delta E$ , ккал моль <sup>-1a</sup>
$(R,R\text{-D4})\text{Rh}L_1$	-0.03	$(R,R\text{-D4})\text{Rh}L_5$	4.45
$(S,S\text{-D4})\text{Rh}L_1$		$(S,S\text{-D4})\text{Rh}L_5$	
$(R,R\text{-D4})\text{Rh}L_2$	2.77	$(R,R\text{-D4})\text{Rh}L_6$	5.98
$(S,S\text{-D4})\text{Rh}L_2$		$(S,S\text{-D4})\text{Rh}L_6$	
$(R,R\text{-D4})\text{Rh}L_3$	-0.02	$(R,R\text{-D4})\text{Rh}L_7$	-0.29
$(S,S\text{-D4})\text{Rh}L_3$		$(S,S\text{-D4})\text{Rh}L_7$	
$(R,R\text{-D4})\text{Rh}L_4$	-1.05	$(R,R\text{-D4})\text{Rh}L_8$	6.02
$(S,S\text{-D4})\text{Rh}L_4$		$(S,S\text{-D4})\text{Rh}L_8$	

<sup>a</sup> Положительные значения  $\Delta E$  соответствуют парам с более стабильным  $(R,R\text{-}t\text{Bu}_2\text{-TFB})\text{Rh}L^*$  диастереомером и наоборот.

На основе данных предварительного скрининга мы установили, что  $L_6$  (*S*-Salox) является подходящим вспомогательным лигандом, поскольку по данным DFT расчетов способен обеспечивать разделение двух диастереомеров из-за большой разницы в полноэлектронных энергиях. Другими подходящими кандидатами могли бы стать  $L_2$ ,  $L_5$  и  $L_8$ , однако у каждого из них есть определенные недостатки, делающие их менее привлекательными, чем  $L_6$ . Так, например, комплексы Rh с  $L_2$  потенциально менее устойчивы, чем аналогичные с  $L_5$  или  $L_6$ , из-за наличия стерически загруженного третичного атома азота в структуре, а для получения  $L_8$  требуется проведение многостадийного синтеза. Лиганд  $L_6$  был синтезирован в одну стадию из коммерчески доступного аминспирта и 2-гидроксibenзонитрила по литературной методике с количественным выходом (Схема 3).



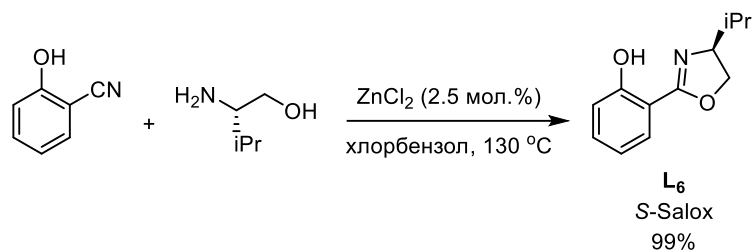


Схема 3. Получение вспомогательного лиганда  $\text{L}_6$ .

### 2.3. Разделение рацемических тетрафторбарреленовых комплексов родия

Нами было предложено два метода получения хиральных диеновых комплексов родия из рацемических диенов. В первом подходе (Схема 4, а) изначально происходит координация вспомогательного хирального лиганда *S*-Salox с легкодоступным прекурсором Rh(I), в результате чего образуется хиральный комплекс  $\text{L}_2\text{Rh}(\text{S-Salox})$ . При дальнейшем взаимодействии полученного соединения с рацемической смесью диенов происходит образование преимущественного одного термодинамически более выгодного диастереомера диенового комплекса, в то время как свободный диен становится обогащен *S,S*-энантиомером. Второй подход (Схема 4, б) подразумевает первоначальный синтез диеновых хлоридных комплексов в виде рацемата с последующим добавлением 0.5 эквивалента вспомогательного хирального лиганда, с которым взаимодействует только один энантиомер из исходной рацемической смеси. В результате, как и в первом случае, образуется диастереомерный продукт  $(R,R\text{-TFB})\text{Rh}(\text{S-Salox})$ , а также остается энантиомерно обогащенный комплекс  $[(S,S\text{-TFB})\text{RhCl}]_2$ .

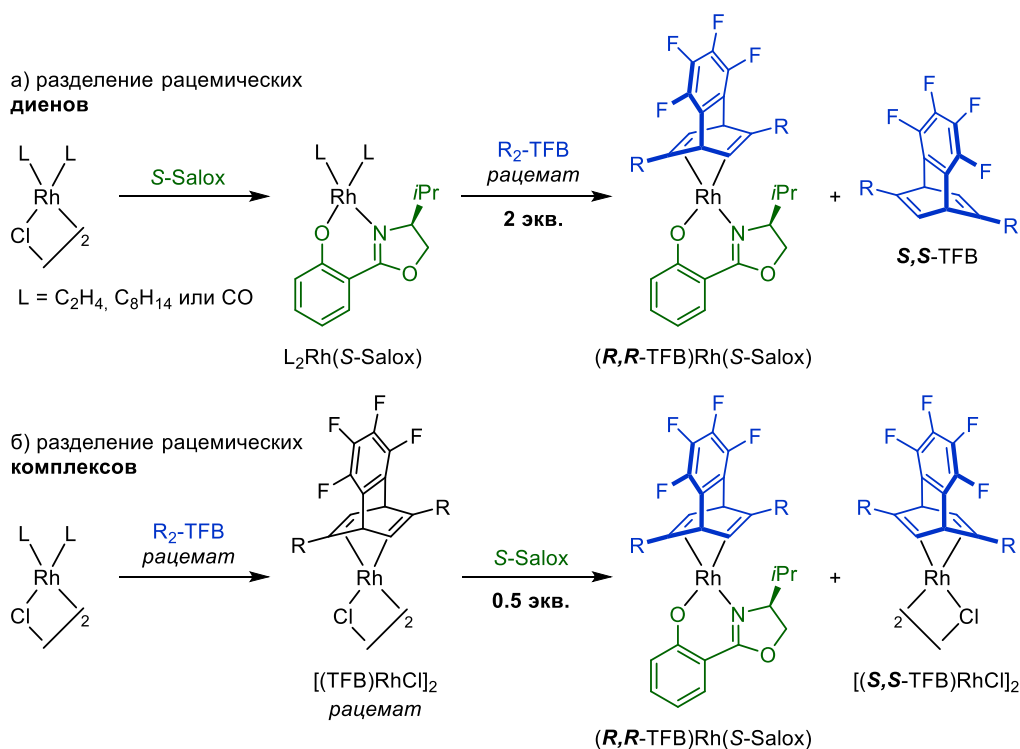


Схема 4. Подходы к синтезу хиральных диеновых комплексов родия.

На первом этапе работы мы исследовали возможность разделения рацемических диенов с предварительной координацией *S*-Salox (Схема 4, подход а). Сначала были получены прекурсоры с общей формулой  $L_2Rh(S\text{-Salox})$ , где *L* – лабильный лиганд, способный легко замещаться на TFB или другие диеновые лиганды. Карбонильный  $[(CO)_2RhCl]_2$  и этиленовый  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  комплексы родия легко реагируют с *S*-Salox в присутствии основания и дают соответствующие комплексы  $(CO)_2Rh(S\text{-Salox})$  (**C1**) и  $(C_2H_4)_2Rh(S\text{-Salox})$  (**C2a**) с хорошими выходами (> 90%). В то же время их циклооктеновый аналог  $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$  реагирует с *S*-Salox с образованием нестабильного продукта, который быстро разлагается как в растворе, так и в твердом виде даже в атмосфере инертного газа. Неустойчивость этого продукта, по всей вероятности, связана с большим стерическим отталкиванием в комплексе состава  $(C_8H_{14})_2Rh(S\text{-Salox})$ . Также нами были синтезированы комплексы типа  $L_2Rh(\text{Salox}^*)$  (**C2b** и **C2c**), содержащие другие заместители *R* при хиральном центре вспомогательного лиганда (*R* = *S*-Me, *R*-Et) (Схема 5).

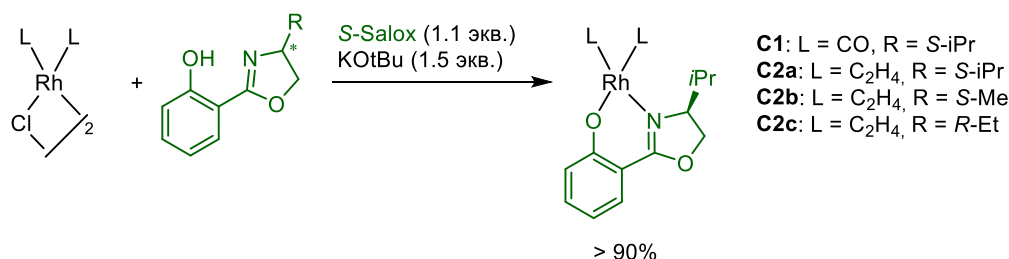


Схема 5. Синтез комплексов  $L_2Rh(\text{Salox}^*)$ .

Все полученные комплексы были синтезированы впервые, охарактеризованы <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР, а также данными HRMS. Строение **C1** было дополнительно подтверждено данными рентгеноструктурного анализа (Рис. 3). В <sup>1</sup>H ЯМР спектрах комплексов **C2a-c**, зарегистрированных при 298 К, наблюдались характерные уширенные сигналы координированного этилена, что связано с его медленным вращением (Рис. 4).

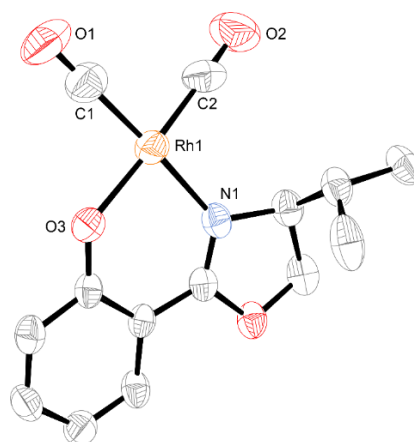
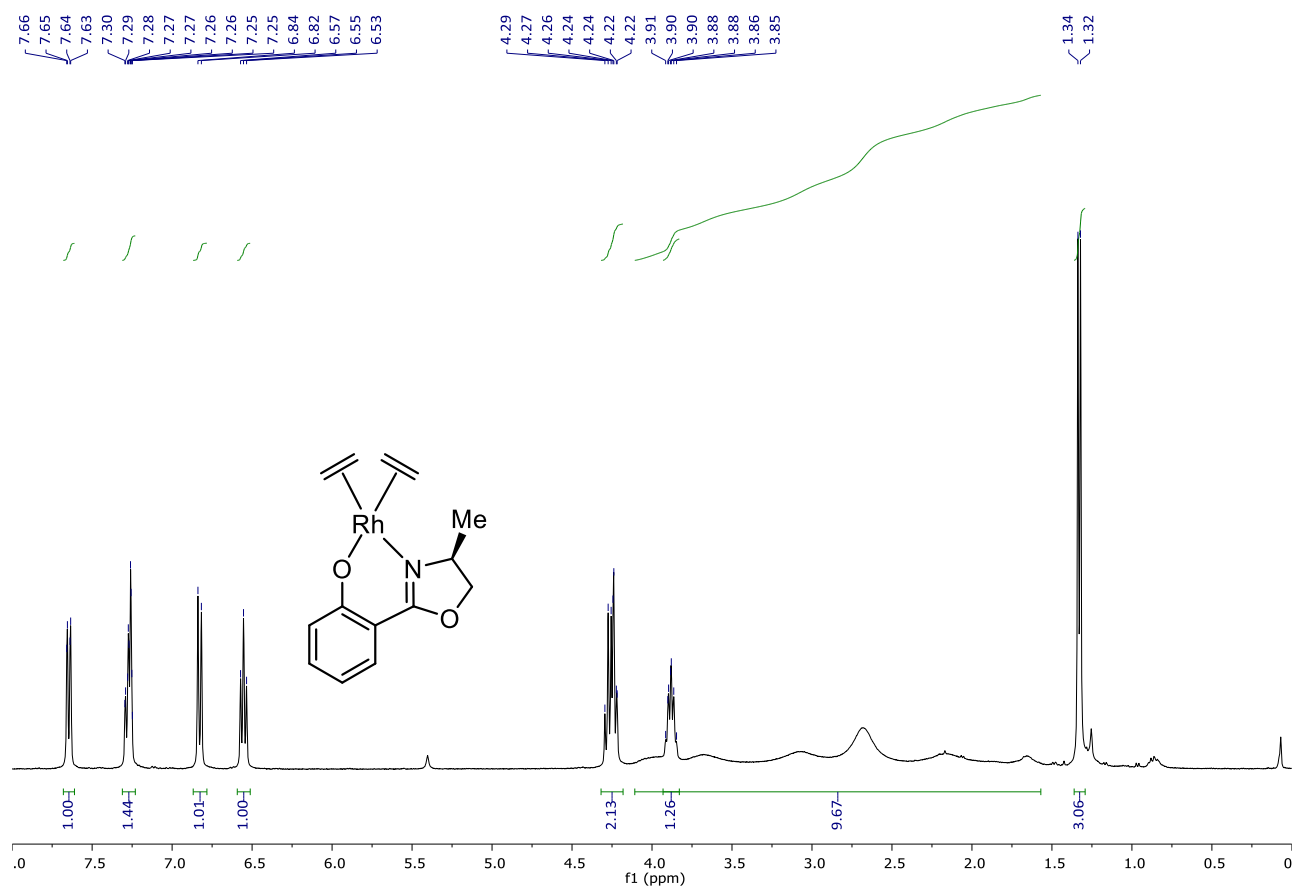


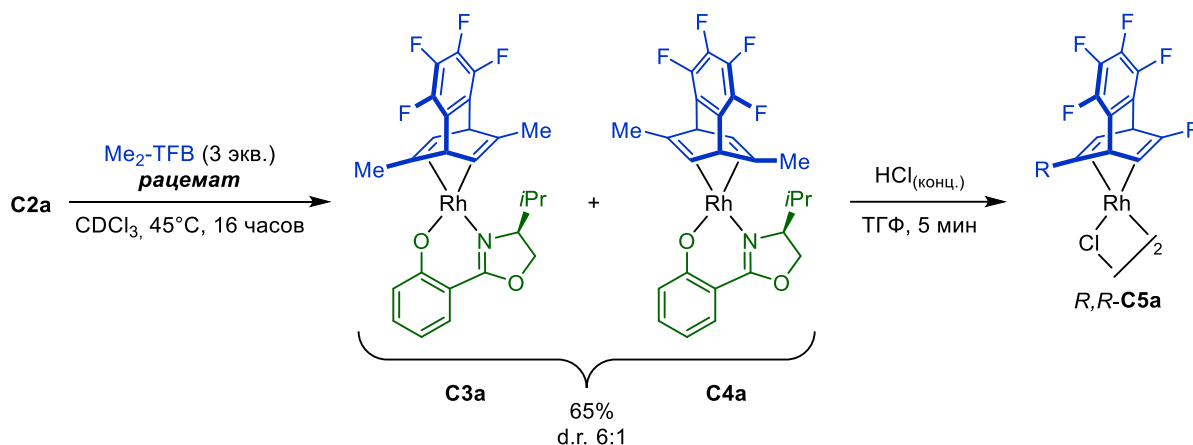
Рис. 3. Структура **C1** (эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 30%). Атомы водорода не показаны для наглядности. Избранные межатомные расстояния (Å) и углы: Rh1—C1 1.856(1), Rh1—C2 1.816(1), Rh1—O3 2.001(7), Rh1—N1 2.046(7), ∠O3—Rh1—N1 88.55°, ∠C1—Rh1—C2 89.65°.



**Рис. 4.** <sup>1</sup>H ЯМР спектр **C2b**. Уширенный сигнал в районе 4.2-1.3 м.д. отвечает протонам координированного этилена ( $9.67 - 1.26 = 8.41 \approx 8H$ ).

На следующем этапе была предпринята попытка замещения лабильных этиленовых и карбонильных лигандов в комплексах  $L_2Rh(\text{Salox}^*)$  на синтезированные ранее TFB диены. В ходе предварительных экспериментов было показано, что этиленовый комплекс **C2a** легко реагирует с  $\text{Me}_2\text{-TFB}$  (**D1**), давая смесь диастереомерных комплексов **C3a** и **C4a** в соотношении 6:1. Дальнейшее взаимодействие полученных диастереомеров с HCl в смеси THF/H<sub>2</sub>O привело к ожидаемому хлоридному комплексу  $[(\text{Me}_2\text{-TFB})\text{RhCl}]_2$  (**C5a**) с количественным выходом и 67% ee, что приблизительно соответствует полученному на предыдущей стадии соотношению диастереомеров (Схема 6). Важно отметить, что для получения энантиомерно обогащенного комплекса  $[(\text{Me}_2\text{-TFB})\text{RhCl}]_2$  необходимо отделить смесь диастереомеров от избытка диенового лиганда до реакции с HCl. Если же проводить эту операцию уже после вытеснения S-Salox, то выделяется рацемический хлоридный диеновый комплекс, что может свидетельствовать о быстром обмене свободного и координированного диенов в растворе. Уменьшение времени реакции с 16 часов до 5-10 минут, быстрое удаление избытка  $\text{Me}_2\text{-TFB}$  и последующая обработка диастереомерной смеси HCl привели к большей энантиоселективности (ee от 72 до 95%) с сохранением суммарного выхода, однако данные этих эксперимента оказались маловоспроизводимы. Вероятно, в первые минуты происходит образование преимущественно

диастереомера **C3a** (кинетический продукт), который постепенно частично переходит в форму **C4a** до установления термодинамического равновесия. Эти данные указывают на возможность термодинамического контроля процесса диастереоселективной координации, который в отличие от кинетического может быть легко предсказан посредством DFT расчетов.



**Схема 6.** Диастереоселективная координация  $\text{Me}_2\text{-TFB}$  (**D1**) с последующим получением энантиомерно обогащенного комплекса **R,R-C5a**.

Мы провели дополнительные эксперименты с другими комплексами типа  $\text{L}_2\text{Rh}(\text{Salox}^*)$  с целью исследования влияния заместителя во вспомогательном лиганде на соотношение диастереомерных комплексов в продуктах (Схема 7 и Таблица 2). Как и предполагалось, при переходе к Me- и Et-замещенному производному  $\text{Salox}^*$  и уменьшении стерического эффекта вспомогательного лиганда произошло незначительное уменьшение диастереоселективности процесса координации свободного TFB на Rh (эксперименты #1 и #2). Варьирование температуры реакции показало, что этот параметр влияет лишь на скорость процесса замещения лабильных лигандов L, но не влияет на итоговую диастереоселективность (эксперименты ## 3-5). Скрининг различных растворителей показал, что они также несущественно влияют на диастереоселективность процесса, однако мы обнаружили существенное падение суммарного выхода при использовании координирующего ацетонитрила (эксперимент #6). При замене лабильного этиленового лиганда на более прочно связанный карбонил (эксперимент #11,  $\text{L} = \text{CO}$ ) также удастся получить целевую смесь диастереомеров без изменения d.r., однако в этом случае требуется использование специфического окислителя (триметиламин N-оксида) для удаления CO, поскольку исходный комплекс термически гораздо устойчивее этиленового аналога и не реагирует с диеном даже при  $60^\circ\text{C}$ .

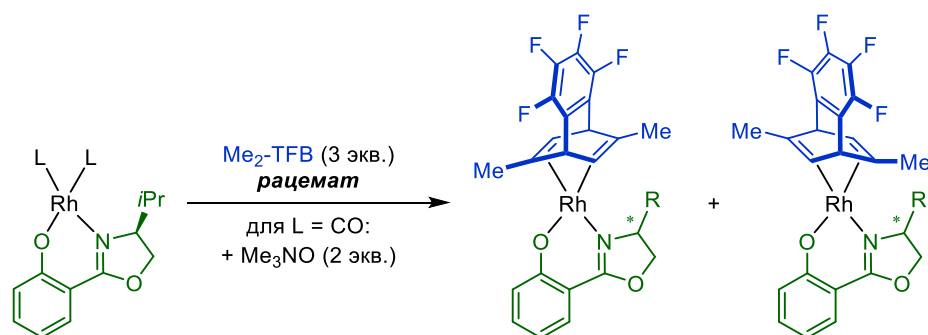


Схема 7. Оценка влияния заместителей  $R$  в структуре вспомогательного лиганда, природы  $L$ , а также условий протекания реакции на процесс диастереоселективной координации  $\text{Me}_2\text{-TFB}$ .

Таблица 2. Исследование условий диастереоселективной координации  $\text{Me}_2\text{-TFB}$ .

#	L	R	T, °C	растворитель	d.r. <sup>b</sup>	выход, % <sup>b</sup>	время реакции
1	$\text{C}_2\text{H}_4$	<i>S</i> -Me	45	$\text{CDCl}_3$	77:23	69	16 ч
2	$\text{C}_2\text{H}_4$	<i>R</i> -Et	45	$\text{CDCl}_3$	20:80	68	16 ч
3	$\text{C}_2\text{H}_4$	<i>S</i> -iPr	45	$\text{CDCl}_3$	86:14	65	16 ч
4	$\text{C}_2\text{H}_4$	<i>S</i> -iPr	0	$\text{CDCl}_3$	86:14	67	3 дня
5	$\text{C}_2\text{H}_4$	<i>S</i> -iPr	-28	$\text{CDCl}_3$	ND	< 10	3 дня
6	$\text{C}_2\text{H}_4$	<i>S</i> -iPr	45	MeCN	ND	17	16 ч
7	$\text{C}_2\text{H}_4$	<i>S</i> -iPr	45	толуол	85:15	60	16 ч
8	$\text{C}_2\text{H}_4$	<i>S</i> -iPr	45	1,2-дихлорбензол	89:11	44	16 ч
9	$\text{C}_2\text{H}_4$	<i>S</i> -iPr	45	1,4-диоксан	86:14	47	16 ч
10	$\text{C}_2\text{H}_4$	<i>S</i> -iPr	45	ДХЭ	85:15	57	16 ч
11	CO	<i>S</i> -iPr	45	$\text{CDCl}_3$	86:14	61	24 ч

<sup>a</sup>Все реакции проводились с 0.1 ммоль исходного комплекса в атмосфере аргона. <sup>b</sup>По данным <sup>1</sup>H ЯМР.

В ходе экспериментов было показано, что предложенный нами подход пригоден для получения энантимерно обогащенного комплекса  $R,R\text{-C5a}$  (см. Схема 6). Мы предположили, что использование более стерических загруженных TFB лигандов позволит добиться лучшей диастереоселективности и в конечном итоге получить энантимерно чистые диеновые комплексы. В соответствии с нашей гипотезой, диастереоселективность координации TFB лиганда обусловлена разницей в энергиях между парами диастереомеров ( $R,R\text{-TFB}$ )Rh(*S*-Salox) (**C3**) и (*S,S*-TFB)Rh(*S*-Salox) (**C4**). Поскольку для соединений родия в степени окисления +1 характерны 16e комплексы с геометрией плоского квадрата, при образовании диастереомерных комплексов в одном из них неизбежно возникнет стерическое отталкивание между заместителем вспомогательного лиганда ( $R = i\text{Pr}$  в случае *S*-Salox) и заместителями диена. Подобное отталкивание может быть минимизировано за счет проворачивания торсионного угла  $\text{N—Rh—C}_{(\text{двойная связь})—\text{C}_{(\text{двойная связь, замещенная})}}$ , однако такое изменение геометрии влечет за собой уменьшение эффективности орбитального перекрывания металла с лигандами, что в конечном итоге ведет к повышению суммарной энергии системы. Согласно нашей модели *S*-Salox оказывается комплементарен  $R,R$ -энантиomerу TFB, соответственно, диастереомеры **C3** должны

быть более устойчивы относительно **C4** (Рис. 5). Проведенный расчет методом DFT (M06L/TZVP, QZVP и ECP для Rh) показал, что в соответствии с нашей моделью использование  $R_2$ -TFB с объемными заместителями ( $R = iPr, tBu$ ) должно обеспечить исключительную селективность процесса разделения с образованием только одного диастереомера (Таблица 3). При моделировании мы полагали, что комплексы **C3** и **C4** находятся в состоянии термодинамическом равновесии с константой  $K = \exp(-\Delta G^\circ/RT)$ .

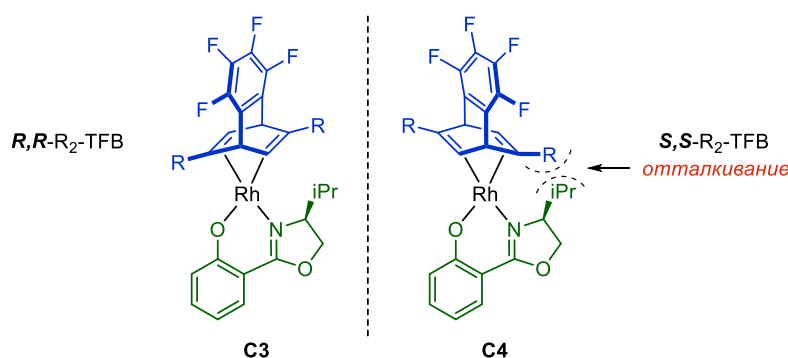


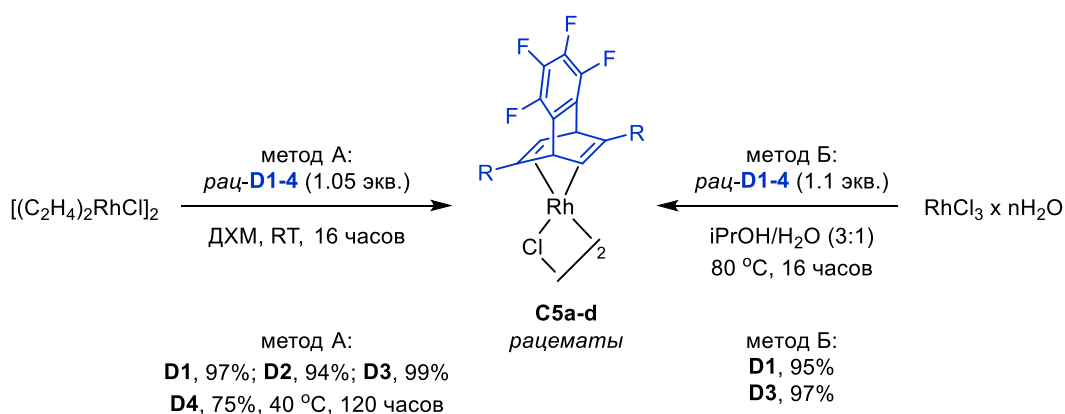
Рис. 5. Модель диастереоселективной координации TFB.

Таблица 3. Рассчитанная разница в стабильности диастереомерных комплексов **C3** и **C4**.

$R^1, R^2$	$\Delta G_f^\circ$ между <b>C3</b> и <b>C4</b> (ккал моль <sup>-1</sup> )	Предсказанное значение <i>de</i> (%) <b>C3</b>
Me <sub>2</sub> (a)	1.54	86
Me, <i>iPr</i> (b)	2.57	97
<sup><i>i</i></sup> Pr <sub>2</sub> (c)	3.90	>99
<sup><i>t</i></sup> Bu <sub>2</sub> (d)	6.58	>99

Поскольку экспериментальное значение *d.r.* для диастереомерной пары **C3/C4** оказалось близко к предсказанному расчетами (67% *ee* соответствует разнице  $\approx 1$  ккал моль<sup>-1</sup>, в то время как расчетное значение составило 1.54 ккал моль<sup>-1</sup>), мы предположили, что предсказательная сила метода сработает и в случае более стерически загруженных TFB-лигандов. Однако методика синтеза диастереомеров **C3/C4** из комплекса **C2a** путем замещения лабильных этиленов, разработанная для Me<sub>2</sub>-TFB, оказалась неэффективна в случае более стерически загруженных тетрафторбензобарреленов. При нагревании (45 °C) растворов *iPr*Me-TFB (**D2**) или *iPr*<sub>2</sub>-TFB (**D3**) с комплексом **C2a** в CDCl<sub>3</sub> в течение 24 часов в <sup>1</sup>H ЯМР спектре наблюдались только сигналы исходных соединений. При повышении температуры до 60°C происходило постепенное разложение исходного этиленового комплекса без образования целевого продукта. Реакция с карбонильным аналогом (CO)<sub>2</sub>Rh(*S*-Salox) (**C1**) в присутствии Me<sub>3</sub>NO также не привела к желаемым продуктам. В связи с этим для получения комплексов со стерически загруженными диенами мы решили использовать второй подход (Схема 4, б), основанный на разделении рацемических родиевых комплексов.

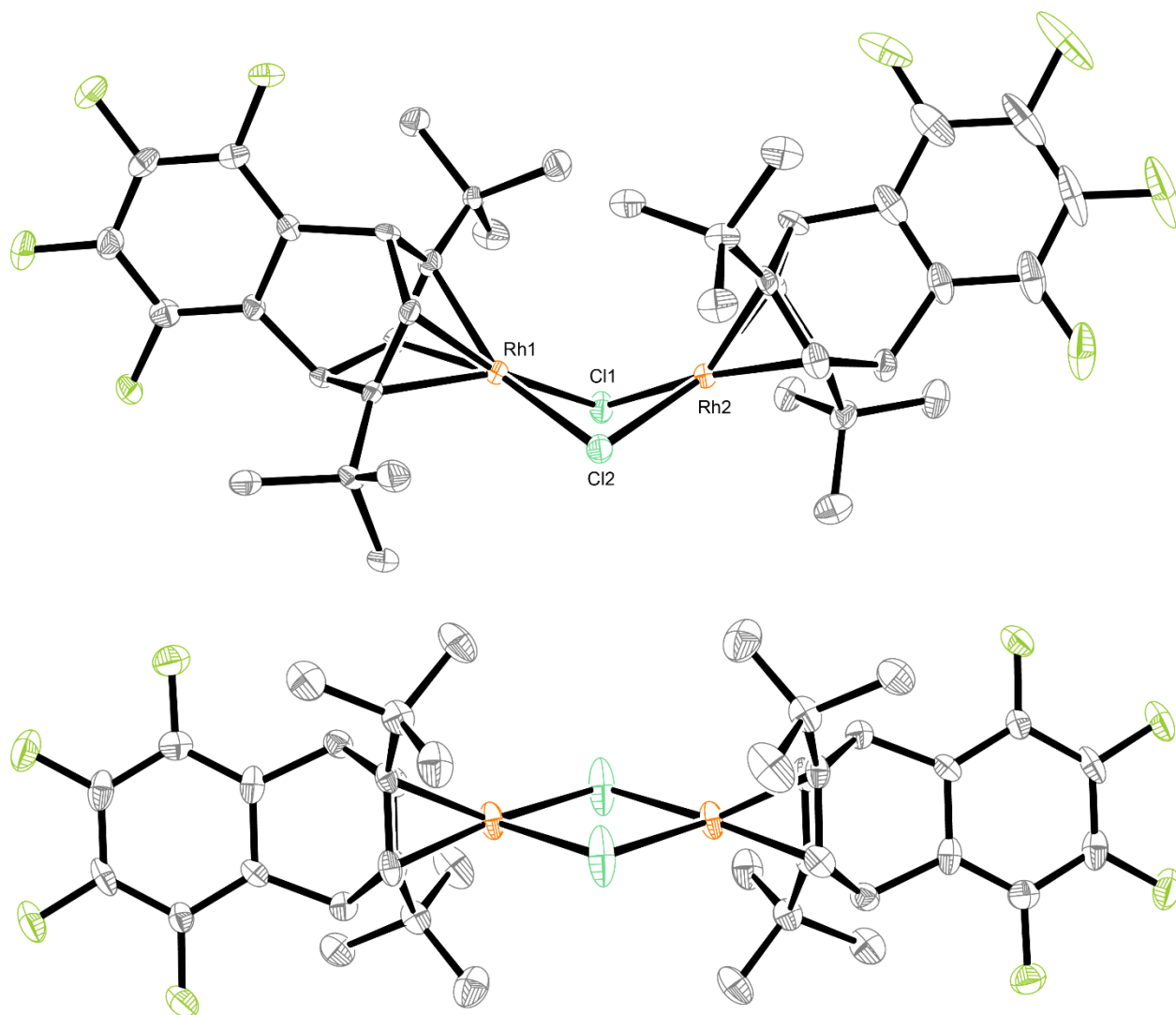
Для реализации этой идеи на первом этапе требовалось получить рацемические комплексы состава  $[(rac\text{-TFB})RhCl]_2$ . Синтез данных соединений был осуществлен в одну стадию из коммерчески доступных прекурсоров родия  $RhCl_3 \cdot nH_2O$  и  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  по одному из предложенных методов в соответствии со Схемой 8 с высокими выходами (75-99%). Наиболее мягким вариантом (метод А) является реакция замещения этилена в комплексе  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  – реакция протекает при комнатной температуре с выходами, близкими к количественным. Данный подход оказался применим для всех синтезированных ранее TFB лигандов за исключением  $tBu_2$ -TFB (**D4**), в случае которого пришлось проводить реакцию при нагревании в течение пяти дней при повышенной температуре. Кроме того, поскольку наиболее распространенным коммерческим источником родия является его хлоридный гидрат, мы также разработали вариант синтеза рацемических хлоридных комплексов из  $RhCl_3 \cdot nH_2O$  в смеси изопропанол/вода с отличными выходами (метод В). Данный подход к синтезу диеновых комплексов аналогичен классическим методам получения соединений  $[(COD)RhCl]_2$  и  $[(NBD)RhCl]_2$ . Этот метод, однако, не работает в случае **D4**: течение первого часа после смешения реагентов даже при комнатной температуре происходит образование металлического родия. Вероятно, это связано с тем, что процесс координации стерически загруженного лиганда происходит медленнее, чем избыточное восстановление родия  $Rh^{3+}$  до  $Rh^0_{мет.}$



**Схема 8.** Способы получения рацемических хлоридных комплексов *rac*-**C5a-d**.

Все полученные соединения за исключением *rac*-**C5a** были синтезированы впервые и охарактеризованы методами  $^1H$ ,  $^{19}F$  и  $^{13}C$  ЯМР спектроскопии, также для них были получены данные элементного анализа. В случае комплексов с изопропильными и трет-бутильными заместителями *rac*-**C5c** и *rac*-**C5d** в  $^1H$  ЯМР спектрах наблюдалось два набора сигналов, соответствующих двум видам димеров: гомохиральным (т.е.  $[(R,R\text{-}R_2\text{-TFB})RhCl]_2$  и  $[(S,S\text{-}R_2\text{-TFB})RhCl]_2$ ) и гетерохиральным (т.е.  $[(R,R\text{-}R_2\text{-TFB})Rh(Cl)_2Rh(S,S\text{-}R_2\text{-TFB})]$ ). Поскольку данные соединения по отношению друг к другу являются диастереомерами, их протоны магнитно неэквивалентны, из-за чего и происходит усложнение спектра. Нам удалось вырастить кристаллы

обеих димерных форм **C5d**, подходящие для рентгеноструктурного анализа (кристаллы гомохиральной формы –  $[(R,R\text{-D4})\text{RhCl}]_2$ , полученный уже после разделения рацемического комплекса, см. далее по тексту; получение кристаллов гетерохирального димера подробно описано в экспериментальной части). Было обнаружено, что гомохиральный димер  $R,R\text{-C5d}$  в отличие от своего гетерохирального аналога  $rac\text{-C5d}$  имеет изогнутую структуру, что легко видеть по разнице в величинах торсионного угла  $\text{Rh}_1\text{—Cl}_1\text{—Cl}_2\text{—Rh}_2$  и по расстоянию  $\text{Rh}_1\text{—Rh}_2$  (Рис. 6).

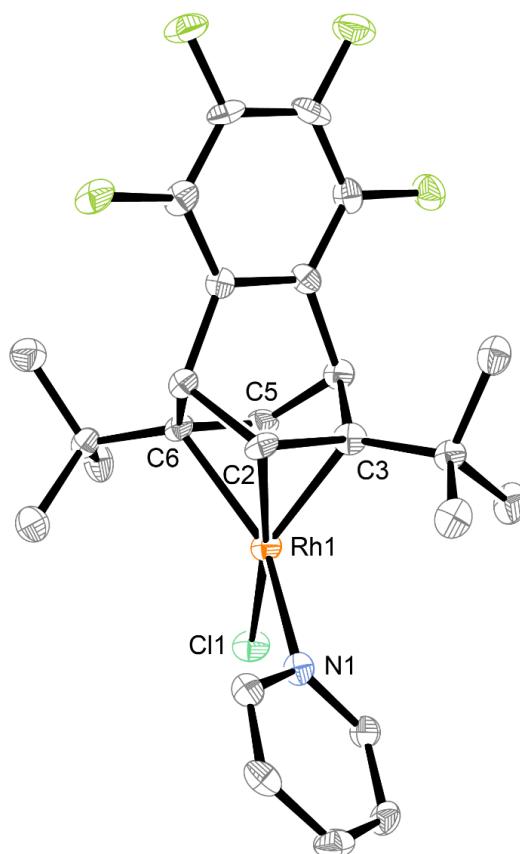


**Рис. 6.** Структура  $R,R\text{-C5d}$  (сверху) и  $(R,R\text{-}t\text{Bu}_2\text{-TFB})\text{Rh}(\text{Cl}_2)\text{Rh}(\text{S,S-}t\text{Bu}_2\text{-TFB})$  (снизу) (эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 50%). Атомы водорода не показаны для наглядности. Порядок нумерации атомов в нижнем комплексе аналогичен верхнему. Избранные межатомные расстояния (Å) и углы  $R,R\text{-C5d}$ :  $\text{Rh}_1\text{—Rh}_2$  3.207–3.360,  $\text{Rh—Cl}$  2.382–2.417,  $\text{C}=\text{C}$  двойная 1.395–1.416,  $\angle\text{Cl}_1\text{—Cl}_2\text{—Rh}_2\text{—Rh}_1$  30.61–38.54°.

Избранные межатомные расстояния (Å) и углы  $(R,R\text{-}t\text{Bu}_2\text{-TFB})\text{Rh}(\text{Cl}_2)\text{Rh}(\text{S,S-}t\text{Bu}_2\text{-TFB})$ :  $\text{Rh}_1\text{—Rh}_2$  3.532,  $\text{Rh}_1\text{—Cl}_1$  2.401,  $\text{Rh}_1\text{—Cl}_2$  2.390,  $\text{C}=\text{C}$  двойная 1.411,  $\angle\text{Cl}_1\text{—Cl}_2\text{—Rh}_2\text{—Rh}_1$  0.00°.



Несмотря на существенную разницу в кристаллической структуре и сосуществование обеих димерных форм в растворе, гомо- и гетерохиральные димеры имеют схожую реакционную способность, поскольку большинство реакций с данными соединениями протекают с диссоциацией комплексов на мономеры. Так, например, реакция рацемического димера *рац*-**C5d** (содержащего как гомо-, так и гетерохиральную формы) с одним эквивалентом пиридина приводит к образованию комплекса **C6** состава (*рац*-**D4**)RhCl(Py) в качестве единственного продукта. Полученный аддукт с пиридином интересен своей кристаллической структурой (Рис. 7), поскольку на примере торсионного угла C11—Rh1—C5—C6 хорошо видно существенное отклонение общей геометрии комплекса от классической плоскочетырёхугольной. Мы предполагаем, что такое изменение в структуре связано с минимизацией стерического отталкивания *t*Бу-заместителей диена с одной стороны и -Cl и -Py лигандов с противоположной.



**Рис. 7.** Структура **C6** (эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 50%). Атомы водорода не показаны для наглядности. Избранные межатомные расстояния (Å) и углы: Rh1—Cl1 2.362, Rh1—N1 2.096, Rh1—C2 2.109, Rh1—C3 2.113, Rh1—C5 2.118, Rh1—C6 2.171,  $\angle$ C11—Rh1—C5—C6 107.12°,  $\angle$ N1—Rh1—C2—C3 101.44°.

Далее мы разработали методику разделения рацемических комплексов [(TFB)RhCl]<sub>2</sub> (*рац*-**C5**), на индивидуальные энантиомеры с использованием вспомогательного лиганда *S*-Salox. Реакция комплексов *рац*-**C5** с ½ эквивалента *S*-Salox приводит к селективному связыванию комплекса, содержащего диен *R,R*-TFB, и образованию диастереомера (*R,R*-TFB)Rh(*S*-Salox)

(C3), в то время как второй энантиомер комплекса (с *S,S*-TFB лигандом) остается в виде хлоридного комплекса *S,S*-C5 (Схема 9). После установления термодинамического равновесия компоненты реакционной смеси можно легко отделить друг от друга при помощи колоночной хроматографии. Эффективное разделение двух продуктов достигается путем связывания комплекса *S,S*-C5 в аддукт с морфолином, что приводит к резкому увеличению его полярности (см. детали в экспериментальной части). Последующая обработка обоих продуктов реакции концентрированной соляной кислотой приводит к образованию комплексов *R,R*-C5 и *S,S*-C5 с отличными выходами и, как следствие, минимальными потерями родия в ходе всего процесса.

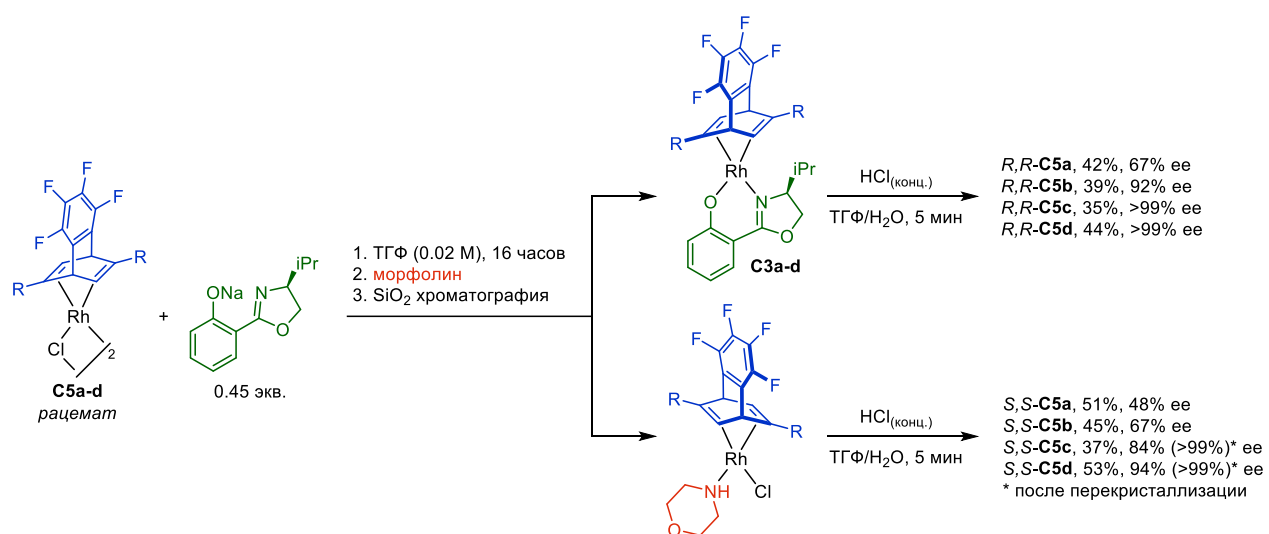
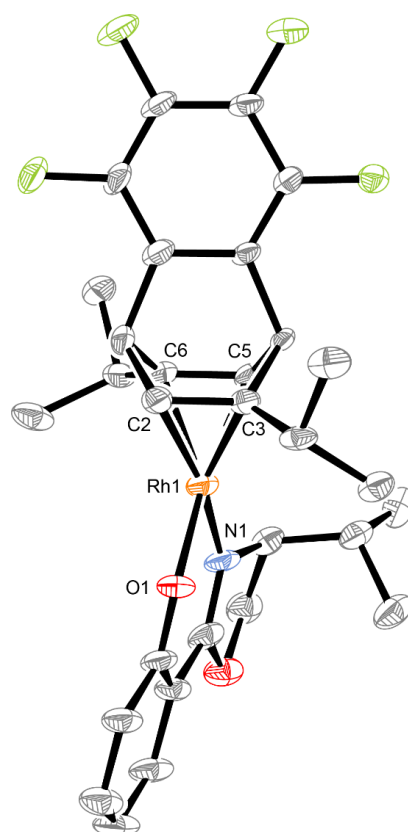


Схема 9. Общая методика разделения рацемических тетрафторбарреленовых комплексов C5a-d.

*R,R*-энантиомеры комплексов C5c и C5d были получены с энантиомерной чистотой >99%, в то время как *S,S*-энантиомеры этих соединений сначала были выделены с чистотой >80% ee, которую затем можно повысить до >99% в результате однократной перекристаллизации. Использование 0.45 эквивалентов раствора натриевой соли *S*-Salox вместо теоретически необходимых 0.5 эквивалентов позволяет добиться высокой воспроизводимости и быть уверенными в том, что основные энантиомеры *R,R*-C5c и *R,R*-C5d после разделения будут получены с чистотой >99% ee.

Спектральные характеристики (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>19</sup>F ЯМР спектры) полученных соединений, а также данные элементного анализа совпали с рацемическими образцами за той разницей, что во всех случаях отсутствовали сигналы гетерохиральных димеров. Строение промежуточного комплекса (*R,R*-iPr<sub>2</sub>-TFB)Rh(*S*-Salox) (C3c) было установлено методом PCA (Рис. 8).



**Рис. 8.** Структура **C5c** (эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 30%). Атомы водорода не показаны для наглядности. Избранные межатомные расстояния (Å): Rh1—O1 2.031, Rh1—N1 2.048, Rh1—C2 2.110, Rh1—C3 2.131, Rh1—C5 2.100, Rh1—C6 2.120.

В отличие от известных методов разделения рацемических комплексов, основанных на получении 1:1 смеси диастереомеров и её последующем разделении многократной перекристаллизацией, разработанный нами метод позволяет:

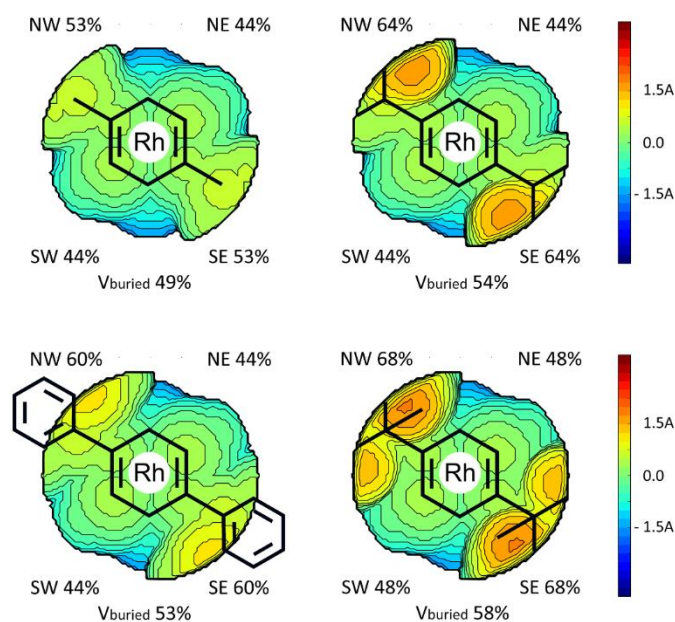
- разделить рацемическую смесь на индивидуальные энантиомеры в одну стадию
- минимизировать потери родия (суммарные выходы всего процесса составляют 72-97%)
- получить оба энантиомера хлоридного комплекса

Кроме того, наш подход является общим в отличие от родственного метода разделения перекристаллизацией диастереомерной смеси, где может потребоваться поиск подходящей системы растворителей в случае замены заместителей в хиральных лигандах из-за изменения общей полярности комплексов.

Единственное существенное ограничение, лежащее в основе нашего метода, — необходимость использования стерически загруженных диеновых лигандов, способных обеспечить достаточную разницу в термодинамической устойчивости диастереомеров **C3/C4**. При этом следует отметить, что на сегодняшний день не существует общих методов получения комплексов диенов, содержащих третичный или четвертичный атом углерода при двойной связи

(как в случае  $-iPr$  или  $-tBu$  групп), в связи с чем предложенный нами метод открывает путь к комплексам с новыми объемными хиральными лигандами.

Чтобы оценить эффекты объемных заместителей мы построили стерические карты для модельных комплексов состава  $(R_2-TFB)Rh(acac)$  с использованием инструментария SambVca 2.1 (Рис. 9) [164]. На основе данных о части координационной сферы, занятой лигандом ( $V_{buried}$  от *англ.* volume buried), можно сделать вывод, что оба полученных нами комплекса обладают как большим суммарным занятым объемом, так и большей разницей  $V_{buried}$  между наиболее и наименее занятыми секторами: для  $(Me_2-TFB)Rh(acac)$   $\Delta V_{buried} = 9\%$ , для  $(Ph_2-TFB)Rh(acac)$   $\Delta V_{buried} = 16\%$ , для **C5c** и **C5d** – 20%. Именно последний показатель определяет общую асимметричность лиганда и в случаях плоскоквадратных комплексов родия зачастую определяет, насколько эффективен будет комплекс в асимметрическом катализе. Суммарный занятый процентный объем в случае **C5d** (58%), вероятно, выше, чем для любого из диеновых лигандов, описанных ранее [119].



**Рис. 9.** Стерические карты для комплексов  $(R_2-TFB)Rh(acac)$ , вид со стороны атома родия.

Показав применимость предложенного нами подхода для получения хиральных диеновых комплексов родия и возможность предсказания эффективности разделения энантиомеров при помощи метода DFT, мы решили показать, что использованный нами лиганд *S*-Salox может применяться и для получения других хиральных диеновых комплексов родия. Для этого мы провели серию расчетов, аналогичную той, что осуществляли ранее при выборе вспомогательного лиганда (см. Таблицу 1). Как следует из Схемы 10 и Таблицы 4, расчетные данные предсказывают успешное разделение диастереомеров для подавляющего большинства

известных Ph-замещенных диеновых лигандов (в качестве примера были выбраны арилзамещенные диены, поскольку именно эти лиганды чаще всего применяются в асимметрическом катализе). Поскольку стерические свойства -Ph и -iPr групп в целом схожи ( $A$ -value для -Ph – 3, для -iPr – 2.15), а для последней на примере  $iPr_2$ -TFB при помощи нашего подхода удается выделить энантиомерно чистый комплекс (т.е. реакция связывания вспомогательного лиганда протекает диастереоселективно с  $d.r. > 99:1$ ), то мы предполагаем, что метод может быть применим и для диенов с другой скелетной структурой.

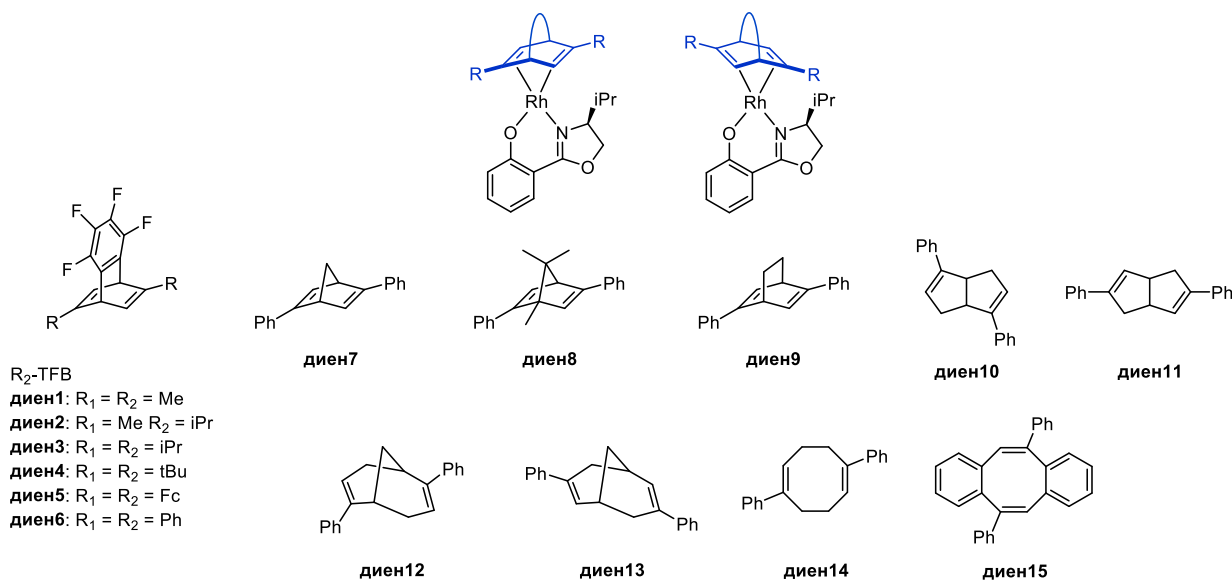


Схема 10. Список хиральных диеновых лигандов, известных по предыдущим работам.

Таблица 4. Скрининг известных хиральных диенов.  $\Delta E > 2.8$  ккал моль<sup>-1</sup> отвечает теоретическому  $de > 99\%$ .

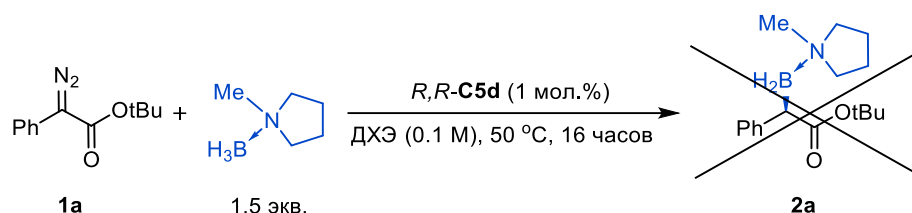
Комплекс	$\Delta E$ , ккал моль <sup>-1a</sup>	Комплекс	$\Delta E$ , ккал моль <sup>-1a</sup>
( <i>R,R</i> -диен1)RhL <sub>6</sub>	2.16	( <i>R,R</i> -диен8)RhL <sub>6</sub>	3.81
( <i>S,S</i> -диен1)RhL <sub>6</sub>		( <i>S,S</i> -диен8)RhL <sub>6</sub>	
( <i>R,R</i> -диен2)RhL <sub>6</sub>	2.18	( <i>R,R</i> -диен9)RhL <sub>6</sub>	2.98
( <i>S,S</i> -диен2)RhL <sub>6</sub>		( <i>S,S</i> -диен9)RhL <sub>6</sub>	
( <i>R,R</i> -диен3)RhL <sub>6</sub>	2.99	( <i>R,R</i> -диен10)RhL <sub>6</sub>	-1.55
( <i>S,S</i> -диен3)RhL <sub>6</sub>		( <i>S,S</i> -диен10)RhL <sub>6</sub>	
( <i>R,R</i> -диен4)RhL <sub>6</sub>	5.98	( <i>R,R</i> -диен11)RhL <sub>6</sub>	8.48
( <i>S,S</i> -диен4)RhL <sub>6</sub>		( <i>S,S</i> -диен11)RhL <sub>6</sub>	
( <i>R,R</i> -диен5)RhL <sub>6</sub>	-3.40	( <i>R,R</i> -диен12)RhL <sub>6</sub>	-3.39
( <i>S,S</i> -диен5)RhL <sub>6</sub>		( <i>S,S</i> -диен12)RhL <sub>6</sub>	
( <i>R,R</i> -диен6)RhL <sub>6</sub>	3.06	( <i>R,R</i> -диен13)RhL <sub>6</sub>	-5.87
( <i>S,S</i> -диен6)RhL <sub>6</sub>		( <i>S,S</i> -диен13)RhL <sub>6</sub>	
( <i>R,R</i> -диен7)RhL <sub>6</sub>	2.78	( <i>R,R</i> -диен14)RhL <sub>6</sub>	4.77
( <i>S,S</i> -диен7)RhL <sub>6</sub>		( <i>S,S</i> -диен14)RhL <sub>6</sub>	
		( <i>R,R</i> -диен15)RhL <sub>6</sub>	4.97
		( <i>S,S</i> -диен15)RhL <sub>6</sub>	

<sup>a</sup> Положительные значения  $\Delta E$  соответствуют парам с более стабильным (*R,R*-диен)RhL<sub>6</sub> диастереомером и наоборот.

## 2.4. Применение тетрафторбарреленовых комплексов родия в асимметрическом катализе

Получив в свое распоряжение хиральные диеновые комплексы с исключительно объемными заместителями, мы решили исследовать их каталитическую активность на примере реакций внедрения эфиров арилдиазоацетатов в связи E-H (E = гетероатом), поскольку, как было отмечено в обзоре литературы, подобные превращения пока что мало изучены для каталитических систем на основе Rh(I) в отличие от карбоксилатных комплексов Rh(II). Среди всех возможных вариантов мы решили остановиться на реакциях внедрения в связи B-H, поскольку продукты этого взаимодействия интересны с точки зрения дальнейших возможностей для функционализации. Кроме того, такие продукты не могут быть получены посредством классического гидроборирования. Примечательно, что асимметрическое внедрение диазосоединений в связи B-H в отличие от C-H и Si-H было описано лишь недавно (впервые – в 2013-м) в нескольких работах, в частности, катализируемое диеновыми комплексами Rh(I) [149], карбоксилатными комплексами Rh(II) [56], металлациклами на основе Ru (II) [165], бисоказолиновыми комплексами Cu (I) [166], а также в фермент-катализируемом варианте [167,168]. Тем не менее, имеющиеся на текущий момент в литературе примеры асимметрического внедрения B-H связи либо не позволяют достичь высоких значений *ee*, либо требуют применения сложных хиральных лигандов, для получения которых требуется проведение многостадийных синтеза. Поскольку разработанный нами метод позволяет легко получать стерически загруженные хиральные диеновые комплексы всего в 3 стадии, мы предположили, что полученные нами соединения могут стать доступной альтернативой известным катализаторам.

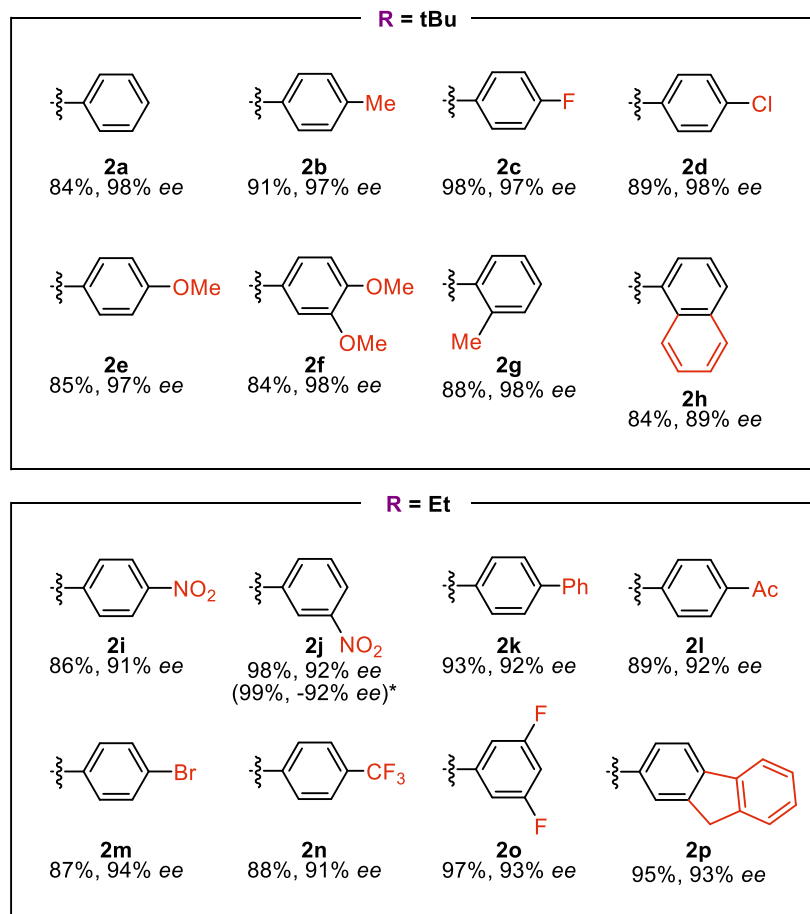
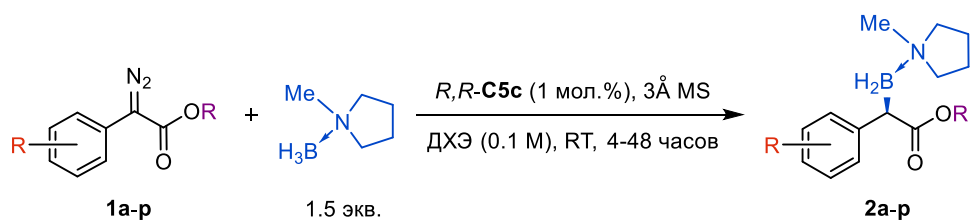
Мы начали наши исследование с изучения реакции трет-бутилового эфира фенилдиазоацетата и легкодоступного аддукта боран-*N*-метилпирролидин (дальнейшие эксперименты показали, что в качестве аддукта можно также использовать коммерчески доступный  $\text{BH}_3 \cdot \text{NEt}_3$  без снижения выходов и *ee*, аддукт с *N*-метилпирроллидином использовался для улучшения разделения энантиомеров продуктов на хиральной неподвижной фазе) (Схема 11). Предполагая, что объемные заместители в диеновом лиганде должны обеспечить высокую стереоселективность реакции, в первую очередь была исследована каталитическая активность комплекса *R,R*-**C5d**, содержащего трет-бутильные группы. Предварительные эксперименты – стехиометрическая реакция комплекса с диазосоединением – показали, что **C5d** не реагирует с **1a** при комнатной температуре, в каталитическом варианте реакции **1a** с бораном конверсия также не наблюдалась. Вероятно, отсутствие активности связано с избыточной стерической нагрузкой, создаваемой заместителями диенового лиганда.



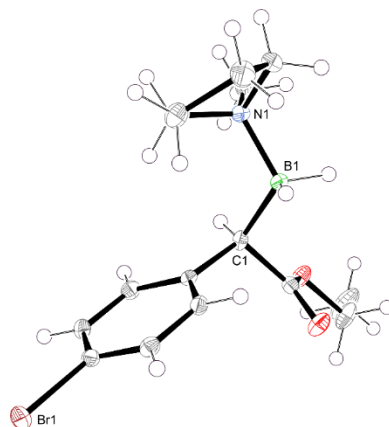
**Схема 11.** Неудачная попытка проведения внедрения diazoсоединения **1a** в связь B-H с использованием *R,R*-**C5d** в качестве катализатора.

Переход к менее загруженному диизопропильному производному *R,R*-**C5c** позволил добиться протекания реакции внедрения боранового аддукта в **1a** с образованием целевого продукта **2a** с хорошим выходом (84%) и исключительной энантиоселективностью (98% *ee*) (Схема 12). В ходе дальнейшего исследования данной реакции на замещенных производных фенилуксусных кислот было показано, что наличие как донорных (Me, Ph, OMe), так и акцепторных (NO<sub>2</sub>, Ac, F, CF<sub>3</sub>) заместителей в ароматическом фрагменте не оказывает существенного влияния на выход и скорость протекания реакции. В случае стерически загруженных *o*-замещенных производных (**1g**, **1h** и их соответствующие продукты внедрения), однако, наблюдалось падение скорости реакции, которое можно компенсировать увеличением загрузки катализатора до 1.5 мольных % или существенным увеличением времени реакции. Использование противоположного энантиомера катализатора ожидаемо привело к обращению конфигурации стереоцентра продукта с выходами и значениями *ee* аналогичными экспериментам с *R,R*-**C5c** в качестве катализатора. Энантиоселективность процесса также мало зависела от природы заместителей в ароматическом фрагменте, но хорошо коррелировала с типом сложноэфирной группы. В частности, значения *ee* в случае трет-бутиловых эфиров лежали в диапазоне 97-98%, в то же время использование этиловых эфиров приводило к образованию продуктов с 91-94% *ee*. Объяснение данной корреляции проведено далее в части, рассматривающей роль нековалентных взаимодействий на стадии образования металлокарбена.

Рентгеноструктурный анализ соединения **2m** показал, что использование катализатора *R,R*-**C5d** приводит к образованию *R*-энантиомера продукта (Рис. 10). Данное наблюдение коррелирует с расчетными данными, приведенными далее в части, посвященной исследованию механизма реакции внедрения.



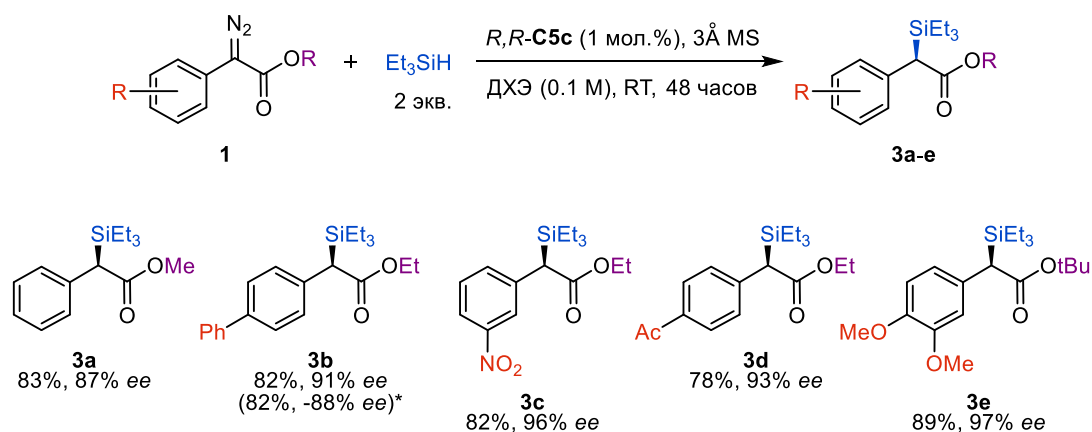
**Схема 12.** Каталитическое внедрение диазосоединений **1** в В-Н связь аддукта боран-*N*-метилпирролидин. Выходы продуктов приведены после очистки. В случае продуктов **2g** и **2h** использовалось 1.5 мольных % *R,R*-**C5c**. Для продукта **2j** был приведен дополнительный эксперимент с другим энантиомером катализатора – *S,S*-**C5c** (1 мол.%).



**Рис. 10.** Структура *R*-**2m** (эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 50%). Избранные межатомные расстояния (Å): N1–B1 1.628, C1–B1 1.654.

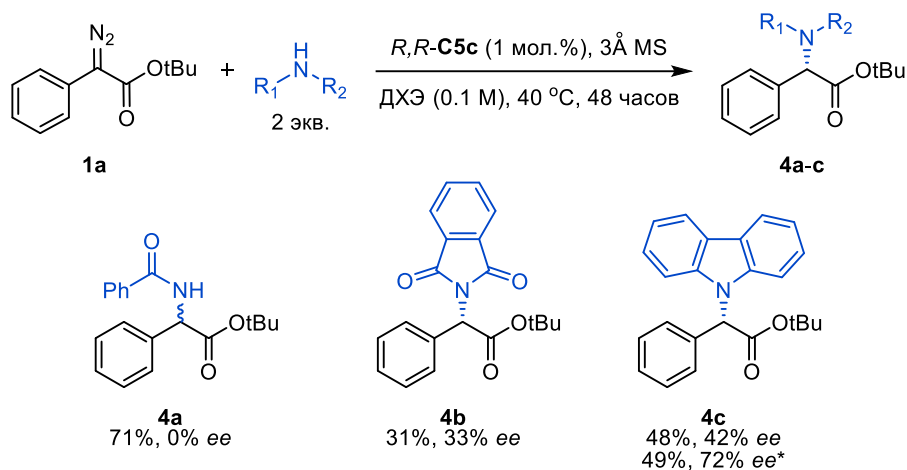


На следующем этапе мы решили исследовать каталитическую активность комплекса *R,R*-**C5c** в реакции внедрения diaзосоединений **1** в Si-H связь триэтилсилана (Схема 13). Данная реакция протекает несколько медленнее, чем аналогичное внедрение в случае связи В-Н, а также с меньшими выходами. Несмотря на это, при внедрении diaзосоединений образуются ожидаемые продукты **3a-e** с хорошими выходами и с высокими значениями *ee*. Как и в случае боранов, стереоселективность процесса в первую очередь определяется природой сложноэфирной группы и возрастает при увеличении стерички: от 87% в случае метилового эфира **3a** до 97% в случае трет-бутилового эфира **3e**. Поскольку аналогичная корреляция наблюдалась и при внедрении в связь В-Н, мы предположили, что стереоселективность всей реакции определяется стереоселективностью процесса образования карбенового интермедиата, в то время как природа внедряемого реагента влияет лишь на скорость самой реакции – действительно, реакции с более стерически загруженным и менее нуклеофильным триэтилсиланом протекали медленнее, чем в случае с бораном.



**Схема 13.** Каталитическое внедрение diaзосоединений **1** в Si-H связь триэтиламина. Выходы продуктов приведены после очистки. Для субстрата **1k** (продукт **3b**) был приведен дополнительный эксперимент с другим энантиомером катализатора – *S,S*-**C5c** (1 мол.%).

Наша гипотеза об энантиоселективности реакции хорошо объясняет внедрение diaзосоединений в В-Н и Si-H связи, формально являющимися источниками гидрогена. В дальнейшем мы попытались расширить применимость нашего катализатора на соединения с обращенной полярностью водорода – в частности, на реакции внедрения О-Н и N-Н связей. Все попытки провести реакции со спиртами (MeOH, *i*PrOH) или фенолами ( $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтол) приводили лишь к рацемическим продуктам, несмотря на приемлемые выходы. Реакция внедрения **1a** в N-Н связь бензамида с использованием хирального катализатора *R,R*-**C5c** также приводила к образованию рацемического продукта **4a**, однако замена субстрата на фталимид или карбазол позволила получить соответствующие продукты **4b** и **4c** со средними значениями *ee* (Схема 16).



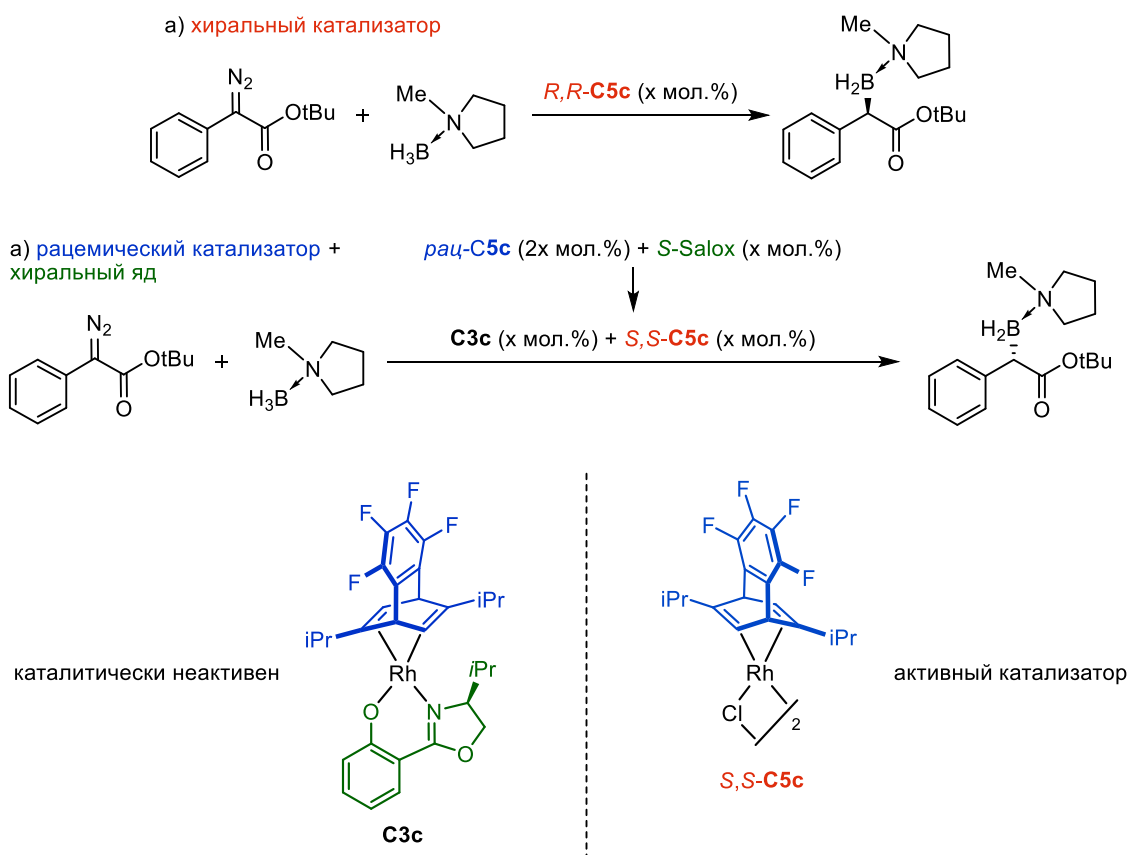
**Схема 14.** Каталитическое внедрение диазосоединения **1a** в N-H связь аминов и амидов. Для продукта **4c** также приведены результаты с применением системы ДХЭ/*t*BuOH (10:1) в качестве растворителя.

Примечательно, что энантиоселективность процесса внедрения в этих случаях была противоположной опытам с боранами и силанами: если ранее основными продуктами были *R*-**2** и *R*-**3**, то в случае с аминами и амидами использование того же энантиомера катализатора приводило к образованию преимущественно *S*-**4**. Мы дополнительно обнаружили, что использование трет-бутанола в качестве соразтворителя в реакции с карбазолом существенно увеличивает энантиоселективность ( $ee = 72\%$ ), при этом сам *t*BuOH в реакцию внедрения по связи O-H не вступает – вероятно, по стерическим причинам. Объяснение такой существенной разницы в стереоселективности реакций внедрения в зависимости от природы внедряемой связи приведено далее в разделе, посвященном исследованию механизмов.

## 2.5. Асимметрическое циклопропанирование с использованием подхода «хирального яда»

Хотя разработанная нами методика разделения рацемических диеновых комплексов родия оказалась эффективна, для ее реализации все равно требуется отделение связанных со вспомогательным лигандом диастереомеров **C3** от непрореагировавших хлоридных комплексов *S,S*-**C5**, а также последующая замена *S*-Salox в комплексах **C3** на хлорид-ион под действием HCl. Мы предположили, что процесс связывания одной энантиомерной формы рацемического катализатор *rac*-**C5** можно проводить непосредственно *in situ* в каталитических количествах, в таком случае привлекательность нашего подхода существенно возрастет из-за уменьшения суммарного количества стадий, необходимых для получения хирального катализатора. При этом вспомогательный лиганд будет выступать в качестве «хирального яда», блокирующего ту энантиомерную форму катализатора, которая лучше с ним связывается. На примере рассмотренной ранее реакции внедрения диазосоединений в В-Н связь: при использовании рацемической смеси **C5c** и *S*-Salox *R,R*-**C5c** форма катализатора реагирует со вспомогательным лигандом, образуя каталитически неактивный (как мы предполагаем, из-за отсутствия свободных

координационных мест) комплекс **C3c** и оставляя хлоридный *S,S*-**C5c**, способный выступать в качестве катализатора (Схема 15, б). Хотя концептуально этот подход был сформулирован более 30 лет назад, с тех пор он нашел лишь ограниченное применение в катализе [169].



**Схема 15.** Концепция применения подхода «хирального яда» на примере взаимодействия diaзосоединений с аддуктами боранов, катализируемое хлоридным комплексом родия **C5c**.

Мы решили убедиться в применимости предложенного нами подхода на примере все той же реакции взаимодействия diaзосоединений **1** с аддуктами боранов и рассмотреть возможность использования других «хиральных ядов» помимо *S*-Salox. По примеру того, как ранее уже проводился скрининг лигандов, подходящих для диастереоселективного разделения диеновых комплексов родия **C5d** (см. Рис. 2 и Таблицу 1), мы рассчитали разницу энергии диастереомерных комплексов с рядом имеющихся в наличии хиральных лигандов (**L9-11**). Новые расчеты для катализатора **C5c** были необходимы, поскольку предшествующие проводились для комплекса **C5d**, который оказался неактивен в реакциях внедрения diaзосоединений. Как и ранее, мы исходили из предположения, что диастереомерные формы находятся в состоянии термодинамического равновесия, и, соответственно, расчетное *ee* несвязанной формы катализатора **C5c** определялось из значения константы  $K = \exp(-\Delta G^\circ/RT)$  (Схема 16, Таблица 5). Из расчетов следует, что все из рассмотренных лигандов за исключением **L9** теоретически должны обеспечивать полное связывание только одного энантиомера **C5c**. Примечательно, что в

отличие от использованного нами ранее **L<sub>6</sub>**, в случае **L<sub>10</sub>** и **L<sub>11</sub>** основным несвязанным энантиомером должен быть **R,R-C5c**, что обусловлено *S*-конфигурацией исходного сульфинамида.

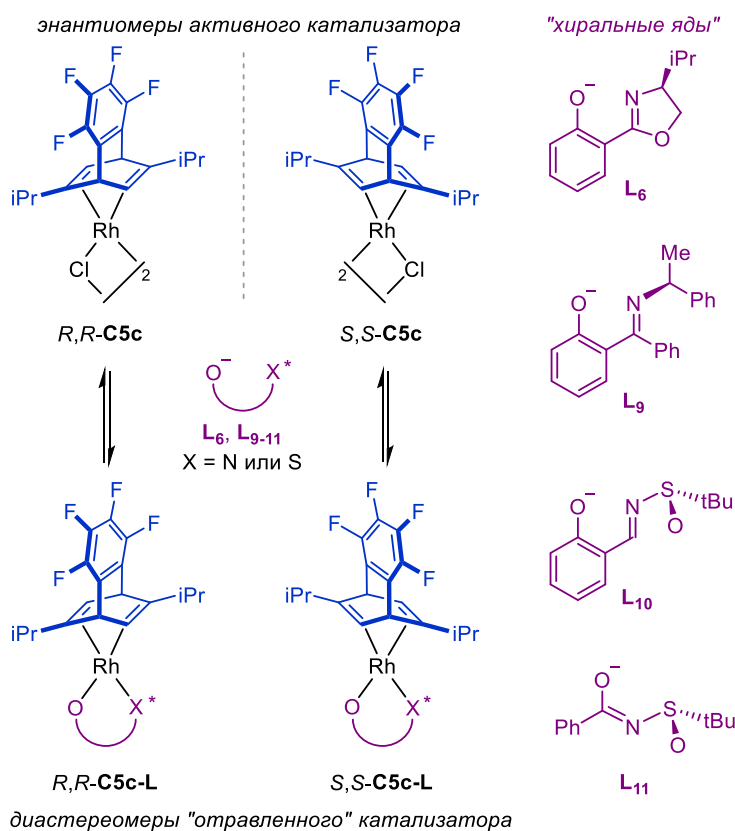


Схема 16. Принцип образования хирального катализатора **C5c** и набор рассмотренных хиральных лигандов.

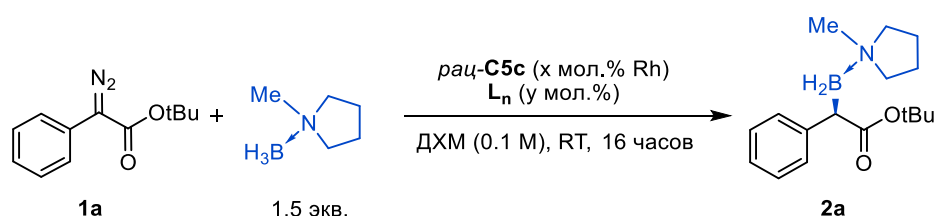
Таблица 5. Скрининг «хиральных ядов».  $\Delta G > 2.8$  ккал моль<sup>-1</sup> отвечает теоретическому *ee* > 99%.

«Хиральный яд»	Предсказанное значение $\Delta G$ между <i>R,R</i> - <b>C5c-L</b> и <i>S,S</i> - <b>C5c-L</b> , ккал моль <sup>-1</sup>	Предсказанное значение <i>ee</i> для <b>C5c</b> в присутствии <b>L<sub>n</sub></b> (0.5 экв.) <sup>а,б</sup>
<b>L<sub>6</sub></b>	-3.90	> 99% ( <i>S,S</i> )
<b>L<sub>9</sub></b>	-0.45	36 ( <i>S,S</i> )
<b>L<sub>10</sub></b>	4.89	>> 99% ( <i>R,R</i> )
<b>L<sub>11</sub></b>	2.79	> 99% ( <i>R,R</i> )

<sup>а</sup>Рассчитано для системы при  $T = 298$  К, исходно содержащей 1 эквивалент рацемического **2c** и 0.5 эквивалентов (по отношению к Rh) «хирального яда». <sup>б</sup>В скобках указаны конфигурации стереоцентров диенового лиганда для комплексов, не связанных с «хиральными ядами».

Первоначально мы исследовали подход с применением «хиральных ядов» на примере модельной реакции диазосоединения **1a** с аддуктом боран–*N*-метилпирролидин, для которой уже были известны данные по выходу и энантиоселективности с использованием хирального катализатора *S,S*-**C5c** (Схема 17, Таблица 6, эксперимент #1). Было обнаружено, что комбинации *рац*-**C5c** в сочетании с 0.6 эквивалентами **L<sub>6</sub>** и **L<sub>11</sub>** в качестве катализаторов приводят к целевому продукту **2a** с высокой энантиоселективностью (Таблица 6, эксперименты #2 и #5 соответственно), что полностью согласуется с расчетными данными (включая обращение

стереоцентра **2a** при использовании **L11**). Использование **L9** в качестве добавки ожидаемо привело к продукту с невысоким показателем *ee* (8%, Таблица 6, эксперимент #3). В то же время использование «хирального яда» **L10**, для которого в соответствии с данными DFT расчетов следовало ожидать наилучшей дискриминирующей способности, позволило добиться лишь умеренной энантиоселективности (-62% *ee*, Таблица 6, эксперимент #4). В ходе дальнейших экспериментов мы выяснили, что комплекс *S,S*-**C5c-L10**, образующийся при связывании хлоридного комплекса «хиральным ядом», сам способен промотировать реакцию внедрения диазосоединения в связь В-Н, однако с меньшей скоростью, чем **C5c**. Также он, вероятно, приводит к продукту с противоположной стереоселективностью, чем и объясняется суммарное уменьшение *ee* **2a**. Вероятно, такая особенность связана с меньшей стабильностью комплекса *S,S*-**C5c-L10** в сравнении с его аналогами с **L6** и **L11**. В случае использования избытка **L6** происходит полное связывание **C5c** с образованием двух диастереомерных комплексов **C3c** и **C4c**, в присутствии которых не наблюдается конверсии **1a** (Таблица 6, эксперимент #7). Попытки снизить суммарную загрузку **C5c** и **L6** привели к небольшому снижению как суммарного выхода, так и энантиомерной чистоты продукта (Таблица 6, эксперимент #6), что отражает основной недостаток нашего подхода – необходимость увеличения загрузки катализатора минимум в 2 раза, поскольку один из энантиомеров (половина всей загрузки **C5c**) оказывается неактивен из-за «хирального травления».



**Схема 17.** Каталитическое внедрение **1a** в В-Н связь аддукта боран–*N*-метилпирролидин с использованием подхода «хирального травления».

**Таблица 6.** Подбор «хиральных ядов» и оптимизация условий реакции внедрения.

#	<b>L<sub>n</sub></b>	x, y	выход, % <sup>a</sup>	<i>ee</i> , %
1	-	2, - <sup>б</sup>	91	98
2	<b>L6</b>	5, 3	94	96
3	<b>L9</b>	5, 3	96	8
4	<b>L10</b>	5, 3	86	-62
5	<b>L11</b>	5, 3	98	-90
6	<b>L1</b>	2.5, 2	79	88
7	<b>L1</b>	5, 10	< 5	-

<sup>a</sup>Выходы продуктов приведены после очистки. <sup>б</sup>С использованием хирального *S,S*-**C5c**.

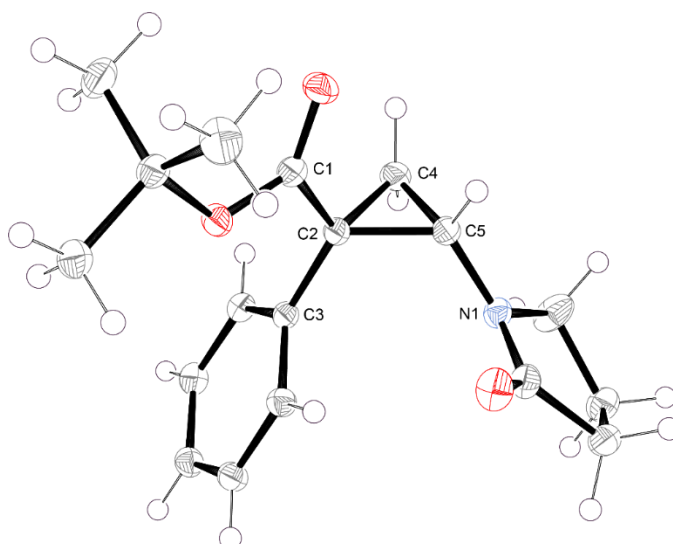
В процессе первичной оптимизации мы показали работоспособность подхода «хирального травления» в применении к рацемическому диеновому комплексу **C5c**, полученному ранее. Эффективность каждой конкретной хиральной добавки **L<sub>n</sub>** можно предсказать при помощи DFT расчетов, что позволяет заранее выбрать «хиральный яд» для получения нужного энантиомера продукта.

Как было отмечено в обзоре литературы, за последние несколько лет диеновые комплексы Rh(I) успешно применялись для реакций внедрения diaзосоединений в связи В-Н, Si-Н и даже С-Н, в некоторых случаях превосходя классические катализаторы на основе Rh(II). В то же время другая классическая для химии металлокарбенов реакция – циклопропанирование – все еще остается неисследованной для этого класса катализаторов. Имея в распоряжении оптимизированные условия для «хирального травления» системой *rac*-**C5c** + **L<sub>6</sub>**, мы решили расширить применимость диеновых комплексов родия и для реакций diaзосоединений с алкенами.

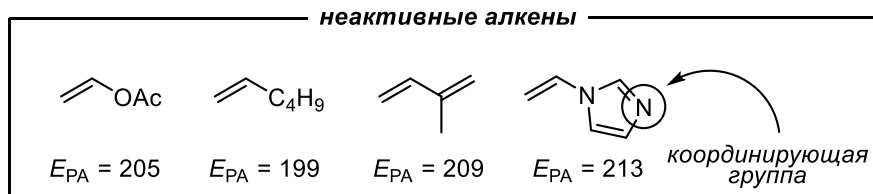
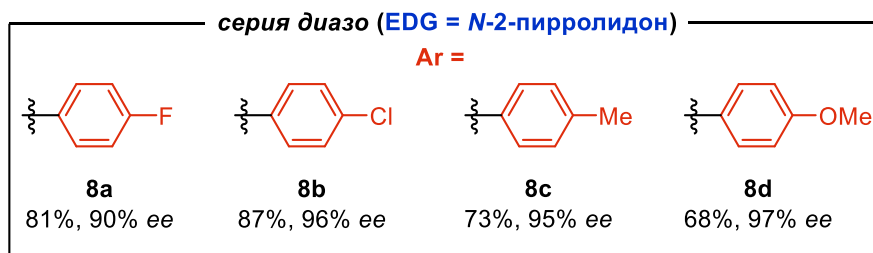
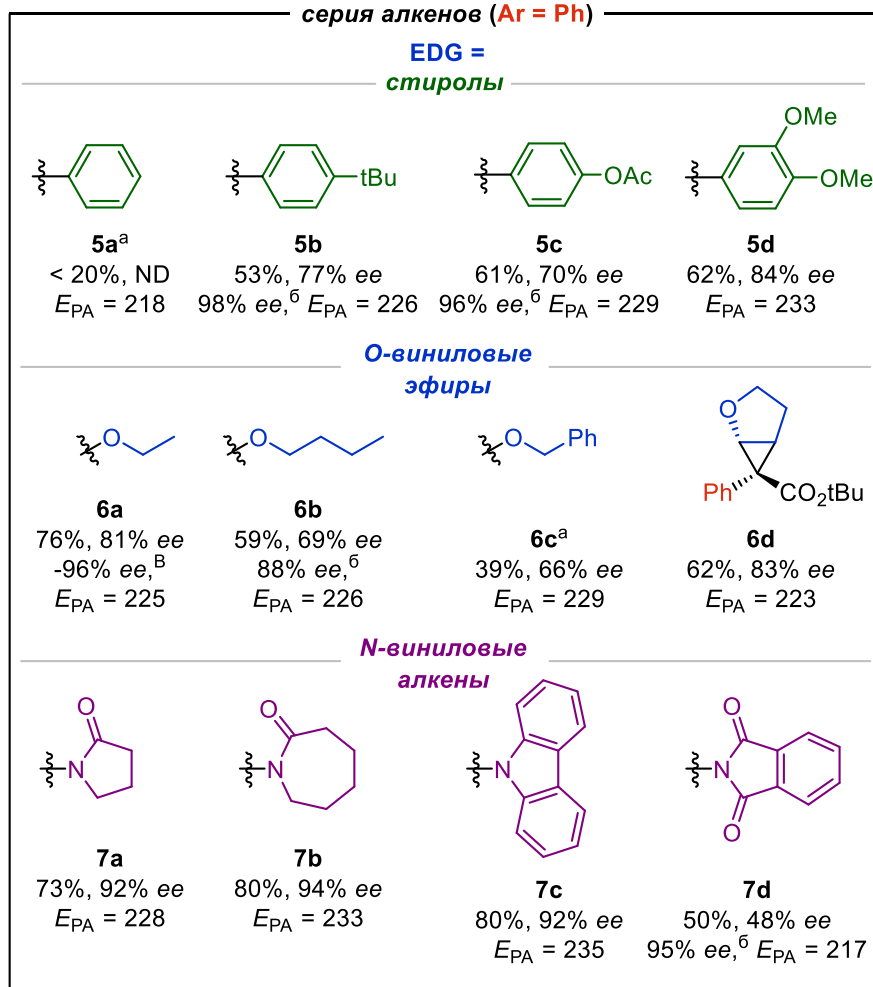
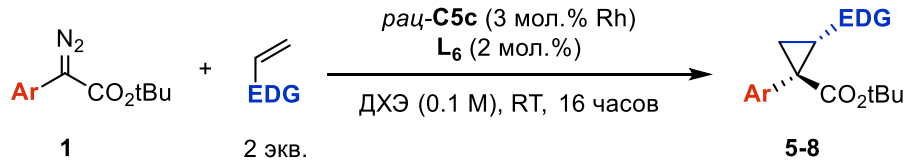
Первичные эксперименты показали, что классический субстрат для реакций циклопропанирования – стирол – реагирует с diaзосоединением **1a** в присутствии 1.5 мол.% *rac*-**C5c** и 2 мол.% **L<sub>6</sub>** с образованием целевого **5a** в смеси с большим количеством побочных продуктов, из-за чего выход циклопропана не превышает 20%. Мы предположили, что причиной этого является более низкая электрофильность образующегося на первой стадии металлокарбена Rh(I) в сравнении с известными аналогами на основе Rh(II), которые способны промотировать циклопропанирование стиролов даже при -78 °С. Логичным шагом стало увеличение нуклеофильности алкенов, и, действительно, использование стиролов с донорными заместителями (4-*t*Bu, 4-OAc, 3,4-(OMe)<sub>2</sub>) привело к ожидаемым продуктам с выходами 50-60% и значениям *ee* в диапазоне 70-84% (Схема 18, **5b-d**). Реакция циклопропанирования также хорошо протекает с *O*-виниловыми эфирами (**6a-d**) и еще лучше с *N*-виниловыми алкенами (**7a-d**), давая продукты с *ee* вплоть до 94%. Интересно, что при использовании наименее донорного среди имеющихся азот-замещенных алкенов *N*-винил-фталимида выход и *ee* продукта **7d** существенно снижаются, что подтверждает гипотезу о важности нуклеофильности субстрата для успешного протекания реакции. Природа исходного арилдиазоацетата **1**, вероятно, также оказывает влияние на реакционную способность, поскольку мы наблюдали незначительное падение выходов при использовании донорных 4-Me и 4-OMe замещенных diaзосоединений (продукты **8c** и **8d**) в сравнении с их галогенидными аналогами (продукты **8a** и **8b**), однако *ee* во всех случаях составлял > 90%. Таким образом, наилучших выходов и энантиоселективности удастся достичь при использовании акцепторных diaзосоединений (для увеличения электрофильности металлокарбена, образующегося на первой стадии) и донорных алкенов.

Относительные и абсолютные конфигурации стереоцентров были определены из данных РСА для продукта **7a** (Рис. 11), а также при сравнении значений специфических углов вращения продуктов **6a** и **6d** с литературными данными.

Мы также обратили внимание на то, что снижение энантиоселективности циклопропанирования в основном наблюдалось в случае наименее активных субстратов, для которых также было характерно падение выхода целевого продукта. Наше предположение заключается в том, что «отравленный катализатор» в виде диастереомера **C3c**, вероятно, может быть недостаточно устойчив, из-за чего в условиях протекания реакции способен катализировать циклопропанирование с образованием противоположных энантиомеров продуктов **5-8** (так же, как в случае внедрения В-Н связи с использованием **L10**). Соответственно, для наименее успешных субстратов (продукты **5b**, **5c**, **6a**, **6b** и **7d**) мы провели дополнительные эксперименты с применением энантимерно чистых катализаторов *S,S*-**C5c** или *R,R*-**C5c**, без использования подхода «хирального травления». Во всех случаях наблюдалось существенное повышение *ee* вплоть до 98% при сохранении суммарных выходов. Из этих наблюдений следует, что наш подход с использованием «хирального яда» лучше всего работает в случае быстропротекающих реакций, в контексте асимметрического циклопропанирования – с сильнодонорными алкенами. Вероятно, в дальнейшем общая эффективность метода может быть повышена путем модификации хирального лиганда **L6** таким образом, чтобы увеличить его координирующую способность в комплексе вида (ТФВ)RhL<sub>n</sub> – например, вводом акцепторных заместителей в фенольный фрагмент [170,171].



**Рис. 11.** Структура **7a** (эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 50%). Избранные межатомные расстояния (Å) и углы: C1—C2 1.497(2), C2—C3 1.495(3), C2—C4 1.520(3), C2—C5 1.540(3), C4—C5 1.489(3), C5—N1 1.428(2), ∠C1—C2—C3 118.8°, ∠C2—C4—C5 61.56°.



**Схема 18.** Серия продуктов циклопропанирования. Выходы приведены после очистки. <sup>a</sup>Реакции проводились при 50 °С. <sup>b</sup>С использованием хирального *S,S*-C5c. <sup>c</sup>С использованием хирального *R,R*-C5c.

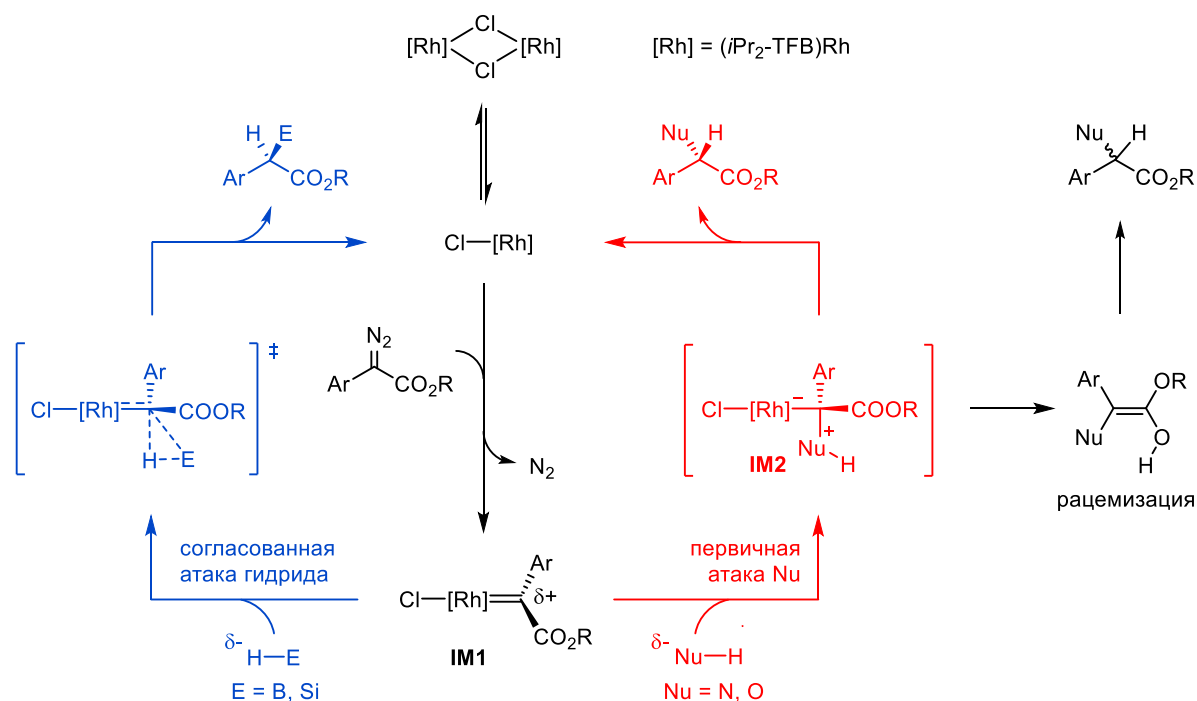


Наблюдаемая реакционная способность алкенов хорошо коррелирует со шкалой нуклеофильности Майера ( $N$ ). Так, например, циклопропанирование успешно протекает с бутилвиниловым эфиром ( $N = 3.76$ ), дигидрофураном ( $N = 4.37$ ) и  $N$ -винил-карбазолом ( $N = 5.02$ ). В то же время менее нуклеофильные стирол ( $N = 0.78$ ) и изопрен ( $N = 1.10$ ) реагируют медленно, в то время как гексен-1 ( $N = -2.77$ ) не реагирует вовсе. Поскольку константы нуклеофильности доступны только для ограниченного набора алкенов, мы были заинтересованы в поиске расчетного дескриптора, который позволил бы предсказывать возможность протекания циклопропанирования для любого субстрата. В недавней работе Орланди было показано, что сродство к протону ( $E_{\text{PA}}$ ) может выступать в качестве единственного параметра для расчетной оценки нуклеофильности [172]. Например, наиболее успешные субстраты, такие как виниловые эфиры ( $E_{\text{PA}} = 223\text{-}229$  ккал моль<sup>-1</sup>) и  $N$ -виниловые алкены ( $E_{\text{PA}} = 228\text{-}235$  ккал моль<sup>-1</sup>) обладают гораздо большим сродством к протону по сравнению с неактивными алкенами, такими как стирол ( $E_{\text{PA}} = 218$  ккал моль<sup>-1</sup>), винилацетат ( $E_{\text{PA}} = 205$  ккал моль<sup>-1</sup>) и гексен-1 ( $E_{\text{PA}} = 199$  ккал моль<sup>-1</sup>). На основе этих данных мы считаем, что алкены с  $E_{\text{PA}}$  больше, чем у стирола, с большой вероятностью должны быть подходящими субстратами для асимметрического циклопропанирования в наших условиях. Также мы предполагаем, что при замене катализатора **C5c** на комплекс с более акцепторным диеном (например, арилзамещенным) возможно повысить общую электрофильность металлокарбена и тем самым потенциально расширить набор алкенов, способных вступать в реакцию циклопропанирования.

## 2.6. Исследование механизмов реакций

### циклопропанирования и внедрения diaзосоединений в связи E-H методом DFT

Для объяснения реакционной способности и стереоселективности в изученных системах на первом этапе мы проанализировали возможные пути протекания реакции внедрения diaзосоединений как в неполярные (B-H, Si-H), так и в полярные (N-H, O-H) связи E-H и составили общий механизм, представленный на Схеме 19. На первой стадии, предположительно, происходит диссоциация диенового комплекса  $R,R$ -**C5c** на мономерные формы с образованием координационно ненасыщенного 14e фрагмента (TFB)RhCl. Данный реакционноспособный интермедиат, реагируя с diaзосоединением, способен необратимо образовывать карбен-родиевый интермедиат **IM1**. Поскольку получающийся карбен имеет электрофильную природу, дальнейшая реакция **IM1** с соединениями, содержащими связь B-H или Si-H, протекает через нуклеофильную атаку гидрида по атому углерода, после чего следует согласованное (но, как предполагается, асинхронное) образование связи C-B или C-Si.



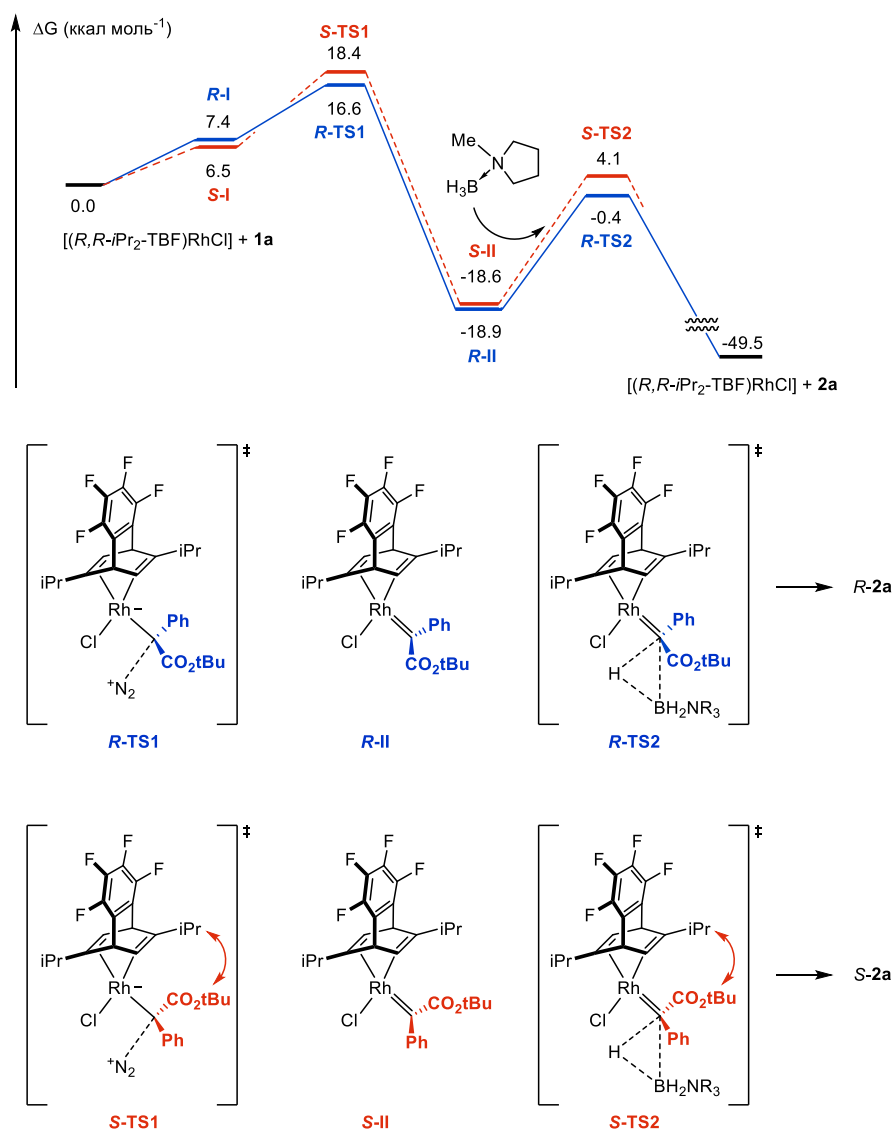
**Схема 19.** Предполагаемый механизм каталитических реакций внедрения диазосоединений **1**.

С другой стороны, реакция с соединениями, содержащими N-H связь, протекает через нуклеофильную атаку атомом азота по электрофильному углероду **IM1** с образованием цвиттерионного интермедиата **IM2**. Последующий внутри- или межмолекулярный перенос протона приводит к образованию противоположного энантиомера продукта внедрения, что в нашем случае и наблюдается экспериментально. Помимо этого, в тех случаях, когда перенос протона затруднен, интермедиат **IM2** способен претерпевать диссоциацию с образованием енольной формы. При таком процессе, однако, происходит потеря стереоселективности, и в ходе реакции образуется рацемический продукт внедрения. Вероятно, по этой причине добавление дополнительного источника протонов (tBuOH) способно увеличивать скорость реакции по пути, ведущему к хиральному продукту каталитического цикла.

Нами также было исследовано влияние прочих (помимо tBuOH) добавок на реакцию внедрения **1a** в N-H связь карбазола (Схема 20), результаты которого приведены в Таблице 7. Несмотря на неудовлетворительные результаты первоначальных экспериментов, из имеющихся данных очевидно, что помимо диенового фрагмента катализатора важную роль также выполняет X-лиганд (в случае *R,R*-**C5c** – Cl), поскольку его замена способна приводить к ингибированию реакции и/или снижению ее энантиоселективности вплоть до полной потери.



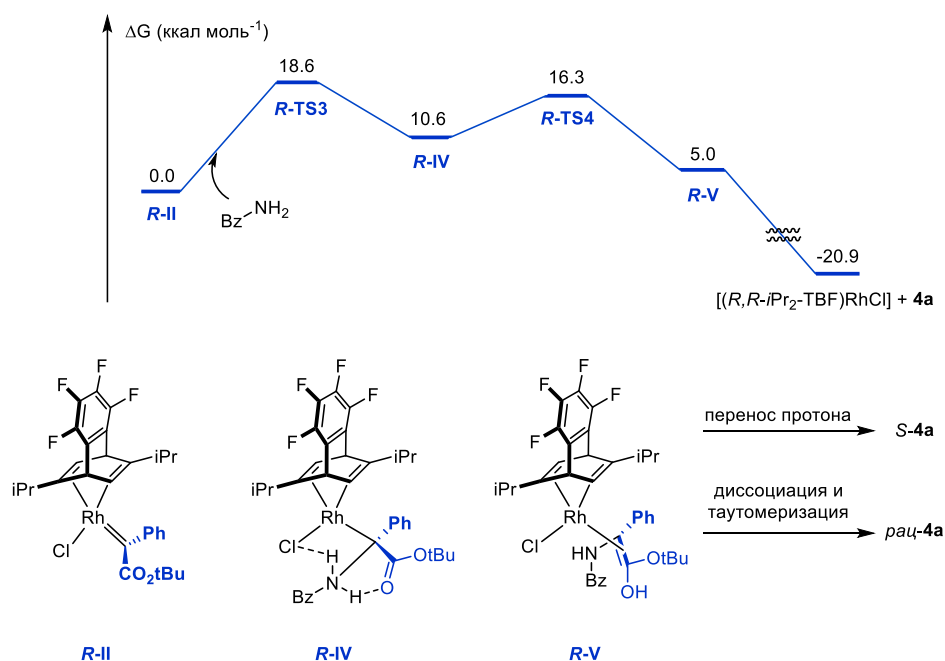
состояний – **R-TS1** и **S-TS1**. Энергия активации для образования **R-II**, приводящего впоследствии к *R*-энантиомеру продукта внедрения, на 1.8 ккал моль<sup>-1</sup> ниже, чем для второго карбена **S-II**, что на качественном уровне объясняет образование *R-2* боранов в ходе каталитических экспериментов. Помимо этого, в соответствие с теорией активированного комплекса и уравнением Эйринга, разница в 1.8 ккал моль<sup>-1</sup> отвечает соотношению **R-II:S-II** ≈ 95:5, что хорошо соответствует экспериментальным значениям *ee* > 90%, в предположении, что стереоселективность всего процесса определяется на стадии образования металлокарбена. Разница в барьерах активации, предположительно, объясняется возможностью возникновения неблагоприятного стерического отталкивания между *i*-Pr заместителями лиганда и объемной сложноэфирной группой исходного субстрата в случае **S-TS1**. Более подробная трактовка причины разницы в энергиях активации приведена в разделе, посвященном исследованию роли нековалентных взаимодействий.



**Рис. 12.** Энергетическая диаграмма координаты реакции внедрения диазосоединения **1a** в B-H связь, катализируемое активной частицей  $[(R,R\text{-}i\text{Pr}_2\text{-TBF})\text{RhCl}]$ .  $\text{NR}_3 = N$ -метилпироллидин.

Также нами было проведено исследование каталитического пути для внедрения N-H связи на примере бензамида исходя из основного металлокарбена **R-II**. Если бы механизм этой реакции был аналогичен внедрению боранов и силанов, можно было бы ожидать аналогичных или схожих значений *ee*. Однако экспериментальные данные показывают, что в реакциях диазосоединений **1** с аминами и амидами стереоселективность процесса существенно снижается, вплоть до образования рацемических продуктов. Кроме того, в ходе катализа образуется противоположный – относительно примеров с B-H и Si-H – энантиомер продукта. Данные наблюдения косвенно указывают на иной механизм внедрения в случае полярных связей E-H (E = N, O, S).

Так, нуклеофильная атака атомом азота металлокарбена **R-II** приводит к образованию цвиттер-ионного интермедиата **R-IV**, стабилизированного двумя водородными связями N-H...Cl и N-H...CO<sub>2</sub>tBu (Рис. 13). Образование этой частицы протекает через переходное состояние **R-TS3**, имеющее барьер 18.6 ккал моль<sup>-1</sup> относительно **R-II**, что хорошо согласуется с мягкими условиями протекания реакции. Последующий внутримолекулярный перенос протона с азота на кислород сложноэфирной группы **R-TS4** с барьером 16.3 ккал моль<sup>-1</sup> приводит к образованию **R-V** – комплекса со слабо связанным продуктом реакции в енольной форме. Межмолекулярный перенос протона в дальнейшем возможен только со стороны, не занятой диеновым лигандом, что и должно в конечном итоге приводить к образованию *S*-энантиомера **4a**, однако, как мы предполагаем, процесс диссоциации **R-V** протекает быстрее переноса протона. Декоординация енольной формы продукта приводит к регенерации каталитически активной частицы (TFB)RhCl и образованию рацемической формы **4a**, что и наблюдается экспериментально.



**Рис. 13.** Энергетическая диаграмма координаты реакции внедрения карбенового комплекса **R-II** в N-H связь карбазола.

Иначе обстоит ситуация в случае реакции циклопропанирования, поскольку и диазосоединения **1**, и алкены являются прохиральными реагентами, из-за чего возможно образование четырех стереоизомеров. Так, на примере реакции **1a** с винилэтиловым эфиром теоретически могут образовываться продукты *R,S*-**6a**, *R,R*-**6a**, *S,R*-**6a** и *S,S*-**6a**, однако для нашей каталитической системы преимущественным является только первый из списка (96% *ee*, d.r. > 20:1). Ранее мы установили, что при использовании комплекса *R,R*-**C5c** в качестве катализатора возможно образование двух металлокарбенов *R*-**II** и *S*-**II** в соотношении ~ 99:1. Это следует из экспериментальных данных по реакциям трет-бутиловых эфиров диазосоединений **1** с аддуктами борана с образованием **2a-h** с 97-98% *ee*, см. Схему 12. Поскольку мы считаем, что в случае реакций внедрения В-Н в диазосоединения стереоопределяющей является лишь стадия образование металлокарбена, то можно предположить, что соотношение *R*-**II** и *S*-**II** прямо пропорционально соотношению стереоизомеров продуктов **2a-h**, а значения *ee* = 98% как раз соответствуют соотношению *R/S* энантиомеров = 99:1. В случае реакции циклопропанирования вторая стадия каталитического цикла – нуклеофильная атака металлокарбена алкеном – может протекать через 4 различных переходных состояния, каждое из которых ведет к одному из стереоизомеров продукта, соответственно, теоретически для учета вклада каждого переходного состояния нужно суммарно рассчитать 8 энергетических барьеров – по 4 для каждого из металлокарбенов. Однако поскольку мы знаем, что неосновной карбен вносит порядка 1% суммарного вклада во вторую стадию, его дальнейшими превращениями можно пренебречь.

При использовании подхода хирального травления при реакции каталитического количества *rac*-**C5c** на первой стадии происходит образование диастереомера **C3c** и энантиомера *S,S*-**C5c**, который способен диссоциировать с образованием мономерной частицы (*S,S*-TFB)RhCl, которая как и в случае внедрения в связи Е-Н выступает в качестве активного катализатора. После взаимодействия с диазосоединением **1a** образуются металлокарбены **K1** (основной) и **K2** (побочный), способные вступать в последующие превращения (в соответствии с предыдущими рассуждениями в дальнейшем рассматривается только циклопропанирование с участием **K1**). Циклопропанирование, как и внедрение неполярных связей Е-Н, вероятнее всего, происходит как согласованная асинхронная атака алкеном через одно из переходных состояний **TS5-8**. Из-за потенциальных стерических взаимодействий между этокси-группой приходящего алкена и -CO<sub>2</sub>tBu или -Cl группами **K1** металлокарбена переходные состояния **TS6-8** менее выгодны энергетически, и, соответственно, быстрее всего реакция протекает через путь 1 (**TS5**) с образованием продукта *R,S*-**6a** в качестве практически единственного стереоизомера, что полностью согласуется с экспериментальными данными, в том числе на количественном уровне (Рис. 14).

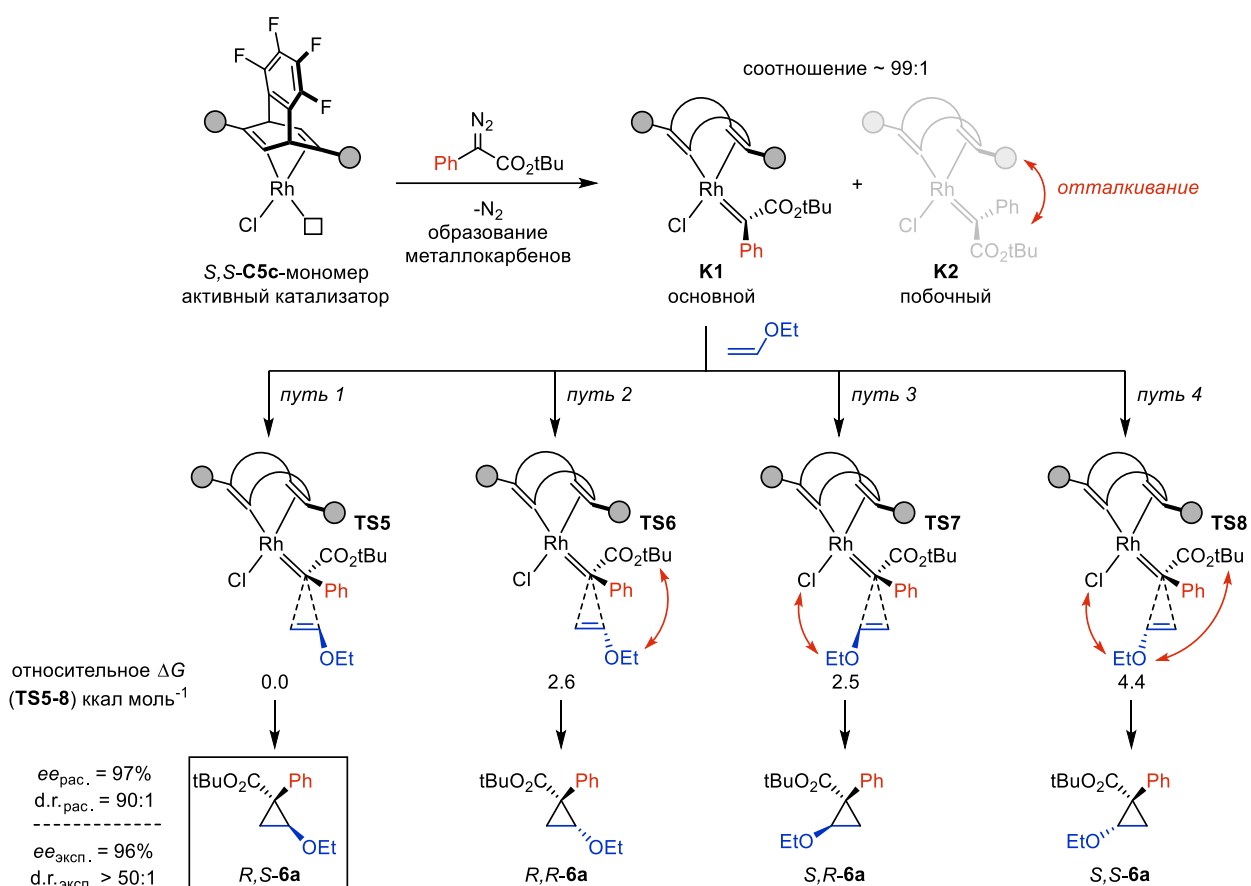


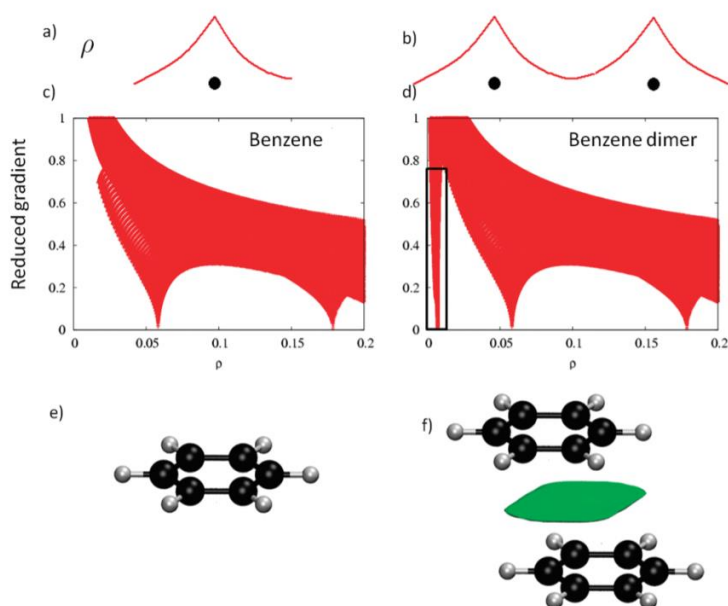
Рис. 14. Энергетическая диаграмма координаты реакции циклопропанирования винилэтилового эфира.

## 2.7. Роль нековалентных взаимодействий

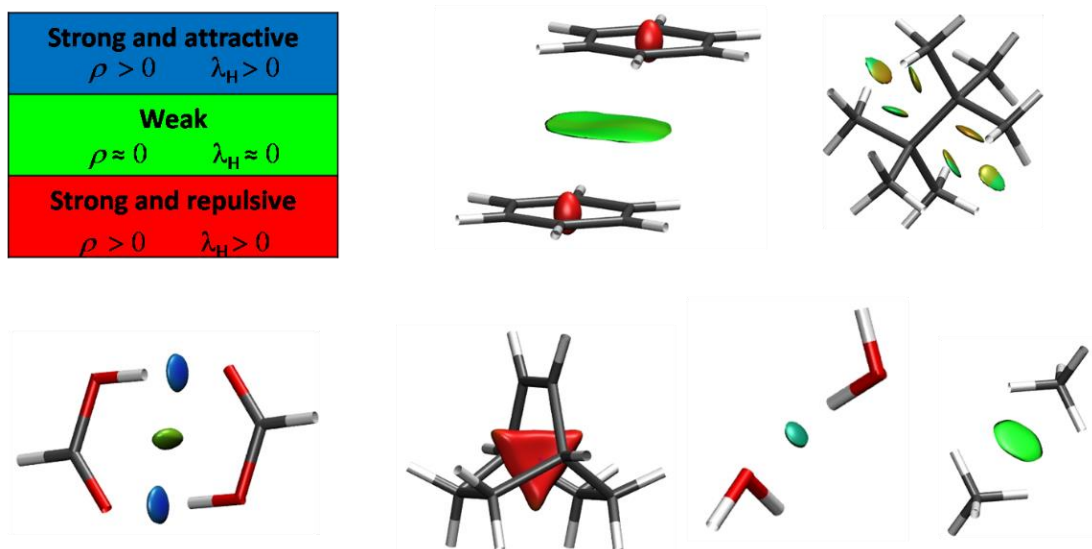
### в определении стереоселективности каталитических реакций

Для объяснения причин высокой энантиоселективности реакции внедрения диазосоединений с использованием  $R,R$ -C5c в качестве катализатора был проведен анализ нековалентных взаимодействий (non-covalent interactions, NCI) с применением Multiwfn 3.8 [173]. Данный метод удобен с точки зрения графического представления слабых взаимодействий нековалентной природы – водородных связей, стерического отталкивания и Ван-дер-Ваальсовых сил – и основан на экспериментальном наблюдении о том, что NCI связаны со значениями пониженного градиента электронной плотности ( $s(\mathbf{r})$ , reduced density gradient, RDG) при низких – близких к нулю – значениях самой электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$ . Так, при возникновении нековалентных взаимодействий происходит резкое падение значений RDG, что выражается в появлении пика вдоль оси Y на двумерном графике зависимости  $s(\mathbf{r})$  —  $\rho(\mathbf{r})$  (Рис. 15). Учет знака гессiana функции электронной плотности позволяет разграничить выгодные ( $\lambda > 0$ ) и невыгодные ( $\lambda < 0$ ) взаимодействия и представить зависимость  $s(\mathbf{r})$  —  $(\text{знак}\lambda)\rho(\mathbf{r})$  как в двумерном виде, так и в виде трехмерной изоповерхности (Рис. 16). При этом значения RDG, лежащие слева от центра ( $\lambda > 0$ ,  $\rho > 0$ ) относятся к сильным выгодным взаимодействиям (например, водородным связям) – далее они обозначены синим цветом; невыгодные

взаимодействия располагаются справа ( $\lambda < 0$ ,  $\rho > 0$ ), обозначаются красным; значения вблизи  $\rho = 0$  относятся к слабым Ван-дер-Ваальсовым силам.



**Рис. 15.** Пример резкого падения значения RDG вблизи  $\rho(r) = 0$  при возникновении нековалентных взаимодействий в димере бензола ( $\pi$ -стэкинга) [174].

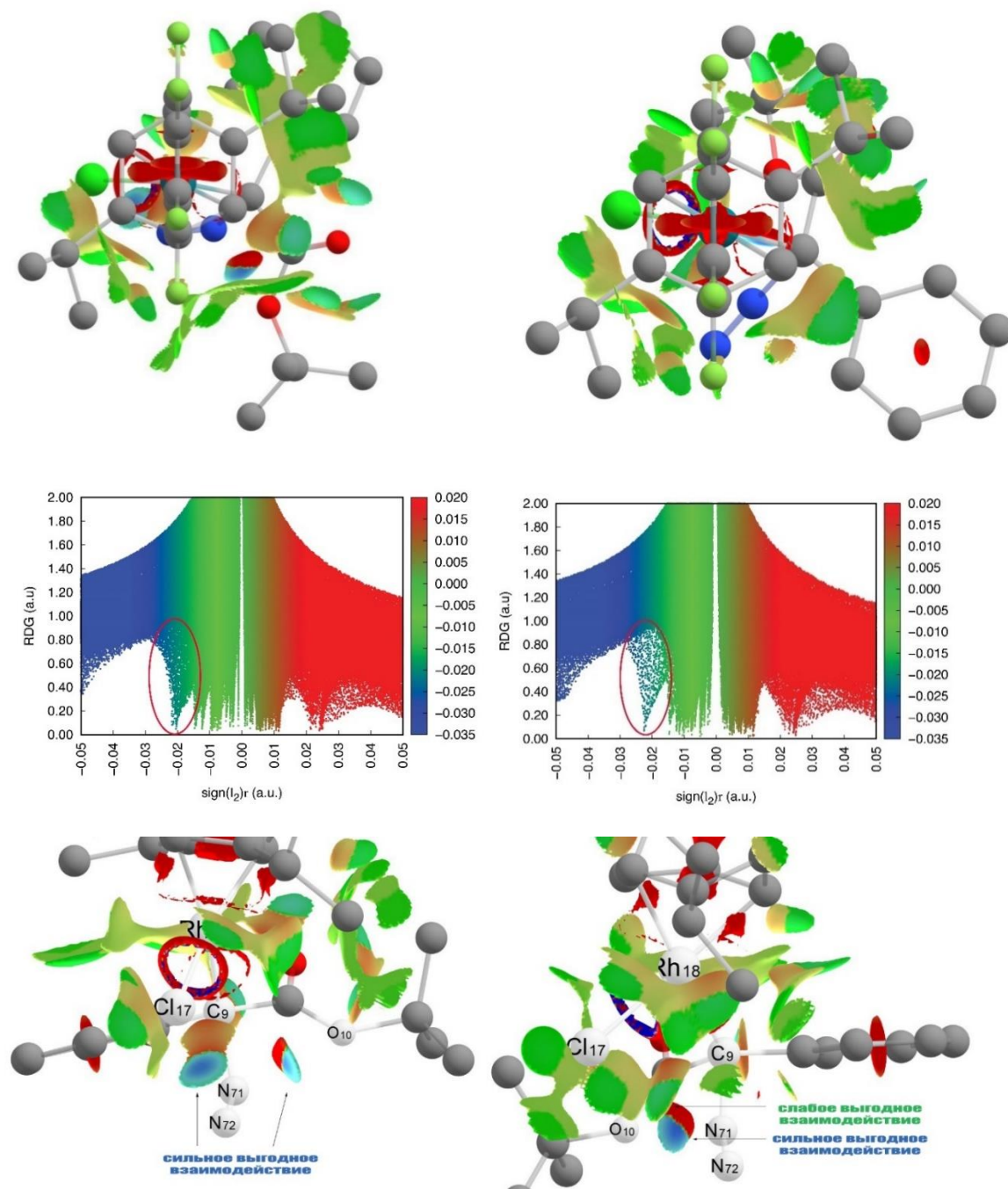


**Рис 16.** Примеры сильных выгодных (отмечены синим), сильных невыгодных (отмечены красным) и слабых дисперсионных и прочих (отмечены зеленым) взаимодействий [174].

Поскольку образование карбеновых интермедиатов **R-II** и **S-II** протекает, вероятно, необратимо по причине выделения газообразного  $N_2$  в ходе процесса и в виду сильно отрицательного изменения значения  $\Delta G$  на данной стадии (см. Рис. 22), мы предположили, что стереоселективность всего процесса определяется разницей в барьерах активации соответствующих переходных состояний **R-TS1** и **S-TS1**. Первичный NCI анализ всей системы (Рис. 17, верхний ряд) показал относительно сильное выгодное взаимодействие в области  $\rho =$

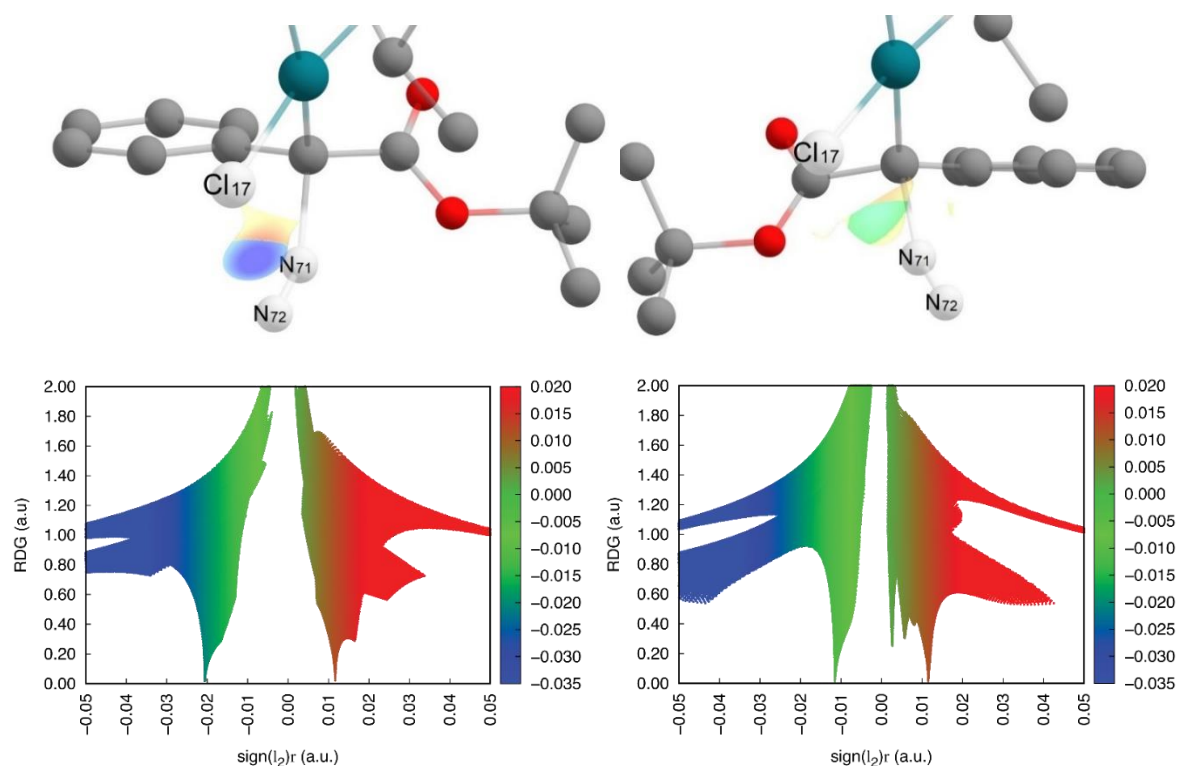


0.02 а.е. в случае **R-TS1**, в то время как аналогичный пик для **S-TS1** был выражен в меньшей степени (Рис. 17, средний ряд). При более близком рассмотрении (Рис. 17, нижний ряд) было обнаружено, что данная область двумерного графика отвечает двум специфическим нековалентным взаимодействиям: 1) между диазогруппой и хлоридным лигандом ( $N_{71}N_{72} - Cl_{17}$ ) и 2) между диазогруппой и кислородом сложноэфирной группы ( $N_{71} - O_{10}$ ).

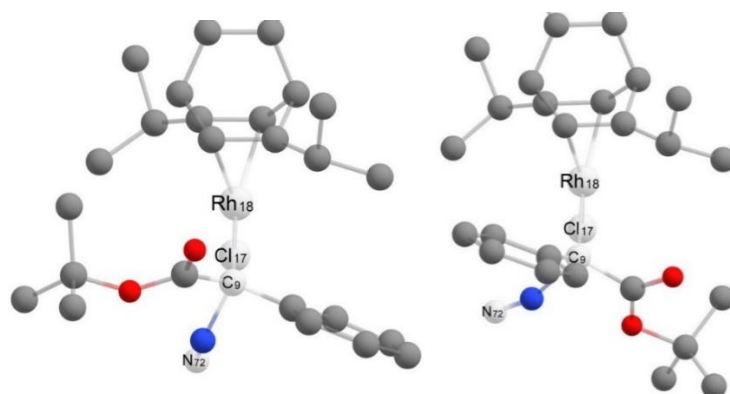


**Рис 17.** Верхний ряд: 3D представление нековалентных взаимодействий в **R-TS1** (слева) и **S-TS1** (справа). Средний ряд: цветные 2D графики нековалентных взаимодействий в **R-TS1** (слева) и **S-TS1** (справа). Нижний ряд: область основных нековалентных взаимодействий **R-TS1** (слева) и **S-TS1** (справа).

При дальнейшем рассмотрении мы также обнаружили, что основное отличие **R-TS1** и **S-TS1** заключается в силе нековалентных взаимодействий между фрагментами  $N_{72}N_{71}$  и  $Cl_{17}$ . В случае **R-TS1** наблюдается образование специфической галогенной связи между диазогруппой субстрата и хлоридным лигандом, в то же время в структуре **S-TS1** данное взаимодействие выражено значительно слабее и имеет преимущественно Ван-дер-Ваальсову природу (Рис. 18). Разница в силе этих взаимодействий, связанная с различными расстояниями  $N_{72} - Cl_{17}$  и с разными значениями торсионного угла  $Cl_{17}-Rh_{18}-C_9-N_{72}$  (Рис. 19), объясняет большую устойчивость **R-TS1** и, как следствие, меньший барьер для образования металлокарбена **R-II**.



**Рис 18.** Верхний ряд: 3D представление специфических нековалентных взаимодействий между Cl и  $N_2$  в **R-TS1** (слева) и **S-TS1** (справа). Нижний ряд: цветные 2D графики нековалентных взаимодействий между Cl и  $N_2$  в **R-TS1** (слева) и **S-TS1** (справа).



**Рис 19** Вид в профиль **R-TS1** (слева) и **S-TS1** (справа). Значения торсионных углов  $Cl_{17}-Rh_{18}-C_9-N_{72}$  для **R-TS1**:  $15.598^\circ$ ; для **S-TS1**:  $43.166^\circ$ .

Наша гипотеза заключается в том, что два этих фактора – расстояние  $N_{72}-Cl_{17}$  и величина соответствующего торсионного угла – в первую очередь определяются стерическими свойствами катализатора и субстрата, упрощенное объяснение этой идеи представлено на Рис. 20. В случае **R-TS1** все возможные невыгодные стерические взаимодействия между диазосоединением и диеновым лигандом минимизированы, в то же время может образоваться относительно сильная галогенная связь  $N_2-Cl$ , что снижает суммарную энергию всей системы. С другой стороны, в структуре **S-TS1** возможно появление стерического отталкивания между заместителями в диене и объемной сложноэфирной группы. Этого потенциально невыгодного взаимодействия можно избежать путем вращения координированного субстрата вокруг связи  $Rh-C$ , что приводит к увеличению расстояния  $N_2-Cl$  и снижению силы взаимодействия двух этих групп. Таким образом, увеличение стерического фактора и диенового лиганда, и сложноэфирной группы должно приводить к большему проворачиванию вокруг связи  $Rh-C$  и большей разнице в энергиях **R-TS1** и **S-TS1**, что в конечном итоге приводит к увеличению стереоселективности процесса внедрения, наблюдаемое экспериментально ( $R_L = CO_2Me \approx 87\% ee$ ,  $R_L = CO_2Et \approx 92\% ee$ ,  $R_L = CO_2tBu \approx 97\% ee$ ).

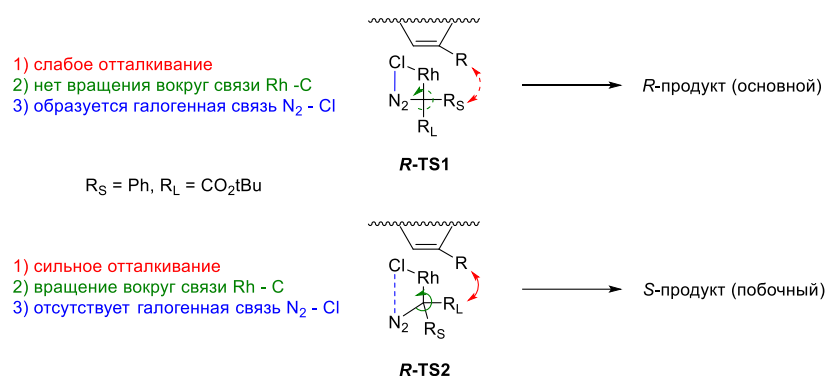


Рис. 20. Упрощенная модель, объясняющая роль стерически загруженного диенового лиганда.

## 2.8. Диастереоселективный синтез бензохиноновых комплексов родия и исследование их свойств

Как уже отмечалось ранее, помимо разделения рацемических диенов через диастереоселективную координацию мы также были заинтересованы в применении нашего подхода к созданию планарной хиральности с использованием замещенных 1,4-бензохинонов в качестве прохиральных лигандов. В качестве первоначальных субстратов нами были выбраны коммерчески доступный 2,5-ди-трет-бутил-1,4-бензохинон ( $tBu_2-Q$ , **D8**) и полученный ранее этиленовый комплекс **C2a**, поскольку мы основывались на нашем предыдущем опыте с TFB лигандами: диен **D1** мягко реагировал с комплексом **C2a** с образованием смеси диастереомерных **C3a** и **C4a** (см. Схему 6). Аналогичная реакция **C2a** с **D8** привела к образованию комплекса  $(R,R-tBu_2-Q)Rh(S-Salox)$  (**C7a**) в качестве единственного из двух возможных диастереомеров с

выходом 54% (Схема 21 и Таблица 8). Замена этиленового комплекса на более лабильный циклооктеновый аналог (из-за его нестабильности, которая уже обсуждалась ранее, комплекс генерировали *in situ* при 0 °С и использовали в виде раствора) привела к снижению суммарного выхода до 25%, хотя и в данном случае не наблюдалось образования второго диастереомера. Мы предполагаем, что снижение выхода в данном случае связано именно с термодинамической неустойчивостью циклооктенового комплекса  $(C_8H_{14})_2Rh(S\text{-Salox})$  в сравнении с этиленовым **C2a**. Образующийся комплекс **C7a** оказался существенно стабильнее своих диеновых аналогов **C3a-d** как в слабокислых условиях (силикагель), так и при повышенных температурах. Мы предположили, что в таком случае можно попытаться получить **C7a** с большими выходами из гораздо менее реакционноспособного (по сравнению с **C2a**) комплекса **C1** окислением карбонильных лигандов или их термическим замещением. Реакция **C1** с **D8** в присутствии избытка  $Me_3NO$  приводит к образованию целевого продукта **C7a**, но с низким выходом (8%), что, вероятно, может быть связано с меньшей скоростью координации бензохинонового лиганда в сравнении с исследованным ранее тетрафторбарреленовым диеном **D1** (см. Таблица 2, эксперимент #11). Простое нагревание исходного карбонильного комплекса в присутствии бензохинона также приводит к образованию диенового комплекса **C7a**, однако в этом случае реакция протекает хемоселективно, практически без образования побочных продуктов. Для достижения высокой конверсии требуется длительное нагревание исходного комплекса **C1** в открытой системе, из которой постоянно удаляется образующийся свободный CO, что смещает равновесие в сторону образования **C7a**.

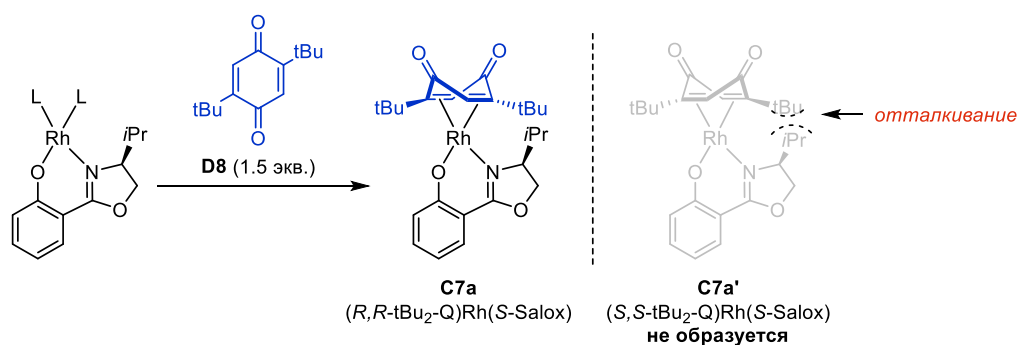


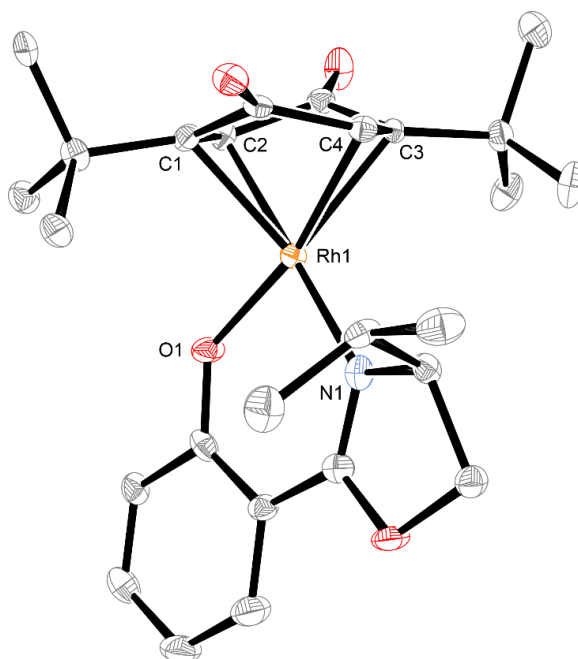
Схема 21. Диастереоселективная координация  $tBu_2\text{-}Q$  (**D8**) с образованием комплекса **C7a**.

Таблица 8. Оптимизация условий диастереоселективной координации  $tBu_2\text{-}Q$ .

#	L	T, °C	Растворитель	Время реакции, ч	Выход, % <sup>a</sup>
1	$C_2H_4$	45	$CDCl_3$	24	54
2	$C_8H_{14}$	45	$CDCl_3$	24	25
3	CO	45	$CDCl_3$	24	нет реакции
4 <sup>b</sup>	CO	45	$CDCl_3$	24	8
5	CO	90	бензол	120	52 <sup>b</sup>
6	CO	110	гептан	72	89

<sup>a</sup>Выходы приведены после очистки. <sup>b</sup>В присутствии  $Me_3NO$  (2.4 экв.). <sup>в</sup>Конверсия исходного комплекса **C1** ~60%.

Примечательно, что аналогичный иридиевый карбонильный комплекс (CO)<sub>2</sub>Ir(*S*-Salox) (**C1-Ir**) не реагирует с **D8** даже при 200 °С (в то же время сам исходный комплекс хоть и разлагается при этих условиях, но очень медленно). Данное наблюдение соответствует общему предположению, что иридиевые аналоги комплексов родия обычно более инертны в реакциях замещения лигандов. Тем не менее нам удалось получить комплекс состава (*R,R*-tBu<sub>2</sub>-Q)Ir(*S*-Salox) (**C7a-Ir**) по реакции **C1-Ir** с **D8** в присутствии Me<sub>3</sub>NO, хоть и с выходом 7%. Как и в случае с родием, мы не наблюдали образования второго диастереомера (*S,S*-tBu<sub>2</sub>-Q)Ir(*S*-Salox). Абсолютные конфигурации планарно-хирального бензохинонового лиганда в **C7a** и **C7a-Ir** были подтверждены методом PCA (Рис. 21, данные по комплексу **C7a-Ir** представлены в Таблице 12).



**Рис. 21.** Структура **C7a** (эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 50%). Атомы водорода не показаны для наглядности. Избранные межатомные расстояния (Å): Rh1—O1 1.988(4), Rh1—N1 2.047(5), Rh1—C1 2.209(6), Rh1—C2 2.161(5), Rh1—C3 2.155(5), Rh1—C4 2.165(6).

Селективность процесса координации как и в случае с TFB-дизамещенными лигандами можно объяснить стерическим отталкиванием -iPr группы *S*-Salox и заместителями бензохинона в потенциально образующемся диастереомере **C7a'**. Из DFT расчетов следует, что комплекс **C7a** на 6.8 ккал моль<sup>-1</sup> стабильнее **C7a'**. Мы решили исследовать, как изменится разница в термодинамической стабильности диастереомерных пар комплексов (*R,R*-R<sub>2</sub>-Q)Rh(*S*-Salox) и (*S,S*-R<sub>2</sub>-Q)Rh(*S*-Salox) при замене объемных трет-бутильных заместителей на другие алкильные фрагменты. Как показывают расчеты, даже при использовании минимально загруженного 2,5-диметил-1,4-бензохинона (Me<sub>2</sub>-Q, **D5**) следует ожидать значительной разницы в стабильности *R,R*- и *S,S*- комплексов, и, как следствие, исключительной диастереоселективности процесса координации.

Дальнейшие эксперименты показали точность проведенных расчетов: по оптимизированной ранее методике нами был синтезирован ряд комплексов **C7a-d** с выходами 56-89% (Схема 21 и Таблица 9). В ходе данной работы мы также предложили новую методику синтеза исходных **C1** и **C1-Ir** напрямую из соответствующих хлоридов (III), что позволяет получать комплексы **C7a-d** всего в 2 стадии из  $\text{RhCl}_3$  или  $\text{IrCl}_3$  с хорошими выходами. Как и ранее, во всех случаях наблюдалось образование только одного диастереомера каждого комплекса, *R,R*-конфигурация планарно-хирального бензохинонового фрагмента в каждом случае была подтверждена методом РСА. Интересно, что при исследовании кристаллической структуры комплекса **C7d** мы обнаружили  $\pi$ -стекинговые взаимодействия между бензохиноновым фрагментом и ароматической частью *S*-Salox двух соседних молекул (Рис. 22). Во всех остальных случаях такого рода взаимодействия отсутствовали, вероятно, по стерическим причинам.

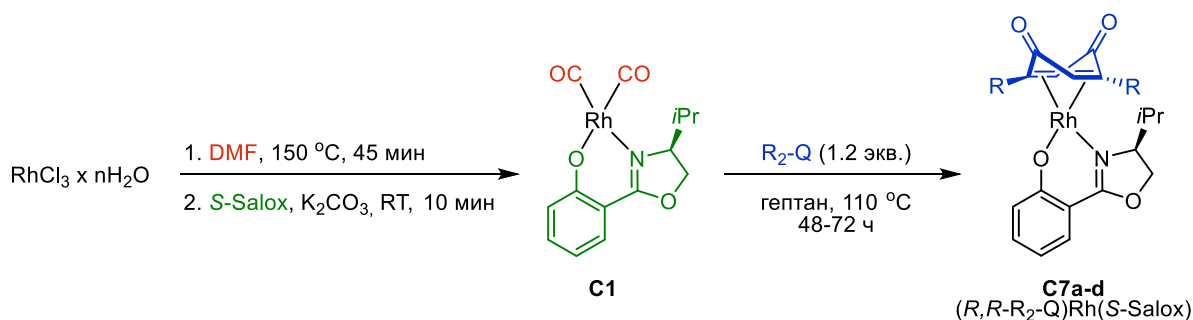


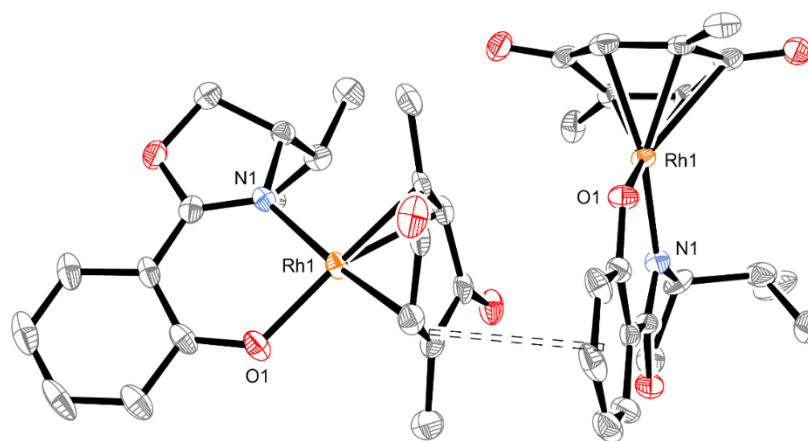
Схема 21. Диастереоселективная координация дизамещенных бензохинонов с образованием **C7a-d**.

Таблица 9. Выходы для реакций получения комплексов **C7a-d** и сравнение предсказанных значений d.r. с экспериментальными.

Продукт	R	Выход, % <sup>a</sup>	$\Delta G_{\text{расч.}}^{\text{б}}$ ккал моль <sup>-1</sup>	Расчетное d.r. <sup>в</sup>	Экспериментальное d.r. <sup>г</sup>
<b>C7a</b>	tBu	89	6.8	>> 100:1	> 50:1
<b>C7b</b>	iPr	88	6.8	>> 100:1	> 50:1
<b>C7c</b>	Суп	56	7.0	>> 100:1	> 50:1
<b>C7d</b>	Me	72	3.2	~200:1	> 20:1

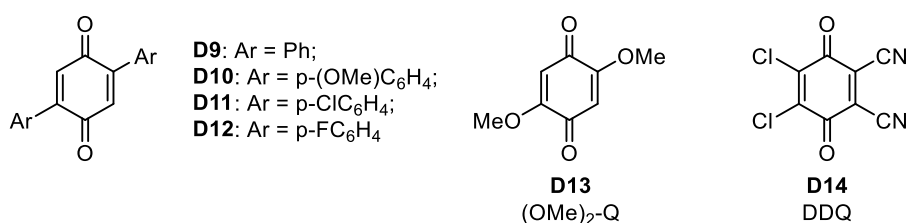
<sup>a</sup>Выходы приведены после очистки. <sup>б</sup>Расчитано как разница между  $\Delta G_{\text{r}}^{\circ}$  (*R,R*- $\text{R}_2\text{-Q}$ ) $\text{Rh}(\text{S-Salox})$  и (*S,S*- $\text{R}_2\text{-Q}$ ) $\text{Rh}(\text{S-Salox})$ .

<sup>в</sup>Расчетное соотношение диастереомеров в смеси в предположении существования термодинамического равновесия с константой  $K = \exp\{-\Delta G_{\text{расч.}}/RT\}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ . <sup>г</sup>По данным <sup>1</sup>H ЯМР анализа реакционной смеси, а также выделенных продуктов.



**Рис. 22.** Структура *C7d* (эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 50%). Атомы водорода не показаны для наглядности. Расстояние от центра ароматического фрагмента *S-Salox* до центра двойной связи  $C=C$  бензохинона соседней молекулы составляет 3.4735 Å.

Разработанный нами метод оказался эффективен для получения алкилзамещенных бензохиноновых комплексов Rh, однако мы также решили исследовать возможность применения арил- и алкоксизамещенных производных (Рис. 23). При попытке координации таких бензохинонов в оптимизированных ранее условиях целевые продукты образуются с низкими выходами (менее 30% по данным  $^1\text{H}$  ЯМР) в смеси с другими трудноотделимыми побочными продуктами, что делает получение искомым комплексов таким способом нецелесообразным. Стоит отметить, что при смешении **C1** с DDQ реакция протекает уже при комнатной температуре без образования ожидаемого диенового комплекса, но с выпадением черно-коричневого осадка. Мы предполагаем, что окислительного потенциала DDQ в данном случае оказывается достаточно, чтобы окислить Rh(I) до Rh(III), что накладывает еще одно ограничение на используемые производные бензохинона: они должны обладать относительно низкой окислительной способностью. В отличие от классических диеновых лигандов (например, 1,5-циклооктадиена или тетрафторбаррелена), производные 1,4-бензохинонов образуют полностью сопряженную систему, вследствие чего даже незначительные изменения их электронных свойств могут существенно влиять на координационную способность лиганда, а также на его окислительно-восстановительный потенциал. На основании этих рассуждений мы полагаем, что разработанный нами метод в первую очередь применим для алкилзамещенных бензохинонов.



**Рис. 23.** Список бензохинонов, с которыми не удалось получить и выделить искомые комплексы Rh(I).

На следующем этапе мы решили исследовать возможность использования других вспомогательных лигандов помимо *S*-Salox для диастереоселективной координации бензохинонов. В недавней работе группы проф. Меггерса было показано, что  $C_2$ -симметричные хиральные бис(оксазолины) могут быть использованы для диастереоселективного разделения комплексов Rh(III) с хиральностью на металле [175]. Использование  $C_2$ -симметричного фрагмента потенциально может удвоить количество стерических взаимодействий и теоретически позволяет достичь большей дискриминирующей способности вспомогательного лиганда. Для нашего исследования был выбран бис(оксазолиновый) лиганд *S,S*-BOX, содержащий два метиловых заместителя в мостиковом фрагменте. Введение заместителей необходимо не только для повышения структурной жесткости лиганда, но и во избежание потенциального депротонирования  $CH_2$ -группы в мостиковом положении.

На первой стадии мы получили прекурсор  $[(CO)_2Rh(S,S-BOX)]PF_6$  (**C8**) с высоким выходом из коммерчески доступного  $[(CO)_2RhCl]_2$  и *S,S*-BOX в присутствии  $AgPF_6$ . Стоит отметить, что циклооктеновый аналог комплекса **C8**  $[(C_8H_{14})_2Rh(S,S-BOX)]PF_6$  оказался неустойчив, вероятно, по причине большой стерической загруженности. Попытка получить и охарактеризовать данное соединение при температурах выше  $-40$  °C приводят к образованию нерастворимых продуктов разложения. Следующим шагом мы предполагали заместить CO на хиноновый диен с получением  $[(R,R-tBu_2-Q)Rh(S,S-BOX)]PF_6$  (**C9**), однако эксперименты показали, что бензохинон **D8** не способен заместить карбонильные лиганды даже в жестких условиях: ни нагревание свыше 200 °C, ни окисление  $Me_3NO$ , ни УФ облучение не привели к конверсии **C8** в **C9**. Наши попытки заменить  $tBu_2-Q$  на менее стерически загруженный хинон  $Me_2-Q$  или даже бензобаррелен  $Me_2-TFB$  также не увенчались успехом.

На данном этапе было неясно, в чем заключалась причина неудачных попыток координации: в инертности исходного карбонильного комплекса **C8**, либо в нестабильности хинонового комплекса **C9**. Мы решили синтезировать **C9** при помощи обратного подхода: на первом этапе координировать бензохинон  $tBu_2-Q$  с образованием рацемического хлоридного комплекса  $[(rac-tBu_2-Q)RhCl]_2$  (*rac*-**C10**), и лишь после этого координировать *S,S*-BOX (Схема 22). Замещение этиленовых лигандов в  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  на  $tBu_2-Q$  по аналогии с другими диенами приводит к образованию *rac*-**C10** с выходами, близкими к количественным. Из данных РСА для полученного соединения видно, что в элементарной ячейке кристалла присутствуют обе энантиомерные формы комплекса **C10** (Рис. 24). Стоит отметить, что **C10** существует в форме димера (как мы предполагаем, по стерическим причинам), что обуславливает его хорошую растворимость во многих органических растворителях, в отличие от большинства других хиноновых комплексов состава  $[(Q)RhCl]_n$ , которые предположительно имеют олигомерное



строение. Реакция *рац*-**C10** с *S,S*-BOX в присутствии  $\text{AgPF}_6$  привела к образованию комплекса **C9** в качестве единственного диастереомера. Поскольку выходы для данной реакции никогда не превышали 50% (в 4-х независимых экспериментах), мы предполагаем, что только фрагмент  $[(R,R\text{-}t\text{Bu}_2\text{-Q})\text{Rh}]^+$  способен вступать в координацию с *S,S*-BOX, в то время как вторая энантиомерная форма, скорее всего, остается в виде лабильных сольватированных частиц состава  $[(S,S\text{-}t\text{Bu}_2\text{-Q})\text{Rh}(\text{THF})_n]^+$ , которые разлагаются в процессе выделения.

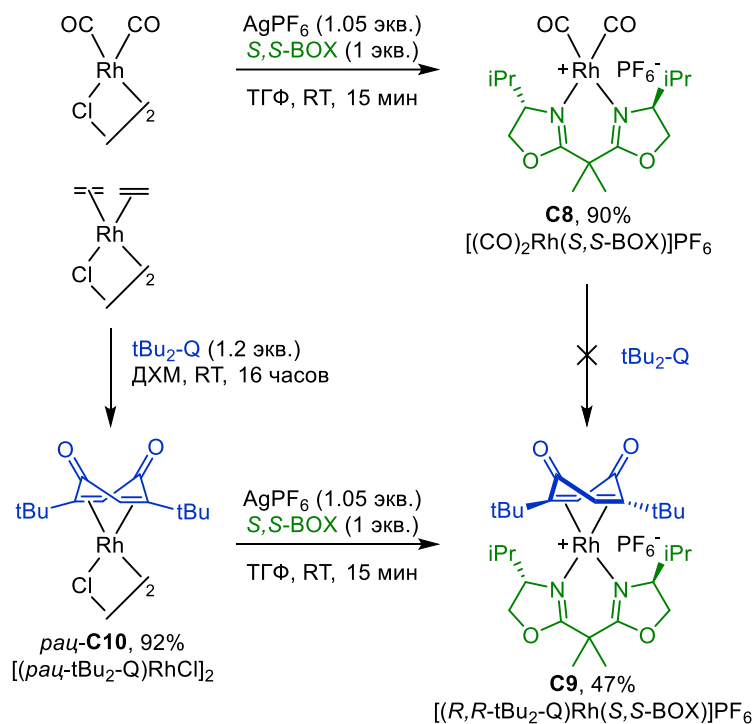


Схема 22. Синтез комплексов  $\text{Rh}(I)$  с *S,S*-BOX в качестве вспомогательного лиганда.

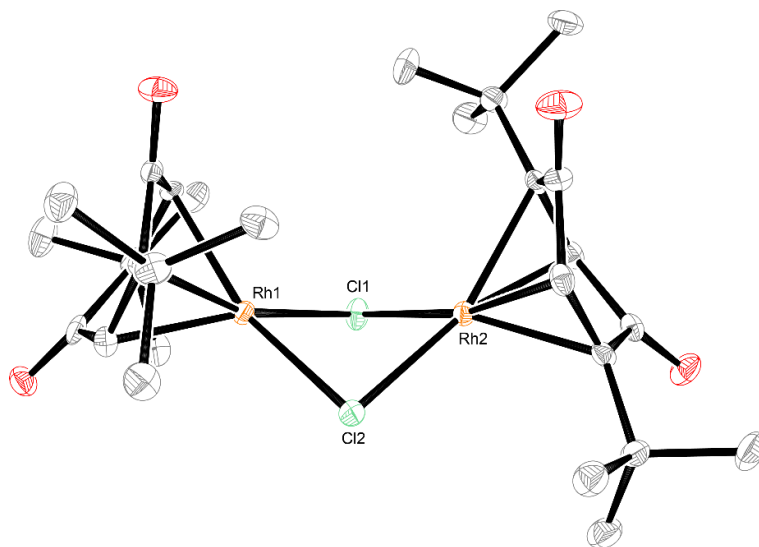
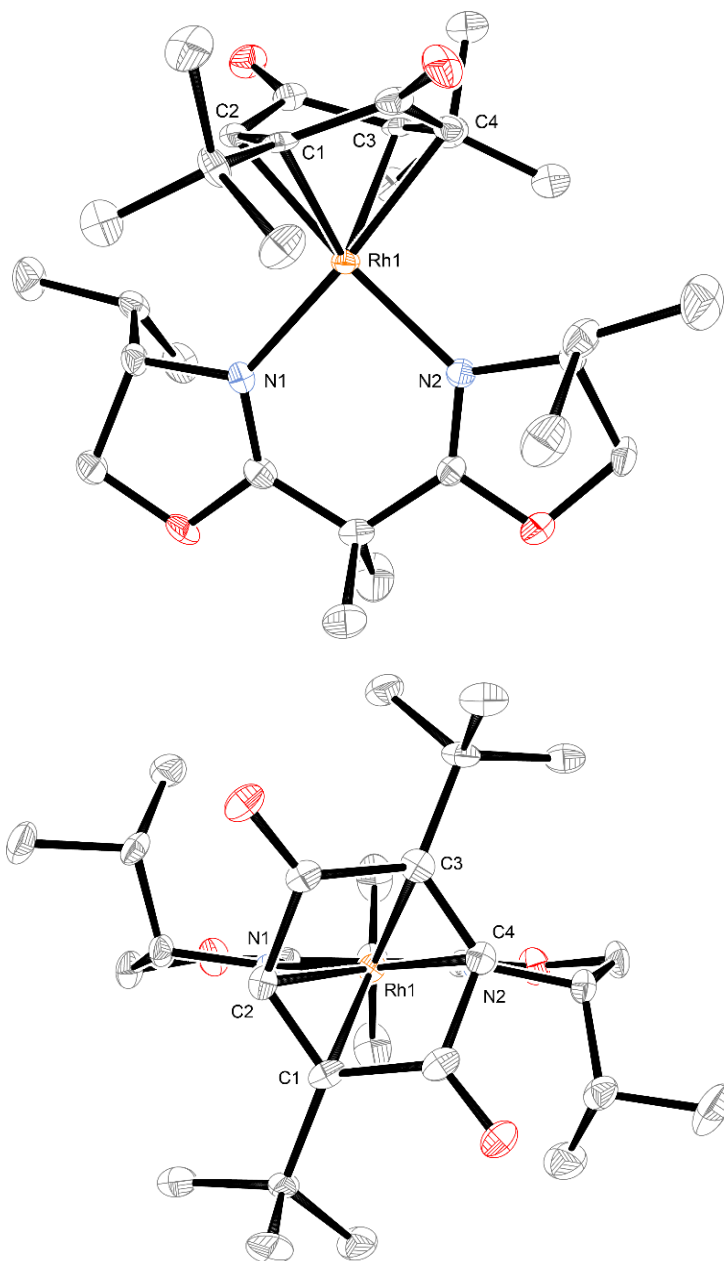


Рис. 24. Структура *рац*-**C10** (изображена только одна (*R,R*-) энантиомерная форма, эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 50%). Атомы водорода не показаны для наглядности. Избранные межзатомные расстояния (Å) и углы:  $\text{Rh1}-\text{Rh2}$  3.176(2),  $\text{Rh1}-\text{Cl1}$  2.355(2),  $\text{Rh1}-\text{Cl2}$  2.380(2),  $\text{Rh2}-\text{Cl1}$  2.351(3),  $\text{Rh2}-\text{Cl2}$  2.369(2),  $\angle\text{Cl1}-\text{Cl2}-\text{Rh2}-\text{Rh1}$  36.30°.

Строение и планарно-хиральная конфигурация комплекса **C9** были установлены в ходе рентгеноструктурного исследования (Рис. 25). Атом родия в комплексе имеет необычную координационную геометрию, промежуточную между плоскочватратной и тетраэдрической. Мы считаем, что такая структура комплекса обусловлена сильными стерическими отталкиваниями между  $-tBu$  заместителями хинонового лиганда и  $-iPr$  группами  $S,S$ -BOX, которые препятствуют образованию типичных для  $Rh(I)$  комплексов с геометрией плоского квадрата.



**Рис. 25.** Структура **C9** (эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 50%). Атомы водорода и  $PF_6^-$  противоион не показаны для наглядности. Избранные межатомные расстояния (Å) и углы:  $Rh1-N1$  2.074(5),  $Rh1-N2$  2.068(7),  $Rh1-C1$  2.185(8),  $Rh1-C2$  2.171(8),  $Rh1-C3$  2.172(7),  $Rh1-C4$  2.160(6),  $\angle N1-Rh1-C2-C1$  115.18°,  $\angle N2-Rh1-C4-C3$  116.45° (идеализированный торсионный угол  $N-Rh-C-C$  должен составлять 90° в случае плоскочватратной геометрии и 135° в случае тетраэдрической).

Хотя мы смогли получить комплекс **C9** в виде единственного диастереомера, данный подход оказался малоперспективным, поскольку как минимум половина дорогого Rh теряется на последнем этапе синтеза. Стоит также отметить, что наши последующие попытки заместить вспомогательный лиганд *S,S*-BOX также были неуспешны и всегда приводили к сложным смесям продуктов. В связи с этим именно хиноновый комплекс **C7a** с *S*-Salox в качестве вспомогательного лиганда был выбран для получения диастереомерно чистых комплексов и дальнейшего исследования их свойств. Тем не менее мы предполагаем, что *S,S*-BOX может быть использован в качестве вспомогательного лиганда для разделения других рацемических/прохиральных соединений, особенно в тех случаях, где требуется создание большого симметричного стерического окружения.

После выбора подходящего метода для диастереоселективной координации хинонов было необходимо разработать метод для удаления вспомогательного лиганда из комплекса **C7a**. В случае (TFB)Rh(*S*-Salox) (**C3a-d**) и других известных диеновых комплексов удаление анионного лиганда легко протекает в присутствии HCl с образованием соответствующих хлоридных комплексов, пригодных для катализа. Однако оказалось, что реакция **C7a** с избытком соляной кислоты вместо ожидаемого хлоридного **C10** приводит к образованию фиолетового комплекса **C11** с количественным выходом (Схема 23). Взаимодействие **C7a** с меньшим количеством HCl (< 1 эквивалента) по данным <sup>1</sup>H ЯМР приводит к образованию **C10** лишь в следовых количествах в смеси с исходным комплексом. Реакции с более сильными кислотами, такими как HBF<sub>4</sub> или TsOH, приводят к полной конверсии исходного **C7a** в течение нескольких минут с образованием неустойчивых продуктов, что говорит о важной роли хлорид-иона в стабилизации продукта **C11**. Результаты <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии и элементного анализа свидетельствовали о наличии фрагмента *S*-Salox в структуре **C11**, однако на первом этапе мы не смогли точно установить структуру получившегося комплекса. Также оказалось, что реакция **C11** с избытком K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> количественно приводит к образованию исходного **C7a**. Эта необычная реакционная способность, напоминающая классическое кислотно-основное равновесие, побудила нас исследовать структуру **C11** при помощи PCA (Рис. 26). Мы обнаружили, что данный комплекс состоит из двух заряженных фрагментов: протонированного катиона H[*S*-Salox]<sup>+</sup> и аниона [(*R,R*-tBu<sub>2</sub>-Q)RhCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, связанных друг с другом посредством двух сильных водородных связей. Легкость образования анионного фрагмента [(*R,R*-tBu<sub>2</sub>-Q)RhCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> свидетельствуют о высокой Льюисовской кислотности родия с координированным электроноакцепторным хиноновым лигандом. Важно отметить, что превращения **C7a** в **C11** и обратно протекают с сохранением конфигурации планарно-хирального хинонового фрагмента, хотя вспомогательный лиганд в случае последнего комплекса больше не связан непосредственно с атомом металла. Данное

наблюдение косвенно свидетельствует о конфигурационной устойчивости планарной хиральности хиноновых комплексов.

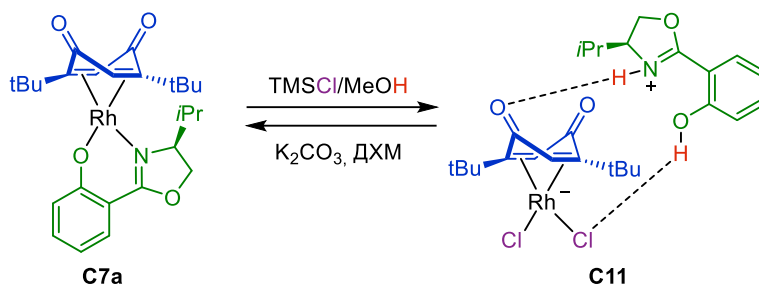


Схема 23. Получение планарно-хирального комплекса C11 в результате избыточного протонирования C7a.

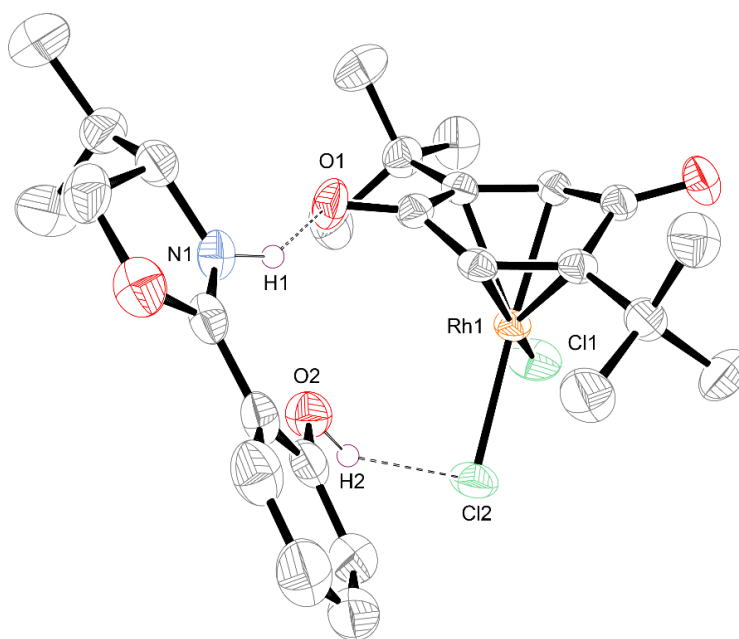


Рис. 26. Структура C11 (эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 50%). Атомы водорода кроме H1 и H2 не показаны для наглядности. Избранные межатомные расстояния (Å): Rh1—Cl1 2.304(1), Rh1—Cl2 2.371(1), Cl2—O2 3.090, O1—N1 2.759.

Отщепление хлорид-ионов из C11 под действием избытка  $\text{AgBF}_4$  в присутствии дурола в качестве стабилизирующего лиганда приводит к образованию аренового комплекса C12, содержащего монопротонированный хинон (Схема 24). Как и в случае с похожими комплексами составов  $[(\text{диен})\text{Rh}(\text{арен})]^+$  и  $[\text{CpRh}(\text{арен})]^{2+}$ , C12 легко обменивает дурол на координирующие растворители, такие как ацетон. Несмотря на лабильность связи родий-арен, ключевой фрагмент  $[(R,R\text{-tBu}_2\text{-Q})\text{Rh}]^+$  остается стереохимически стабильным, что свидетельствует об отсутствии диссоциации хинона. Стоит также отметить, что наши попытки вырастить кристаллы комплекса C12 всегда приводили к образованию его депротонированной формы – комплекса C13, который был исследован при помощи PCA (Рис. 27). С другой стороны, мы не наблюдали образования дважды протонированного  $[(R,R\text{-tBu}_2\text{-H}_2\text{Q})\text{Rh}(\text{дурол})](\text{BF}_4)_3$  даже в присутствии избытка  $\text{HBF}_4$ , вероятно, из-за неустойчивости этого гипотетического трикатионного комплекса.

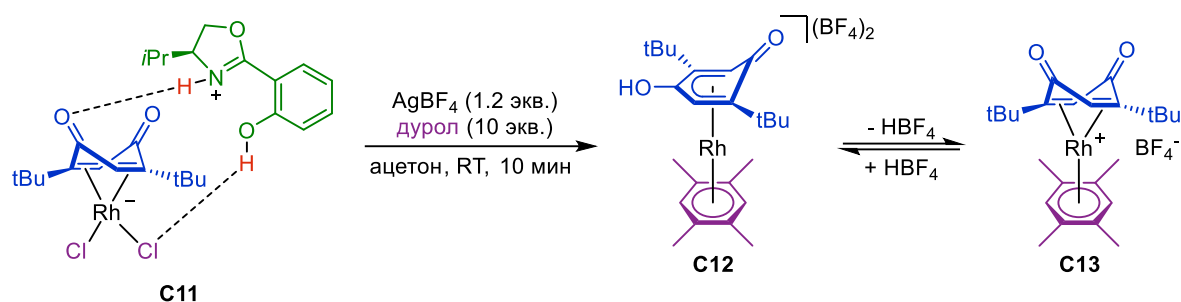


Схема 24. Отщепление хлорид-ионов с образованием ареновых производных **C12** и **C13**.

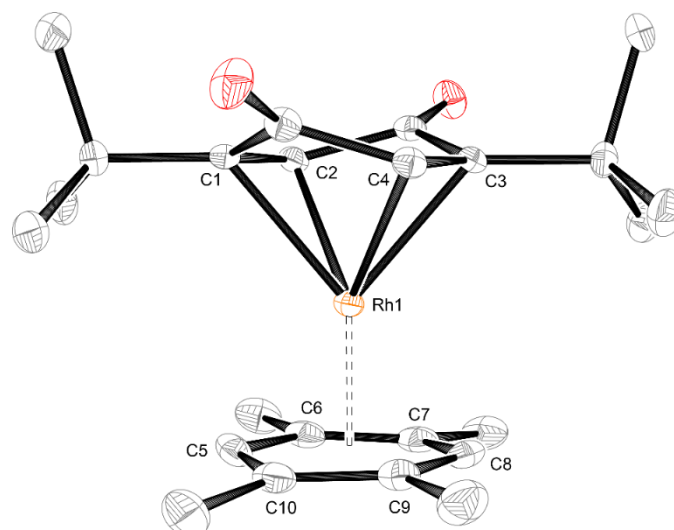


Рис. 27. Структура **C13** (эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 50%). Атомы водорода и  $\text{PF}_6^-$  противоион не показаны для наглядности. Избранные межатомные расстояния (Å): Rh1—C1 2.220(3), Rh1—C2 2.161(3), Rh1—C3 2.252(4), Rh1—C4 2.154(3), Rh1—C5 2.242(4), Rh1—C6 2.291(4), Rh1—C7 2.344(4), Rh1—C8 2.242(3), Rh1—C9 2.284(4), Rh1—C10 2.329(4), Rh1—центр *дурола* 1.797.

Реакция **C11** с пиридином приводит к депротонированию и образованию исходного комплекса **C7a**. В то же время аналогичная реакция **C11** с бидентантным 2,2'-бипиридином (*bipy*) приводит к вытеснению *S*-Salox и образованию аморфного оранжевого продукта неизвестной структуры. По данным  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии, элементного и МС анализов, получающийся продукт содержит фрагменты  $\text{tBu}_2\text{-Q}$ ,  $\text{Rh}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  и *bipy* в соотношении 1:1:1:1. Нам не удалось установить точную структуру полученного соединения, однако одна из попыток вырастить кристаллы данного комплекса привела к неожиданному результату. Растворение полученного ранее аморфного порошка в MeCN и последующая диффузия  $\text{Et}_2\text{O}$  в раствор приводит к образованию малорастворимых оранжевых кристаллов и бесцветного раствора, содержащего по данным  $^1\text{H}$  ЯМР только 2,5-ди-трет-бутилгидрохинон. В то же время кристаллическая фаза в ходе РСА была идентифицирована как комплекс Rh(III) [ $\text{Hbipy}$ ][(bipy)RhCl<sub>4</sub>] (**C14**), содержащий катион  $\text{H}[\text{bipy}]^+$ , который образует сильные взаимодействия за счет водородной связи  $\text{N3—H—Cl3}$  и  $\pi$ -стэкинга между двумя практически параллельными бипиридиновыми кольцами (Схема 25, Рис. 28).

Данный эксперимент выявил неожиданную способность  $t\text{Bu}_2\text{-Q}$  выступать в качестве внутреннего окислителя при введении  $\text{bipy}$  в систему. Мы предполагаем, что присутствие  $\sigma$ -донорного лиганда существенно снижает окислительный потенциал  $\text{Rh(I)}$ , позволяя хинону осуществлять полный перенос электронов с родиевого центра, что в конечном итоге приводит к формированию комплекса **C14** и гидрохинона как продукта восстановления хинона. Хотя проведенный эксперимент оказался неуспешным с точки зрения сохранения планарной хиральности, он тем не менее показал окислительную лабильность хиноновых комплексов  $\text{Rh(I)}$  в присутствии донорных лигандов.

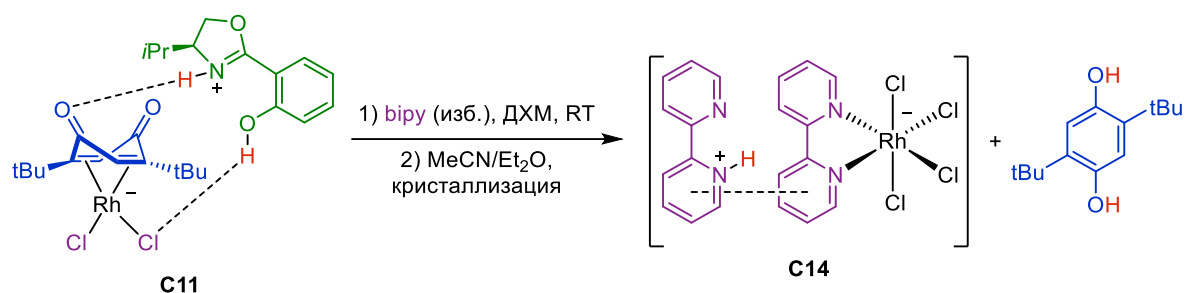


Схема 25. Образование комплекса **C14** в ходе окислительно-восстановительного процесса в присутствии  $\text{bipy}$ .

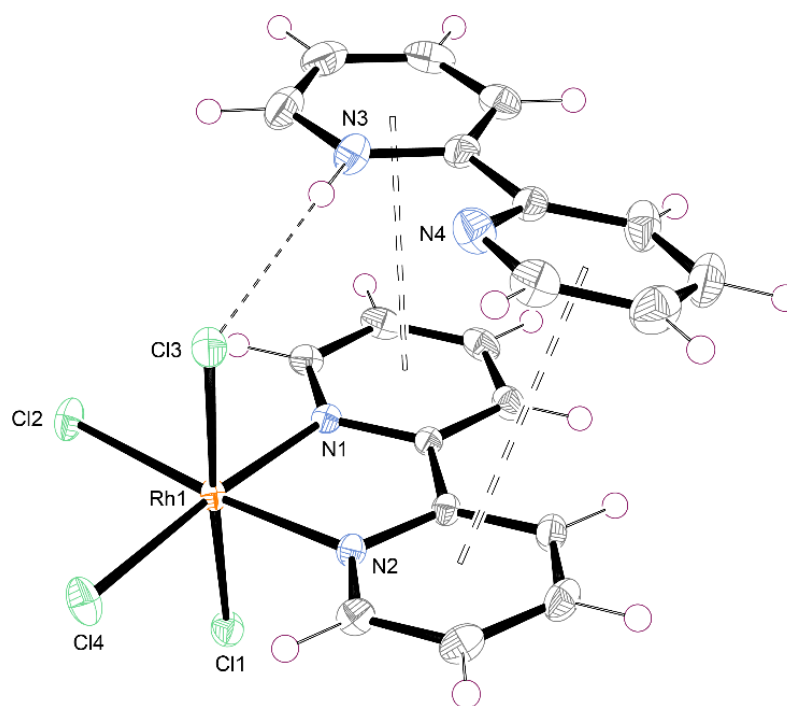


Рис. 28. Структура **C14** (эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 50. Избранные межатомные расстояния (Å):  $\text{Rh1—Cl1}$  2.3435(7),  $\text{Rh1—Cl2}$  2.3582(7),  $\text{Rh1—Cl3}$  2.3336(7),  $\text{Rh1—Cl4}$  2.3467(8),  $\text{Rh1—N1}$  2.023(2),  $\text{Rh1—N2}$  2.021(3),  $\text{Cl3—N3}$  3.230,  $\text{Nbipy(N3) центр—bipy(N1) центр}$  3.643,  $\text{Nbipy(N4) центр—bipy(N2) центр}$  4.075.

В отличие от комплекса **C11**, исходный **C7a** оказался инертен по отношению к пиридину и 2,2'-бипиридину. В то же время оказалось, что он способен быстро и обратимо взаимодействовать с другими анионными лигандами, близкими по кислотности с  $S\text{-Salox}$ . В

частности, взаимодействие **C7a** с ацетилацетоном (асасН) приводит к образованию нового ацетилацетонатного комплекса (*R,R*-tBu<sub>2</sub>-Q)Rh(асас) (**C15**) (Схема 26). Стоит отметить, что для протекания реакции не требуется присутствие основания (для депротонирования асасН) или кислоты (для протонирования *S*-Salox). Вероятно, высокое сродство бензохинонового лиганда к образованию водородных связей способствует процессам переноса протона.

Аналогичное превращение протекает при смешении **C7a** с 8-оксихинолином (8-ОХН), в результате чего образуется (*R,R*-tBu<sub>2</sub>-Q)Rh(8-ОХ) (**C16**). Поскольку равновесные константы для двух этих процессов оказались близки к 1, для смещения равновесия и высоких выходов (> 80%) **C15** и **C16** требуется использование большого избытка асасН и 8-ОХН соответственно. РСА полученных соединений показал сохранение планарно-хиральной конфигурации бензохинона как в случае **C15** (Рис. 29), так и в случае **C16**.

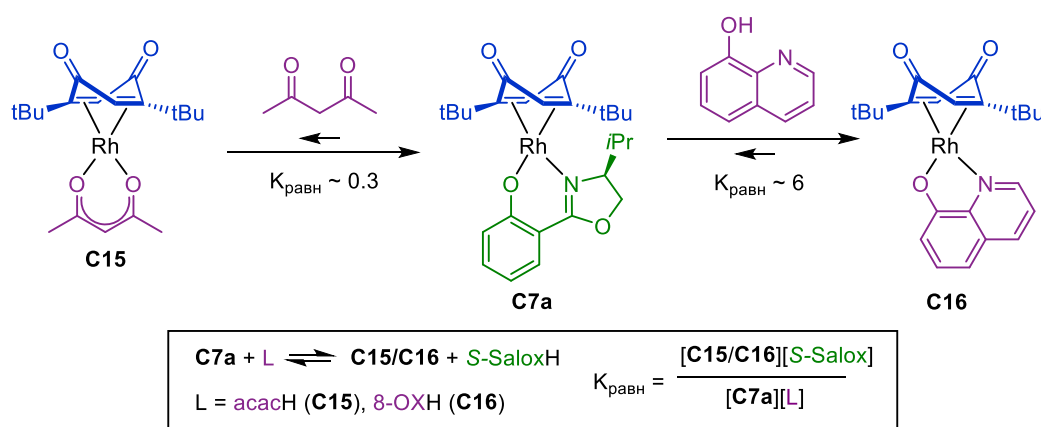


Схема 26. Обмен *S*-Salox на другие анионные лиганды с сохранением планарной хиральности бензохинона.

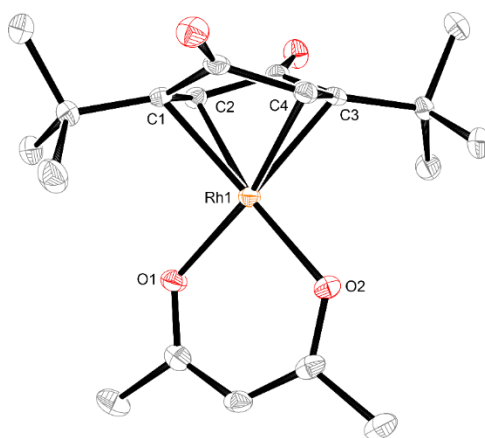


Рис. 29. Структура **C15** (эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 50%). Атомы водорода не показаны для наглядности. Избранные межзатомные расстояния (Å): Rh1—C1 2.177(3), Rh1—C2 2.141(3), Rh1—C3 2.169(2), Rh1—C4 2.142(2), Rh1—O1 2.017(2), Rh1—O2 2.014(2).

Поскольку по данным измеренных констант равновесия ацетилацетонатный комплекс **C15** оказался наименее термодинамически устойчивым из всего ряда **C7a-C15-C16**, на его примере мы решили оценить пределы стереохимической устойчивости планарно-хирального фрагмента в растворе. Оказалось, что **C15** является конфигурационно устойчивым как минимум в течение 24 часов при 80 °С в MeCN (см. детали в экспериментальной части). Это наблюдение подтверждает, что связь бензохинон-родий действительно достаточно стабильна, хоть она, как покажут дальнейшие эксперименты, и менее устойчива в сравнении с другими классическими диенами.

В дальнейшем мы изучили возможности синтеза циклопентадиенильных производных состава (Q)RhCp. Подобные комплексы ранее были синтезированы при координации фрагмента [Cp\*Rh]<sup>2+</sup> с гидрохиноном и последующем депротонировании, однако данный подход не позволяет получать планарно-хиральные производные бензохинонов [176]. Реакция **C7a** с избытком CpNa привела к быстрому замещению *S*-Salox и образованию циклопентадиенильного комплекса состава (*R,R*-tBu<sub>2</sub>-Q)RhCp (**C17**) с высоким выходом (Схема 27). Полученный комплекс легко протонируется HBF<sub>4</sub>, давая монокатионное производное [(*R,R*-tBu<sub>2</sub>-HQ)RhCp]BF<sub>4</sub> (**C18**), либо же в случае избытка кислоты дикатионный комплекс [(*R,R*-tBu<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>Q)RhCp](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**C19**). Как и во всех случаях ранее, *R,R*-конфигурация координированного бензохинона остается неизменной, о чем свидетельствуют данные РСА соединения **C19** (Рис. 30).

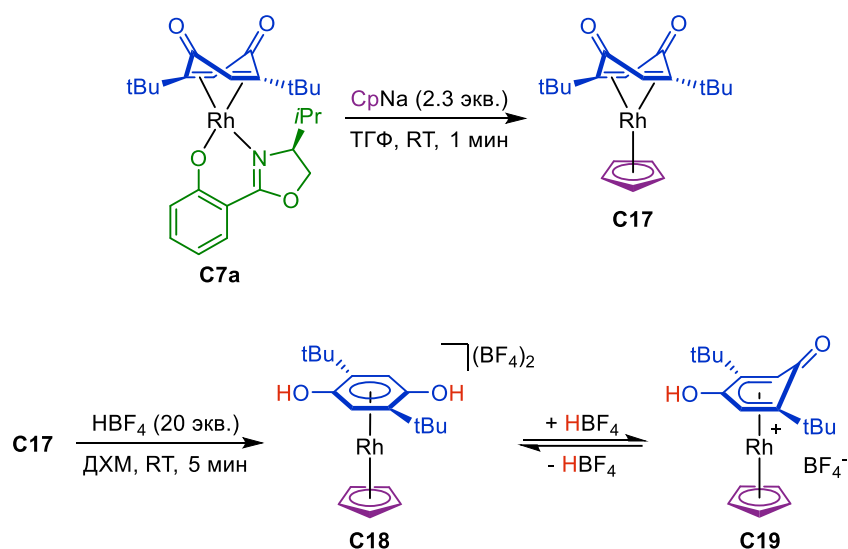
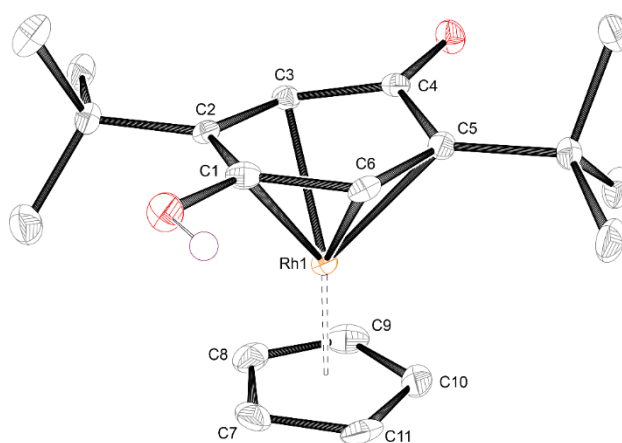


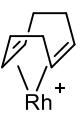
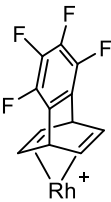
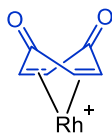
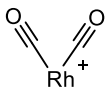
Схема 27. Получение циклопентадиенильных производных **C17-C19** с сохранением планарной хиральности.

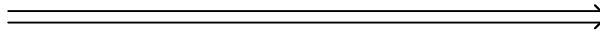




**Рис. 30.** Структура **C19** (эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 50%). Атомы водорода (кроме  $\text{OH}$ ) и  $\text{BF}_4^-$  противоион не показаны для наглядности. Избранные межатомные расстояния (Å):  $\text{Rh1—C1}$  2.276(4),  $\text{Rh1—C2}$  2.271(4),  $\text{Rh1—C3}$  2.214(4),  $\text{Rh1—C4}$  2.448(4),  $\text{Rh1—C5}$  2.277(4),  $\text{Rh1—C6}$  2.182(4),  $\text{Rh1—центр C}_p$  1.812.

Для рационального использования хиноновых комплексов  $\text{Rh(I)}$  в катализе было необходимо сравнить свойства координированных бензохинонов и других классических диенов. Как было отмечено, систематического изучения этого класса соединений ранее не проводилось, в то же время производные 1,4-бензохинонов являются привлекательными сильными  $\pi$ -лигандами для металлов 10-й группы:  $\text{Ni(0)}$ ,  $\text{Pd(0)}$  и  $\text{Pt(0)}$  [177–179]. Это можно объяснить большой долей обратного донирования с  $d^{10}$  оболочки  $\text{M(0)}$  на электронодефицитный лиганд, из-за чего хиноновые комплексы этих металлов оказываются даже более устойчивы, чем комплексы с другими классическими диенами, такими как 1,5-циклооктадиен. В то же время таких данных об устойчивости не существует для металлов 9-й группы. В связи с этим мы воспользовались методом DFT для определения электронных свойств комплексов  $\text{Rh(I)}$  с лигандами, обладающими разными способностями к обратному донированию: с 1,5-циклооктадиеном, тетрафторбензобарреленом, 1,4-бензохиноном и  $\text{CO}$  (Рис. 31). Сравнение атомных зарядов Хиршфельда на атоме  $\text{Rh}$  показало, что 1,4-бензохиноны являются значительно более электроноакцепторными лигандами в сравнении с классическими диенами и по своим электронным свойствам приближаются к карбонильным лигандам. Атомные заряды также хорошо коррелируют с энергиями уровня LUMO рассчитанных структур: для частиц  $(\text{Q})\text{Rh}^+$  и  $(\text{CO})_2\text{Rh}^+$  они значительно ниже, чем для  $(\text{COD})\text{Rh}^+$  и  $(\text{TFB})\text{Rh}^+$ , из чего следует ожидать большей Льюисовской кислотности хиноновых комплексов  $\text{Rh(I)}$  в сравнении с другими диеновыми производными. Экспериментально это можно наблюдать при образовании заряд-компенсированных комплексов типа **C11**, содержащих катионный фрагмент  $[(\text{Q})\text{RhL}_n]^+$ . Так, например, реакция хлоридного комплекса *rac*-**C10** с  $\text{NEt}_3^+\text{HCl}$  приводит к образованию соединения **C20** состава  $[\text{H}(\text{NEt}_3)][(\text{R,R-tBu}_2\text{-Q})\text{RhCl}_2]$  (см. детали в экспериментальной части). Такое поведение в большей степени характерно именно для производных  $[(\text{CO})_2\text{Rh}]^+$ , нежели для классических диеновых комплексов.

				
заряд на Rh (Хиршфельд)	0.41	0.41	0.53	0.53
LUMO, эВ	-8.31	-8.13	-9.92	-10.66

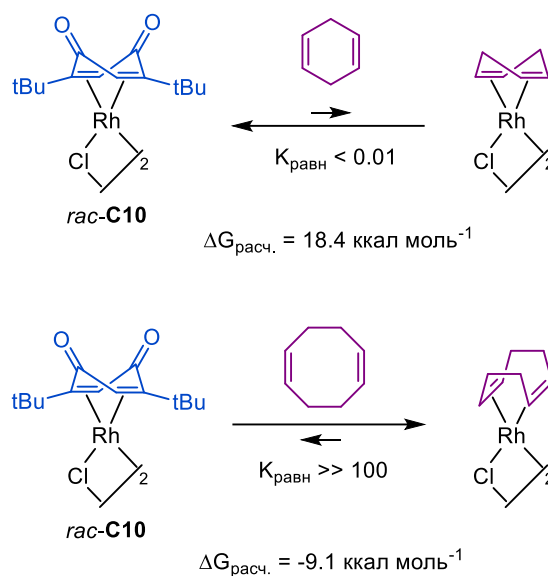
  
 Электроноакцепторный характер лиганда  
 Льюисовская кислотность и электрофильность металла

**Рис. 31.** Рассчитанные электронные свойства частиц состава Rh(I).

Наконец, мы решили экспериментально определить стабильность связи родий-бензохинон. Еще в 1969-м году в группе проф. Ногевеен было показано, что относительную силу связи диен-родий можно измерить при исследовании реакции вида  $[(\text{диен}_1)\text{RhCl}]_2 + 2\text{диен}_2 = [(\text{диен}_2)\text{RhCl}]_2 + 2\text{диен}_1$  при помощи  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии, поскольку равновесия такого типа наступают при комнатной температуре в течение нескольких минут [180]. Таким образом, прямая реакция обмена хлоридного комплекса **C10** с другими диенами может дать информацию о силе связывания tBu<sub>2</sub>-Q лиганда (Схема 28). В соответствии с классической моделью Дьюара-Чатта-Дункансона электроноакцепторная природа двух сопряженных кетогрупп 1,4-бензохинонов должна способствовать улучшению координационной способности хинонов в сравнении со структурно схожими производными 1,4-циклогексадиенов.

Действительно, при смешении хлоридного комплекса **C10** с избытком 1,4-циклогексадиена мы не наблюдали вытеснения хинонового лиганда и образования свободного tBu<sub>2</sub>-Q по крайней мере в первые часы. Однако при выдерживании полученной смеси в течение нескольких недель происходит постепенное выпадение осадка, а в спектре  $^1\text{H}$  наблюдается появление сигналов некоординированного бензохинона, хотя при этом большая часть исходного комплекса **C10** остается в растворе в неизменном виде. Мы предполагаем, что несмотря на значительное смещение равновесия этой реакции обмена в сторону исходного **C10** ( $K_{\text{равн}} < 0.01$ ), в системе всегда присутствует незначительное количество комплекса  $[(\text{C}_6\text{H}_8)\text{RhCl}]_n$ , который медленно осаждается на дне ЯМР ампулы, что делает весь процесс необратимым, из-за чего и наблюдается постепенное расходование исходного хинонового комплекса. DFT расчеты также подтверждают, что реакция вытеснения tBu<sub>2</sub>-Q под действием 1,4-циклогексадиена является крайне невыгодной термодинамически.

С другой стороны, комплекс **C10** мгновенно реагирует с 1,5-циклооктадиеном с образованием свободного  $t\text{Bu}_2\text{-Q}$  и комплекса  $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ . При использовании небольшого недостатка COD в спектре  $^1\text{H}$  также не наблюдается сигналов свободного циклооктадиена, поскольку этот диен нацело вытесняет  $t\text{Bu}_2\text{-Q}$ , что свидетельствует о смещении равновесия процесса обмена в сторону образования  $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$  со значениями  $K_{\text{равн}} > 100$ . И действительно, расчеты методом DFT свидетельствуют о том, что процесс образования  $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$  из **C10** с выигрышем энергии в 9.1 ккал моль $^{-1}$ . Кроме того, мы дополнительно использовали расчетные методы для поиска диена, обладающего схожей с  $t\text{Bu}_2\text{-Q}$  координационной способностью. Таким лигандом теоретически должен быть лабильный циклооктатетраен ( $\Delta G$  обмена = 0.54 ккал моль $^{-1}$ ), однако экспериментально данный факт подтвердить не удастся, поскольку в процессе обмена в любых растворителях происходит постепенное образование нерастворимого полимера  $[(\text{циклооктатетраен})\text{RhCl}]_n$ .



**Схема 28.** Определение относительной силы связывания бензохинонового лиганда.

В контексте проведенных исследований мы предполагаем, что координация бензохинонового фрагмента на Rh(I) благоприятна с точки зрения электронных факторов, а именно высокой доли обратного донирования за счет наличия электроноакцепторных групп в сопряжении с двойными связями. В то же время неподходящая геометрия жесткого шестичленного фрагмента хинона приводит к существенному снижению стабильности бензохиноновых комплексов Rh(I) в сравнении с другими известными диеновыми производными. На текущий момент не существует общей модели, которая позволяла бы заранее оценить прочность связи диен-металл. Мы предполагаем, что разработка такой теории существенно облегчила бы задачу по дизайну новых диеновых лигандов в будущем.

### Глава 3. Экспериментальная часть

Реакции проводились в предварительно высушенной посуде в атмосфере аргона с использованием стандартной техники Шленка, если не указано иное. Растворители, использовавшиеся для реакций, были предварительно очищены перегонкой над соответствующими осушителями и хранились под аргоном: гексан, ТГФ, толуол, 1,4-диоксан – над Na; ДХМ и ДХЭ – над CaH<sub>2</sub>; ацетонитрил – над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Остальные растворители имели чистоту не ниже «х.ч.» и не подвергались дополнительной очистке.

Комплексы [(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub> [116], [(CO)<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub> [116], лиганды Salox [181] и S,S-BOX [182], а также аддукт *N*-метилпирролидин-боран [149] синтезированы в соответствии с литературными методиками. Прочие реагенты были приобретены в Acros, Aldrich или ПиМ-Инвест и использовались без дополнительной очистки. Для колоночной хроматографии использовался силикагель Macherey-Nagel 60 (230–400 mesh), для тонкослойной хроматографии применялись пластины этой же фирмы (POLYGRAM SIL G/UV<sub>254</sub> 0.2 mm). Молекулярные сита (3Å) были предварительно высушены в течение 15 минут в микроволновой печи (750Вт), а затем дополнительно осушены в вакууме и хранились в атмосфере аргона.

Спектры ЯМР были записаны на приборах Bruker Avance 400 и Varian Inova 400. Химические сдвиги ( $\delta$ ) представлены в миллионных долях (ppm) по отношению к TMC (<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C), CFC<sub>3</sub> (<sup>19</sup>F) или VF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (<sup>11</sup>B), константы спин-спинового взаимодействия (*J*) приведены в герцах. В качестве стандарта для <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектров использованы сигналы CDC<sub>3</sub>, переведенные к соответствующей шкале относительно TMC:  $\delta_C \equiv 77.2$  ppm;  $\delta_H \equiv 7.26$  ppm.

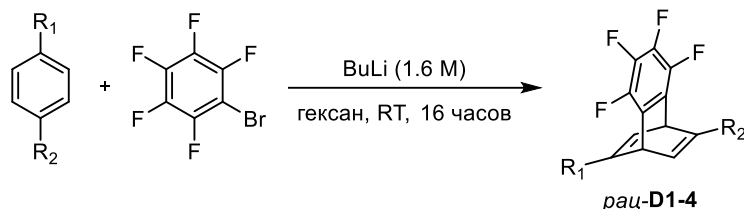
Инфракрасные спектры регистрировали с помощью спектрометра Shimadzu IRPrestige-21. Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) регистрировались на масс-спектрометре Bruker microTOF II, метод ионизации – электроспрей (ESI). Измерения проводились в режиме положительных ионов, напряжение на интерфейсном капилляре 4.5 кВ, эффективный диапазон сканирования *m/z* 50 – 3000. Температуры плавления определяли в открытых капиллярных трубках.

Анализы методом газовой хроматографии (GC) проводилась на приборе Chromatec Crystal 5000.2, снабженном AS-2M автосэмплером, капиллярными колонками Chiraldex B-TA или G-TA (30 м x 0.25 мм) и пламенно-ионизационном детектором. Энантиомерный избыток (*ee*) продуктов катализа определяли с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе Shimadzu. Скорость потока элюента составляла 1 мл/мин, если не указано иное.

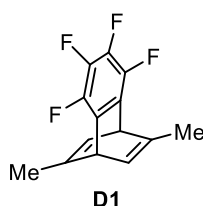
Кристаллографические данные получены на дифрактометрах APEX2 DUO CCD и Bruker Quest D8 CMOS (Mo-K $\alpha$  излучение,  $\lambda = 0.71073$  Å, графитовый монохроматор) при различных

температурах (298 К, 120 К или 100 К, подробности указаны в Таблицах 11-15). Кристаллографические данные и уточненные параметры для исследованных структур приведены в Таблицах 11-15.

### 3.1. Синтез рацемических тетрафторбарреленов (ТФВ) (1a-d)



В продуктую аргоном круглодонную колбу на 100 мл, снабженную якорем для магнитной мешалки и септой, поместили 1,4-дизамещенный бензол (1 экв. или избыток), бромопентафторбензол (x ммоль, n экв. – см. ниже) и 30 мл гексана. Полученный раствор охладили до  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  и затем добавляли соответствующее количество раствора BuLi в гексане (1.6M, x ммоль, n экв.) из шприца по каплям в течение 2 часов. По окончании добавления BuLi колбу отогрели до комнатной температуры и перемешивали полученную смесь в течение 16 часов. После этого реакционную смесь пропустили через слой Целита для удаления нерастворимых побочных продуктов. Гексан упарили и полученное желтое масло очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, продукт элюировали гексаном. Фракции, содержащие продукт, объединили, и после упаривания гексана получили практически бесцветное масло. В дальнейшем продукт либо очищали перекристаллизацией из кипящей смеси MeOH/iPrOH (2:1), либо использовали без дополнительной очистки.



Реакцию проводили, используя избыток п-ксилола (10 мл), 10 ммоль бромопентафторбензола и 10 ммоль BuLi. После перекристаллизации получили бесцветные кристаллы *рац-D1* с выходом 40% (1.01 г). Аналитические данные соответствуют описанным в литературе [183].

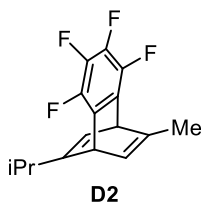
$T_{пл} = 62-63\text{ }^{\circ}\text{C}$  (MeOH/iPrOH) (лит.  $62-64\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). [184]  $R_f$ : 0.52 (гексан).

$^1\text{H ЯМР}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.34$  (dt,  $J = 6.0, 1.9$  Гц, 2H),  $4.79$  (d,  $J = 5.8$  Гц, 2H),  $1.90$  (d,  $J = 1.9, 6\text{H}$ ).

$^{13}\text{C ЯМР}$  (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 150.7, 141.6$  (dm,  $J_{\text{F-C}} = 245$  Гц),  $137.2$  (dm,  $J_{\text{F-C}} = 252$  Гц),  $131.3, 130.5 - 130.3$  (m),  $46.8, 19.3$ .

$^{19}\text{F}$  ЯМР (376.5 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -150.42$  (d,  $J = 19.5$  Гц, 2F),  $-162.80$  (d,  $J = 19.5$  Гц, 2F).

Элементный анализ: рассчитано для  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{F}_4$ : С, 66.14; Н, 3.96. Найдено: С, 64.44; Н, 4.25.



Реакцию проводили, используя 10 ммоль п-цимола, 10 ммоль бромопентафторбензола и 10 ммоль BuLi. После колоночной хроматографии получили бледно-желтое масло *рац*-**D2** с выходом 36% (1.97 г, 51% чистота) (в смеси с исходным п-цимолом и другими побочными продуктами).

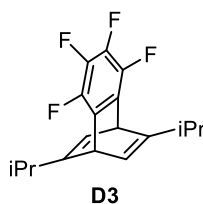
*R<sub>f</sub>*: 0.56 (гексан).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.35 - 6.26$  (m, 2H), 4.98 (dt,  $J = 5.9, 2.0$  Гц, 1H), 4.84 (dt,  $J = 5.9, 2.0$  Гц, 1H), 2.54 – 2.45 (m, 1H), 1.92 (d,  $J = 1.9$  Гц, 3H), 1.05 – 1.00 (m, 6H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 160.7, 151.1, 141.3$  (dm,  $J = 242$  Гц), 137.2 (dm,  $J_{\text{F-C}} = 251$  Гц), 131.4, 131.0 – 130.6 (m), 128.5, 46.6, 44.3, 32.0, 20.4, 20.2, 19.3.

$^{19}\text{F}$  ЯМР (376.5 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -150.51$  (t,  $J = 18.2$  Гц, 1F),  $-150.81$  (t,  $J = 19.0$  Гц, 1F),  $-162.92$  (t,  $J = 19.8$  Гц, 1F),  $-163.09$  (t,  $J = 20.1$  Гц, 1F).

HRMS (ESI-TOF,  $m/z$ ) рассчитано для  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{F}_4\text{Ag}$   $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ : 389.0077; Найдено: 389.0081.



Реакцию проводили, используя 20 ммоль 1,4-диизопропил-бензола, 30 ммоль бромопентафторбензола и 30 ммоль BuLi. После колоночной хроматографии получили бледно-желтое масло *рац*-**D3** с выходом 34% (7.42 г, 34.5% чистота) (в смеси с исходным диизопропил-бензолом и другими побочными продуктами).

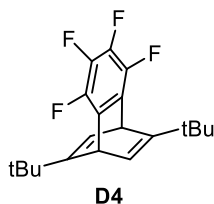
*R<sub>f</sub>*: 0.58 (гексан).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.31 - 6.27$  (m, 2H), 5.04 – 4.98 (m, 2H), 2.62 (m, 2H), 1.04 (d,  $J = 6.7$  Гц, 6H), 1.03 (d,  $J = 6.8$  Гц, 6H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 161.1, 141.3$  (dm,  $J_{\text{F-C}} = 245$  Гц), 137.2 (dm,  $J_{\text{F-C}} = 250$  Гц), 131.9 – 131.5 (m), 128.6, 44.2, 32.0, 20.4, 20.3.

$^{19}\text{F}$  ЯМР (376.5 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -150.75 \text{ — } -151.00$  (m, 2F),  $-162.90 \text{ — } -163.33$  (m, 2F).

HRMS (ESI-TOF, m/z) рассчитано для  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{F}_4\text{Ag}$   $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ : 417.0390; Найдено: 417.0397.



Реакцию проводили, используя 20 ммоль 1,4-ди-трет-бутил-бензола, 60 ммоль бромопентафторбензола и 60 ммоль BuLi. После перекристаллизации получили бесцветные кристаллы *рац*-**D4** с выходом 65% (4.39 г).

$T_{\text{пл}} = 115\text{-}117$  °C (MeOH/iPrOH). *R<sub>f</sub>*: 0.67 (гексан).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.24$  (dd,  $J = 6.1, 2.0$  Гц, 2H), 5.13 (m, 2H), 1.03 (s, 18H).

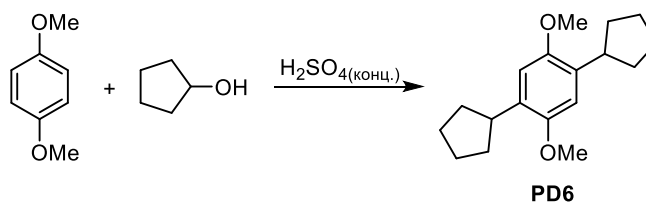
$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 163.9, 141.2$  (dm,  $J_{\text{F-C}} = 244$  Гц), 137.1 (dm,  $J_{\text{F-C}} = 250$  Гц), 131.7 – 131.1 (m), 127.9, 42.6, 34.4, 27.8.

$^{19}\text{F}$  ЯМР (376.5 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -150.76 \text{ — } -151.00$  (m, 2F),  $-162.99 \text{ — } -163.36$  (m, 2F).

Элементный анализ: рассчитано для  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{F}_4$ : C, 70.99; H, 6.55. Найдено: C, 70.91; H, 6.59.

Кристаллы, подходящие для рентгеноструктурного анализа, были получены при медленном охлаждении насыщенного при температуре кипения раствора *рац*-**D4** в iPrOH.

### 3.2. Синтез 1,4-бензохиноновых лигандов и их прекурсоров



На воздухе в круглодонную колбу на 25 мл, снабженную якорем для магнитной мешалки, поместили 1,4-диметоксибензол (4 г, 29 ммоль) и циклопентанол (4.4 мл, 4.2 г, 48 ммоль). Полученную смесь охладили до 0 °C и по каплям добавляли 10 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при интенсивном перемешивании. В течение пяти минут реакционная смесь стала красной. После окончания добавления кислоты смесь перемешивали еще 30 минут, после чего выключили перемешивание, закрыли колбу и оставили на 24 часа при комнатной температуре. Полученную смесь вылили в 200 мл холодной воды, после чего экстрагировали продукт эфиром (3 x 50 мл). Объединенные органические фракции промыли водой (50 мл), насыщенным раствором бикарбоната натрия (50 мл) и рассолом (50 мл), после чего сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После осушки

раствор отфильтровали, растворитель упарили на роторном испарителе. Полученный желтый остаток перекристаллизовывали из 20 мл кипящего EtOH. Получили 3.14 г (выход 48%) светло-бежевых кристаллов **PD6**.

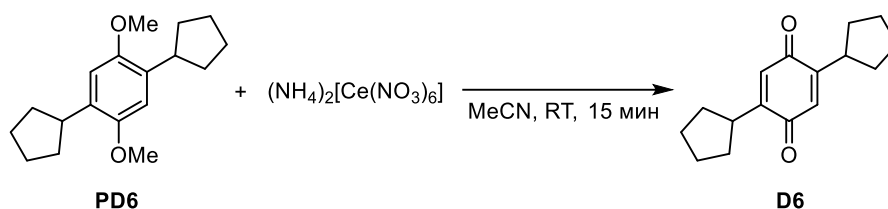
$T_{пл} = 94-96\text{ }^{\circ}\text{C}$  (EtOH).  $R_f$ : 0.76 (ПЭ/ЭА).

$^1\text{H ЯМР}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.76$  (s, 2H), 3.79 (s, 6H), 3.29 (tt,  $J = 9.7, 7.4$  Hz, 2H), 2.07 – 1.92 (m, 4H), 1.85 – 1.73 (m, 4H), 1.73 – 1.61 (m, 4H), 1.61 – 1.49 (m, 4H);

$^{13}\text{C ЯМР}$  (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 188.6, 152.7, 130.8, 38.5, 32.2, 25.3$ ;

$\text{ИК}$  (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2948, 2867, 1507, 1461, 1403, 1206, 1202, 1176, 1045, 867;

**Элементный анализ:** рассчитано для  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2$ : С, 78.79; Н, 9.55. Найдено: С, 78.74; Н, 9.37.



На воздухе в круглодонную колбу на 25 мл, снабженную якорем для магнитной мешалки, поместили 1,4-дициклопентил-2,5-диметоксибензол **PD6** (274 мг, 1 ммоль) и растворили в 10 мл ацетонитрила. К полученному раствору при перемешивании по каплям добавляли раствор  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  (1370 мг, 2.5 ммоль) в 2 мл воды. После окончания добавления окислителя реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 15 минут (продукт частично выпал в осадок), после чего разбавили водой (20 мл) и экстрагировали гексаном (2 x 15 мл). Органическую фазу сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворитель упарили при помощи роторного испарителя, а продукт очищали методом колоночной хроматографии (ПЭ/ЭА 20:1). После очистки получили 156 мг (выход 64%) желтых кристаллов **D6**.

$T_{пл} = 86\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $R_f$ : 0.64 (ПЭ/ЭА).

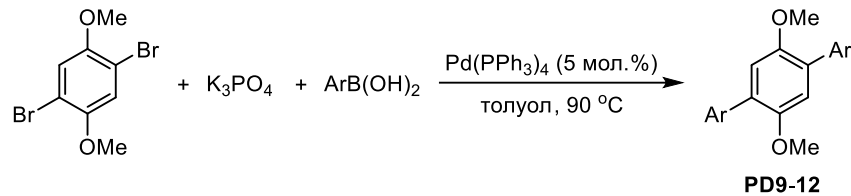
$^1\text{H ЯМР}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.52$  (s, 2H), 3.10 – 2.98 (m, 2H), 2.02 – 1.90 (m, 4H), 1.80 – 1.60 (m, 8H), 1.48 – 1.35 (m, 4H);

$^{13}\text{C ЯМР}$  (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 151.7, 132.6, 110.7, 56.7, 39.2, 33.5, 25.6$ ;

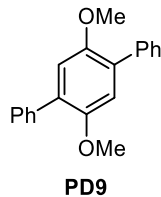
$\text{ИК}$  (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2947, 2869, 1648, 1453, 1375, 1325, 1248, 1126, 1066, 929;

**Элементный анализ:** рассчитано для  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$ : С, 78.65; Н, 8.25. Найдено: С, 78.39; Н, 8.27.





В снабженную якорем для магнитной мешалки колбу Шленка на 25 мл поместили 1,4-дибромо-2,5-диметоксибензол (888 мг, 3 ммоль),  $K_3PO_4$  (2120 мг, 10 ммоль), арилбороновую кислоту (7 ммоль) и  $Pd(PPh_3)_4$  (173 мг, 0.15 ммоль). Колбу трижды вакуумировали и заполняли аргоном. После этого добавили 12 мл толуола и полученную суспензию перемешивали при 90 °С до полной конверсии исходного дибромпроизводного. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь пропустили через слой Целита и разбавили водой. Смесь поместили в делительную воронку, отделили слой толуола, а водную фазу дополнительного экстрагировали ДХМ (2 x 20 мл). Органические фракции объединили и сушили над  $Na_2SO_4$ . После осушки раствор отфильтровали, растворитель упарили на роторном испарителе, а остаток очищали методом колоночной хроматографии (ДХМ/ПЭ).

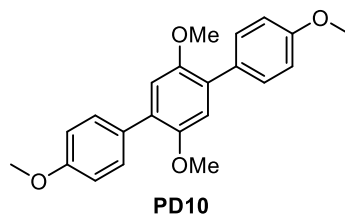


**PD9**, 774 мг (выход 89%).  $T_{пл} = 149-150$  °С.  $R_f$ : 0.38 (ПЭ/ДХМ 2:1).

$^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.63 - 7.59$  (m, 4H), 7.48 – 7.43 (m, 4H), 7.40 – 7.34 (m, 2H), 7.00 (s, 2H), 3.80 (s, 6H);

$^{13}C$  ЯМР (100.4 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 150.8, 138.4, 130.5, 129.6, 128.2, 127.3, 114.9, 56.6$ ;

ИК (KBr,  $cm^{-1}$ ): 1484, 1462, 1449, 1387, 1206, 1056, 1037, 759, 696, 678.

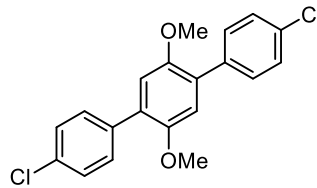


**PD10**, 934 мг (выход 89%).  $T_{пл} = 193$  °С.  $R_f$ : 0.50 (ПЭ/ДХМ 1:1).

$^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.58 - 7.51$  (m, 4H), 7.02 – 6.96 (m, 4H), 6.96 (s, 2H), 3.87 (s, 6H), 3.80 (s, 6H);

$^{13}C$  ЯМР (100.4 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 158.9, 150.7, 130.8, 130.7, 129.7, 114.6, 113.7, 56.5, 55.4$ ;

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1524, 1491, 1462, 1300, 1256, 1206, 1178, 1037, 842, 839.



**PD11**

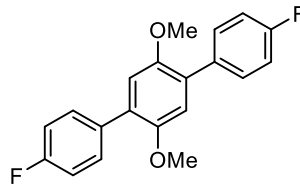
**PD11**, 890 мг (выход 83%).  $T_{\text{пл}} = 229\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $R_f$ : 0.41 (ПЭ/ДХМ 2:1).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.59 - 7.47$  (m, 4H),  $7.45 - 7.34$  (m, 4H),  $6.93$  (s, 2H),  $3.79$  (s, 6H);

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 150.7, 136.7, 133.3, 130.9, 129.6, 128.5, 114.6, 56.6$ ;

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1485, 1462, 1384, 1213, 1087, 1055, 1028, 1010, 832, 790;

**Элементный анализ:** рассчитано для  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_2$ : С, 66.87; Н, 4.49. Найдено: С, 66.87; Н, 4.51.



**PD12**

**PD12**, 672 мг (выход 64%).  $T_{\text{пл}} = 205\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $R_f$ : 0.38 (ПЭ/ДХМ 2:1).

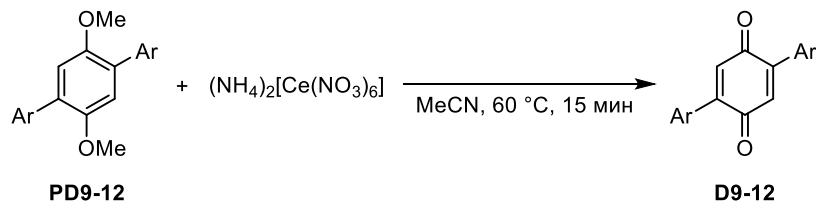
$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.59 - 7.51$  (m, 4H),  $7.17 - 7.09$  (m, 4H),  $6.94$  (s, 2H),  $3.79$  (s, 6H);

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 162.1$  (d,  $J_{F-C} = 246.2$  Hz),  $150.6, 134.1$  (d,  $J_{F-C} = 3.4$  Hz),  $131.1$  (d,  $J_{F-C} = 7.9$  Hz),  $129.5, 115.0$  (d,  $J_{F-C} = 21.3$  Hz),  $114.6, 56.4$ ;

$^{19}\text{F}$  ЯМР (376.5 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -115.35$ ;

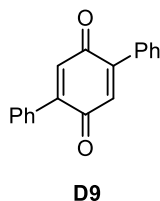
**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1524, 1494, 1461, 1386, 1215, 1158, 1055, 1028, 836, 615;

**Элементный анализ:** рассчитано для  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{F}_2\text{O}_2$ : С, 73.61; Н, 4.94. Найдено: С, 73.57; Н, 5.09.



На воздухе в плоскодонную колбу подходящего объема, снабженную якорем для магнитной мешалки, поместили замещенный диметоксибензол **PD9-12** (1 ммоль) и растворили в минимальном количестве горячего ацетонитрила (обычно 15-20 мл). К полученному раствору при перемешивании по каплям добавляли раствор  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  (1370 мг, 2.5 ммоль) в 2 мл

воды. После исчезновения зеленой окраски и образования желтого (**D9**), оранжевого (**D11** и **D12**) или красного (**D10**) осадка продукты были очищены следующим образом:



Образовавшуюся желтую суспензию разбавили 20 мл воды, перенесли в делительную воронку и экстрагировали ДХМ (3 x 20 мл). После объединения органические фракции сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , отфильтровали и сконцентрировали на роторном испарителе. Продукт перекристаллизовывали из кипящей смеси  $\text{CHCl}_3/\text{ПЭ}$ , получили 214 мг (выход 82%) ярко-желтого микрокристаллического продукта. Фильтрат после перекристаллизации упарили, а остаток очистили пропусканием через короткий слой силикагеля (элюент:  $\text{ПЭ}/\text{ДХМ}$  1:2). Получили дополнительные 27 мг продукта аналогичной чистоты. Суммарный выход составил 241 мг (93%).

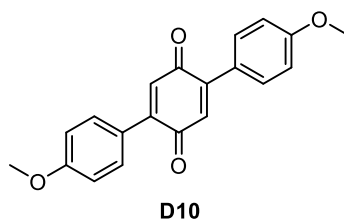
Кристаллы, подходящие для рентгеноструктурного анализа, были получены медленным упариванием растворителя из насыщенного раствора в ДХМ.

**D9**,  $T_{\text{пл}} = 214$  °C.  $R_f$ : 0.31 ( $\text{ПЭ}/\text{ДХМ}$  2:1).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.59 - 7.51$  (m, 4H),  $7.50 - 7.43$  (m, 6H), 6.98 (s, 2H);

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 187.1, 145.7, 133.3, 132.6, 130.3, 129.5, 128.7$ ;

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1640, 1605, 1444, 1351, 1194, 904, 770, 706, 697, 505.



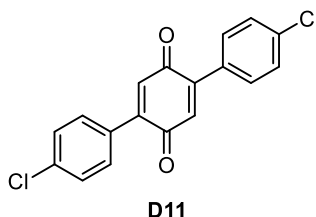
Образовавшуюся красную суспензию разбавили 20 мл воды, перенесли в круглодонную колбу на 50 мл и сконцентрировали на роторном испарителе примерно до 10 мл. Суспензию перенесли на стеклянный фильтр и последовательно промыли водой (3 x 5 мл), MeOH (2 x 3 мл) и ПЭ (2 x 3 мл). Продукт в виде красного порошка сушили на воздухе, а затем в вакууме. Суммарный выход составил 278 мг (94%).

**D10**,  $T_{\text{пл}} = 231$  °C.  $R_f$ : 0.14 ( $\text{ПЭ}/\text{ДХМ}$  2:1).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.59 - 7.50$  (m, 4H),  $7.02 - 6.95$  (m, 4H), 6.90 (s, 2H), 3.79 (s, 6H);

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 187.6, 161.5, 145.0, 131.7, 131.1, 125.0, 114.3, 55.6$ ;

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1646, 1607, 1588, 1509, 1304, 1253, 1173, 1029, 918, 812.



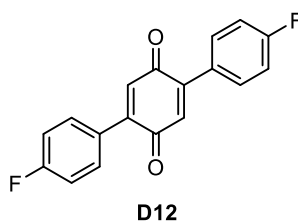
Образовавшуюся оранжевую суспензию разбавили 50 мл воды, перенесли в круглодонную колбу на 100 мл и сконцентрировали на роторном испарителе примерно до 10 мл. Суспензию перенесли на стеклянный фильтр и последовательно промыли  $\text{H}_2\text{O}$  (3 x 5 мл) и  $\text{MeOH}$  (3 мл). Колбу с фильтратом сменили на чистую, после чего осадок на фильтре растворили в минимальном количестве ДХМ (примерно 20 мл) и смыли в колбу, оставляя небольшое количество нерастворимых примесей на фильтре. Полученный раствор сконцентрировали на роторном испарителе, после чего вновь перенесли на чистый стеклянный фильтр (в виде взвеси с ПЭ) и дополнительно промыли  $\text{MeOH}$  (2 x 3 мл) и ПЭ (3 x 3 мл). Продукт в виде кристаллов цвета охры сушили на воздухе, а затем в вакууме. Суммарный выход составил 281 мг (85%).

**D11**,  $T_{\text{пл}} = 210$  °С.  $R_f$ : 0.30 (ПЭ/ДХМ 2:1).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.53 - 7.42$  (m, 8H), 6.96 (s, 2H);

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 186.6, 144.7, 136.8, 133.2, 130.8, 130.7, 129.1$ ;

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1651, 1596, 1491, 1349, 1194, 1097, 841, 811, 740, 507.



Образовавшуюся оранжевую суспензию разбавили 50 мл воды, перенесли в круглодонную колбу на 100 мл и сконцентрировали на роторном испарителе примерно до 10 мл. Суспензию перенесли на стеклянный фильтр и последовательно промыли  $\text{H}_2\text{O}$  (3 x 5 мл),  $\text{MeOH}$  (2 x 3 мл), ДХМ (2 x 3 мл) и ПЭ (2 x 3 мл). Желто-оранжевый продукт сушили на воздухе, а затем в вакууме. Суммарный выход составил 278 мг (94%). При последующей перекристаллизации продукта из кипящего толуола (примерно 1 мл на 5 мг вещества) получили 243 мг (выход 82%) аналитически чистого вещества в виде тонких игольчатых кристаллов. Для продукта не удалось зарегистрировать ЯМР спектры, поскольку он практически нерастворим в органических

растворителях, включая бензол, толуол, ДМФА, ДМСО и ацетонитрил, однако остальные аналитические данные соответствуют опубликованным ранее.

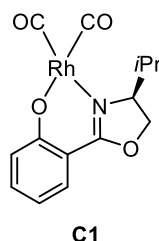
**D12**,  $T_{пл} = 275 - 276$  °C (278 – 279 после перекристаллизации).  $R_f$ : 0.31 (ПЭ/ДХМ 2:1).

**ИК** (KBr,  $cm^{-1}$ ): 1651, 1603, 1585, 1510, 1245, 1192, 1166, 923, 843, 519;

**Элементный анализ**: рассчитано для  $C_{18}H_{10}F_2O_2$ : С, 72.97; Н, 3.40. Найдено: С, 72.44; Н, 3.51.

### 3.3. Общая методика синтеза комплексов (*S*-Salox)Rh(L)<sub>2</sub>

В снабженную якорем для магнитной мешалки колбу Шленка на 10 мл поместили  $[(CO)_2RhCl]_2$  или  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  (19.5 мг, 0.05 ммоль, 1 экв.). Колбу трижды вакуумировали и заполняли аргоном, после чего добавили 1 мл ТГФ и соответствующее количество Salox лиганда ( $R = Me, Et, iPr$ ; 0.11 ммоль, 1.1 экв.). К полученной смеси при перемешивании по каплям добавляли раствор КОtBu (16.8 мг, 0.15 ммоль, 1.5 экв.) в 2 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 минут, после чего перенесли реакцию смесь в виалу на 10 мл. Растворитель упарили на роторном испарителе. Продукт несколько раз экстрагировали бензолом из полученного твердого остатка, после чего дополнительно пропустили полученный раствор через тонкий слой Целита. После упаривания растворителя и сушки в вакууме масляного насоса получили чистый продукт с выходом >90%.



**C1**, желтые кристаллы, продукт дополнительно очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, используя смесь 100:10:1 (гексан/ЭА/ $NEt_3$ ) в качестве элюента.

$[\alpha]^{20}_D +207$  (с 0.14,  $CH_2Cl_2$ ),  $R_f$ : 0.48 (10:1 гексан/ЭА).

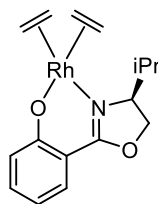
**<sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.67$  (dd,  $J = 8.2, 1.9$  Гц, 1H), 7.35 (ddd,  $J = 8.7, 6.8, 1.9$  Гц, 1H), 6.98 (d,  $J = 8.6$  Гц, 1H), 6.69 – 6.61 (m, 1H), 4.52 – 4.38 (m, 2H), 4.33 (dt,  $J = 8.9, 3.7$  Гц, 1H), 2.39 (heptd,  $J = 6.9, 3.4$  Гц, 1H), 1.01 (d,  $J = 7.0$  Гц, 3H), 0.78 (d,  $J = 6.8$  Гц, 3H).

**<sup>13</sup>C ЯМР** (100.4 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 186.4$  (d,  $J_{Rh-C} = 68.2$  Гц), 183.8 (d,  $J_{Rh-C} = 68.7$  Гц), 168.1, 165.9, 134.7, 129.5, 122.2 (d,  $J_{Rh-C} = 1.8$  Гц), 115.7, 108.7 (d,  $J_{Rh-C} = 1.8$  Гц), 74.1 (d,  $J_{Rh-C} = 1.8$  Гц), 67.8, 33.8, 19.0, 14.2.

**IR** (пленка,  $cm^{-1}$ ): 2070 (C=O), 1992 (C=O).

**HRMS** (ESI-TOF,  $m/z$ ) рассчитано для  $C_{14}H_{15}NO_4Rh$   $[M+H]^+$ : 364.0051; Найдено: 364.0057.

Кристаллы **C1**, подходящие для рентгеноструктурного анализа, были получены при охлаждении насыщенного при комнатной температуре раствора **C1** в гексане до  $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

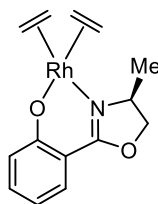
**C2a**

**C2a**, желтое или оранжевое кристаллическое вещество, стабильно на воздухе в течение нескольких дней.

$^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.67$  (dd,  $J = 8.1, 1.9$  Гц, 1H),  $7.39 - 7.25$  (m, 1H),  $6.89$  (d,  $J = 8.6$  Гц, 1H),  $6.60$  (t,  $J = 7.5$  Гц, 1H),  $4.46$  (dd,  $J = 8.9, 2.4$  Гц, 1H),  $4.37 - 1.72$  (m, 8H),  $4.24$  (t,  $J = 8.7$  Гц),  $3.74$  (dt,  $J = 8.5, 2.6$  Гц, 1H),  $2.36 - 2.16$  (m, 1H),  $1.01$  (d,  $J = 7.1$  Гц, 3H),  $0.74$  (d,  $J = 6.8$  Гц, 3H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 169.1, 165.8, 134.3, 129.8, 122.0$  (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 1.6$  Гц),  $114.7, 108.6, 67.4, 65.9, 33.7, 19.3, 14.5$ .

**HRMS** (ESI-TOF,  $m/z$ ) рассчитано для  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{Rh}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 364.0778; Найдено: 364.0789.

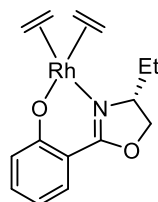
**C2b**

**C2b**, желтое или оранжевое кристаллическое вещество, стабильно на воздухе в течение нескольких дней.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.65$  (dd,  $J = 8.1, 1.7$  Гц, 1H),  $7.31 - 7.23$  (m, 1H),  $6.83$  (d,  $J = 8.6$  Гц, 1H),  $6.55$  (t,  $J = 7.5$  Гц, 1H),  $4.32 - 4.19$  (m, 2H),  $4.11 - 1.57$  (m, 8H),  $3.95 - 3.82$  (m, 1H),  $1.33$  (d,  $J = 6.4$  Гц, 3H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 169.1, 165.9, 134.3, 129.6, 122.0$  (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 1.7$  Гц),  $114.8, 108.8, 73.6, 56.7, 23.4$ .

**HRMS** (ESI-TOF,  $m/z$ ) рассчитано для  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{Rh}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 336.0465; Найдено: 336.0465.



C2c

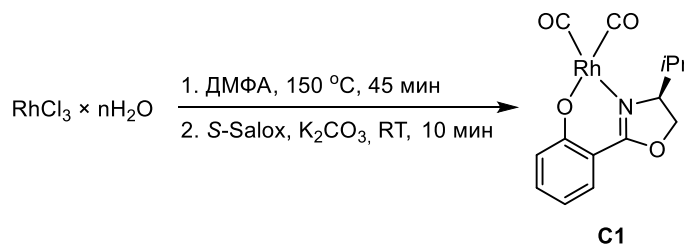
**C2c**, желтое или оранжевое кристаллическое вещество, стабильно на воздухе в течение нескольких дней.

**<sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.63 (dd, *J* = 8.2, 1.9 Гц, 1H), 7.27 (ddd, *J* = 8.6, 6.1, 1.9 Гц, 1H), 6.82 (d, *J* = 8.6 Гц, 1H), 6.59 – 6.50 (m, 1H), 4.34 (dd, *J* = 8.6, 2.0 Гц, 1H), 4.24 (t, *J* = 8.1 Гц, 1H), 4.10 – 1.41 (m, 8H), 3.69 – 3.56 (m, 1H), 1.93 – 1.74 (m, 1H), 1.63 – 1.47 (m, 1H), 0.91 (t, *J* = 7.6 Гц, 3H).

**<sup>13</sup>C ЯМР** (100.4 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 169.1, 165.9, 134.3, 129.7, 122.0 (d, *J*<sub>Rh-C</sub> = 1.7 Гц), 114.7, 108.7, 71.1, 62.5, 29.8, 9.7.

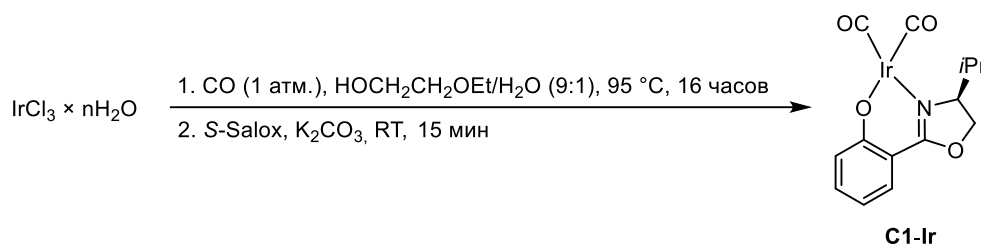
**HRMS** (ESI-TOF, *m/z*) рассчитано для C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>Rh [M+H]<sup>+</sup>: 350.0622; Найдено: 350.0631.

#### 3.4. Синтез комплексов (CO)<sub>2</sub>M(*S*-Salox) (M = Rh, Ir) из соответствующих гидратов MCl<sub>3</sub>



В снабженную якорем для магнитной мешалки колбу Шленка на 50 мл поместили RhCl<sub>3</sub> × nH<sub>2</sub>O (36% содержание Rh, 858 мг, 3 ммоль). Колбу трижды вакуумировали и заполняли аргоном, после чего добавили 15 мл ДМФА. Колбу погрузили в предварительно нагретую масляную баню при температуре 155 °C и оставили перемешиваться. По прошествию 45 минут цвет раствора изменился с красного на желтый, что свидетельствует об образовании [(CO)<sub>2</sub>RhCl<sub>2</sub>] в растворе. Полученную смесь охладили до комнатной температуры в токе аргона, добавили *S*-Salox (615 мг, 3 ммоль) и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1242 мг, 9 ммоль) и оставили перемешиваться 15 минут. Затем к содержимому колбы на воздухе прилили 25 мл воды, в результате чего образовалась желтая суспензия, которую перенесли в делительную воронку и экстрагировали эфиром (3 × 25 мл) или до тех пор, пока очередной органический слой не стал бесцветным. Эфирные фракции объединили и сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После осушки раствор отфильтровали и сконцентрировали на роторном испарителе, получили 1027 мг (выход 94%) продукта в виде оранжевого порошка, достаточно чистого для дальнейшего использования. Продукт может быть

дополнительно очищен колоночной хроматографией на деактивированном при помощи  $\text{NEt}_3$  силикагеле с использованием смеси ПЭ/ЭА/ $\text{NEt}_3$  200:10:1 в качестве элюента. После очистки получили 992 мг (выход 91%) аналитически чистого продукта в виде бледно-желтого порошка, который может храниться при  $-32\text{ }^\circ\text{C}$  несколько месяцев без видимых следов разложения. Аналитические данные продукты аналогичны описанным выше.



В снабженную якорем для магнитной мешалки колбу Шленка на 50 мл поместили  $\text{IrCl}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$  (54% содержание Rh, 355 мг, 1 ммоль) и  $\text{LiCl}$  (100 мг, 2.36 ммоль). К содержимому колбы добавили 1.5 мл воды и 13 мл 2-этоксиэтанола, и через полученную смесь пропускали ток аргона в течение 10 минут. К сосуду присоединили шарик, заполненный  $\text{CO}$  ( $\sim 1$  атм), и продули колбу для полного замещения аргона. После этого шарик вновь заполнили  $\text{CO}$ , присоединили к колбе и закрыли пробкой. Колбу поместили в предварительно нагретую масляную баню при температуре  $95\text{ }^\circ\text{C}$  и перемешивали под давлением  $\text{CO}$  всю ночь. По прошествию 16 часов образовался гомогенный раствор бледно-желтого цвета. Полученную смесь охладил до комнатной температуры, затем добавили *S*-Salox (205 мг, 1 ммоль) и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (690 мг, 5 ммоль) в токе  $\text{CO}$  и оставили перемешиваться 15 минут. Затем к содержимому колбы на воздухе прилили 30 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия, в результате чего образовалась желтая суспензия, которую перенесли в делительную воронку и экстрагировали эфиром (3 x 25 мл). Органические фракции объединили и сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После осушки раствор отфильтровали и сконцентрировали на роторном испарителе, продукт очищали фильтрацией через тонкий слой силикагеля (заполненная пипетка Пастера, высота слоя 5 см, элюент: ПЭ/ЭА 10:1). После упаривания и сушки в вакууме получили 433 мг (выход 96%) **C1-Ir** в виде оранжевого масла, которое медленно кристаллизуется при хранении в морозильной камере при  $-32\text{ }^\circ\text{C}$ .

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} +127$  (с 0.168,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).  $T_{\text{пл}} = 81 - 83\text{ }^\circ\text{C}$ .  $R_f$ : 0.56 (ПЭ/ЭА 8:1).

$^1\text{H ЯМР}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.73$  (dd,  $J = 8.2, 1.9$  Hz, 1H), 7.43 (ddd,  $J = 8.8, 6.9, 1.9$  Hz, 1H), 7.06 (dd,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 6.71 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 4.66 – 4.40 (m, 3H), 2.56 – 2.44 (m, 1H), 1.03 (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H), 0.77 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H);

$^{13}\text{C ЯМР}$  (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 174.1, 171.7, 166.9, 165.0, 135.1, 129.1, 122.5, 117.0, 108.8, 74.8, 68.6, 34.1, 18.9, 13.9$ ;



**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2964, 2073, 1967, 1617, 1542, 1484, 1405, 1248, 1082, 756;

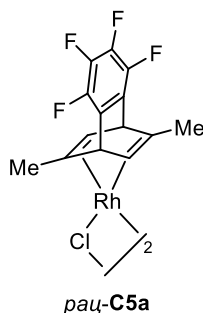
**Элементный анализ:** рассчитано для  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{IrNO}_4$ : C, 37.08; H, 3.33; N, 3.09. Найдено: C, 37.07; H, 3.40; N, 3.07.

### 3.5. Синтез рацемических комплексов [(рац-TFB)RhCl]<sub>2</sub> (C5a-d)

**Метод А:** в снабженную якорем для магнитной мешалки колбу Шленка на 100 мл поместили  $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$  (389 мг, 1 ммоль, 1 экв.) и соответствующий рацемический TFB лиганд (2.1 ммоль, 1.05 экв.). Колбу трижды вакуумировали и заполняли аргоном. После этого добавили 50 мл ДХМ и полученную практически гомогенную смесь перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре. После этого к реакционной смеси добавили небольшое количество силикагеля, растворитель упарили на роторном испарителе и полученный остаток очищали методом колоночной хроматографии ( $\text{SiO}_2$ , элюент: гексан/ЭА).

**Метод Б** аналогичен методу А, за тем исключением, что реакцию проводили в течение 120 часов (5 дней) при 40 °С. После указанного периода времени раствор сконцентрировали приблизительно до 5 мл и добавили 40 мл *i*PrOH, в результате чего целевой комплекс выпал в осадок. Полученное кристаллическое вещество отфильтровали и растворили в минимальном объеме ДХМ, перенесли в делительную воронку и промывали сначала водным  $\text{HCl}_{\text{конц}}$  (2 x 10 мл), затем водой (10 мл) и 15 мл раствора  $\text{NaCl}_{\text{нас}}$ . Органическую фазу отделили и сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , после чего аккуратно декантировали и упарили растворитель досуха сначала на роторном испарителе, а затем в вакууме масляного насоса.

**Метод В (из  $\text{RhCl}_3 \times x\text{H}_2\text{O}$ ):** в снабженную якорем для магнитной мешалки двугорлую колбу на 50 мл поместили 15 мл *i*PrOH и 5 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Смесь растворителей дегазировали путем пропускания аргона в течение 20 минут. Затем в колбу поместили  $\text{RhCl}_3 \times x\text{H}_2\text{O}$  (Rh 36%, 286 мг, 1 ммоль, 1 экв.) и рацемический TFB лиганд (1.1 ммоль, 1.1 экв.), после чего колбу закрыли пробкой. Полученную смесь перемешивали при 80 °С в течение 16 часов. Во время реакции наблюдалось либо образование желтого осадка, либо желтой эмульсии (в случаях, когда исходный лиганд был загрязнен примесями дизамещенных аренов). Осадок отфильтровали и промыли сначала *i*PrOH, а затем MeOH. В случае эмульсий продукт экстрагировали из реакционной смеси при помощи ДХМ (3 x 5 мл), органическую фазу промыли 10 мл раствора  $\text{NaCl}_{\text{нас}}$ , сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , после чего упарили растворитель и очищали продукт методом колоночной хроматографии ( $\text{SiO}_2$ , элюент: гексан/ЭА).

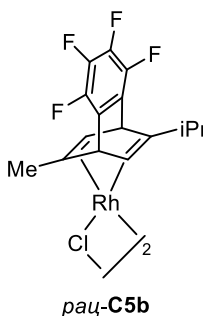


**рац-С5а** получали по методу А с выходом 97% (763 мг) или по методу В с выходом 95% (749 мг). Аналитические данные соответствуют описанным в литературе [183].

Желтый порошок,  $R_f$ : 0.38 (20:1 гексан/ЭА).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.29$  (d,  $J = 2.2$  Гц, 4H), 3.42 (d,  $J = 5.5$  Гц, 4H), 1.56 (s, 12H).

$^{19}\text{F}$  ЯМР (376.5 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -150.36 - -150.51$  (m, 4F),  $-162.67 - -162.89$  (m, 4F).



**рац-С5б** получали по методу А с выходом 94% (794 мг).

Желтый порошок,  $R_f$ : 0.43 (20:1 гексан/ЭА).

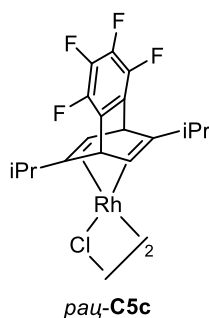
$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.50 - 5.20$  (m, 4H), 3.54 – 3.16 (m, 4H), 2.10 – 1.84 (m, 4H), 1.79 – 1.35 (m, 10H), 0.82 – 0.68 (m, 6H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 140.2$  (dm,  $J_{\text{F-C}} = 249$  Гц), 138.9 (dm,  $J_{\text{F-C}} = 253$  Гц), 127.5 – 126.9 (m), 126.1 – 125.6 (m), 66.8 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 12.2$  Гц), 48.9 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 11.4$  Гц), 48.3 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 11.5$  Гц), 46.6, 40.7 (d,  $J_{\text{F-C}} = 4.2$  Гц), 40.6, 32.8, 32.5, 21.9, 21.1, 20.8, 20.2.

$^{19}\text{F}$  ЯМР (376.5 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -146.69 - -147.15$  (m, 4F),  $-158.36 - -159.23$  (m, 4F).

**Элементный анализ:** рассчитано для  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{F}_8\text{Rh}_2$ : С, 45.69; Н, 3.35. Найдено: С, 45.64; Н, 3.48.

Кристаллы, подходящие для рентгеноструктурного анализа, были получены жидкостной диффузией метанола в насыщенный при комнатной температуре раствора комплекса **рац-С5б** в ДХМ.



рац-С5с получали по методу А с выходом 99% (891 мг) или по методу В с выходом 97% (872 мг).

Желтый порошок,  $R_f$ : 0.54 (20:1 гексан/ЭА).

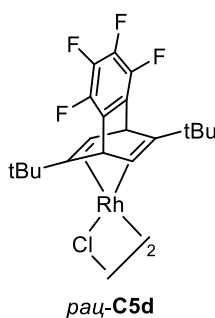
Ниже приведены сигналы ЯМР, соответствующие гомохиральному димеру. Спектр рацемического комплекса имеет более сложный характер из-за наличия гетерохиральной формы.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.40$  (d,  $J = 5.9$  Гц, 4H), 3.35 – 3.23 (m, 4H), 1.87 (d,  $J = 6.7$ , 12H), 1.73 (h,  $J = 6.8$  Гц, 4H), 0.75 (d,  $J = 6.8$  Гц, 12H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 139.4$  (dm,  $J_{\text{F-C}} = 243$  Гц), 138.7 (dm,  $J_{\text{F-C}} = 246$  Гц), 127.4 – 126.9 (m), 76.5 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 12.3$  Гц), 48.1 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 11.3$  Гц), 40.5 (d,  $J_{\text{F-C}} = 3.5$  Гц), 32.9, 21.2, 20.2.

$^{19}\text{F}$  ЯМР (376.5 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -146.67$  –  $-147.44$  (m, 4F),  $-158.61$  –  $-159.19$  (m, 4F).

Элементный анализ: рассчитано для  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{F}_8\text{Rh}_2$ : С, 48.18; Н, 4.04. Найдено: С, 48.24; Н, 4.17.



рац-С5д получали по методу Б с выходом 75% (712 мг).

Оранжевый порошок,  $R_f$ : 0.60 (20:1 гексан/ЭА).

Ниже приведены сигналы ЯМР, соответствующие гомохиральному димеру. Спектр рацемического комплекса имеет более сложный характер из-за наличия гетерохиральной формы.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.43$  (d,  $J = 6.0$  Гц, 4H), 3.26 (d,  $J = 5.9$  Гц, 4H), 1.14 (s, 36H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 139.2$  (dm,  $J_{\text{F-C}} = 247$  Гц),  $138.7$  (dm,  $J_{\text{F-C}} = 249$  Гц),  $128.4 - 127.0$  (m),  $81.0$  (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 10.2$  Гц),  $44.0$  (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 10.9$  Гц),  $42.7$ ,  $35.0$ ,  $27.7$ .

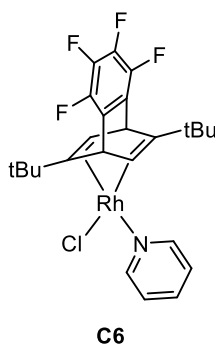
$^{19}\text{F}$  ЯМР (376.5 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -145.11 - -147.07$  (m, 4F),  $-157.58 - -159.75$  (m, 4F).

Элементный анализ: рассчитано для  $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{F}_8\text{Rh}_2$ : С, 50.39; Н, 4.65. Найдено: С, 49.97; Н, 4.72.

Кристаллы гомохирального димера *R,R*-**C5d** (полученного в дальнейшем после разделения рацемического комплекса – см. ниже), подходящие для рентгеноструктурного анализа, были получены жидкостной диффузией метанола в насыщенный при комнатной температуре раствор комплекса в ДХМ.

Для получения кристаллов гетерохирального димера *рац*-**C5d** предварительно были выращены кристаллы комплекса  $(\text{tBu}_2\text{-TFB})\text{Rh}^+(\text{BPh}_4)^-\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (*рац*-**C5d-BPh4**) в соответствии с аналогичной литературной методикой [126]. Бледно-желтые кристаллы этого соединения стабильны в твердом виде, однако при помещении в раствор ДХМ/MeOH разлагаются в течение нескольких недель, давая оранжевые кристаллы *рац*-**C5d** (гетерохиральный димер).

Пиридиновый аддукт *рац*-**C5d** (**C6**) получали его растворением в  $\text{CDCl}_3$  и последующим добавлением избытка пиридина (приблизительно 3.3 экв.). Образовавшийся аддукт характеризовали при помощи  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  ЯМР в растворе.



$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.90$  (br, 2H),  $7.68$  (t,  $J = 7.7$  Гц, 1H),  $7.29$  (br, 2H),  $5.59$  (br, 1H),  $5.50$  (br, 1H),  $3.61$  (br, 1H),  $2.88$  (br, 1H),  $1.17$  (br, 9H),  $0.72$  (br, 9H).

$^{19}\text{F}$  ЯМР (376.5 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 68.48$  (br, 1F),  $69.17$  (br, 1F),  $81.74$  (br, 2F).

Большинство сигналов в обоих спектрах уширены, что, вероятно, связано с наличием динамического равновесия *рац*-**C5в** и **C6** в растворе.

Кристаллы **C6**, подходящие для рентгеноструктурного анализа, были получены медленным упариванием  $\text{CDCl}_3$  из открытой ЯМР ампулы при комнатной температуре.

### 3.6. Подбор подходящего сорбента для разделения диастереомерных комплексов

Для оптимизации разделения хлоридных комплексов и комплексов с *S*-Salox лигандом (**L6**), был осуществлен следующий эксперимент:

В снабженную якорем для магнитной мешалки колбу Шленка поместили *rac*-**C5a** (39.2 мг, 0.05 ммоль, 1 экв.), КО<sub>t</sub>Bu (16.8 мг, 0.15 ммоль, 1.5 экв.) и *S*-Salox (22.5 мг, 0.11 ммоль, 1.1 экв.). Колбу трижды вакуумировали и заполняли аргоном, после чего добавили 1 мл ТГФ и перемешивали полученную смесь в течение 40 минут. После этого ТГФ упарили на роторном испарителе и к остатку добавили 10 мл ДХЭ. Полученный раствор разделили на 5 равных частей. К каждой порции добавили 561 мг соответствующего адсорбента (100 массовых эквивалентов, принимая выход реакции за количественный), полученные суспензии перемешивали в течение 30 секунд, после чего фильтровали через слой ваты. Растворитель упаривали и быстро высушивали остаток в вакууме масляного насоса (5 минут, 0.5 Торр). Смеси растворяли в CDCl<sub>3</sub> (600 мкл), переносили в ЯМР ампулу, добавляли внутренний стандарт (1,1,2,2-тетрахлорэтан, ~10 мг) и определяли содержание обоих диастереомеров по <sup>1</sup>H ЯМР.

**Таблица 10.** Стабильность диастереомеров **C3a** и **C4a** по отношению к разным адсорбентам.

#	адсорбент	<b>C3a</b> , мкмоль	<b>C4a</b> , мкмоль	<i>S</i> -Salox, мкмоль
1	Целит	10	9.7	следы
2	Силикагель	9.6	5.2	4.5
3	Силикагель + 100 мкл NEt <sub>3</sub>	10	9.7	следы
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (pH = 9)	9.2	6	3.2
5	Florisil	9.6	7.8	1.7
6	Целлюлоза	10	9.1	следы

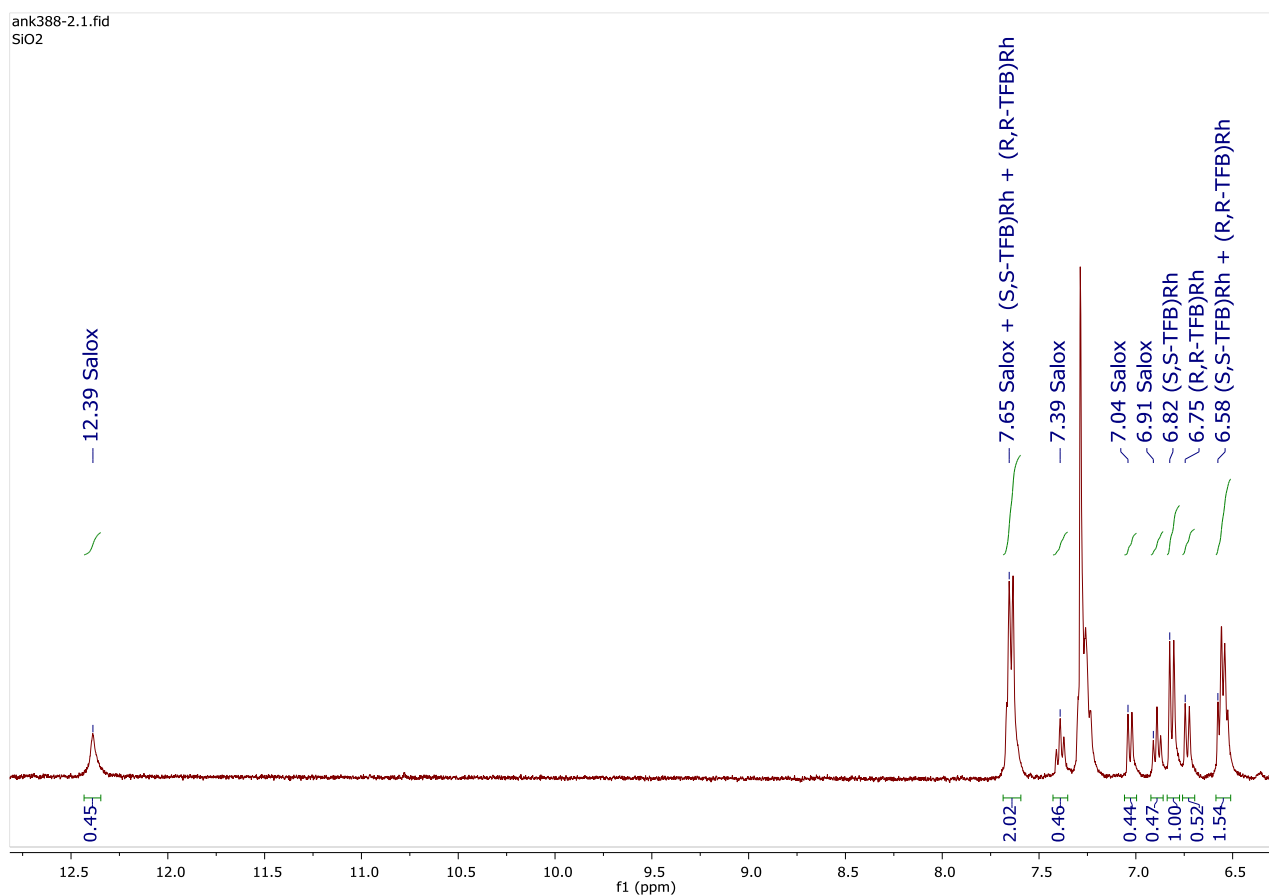


Рис. 32. Показательный  $^1\text{H}$  ЯМР спектр реакционной смеси **C3a** и **C4a** после сорбции на силикагеле.

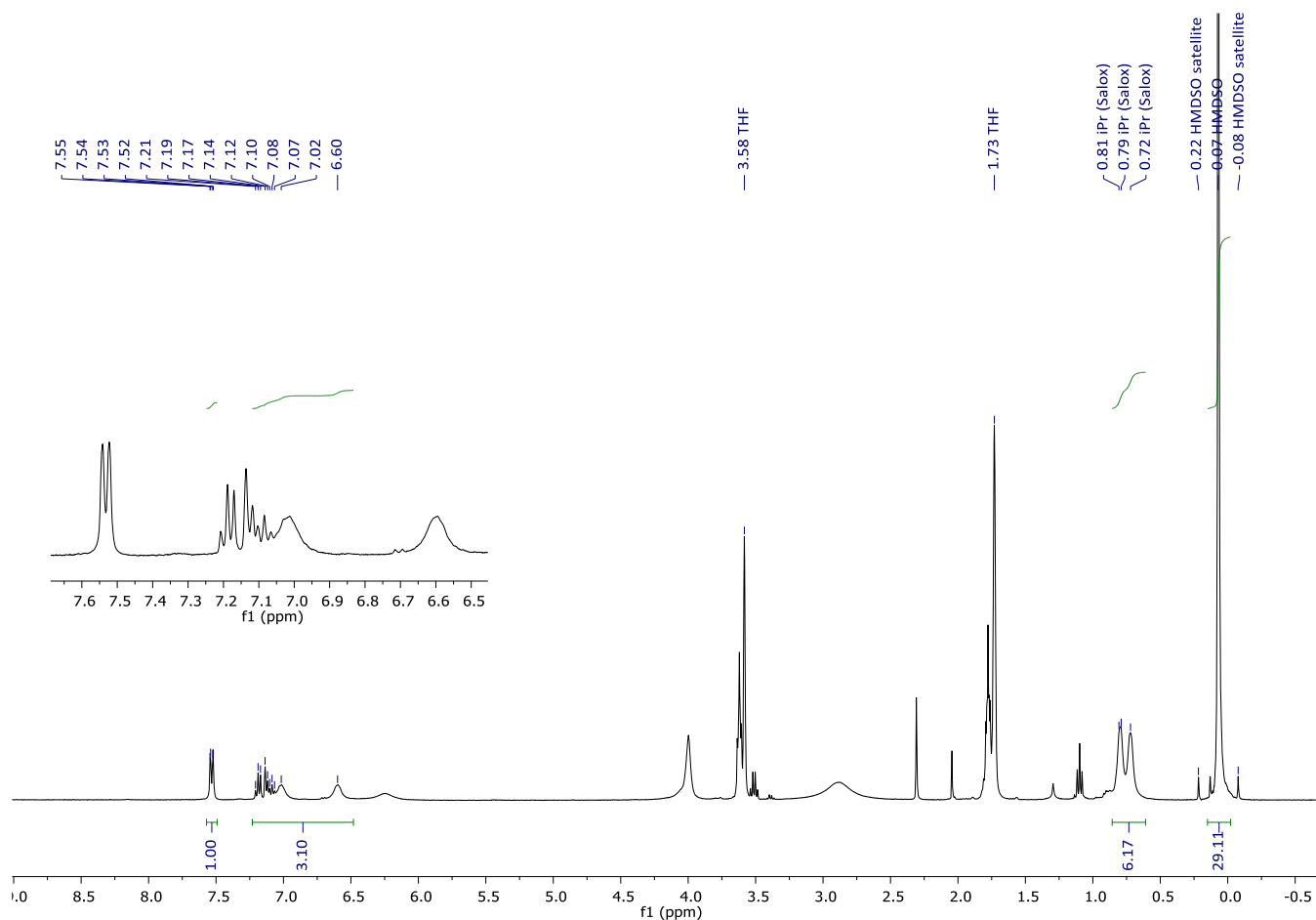
### 3.7. Синтез натриевой соли *S*-Salox

В снабженную якорем для магнитной мешалки колбу Шленка на 100 мл поместили NaH (60% дисперсия в минеральном масле, 280 мг, 7 ммоль, 1.39 экв.). Колбу трижды вакуумировали и заполняли аргоном, после чего дважды промыли гидрид ТГФ (2 x 2 мл). К промытому NaH добавили 60 мл ТГФ и к полученной суспензии при интенсивном перемешивании добавляли *S*-Salox (1033 мг, 5.04 ммоль, 1 экв.) по каплям во избежание интенсивного выделения водорода. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа, после чего убрали магнитную мешалку и дали твердому остатку осесть на дно колбы. Полученный бледно-желтый раствор аккуратно перенесли в заполненную аргоном колбу на 100 мл для дальнейшего хранения.

Для определения точной концентрации полученного анионного лиганда в растворе отбирали аликвоту (200 мкл), упаривали ТГФ в вакууме и приливали ТГФ- $d_8$ . К полученному раствору добавляли приблизительно 10 мг гексаметилдисилоксана в качестве внутреннего стандарта, после чего анализировали полученную смесь методом  $^1\text{H}$  ЯМР, считая, что все сигналы в ароматической области соответствуют целевому продукту. Измерения повторяли 3

раза и определяли среднюю концентрацию. Выход в ходе данной реакции обычно составляет 95-98%.

Раствор, полученный по описанной выше методике, может храниться год в атмосфере аргона при комнатной температуре без изменения концентрации.



**Рис. 33.** Показательный ЯМР спектр натриевой соли S-Salox в ТГФ. Общая концентрация определялась по отношению к сигналам протонов гексаметилдисилоксана (HMDSO, 0.07 ppm).

### 3.8. Общая методика разделения диастереомерных комплексов и хиральных хлоридов

В снабженную якорем для магнитной мешалки колбу Шленка на 100 мл поместили *рац*-**S5a-d** (0.5 ммоль/1 ммоль Rh, 1 экв.). Колбу трижды вакуумировали и заполняли аргоном, после чего добавили 50 мл ТГФ. После перемешивания раствора в течение 10 минут и полного растворения исходного хлорида добавляли раствор натриевой соли S-Salox (0.0084M, 5.36 мл, 0.45 ммоль, 0.45 экв.) по каплям в токе аргона и при интенсивном перемешивании. Колбу закрыли пробкой, реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 16 часов. После этого на воздухе добавили 1 мл морфолина, ТГФ упаривали на роторном испарителе, а остаток очищали методом колоночной хроматографии на деактивированном силикагеле.

**Внимание: следующий шаг крайне важен для эффективного разделения продуктов.**

Методика деактивации адсорбента: к силикагелю добавили минимальное количество смеси гексан/морфолин (50:1), необходимое для получения подвижной суспензии. Смесь перемешивали в течение 15 минут, после чего перенесли на стеклянную колонку. Добавка морфолина выполняет две основных функции:

- 1) нейтрализует кислотные силанольные группы на поверхности силикагеля
- 2) обращает полярность фракций основных продуктов (см. Рис. 34 ниже), позволяя добиться эффективного разделения

**C3a-d** + **C4a-d** элюировали в качестве первой желтой фракции смесью гексан/ЭА/морфолин (60:2:1). Растворитель упарили на роторном испарителе, остаток растворили в 5 мл ТГФ, и прилили к нему избыток 12М HCl (0.5 мл). Раствор перемешивали в течение 5 минут, после чего добавили 10 мл воды и экстрагировали продукт ДХМ (3x5 мл). Органические фракции объединили и сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После декантации раствора и упаривания растворителя получили желтый или оранжевый порошок **R,R-C5a-d**, который промыли MeOH (3 x 1 мл) для удаления *S*-Salox.

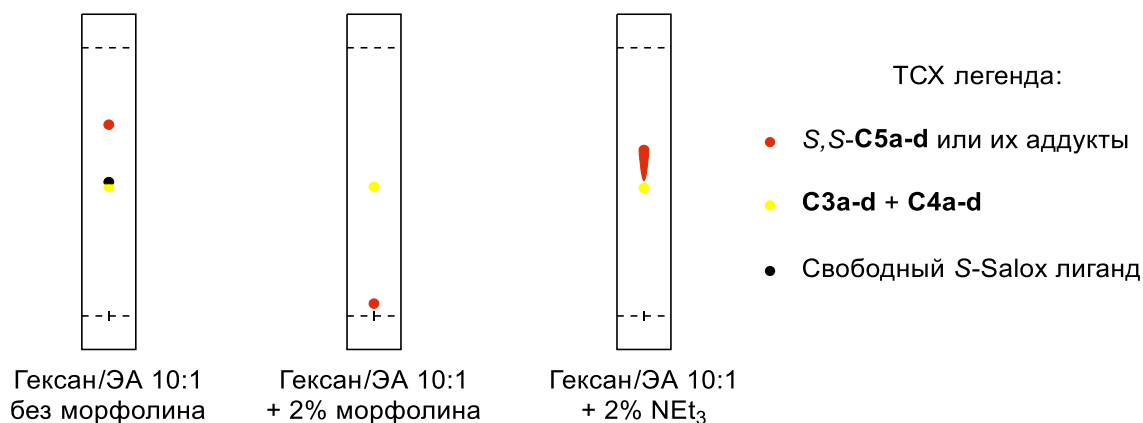
Аддукт морфолина элюировали в качестве второй оранжевой фракции чистым ЭА или ДХМ. После упаривания растворителя и растворения в ТГФ к продукту прилили избыток 12М HCl, дальнейшее выделение проводили аналогично *R,R*-энантиомеру, получили желтый или оранжевый порошок **S,S-C5a-d**.

В случае **C5a** и **C5d** также удалось собрать третью фракцию, которую элюировали метанолом с каплей 12М HCl. В ходе последующих экстракции, упаривания и сушки получили **S,S-C5a** или **S,S-C5d** соответственно, с энантиомерной чистотой аналогичной второй фракции.

**S,S-C5c** и **S,S-C5d** дополнительно перекристаллизовали из смеси ДХМ/MeOH. Комплексы растворили в минимальном количестве ДХМ (~ 200 мкл), после чего аккуратно прилили 5-10 мл MeOH. В результате медленной жидкостной диффузии получили кристаллы с энантиомерной чистотой >99% и с хорошими выходами (70-90% от исходной массы, выходы зависят от количества использованного ДХМ).

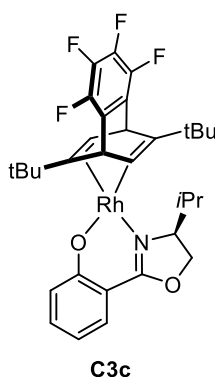
*S*-Salox, полученный при очистке первой фракции, может быть очищен путем пропускания остатка через колонку с SiO<sub>2</sub> (элюент: гексан/ЭА 20:1) с выходом >90%.





**Рис. 34.** ТСХ анализы реакционной смеси в различных системах растворителей.

Соединения **C3a**, **C3b** и **C3d** перевели в соответствующие хлоридные димеры без характеристики. Комплекс **C3c** был полностью охарактеризован:



**C3c**, бледно-желтые кристаллы,  $R_f$ : 0.48 (10:1 гексан/ЭА).

**<sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.62 (dd,  $J = 8.2, 1.9$  Гц, 1H), 7.24 (m, 1H), 6.79 (d,  $J = 8.6$  Гц, 1H), 6.52 (t,  $J = 7.4$  Гц, 1H), 5.29 (dt,  $J = 5.9, 1.9$  Гц, 1H), 5.23 (dt,  $J = 6.0, 2.1$  Гц, 1H), 4.35 (dd,  $J = 9.0, 2.9$  Гц, 1H), 4.13 (t,  $J = 8.8$  Гц, 1H), 3.57 (dt,  $J = 8.8, 3.1$  Гц, 1H), 3.46 (d,  $J = 6.1$  Гц, 1H), 2.66 (d,  $J = 5.7$  Гц, 1H), 2.61-2.52 (m, 1H), 2.12 (hept,  $J = 6.9$  Гц, 1H), 1.49 (d,  $J = 6.0$  Гц, 3H), 1.38 (d,  $J = 6.7$  Гц, 3H), 1.02 (d,  $J = 7.1$  Гц, 3H), 0.90 (d,  $J = 6.9$  Гц, 3H), 0.83 (d,  $J = 6.8$  Гц, 3H), 0.72 (d,  $J = 6.2$  Гц, 3H).

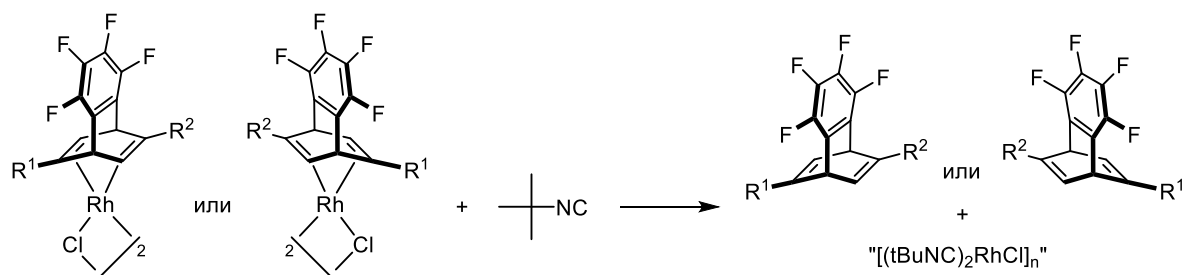
**<sup>13</sup>C ЯМР** (100.4 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 169.7, 165.0, 140.7 - 136.6$  (m, 4C), 134.0, 129.9, 128.9 - 128.3 (m), 128.1 - 127.5 (m), 122.3, 114.0, 108.7, 83.6 (d,  $J_{Rh-C} = 11.8$  Гц), 72.2 (d,  $J_{Rh-C} = 12.6$  Гц), 71.5, 66.9, 51.7 (d,  $J_{Rh-C} = 9.4$  Гц), 42.6 (d,  $J_{Rh-C} = 10.7$  Гц), 41.2, 38.8, 34.1, 32.8, 31.8, 21.1, 20.75, 20.72, 19.9, 19.3.

**<sup>19</sup>F ЯМР** (376.5 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -147.45 - -147.62$  (m, 1F),  $-148.02 - -148.21$  (m, 1F),  $-160.21 - -160.44$  (m, 2F).

**HRMS** (ESI-TOF, m/z) рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>F<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>Rh [M+H]<sup>+</sup>: 618.1497; Найдено: 618.1501.

Кристаллы **C3c**, подходящие для рентгеноструктурного анализа, были получены жидкостной диффузией метанола в насыщенный при комнатной температуре раствор комплекса в ДХМ.

Энантиомерную чистоту полученных комплексов **C5a-d** определяли непрямым методом:



На воздухе к образцу хирального комплекса (1-2 мг) добавили избыток tBuNC (20 мкл), что привело к количественному замещению хирального TFB лиганда (**D1-D4**). К смеси добавили 1 мл гексана, и полученный раствор с осадком пропустили через короткий слой SiO<sub>2</sub>. Растворитель упарили на ротормном испарителе, после чего остаток дополнительно сушили в вакууме масляного насоса в течение нескольких минут для удаления большей части изонитрила. Значения *ee* определяли методом ГХ на хиральной стационарной фазе.

*R,R*-**C5a** (166 мг, выход 42%, 67% *ee*) и *S,S*-**C5a** (200 мг, выход 51%, 48% *ee*) были получены в соответствии с общей методикой.

Энантиомерный избыток определяли на колонке Chiraldex В-ТА (30 м x 0.25 мм, температура блока ввода пробы – 250 °С; начальная температура колонки – 100 °С в течение первых 2 минут, после чего температуру повышали до 150 °С со скоростью 5 °С/мин; температура детектора – 250 °С; скорость газа-носителя (He) – 37.586 см/с). *t<sub>R</sub>* = 16.48 мин для *S,S*-**D1**, *t<sub>R</sub>* = 21.49 мин для *R,R*-**D1**.

*R,R*-**C5b** (165 мг, выход 39%, 92% *ee*) и *S,S*-**C5b** (190 мг, выход 45%, 67% *ee*) были получены в соответствии с общей методикой.

Энантиомерный избыток определяли на колонке Chiraldex В-ТА (30 м x 0.25 мм, температура блока ввода пробы – 250 °С; начальная температура колонки – 130 °С в течение первых 2 минут, после чего температуру повышали до 145 °С со скоростью 5 °С/мин; температура детектора – 250 °С; скорость газа-носителя (He) – 40 см/с). *t<sub>R</sub>* = 17.68 мин для *S,S*-**D2**, *t<sub>R</sub>* = 20.51 мин для *R,R*-**D2**.

*R,R*-**C5c** (176 мг, выход 35%, >99% *ee*) и *S,S*-**C5c** (185 мг, выход 37%, 84% *ee*) были получены в соответствии с общей методикой.

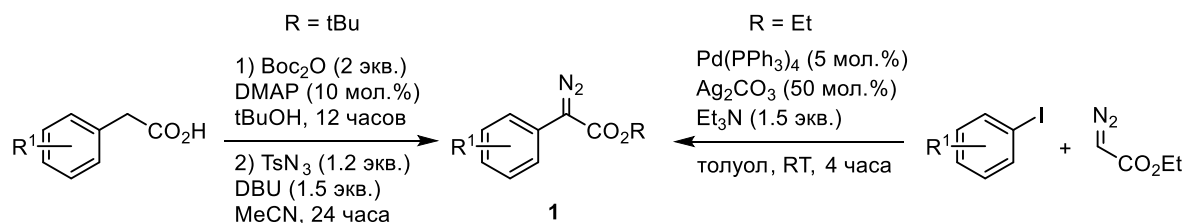
Энантиомерный избыток определяли на колонке Chiraldex В-ТА (30 м x 0.25 мм, температура блока ввода пробы – 250 °С; температура колонки – 145 °С; температура детектора

– 250 °С; скорость газа-носителя (He) – 45 см/с).  $t_R = 22.03$  мин для *S,S*-**D3**,  $t_R = 23.05$  мин для *R,R*-**D3**.

*R,R*-**C5d** (214 мг, выход 44%, >99% *ee*) и *S,S*-**C5d** (252 мг, выход 53%, 94% *ee*) были получены в соответствии с общей методикой.

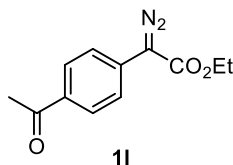
Энантиомерный избыток определяли на колонке Chiraldex G-TA (30 м x 0.25 мм, температура блока ввода пробы – 250 °С; начальная температура колонки – 130 °С в течение первых 2 минут, после чего температуру повышали до 140 °С со скоростью 5 °С/мин; температура детектора – 250 °С; скорость газа-носителя (He) – 36 см/с).  $t_R = 36.84$  мин для *S,S*-**D4**,  $t_R = 38.79$  мин для *R,R*-**D4**.

### 3.9. Синтез диазосоединений



Соединения **1a-h** были получены по двухстадийной схеме из замещенных фенилуксусных кислот. На первой стадии кислоты были переведены в соответствующие трет-бутильные эфиры [185]. На второй стадии использовалась стандартная методика для реакции диазопереноса (реакция Регитца) [186].

Этиловые эфиры **1i-p** были получены из соответствующих арилиодидов и этилдиазоацетата по реакции сочетания [187]. Аналитические данные для впервые синтезированных соединений приведены ниже.



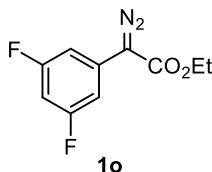
Синтезировали по общей методике ( $R = Et$ ) из 4'-иодацетофенона с выходом 66% (150 мг).

**11**, желтый порошок.  $R_f$ : 0.60 (гексан/ЭА 2:1).

$^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.95$  (d,  $J = 8.7$  Гц, 2H), 7.58 (d,  $J = 8.7$  Гц, 2H), 4.35 (q,  $J = 7.1$  Гц, 2H), 1.35 (t,  $J = 7.1$  Гц, 3H).

$^{13}C$  ЯМР (100.4 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 197.2, 164.4, 134.1, 131.6, 129.1, 123.1, 61.4, 26.6, 14.6$ .

**Элементный анализ:** рассчитано для  $C_{12}H_{12}N_2O_3$ : С, 62.06; Н, 5.21; N, 12.06. Найдено: С, 62.05; Н, 5.38; N, 11.89.



Синтезировали по общей методике ( $R = Et$ ) из 1,3-дифтор-5-иодбензола с выходом 45% (102 мг).

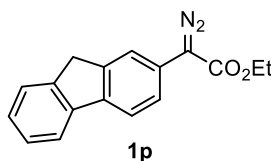
**1o**, желтый порошок.  $R_f$ : 0.65 (гексан/ЭА 10:1).

$^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.06$  (dt,  $J = 7.3, 2.1$  Гц, 2H),  $7.60$  (tt,  $J = 8.8, 2.3$  Гц, 1H),  $4.34$  (q,  $J = 7.1$  Гц, 2H),  $1.34$  (t,  $J = 7.1$  Гц, 3H).

$^{13}C$  ЯМР (100.4 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 164.2, 163.5$  (dd,  $J = 247.4, 13.6$  Гц),  $129.9, 106.8 - 106.0$  (m),  $100.9$  (t,  $J = 25.5$  Гц),  $61.5, 14.6$ .

$^{19}F$  ЯМР (376.5 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta = -108.71$  (s).

**Элементный анализ:** рассчитано для  $C_{10}H_8F_2N_2O_2$ : С, 53.10; Н, 3.57; N, 12.39. Найдено: С, 53.46; Н, 4.03; N, 11.58.



Синтезировали по общей методике ( $R = Et$ ) из 2-иодофлуорена с выходом 44% (120 мг).

**1p**, порошок персикового цвета.  $R_f$ : 0.48 (гексан/ЭА 10:1).

$^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.82 - 7.73$  (m, 3H),  $7.54$  (d,  $J = 7.4$  Гц, 1H),  $7.43$  (d,  $J = 8.1$  Гц, 1H),  $7.38$  (t,  $J = 7.5$  Гц, 1H),  $7.30$  (t,  $J = 7.4$  Гц, 1H),  $4.36$  (q,  $J = 7.1$  Гц, 2H),  $3.91$  (s, 2H),  $1.37$  (t,  $J = 7.1$  Гц, 3H).

$^{13}C$  ЯМР (100.4 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 165.6, 144.3, 143.3, 141.3, 139.9, 127.0, 126.9, 125.2, 123.7, 122.7, 121.0, 120.4, 119.9, 61.2, 37.1, 14.7$ .

**Элементный анализ:** рассчитано для  $C_{17}H_{14}N_2O_2$ : С, 73.37; Н, 5.07; N, 10.07. Найдено: С, 72.90; Н, 5.44; N, 9.69.

### 3.10. Общая методика для каталитических реакций

В снабженную якорем для магнитной мешалки колбу Шленка на 10 мл поместили *R,R*-**C5c** (0.9 мг, 0.001 ммоль, 1 мольный %) и небольшое количество 3Å молекулярных сит. Колбу трижды

вакуумировали и заполняли аргоном, после чего последовательно добавили 1 мл ДХЭ, *N*-метилпирролидин-боран (14.8 мг, 0.15 ммоль, 1.5 экв.) и соответствующее диазосоединение **1a-p** (0.1 ммоль, 1 экв.). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2-48 часов до полного израсходования исходного диазосоединения (обесцвечивание раствора, контроль по ТСХ). К реакционной смеси добавили минимальное количество SiO<sub>2</sub>, растворитель упарили на роторном испарителе. Остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюируя продукт градиентом гексан/ЭА 10:1 → 1:1.

Реакции внедрения Si-H и N-H связей проводили по аналогичной методике с небольшими изменениями в условиях реакций:

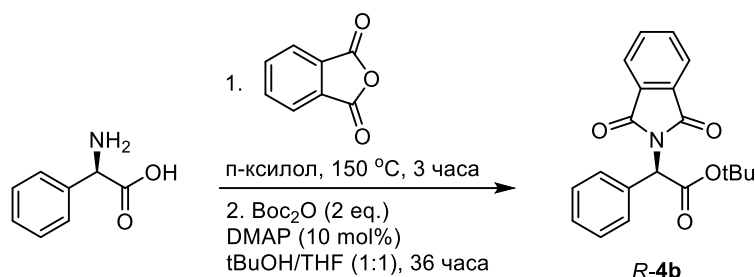
Использовали 0.2 ммоль триэтилсилана, проводили реакцию при комнатной температуре в течение 48 часов для Si-H

Использовали 0.12 ммоль амина/амида, проводили реакцию при 40 °С в течение 2-4 часов для N-H

Продукты **3a-e** и **4a-c** очищали с использованием препаративной ТСХ.

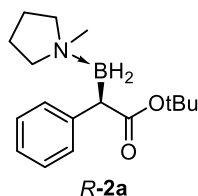
Рацемические продукты катализа синтезировали с применением рацемического **C5c** в качестве катализатора. Далее приведены средние выходы на основе двух независимых экспериментов с хиральным и рацемическим катализаторами.

Абсолютную конфигурацию продуктов внедрения связи В-Н **2** определяли на основании данных РСА **2m**. Конфигурацию стереоцентра в продуктах внедрения связи Si-H **3a-e** считали аналогичной на основании предыдущих исследований с похожей каталитической системой [150]. Для определения абсолютной конфигурации продуктов внедрения N-H связи провели встречный синтез **R-4b** из *R*-фенилглицина по следующей методике:



К суспензии *R*-фенилглицина (302 мг, 2 ммоль, 1 экв.) и фталевого ангидрида (296 мг, 2 ммоль, 1 экв.) в 7 мл п-ксилола добавили каплю триэтиламина и кипятили полученную смесь в течение 3 часов. Полученный прозрачный раствор охладили, растворитель удалили на роторном испарителе. К полученному остатку добавили последовательно 5 мл tBuOH, 5 мл ТГФ, Os<sub>2</sub>O (872 мг, 4 ммоль, 2 экв.) и DMAP (24.4 мг, 0.2 ммоль, 0.1 экв.). После перемешивания

реакционной смеси в течение 36 часов растворители упарили на роторном испарителе, полученный остаток пропустили через короткий слой силикагеля (элюент: гексан/ЭА 1:1) и затем дважды перекристаллизовали из кипящей смеси гексан/ЭА. Выход **R-4b** составил 512 мг (76%). Абсолютную конфигурацию каталитических продуктов **4b** и **4c** определяли путем сравнения времен удерживания образцов на хиральной стационарной фазе с образцом, полученным в ходе вышеописанного эксперимента.



22.3 мг (*рац-2a*) и 26.4 (**R-2a**), средний выход 84%, 98% *ee*. Аналитические данные соответствуют описанным в литературе [149].

**2a**, бесцветное кристаллическое вещество,  $R_f$ : 0.41 (гексан/ЭА 2:1).

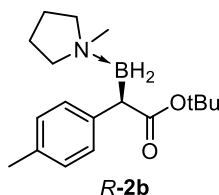
$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.41 (d,  $J$  = 7.7 Гц, 2H), 7.22 (t,  $J$  = 7.6 Гц, 2H), 7.08 (t,  $J$  = 7.4 Гц, 1H), 3.22 (dt,  $J$  = 11.6, 8.1 Гц, 1H), 3.11 (t,  $J$  = 4.5 Гц, 1H), 3.01 – 2.91 (m, 1H), 2.83 (dt,  $J$  = 11.5, 6.2 Гц, 1H), 2.59 – 2.53 (m, 1H), 2.53 (s, 3H), 2.36 – 1.61 (m, 6H – 4CH + 2BH), 1.41 (s, 9H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 178.3, 156.9, 136.9, 130.1, 113.2, 78.5, 61.72, 61.68, 55.3, 47.9, 28.4, 22.5, 22.3.

$^{11}\text{B}$  ЯМР (128.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -1.7 (t,  $J_{\text{B-H}}$  = 103.4 Гц).

Элементный анализ: рассчитано для  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{BNO}_2$ : C, 70.60; H, 9.76; N, 4.84. Найдено: C, 70.41; H, 9.71; N, 4.84.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 95/5,  $t_R$  = 6.95 мин для **S-2a**,  $t_R$  = 7.32 мин для **R-2a**.



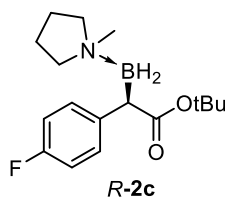
24.4 мг (*рац-2b*) и 24.5 мг (**R-2b**), средний выход 91%, 96% *ee*. Аналитические данные соответствуют описанным в литературе [149].

**2b**, бесцветное кристаллическое вещество,  $R_f$ : 0.40 (гексан/ЭА 2:1).

**<sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.29 (d, *J* = 7.7 Гц, 2H), 7.03 (d, *J* = 7.7 Гц, 2H), 3.22 (dt, *J* = 12.1, 7.6 Гц, 1H), 3.06 (t, *J* = 4.4 Гц, 1H), 2.98 (dt, *J* = 12.1, 7.8 Гц, 1H), 2.82 (ddd, *J* = 12.2, 7.5, 4.8 Гц, 1H), 2.61 – 2.49 (m, 1H), 2.52 (s, 3H), 2.23 – 1.76 (m, 6H – 4CH + 2BH), 1.41 (s, 9H).

**<sup>13</sup>C ЯМР** (100.4 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 178.2, 141.7, 133.8, 129.2, 128.5, 78.5, 61.7, 47.9, 28.4, 22.5, 22.4, 21.1.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 95/5, *t<sub>R</sub>* = 6.32 мин для *R*-**2b**, *t<sub>R</sub>* = 7.54 мин для *S*-**2b**.



29.9 мг (*рац*-**2c**) и 30.1 мг (*R*-**2c**), средний выход 98%, 97% *ee*. Аналитические данные соответствуют описанным в литературе [149].

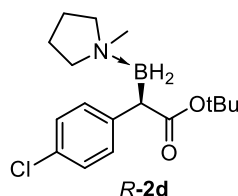
**2c**, бесцветное кристаллическое вещество, *R<sub>f</sub>*: 0.29 (гексан/ЭА 5:2).

**<sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.34 (dd, *J* = 8.6, 5.8 Гц, 2H), 6.90 (t, *J* = 8.8 Гц, 2H), 3.21 (dt, *J* = 11.9, 7.7 Гц, 1H), 3.08 (t, *J* = 4.4 Гц, 1H), 2.97 (dt, *J* = 12.1, 7.8 Гц, 1H), 2.83 (dt, *J* = 12.1, 6.7 Гц, 1H), 2.62 – 2.54 (m, 1H), 2.52 (s, 3H), 2.23 – 1.61 (m, 6H – 4CH + 2BH), 1.41 (s, 9H).

**<sup>13</sup>C ЯМР** (100.4 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 178.0, 160.7 (d, *J* = 241.4 Гц) 140.4 (d, *J* = 2.9 Гц), 130.5 (d, *J* = 7.4 Гц), 114.3 (d, *J* = 20.6 Гц), 78.8, 61.8, 61.7, 48.0, 28.4, 22.5, 22.4.

**<sup>19</sup>F ЯМР** (376.5 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = -120.07 (s).

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 95/5, *t<sub>R</sub>* = 6.43 мин для *R*-**2c**, *t<sub>R</sub>* = 7.17 мин для *S*-**2c**.



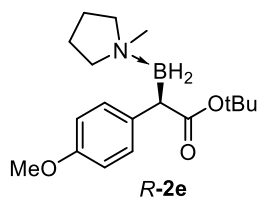
29.3 мг (*рац*-**2d**) и 28.1 мг (*R*-**2d**), средний выход 89%, 98% *ee*. Аналитические данные соответствуют описанным в литературе [149].

**2d**, бесцветное кристаллическое вещество, *R<sub>f</sub>*: 0.37 (гексан/ЭА 2:1).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.33$  (dd,  $J = 8.6$ , 2H), 7.18 (t,  $J = 8.6$  Гц, 2H), 3.20 (dt,  $J = 11.8$ , 7.6 Гц, 1H), 3.07 (t,  $J = 4.3$  Гц, 1H), 2.96 (dt,  $J = 12.1$ , 7.9 Гц, 1H), 2.83 (m, 1H), 2.63 – 2.53 (m, 1H), 2.52 (s, 3H), 2.30 – 1.63 (m, 6H – 4CH + 2BH), 1.41 (s, 9H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 177.6$ , 143.4, 130.6, 130.2, 127.8, 78.9, 61.8, 61.7, 48.0, 28.4, 22.5, 22.4.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 90/10,  $t_{\text{R}} = 4.46$  мин для *R*-**2d**,  $t_{\text{R}} = 5.27$  мин для *S*-**2d**.



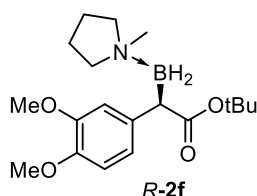
27.1 мг (*рац*-**2e**) и 27.1 мг (*R*-**2e**), средний выход 85%, 97% *ee*. Аналитические данные соответствуют описанным в литературе [149].

**2e**, бесцветное кристаллическое вещество,  $R_f$ : 0.27 (гексан/ЭА 2:1).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.31$  (d,  $J = 8.4$  Гц, 2H), 6.78 (t,  $J = 8.6$  Гц, 2H), 3.76 (s, 3H), 3.21 (dt,  $J = 12.2$ , 7.8 Гц, 1H), 3.05 (t,  $J = 4.4$  Гц, 1H), 2.96 (dt,  $J = 11.9$ , 7.7 Гц, 1H), 2.81 (ddd,  $J = 12.2$ , 7.5, 4.8 Гц, 1H), 2.59 – 2.51 (m, 1H), 2.51 (s, 3H), 2.31 – 1.64 (m, 6H – 4CH + 2BH), 1.41 (s, 9H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 178.3$ , 156.9, 136.9, 130.1, 113.2, 78.5, 61.72, 61.68, 55.3, 47.9, 28.4, 22.5, 22.3.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 95/5,  $t_{\text{R}} = 9.79$  мин для *R*-**2e**,  $t_{\text{R}} = 11.00$  мин для *S*-**2e**.



29.6 мг (*рац*-**2f**) и 29.4 мг (*R*-**2f**), средний выход 84%, 98% *ee*.

**2f**, бесцветное кристаллическое вещество,  $R_f$ : 0.34 (гексан/ЭА 1:1).

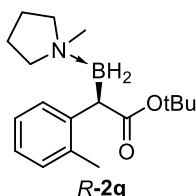
$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.13$  (d,  $J = 1.7$  Гц, 1H), 6.80 (dd,  $J = 8.6$ , 1.8 Гц, 1H), 6.71 (dd,  $J = 8.2$ , 1.4 Гц, 1H), 3.88 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 3.20 (dt,  $J = 12.3$ , 7.8 Гц, 1H), 3.04 (t,  $J = 4.4$  Гц, 1H), 2.95 (dt,  $J = 12.0$ , 7.6 Гц, 1H), 2.85 – 2.77 (m, 1H), 2.57 – 2.47 (m, 1H), 2.50 (s, 3H), 2.26 – 1.70 (m, 6H – 4CH + 2BH), 1.41 (s, 9H).



$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 178.1, 148.3, 146.3, 137.4, 120.7, 113.1, 110.5, 78.6, 61.8, 61.6, 55.9, 55.8, 47.8, 28.4, 22.5, 22.3$ .

HRMS (ESI-TOF,  $m/z$ ) рассчитано для  $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{BNO}_4$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 350.2501; Найдено: 350.2494.

Условия ВЭЖХ: Kromasil 3-CelluCoat (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 95/5,  $t_{\text{R}} = 13.50$  мин для *S*-**2f**,  $t_{\text{R}} = 14.76$  мин для *R*-**2f**.



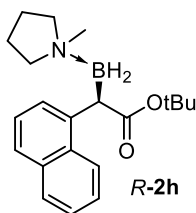
23.6 мг (*рац*-**2g**) и 23.7 мг (*R*-**2g**), средний выход 88%, 98% *ee*. Аналитические данные соответствуют описанным в литературе [149].

**2g**, бесцветное кристаллическое вещество,  $R_f$ : 0.40 (гексан/ЭА 2:1).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.70$  (d,  $J = 7.9$  Гц, 1H), 7.13 (t,  $J = 7.6$  Гц, 1H), 7.06 (d,  $J = 7.4$  Гц, 1H), 6.99 (t,  $J = 7.4$  Гц, 1H), 3.37 – 3.22 (m, 2H), 3.11 (dt,  $J = 11.2, 7.7$  Гц, 1H), 2.90 – 2.80 (m, 1H), 2.74 – 2.65 (m, 1H), 2.58 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.25 – 1.71 (m, 6H – 4CH + 2BH), 1.41 (s, 9H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 178.3, 142.5, 134.7, 130.2, 129.5, 125.6, 124.5, 78.5, 61.9, 61.6, 48.1, 28.4, 22.6, 22.5, 20.7$ .

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 99/1,  $t_{\text{R}} = 11.77$  мин для *S*-**2g**,  $t_{\text{R}} = 12.10$  мин для *R*-**2g**.



24 мг (*рац*-**2h**) и 24.3 мг (*R*-**2h**), средний выход 83%, 89% *ee*.

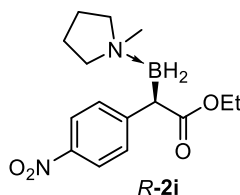
**2h**, бесцветное кристаллическое вещество,  $R_f$ : 0.57 (гексан/ЭА 2:1).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.27$  (d,  $J = 8.5$  Гц, 1H), 7.89 (d,  $J = 7.3$  Гц, 1H), 7.81 (d,  $J = 7.9$  Гц, 1H), 7.63 (d,  $J = 8.1$  Гц, 1H), 7.51 – 7.37 (m, 3H), 3.91 (s, 3H), 3.30 (dt,  $J = 12.1, 7.7$  Гц, 1H), 3.07 (dt,  $J = 11.8, 7.7$  Гц, 1H), 2.90 – 2.80 (m, 1H), 2.65-2.51 (m, 1H), 2.54 (s, 3H), 2.28 – 1.69 (m, 6H – 4CH + 2BH), 1.40 (s, 9H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 178.2, 140.3, 134.1, 132.6, 128.9, 127.6, 125.8, 125.3, 125.1, 124.7, 78.7, 61.8, 61.6, 48.1, 28.4, 22.6, 22.5$ .

**HRMS** (ESI-TOF,  $m/z$ ) рассчитано для  $C_{21}H_{31}BNO_2$   $[M+H]^+$ : 340.2446; Найдено: 340.2432.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 99/1,  $t_R$  = 18.47 мин для *S*-**2h**,  $t_R$  = 19.23 мин для *R*-**2h**.



26.4 мг (*рац*-**2i**) и 26.4 мг (*R*-**2i**), средний выход 86%, 91% *ee*.

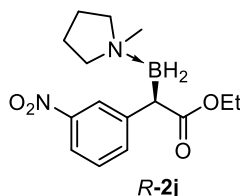
**2i**, желтое кристаллическое вещество,  $R_f$ : 0.26 (гексан/ЭА 1:1).

$^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 8.08 (d,  $J$  = 8.7 Гц, 2H), 7.58 (d,  $J$  = 8.8 Гц, 2H), 4.11 (qd,  $J$  = 7.1, 4.4 Гц, 2H), 3.38 (t,  $J$  = 4.5 Гц, 1H), 3.17 (dt,  $J$  = 12.1, 7.9 Гц, 1H), 2.99 (dt,  $J$  = 12.0, 8.0 Гц, 1H), 2.89 – 2.81 (m, 1H), 2.73 – 2.63 (m, 1H), 2.57 (s, 3H), 2.34 – 1.61 (m, 6H – 4CH + 2BH), 1.24 (t,  $J$  = 7.1 Гц, 3H).

$^{13}C$  ЯМР (100.4 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 177.2, 152.8, 145.4, 129.5, 123.1, 62.1, 61.6, 47.8, 22.5, 22.3, 14.5.

**HRMS** (ESI-TOF,  $m/z$ ) рассчитано для  $C_{15}H_{24}BN_2O_4$   $[M+H]^+$ : 307.1826; Найдено: 307.1815.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 90/10,  $t_R$  = 15.23 мин для *R*-**2i**,  $t_R$  = 16.10 мин для *S*-**2i**.



30 мг (*рац*-**2j**) и 30.1 мг (*R*-**2j**), средний выход 98%, 92% *ee*.

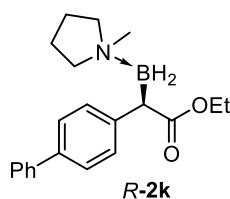
**2j**, бесцветное кристаллическое вещество,  $R_f$ : 0.35 (гексан/ЭА 1:1).

$^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 8.25 (t,  $J$  = 2.0 Гц, 1H), 7.95 (ddd,  $J$  = 8.2, 2.4, 1.1 Гц, 1H), 7.81 (dt,  $J$  = 7.7, 1.4 Гц, 1H), 7.38 (t,  $J$  = 7.9 Гц, 1H), 4.09 (qd,  $J$  = 7.1, 5.3 Гц, 2H), 3.35 (t,  $J$  = 4.7 Гц, 1H), 3.18 (dt,  $J$  = 12.1, 7.9 Гц, 1H), 3.01 (dt,  $J$  = 11.9, 8.0 Гц, 1H), 2.91 – 2.82 (m, 1H), 2.74 – 2.65 (m, 1H), 2.59 (s, 3H), 2.26 – 1.68 (m, 6H – 4CH + 2BH), 1.24 (t,  $J$  = 7.1 Гц, 3H).

$^{13}C$  ЯМР (100.4 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 177.7, 146.4, 135.7, 128.5, 123.8, 120.0, 62.2, 61.5, 60.0, 47.8, 22.5, 22.3, 14.5.

**HRMS** (ESI-TOF,  $m/z$ ) рассчитано для  $C_{15}H_{24}BN_2O_4$   $[M+H]^+$ : 307.1826; Найдено: 307.1825.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 80/20,  $t_R$  = 5.74 мин для *S*-**2j**,  $t_R$  = 6.66 мин для *R*-**2j**.



31.3 мг (*рац*-**2k**) и 31.6 мг (*R*-**2k**), средний выход 93%, 92% *ee*.

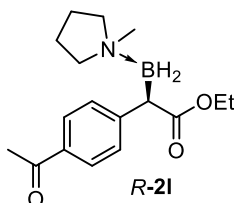
**2k**, бесцветное кристаллическое вещество,  $R_f$ : 0.24 (гексан/ЭА 2:1).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.62 – 7.58 (m, 2H), 7.55 – 7.48 (m, 4H), 7.44 – 7.38 (m, 2H), 7.33 – 7.27 (m, 1H), 4.11 (2qd, проявляется как qt,  $J$  = 7.1, 3.5 Гц, 2H), 3.31 (t,  $J$  = 4.7 Гц, 1H), 3.21 (dt,  $J$  = 11.9, 7.7 Гц, 1H), 3.01 (dt,  $J$  = 11.8, 7.8 Гц, 1H), 2.89 – 2.81 (m, 1H), 2.64 – 2.58 (m, 1H), 2.57 (s, 3H), 2.36 – 1.65 (m, 6H – 4CH + 2BH), 1.26 (t,  $J$  = 7.1 Гц, 3H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 178.4, 143.3, 141.5, 137.6, 129.5, 128.7, 127.0, 126.8, 126.6, 61.9, 61.7, 59.7, 47.73, 22.4, 22.3, 14.5.

**HRMS** (ESI-TOF,  $m/z$ ) рассчитано для  $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{BNO}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 338.2290; Найдено: 338.2279.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 80/20,  $t_R$  = 6.86 мин для *S*-**2k**,  $t_R$  = 7.63 мин для *R*-**2k**.



27 мг (*рац*-**2l**) и 27.2 мг (*R*-**2l**), средний выход 89%, 92% *ee*.

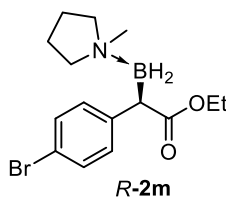
**2l**, бесцветное кристаллическое вещество,  $R_f$ : 0.33 (гексан/ЭА 1:1).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.84 (d,  $J$  = 8.4 Гц, 2H), 7.53 (d,  $J$  = 8.4 Гц, 2H), 4.08 (qd,  $J$  = 7.1, 3.8 Гц, 2H), 3.33 (t,  $J$  = 4.7 Гц, 1H), 3.17 (dt,  $J$  = 12.2, 7.8 Гц, 1H), 2.95 (dt,  $J$  = 11.9, 7.9 Гц, 1H), 2.86 – 2.79 (m, 1H), 2.64 – 2.55 (m, 1H), 2.55 (s, 3H), 2.54 (s, 3H), 2.29 – 1.64 (m, 6H – 4CH + 2BH), 1.23 (t,  $J$  = 7.1 Гц, 3H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 198.3, 177.7, 150.5, 134.0, 129.2, 128.1, 61.9, 61.7, 59.9, 47.7, 26.7, 22.4, 22.3, 14.5.

**HRMS** (ESI-TOF,  $m/z$ ) рассчитано для  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{BNO}_3$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 304.2082; Найдено: 304.2082.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 80/20,  $t_R$  = 9.16 мин для *S*-**2l**,  $t_R$  = 11.50 мин для *R*-**2l**.



29.6 мг (*рац*-**2m**) и 29.4 мг (*R*-**2m**), средний выход 87%, 94% *ee*.

**2m**, бесцветное кристаллическое вещество,  $R_f$ : 0.26 (гексан/ЭА 2:1).

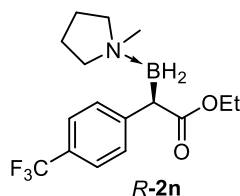
$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.36 – 7.29 (m, 4H), 4.07 (qd,  $J$  = 7.2, 4.7 Гц, 2H), 3.23 – 3.10 (m, 2H), 2.96 (dt,  $J$  = 11.8, 7.6 Гц, 1H), 2.86 – 2.77 (m, 1H), 2.63 – 2.55 (m, 1H), 2.53 (s, 3H), 2.27 – 1.65 (m, 6H – 4CH + 2BH), 1.22 (t,  $J$  = 7.1 Гц, 3H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 178.0, 143.2, 131.0, 130.8, 118.5, 62.0, 61.7, 59.8, 47.8, 22.43, 22.38, 14.5.

**HRMS** (ESI-TOF,  $m/z$ ) рассчитано для  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{BrNO}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 362.0900; Найдено: 362.0902.

Условия ВЭЖХ: Kromasil 3-CelluCoat (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 95/5,  $t_R$  = 14.19 мин для *R*-**2m**,  $t_R$  = 15.81 мин для *S*-**2m**.

Кристаллы **2m**, подходящие для рентгеноструктурного анализа, были получены при медленном (~10 °С/час) охлаждении насыщенного при кипении раствора **2m** в гексане.



29.7 мг (*рац*-**2n**) и 32.1 мг (*R*-**2n**), средний выход 88%, 91% *ee*.

**2n**, бесцветное кристаллическое вещество,  $R_f$ : 0.22 (гексан/ЭА 2:1).

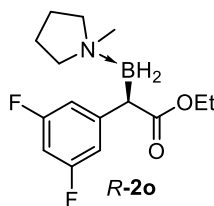
$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.55 (d,  $J$  = 8.2 Гц, 2H), 7.48 (d,  $J$  = 8.2 Гц, 2H), 4.08 (qd,  $J$  = 7.1, 5.2 Гц, 2H), 3.31 (t,  $J$  = 4.7 Гц, 1H), 3.18 (dt,  $J$  = 11.9, 7.7 Гц, 1H), 2.99 (dt,  $J$  = 12.0, 7.8 Гц, 1H), 2.87 – 2.80 (m, 1H), 2.68 – 2.59 (m, 1H), 2.55 (s, 3H), 2.27 – 1.65 (m, 6H – 4CH + 2BH), 1.24 (t,  $J$  = 7.1 Гц, 3H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 177.9, 148.5 (t,  $J$  = 9.5 Гц), 129.3, 127.3 – 126.6 (m), 124.7, 62.0, 61.6, 59.9, 47.8, 22.5, 22.4, 14.5.

$^{19}\text{F}$  ЯМР (376.5 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -62.02 (s).

**HRMS** (ESI-TOF,  $m/z$ ) рассчитано для  $C_{16}H_{24}BF_3NO_2$   $[M+H]^+$ : 330.1850; Найдено: 330.1861.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 95/5,  $t_R$  = 10.85 мин для *R*-**2n**,  $t_R$  = 13.23 мин для *S*-**2n**.



29 мг (*рац*-**2o**) и 28.8 мг (*R*-**2o**), средний выход 97%, 93% *ee*.

**2o**, бесцветное кристаллическое вещество,  $R_f$ : 0.22 (гексан/ЭА 2:1).

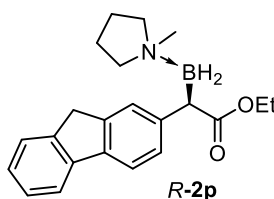
**$^1H$  ЯМР** (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.02 – 6.94 (m, 2H), 6.53 (tt,  $J$  = 9.1, 2.4 Гц, 1H), 4.08 (qd,  $J$  = 7.9, 3.7 Гц, 2H), 3.22 (t,  $J$  = 4.7 Гц, 1H), 3.16 (dt,  $J$  = 12.2, 7.7 Гц, 1H), 2.99 (dt,  $J$  = 12.1, 7.9 Гц, 1H), 2.87 – 2.79 (m, 1H), 2.69 – 2.60 (m, 1H), 2.55 (s, 3H), 2.26 – 1.71 (m, 6H – 4CH + 2BH), 1.23 (t,  $J$  = 7.1 Гц, 3H).

**$^{13}C$  ЯМР** (100.4 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 177.5, 162.6 (dd,  $J_{F-C}$  = 245.5, 13.2 Гц), 148.3 (t,  $J_{F-C}$  = 9.5 Гц), 112.5 – 110.7 (m), 100.1 (t,  $J_{F-C}$  = 25.5 Гц), 62.0, 61.7, 59.9, 47.7, 22.42, 22.39, 14.5.

**$^{19}F$  ЯМР** (376.5 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = -112.10 (s).

**HRMS** (ESI-TOF,  $m/z$ ) рассчитано для  $C_{15}H_{23}BF_2NO_2$   $[M+H]^+$ : 298.1787; Найдено: 298.1789.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 95/5,  $t_R$  = 9.31 мин для *R*-**2o**,  $t_R$  = 9.90 мин для *S*-**2o**.



33 мг (*рац*-**2p**) и 33.2 мг (*R*-**2p**), средний выход 95%, 93% *ee*.

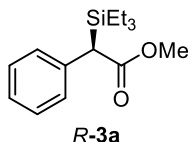
**2p**, бесцветное кристаллическое вещество,  $R_f$ : 0.17 (гексан/ЭА 2:1).

**$^1H$  ЯМР** (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.75 – 7.71 (m, 2H), 7.66 (d,  $J$  = 7.8 Гц, 1H), 7.51 (d,  $J$  = 7.5 Гц, 1H), 7.41 (d,  $J$  = 7.9 Гц, 1H), 7.33 (t,  $J$  = 7.4 Гц, 1H), 7.24 (t,  $J$  = 7.4 Гц, 1H), 4.11 (2  $\times$  qd, проявляется как qt,  $J$  = 7.5, 3.7 Гц, 2H), 3.88 (s, 2H), 3.35 (t,  $J$  = 4.7 Гц, 1H), 3.21 (dt,  $J$  = 12.1, 7.8 Гц, 1H), 2.96 (dt,  $J$  = 12.0, 7.9 Гц, 1H), 2.83 (ddd,  $J$  = 12.1, 7.4, 4.9 Гц, 1H), 2.59 – 2.51 (m, 1H), 2.54 (s, 3H), 2.28 – 1.64 (m, 6H – 4CH + 2BH), 1.26 (t,  $J$  = 7.1 Гц, 3H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 178.5, 143.3, 143.2, 142.9, 142.3, 138.6, 127.8, 126.6, 126.0, 125.8, 125.0, 119.5, 119.2, 61.8, 59.7, 47.7, 37.0, 22.4, 22.2, 14.6$ .

HRMS (ESI-TOF,  $m/z$ ) рассчитано для  $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{BNO}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 350.2290; Найдено: 350.2282.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 80/20,  $t_{\text{R}} = 7.29$  мин для *S*-**2p**,  $t_{\text{R}} = 8.03$  мин для *R*-**2p**.



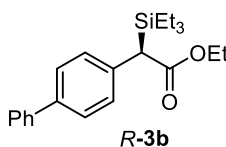
20.5 мг (*рац*-**3a**) и 21 мг (*R*-**3a**), средний выход 83%, 87% *ee*. Аналитические данные соответствуют описанным в литературе [188].

**3a**, бесцветное масло,  $R_f$ : 0.50 (гексан/ЭА 10:1).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.34$  (d,  $J = 7.6$  Гц, 2H), 7.26 (t,  $J = 7.6$  Гц, 2H), 7.15 (t,  $J = 7.4$  Гц, 1H), 3.66 (s, 3H), 3.52 (s, 1H), 0.89 (t,  $J = 7.9$  Гц, 9H), 0.58 (qd,  $J = 7.8, 3.5$  Гц, 6H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 173.8, 136.7, 128.6, 128.2, 125.7, 51.5, 42.9, 7.2, 2.8$ .

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 99/1,  $t_{\text{R}} = 5.43$  мин для *S*-**3a**,  $t_{\text{R}} = 5.68$  мин для *R*-**3a**.



31.1 мг (*рац*-**3b**) и 27.9 мг (*R*-**3b**), средний выход 82%, 91% *ee*.

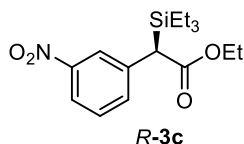
**3b**, бесцветное масло,  $R_f$ : 0.56 (гексан/ЭА 10:1).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.60$  (d,  $J = 7.4$  Гц, 2H), 7.53 (d,  $J = 7.6$  Гц, 2H), 7.46 – 7.40 (m, 4H), 7.33 (t,  $J = 7.3$  Гц, 1H), 4.16 (qd,  $J = 6.9, 3.5$  Гц, 2H), 3.58 (s, 1H), 1.30 (t,  $J = 7.1$  Гц, 3H), 0.94 (t,  $J = 7.9$  Гц, 9H), 0.64 (qd,  $J = 7.9, 3.2$  Гц, 6H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 173.4, 141.0, 138.4, 136.0, 129.0, 128.8, 127.1, 127.0, 126.9, 60.4, 42.7, 14.5, 7.3, 2.9$ .

HRMS (ESI-TOF,  $m/z$ ) рассчитано для  $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{Si}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 355.2088; Найдено: 355.2081.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 99/1,  $t_{\text{R}} = 3.27$  мин для *S*-**3b**,  $t_{\text{R}} = 4.47$  мин для *R*-**3b**.



24.8 мг (*рац*-**3c**) и 28 мг (*R*-**3c**), средний выход 82%, 96% *ee*.

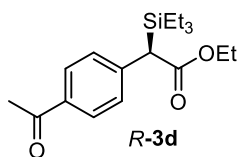
**3c**, бесцветное масло, *R<sub>f</sub>*: 0.46 (гексан/ЭА 10:1).

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.23 (d, *J* = 2.2 Гц, 1H), 8.04 (dd, *J* = 8.8, 2.3 Гц, 1H), 7.73 (d, *J* = 7.8 Гц, 1H), 7.45 (t, *J* = 8.0 Гц, 1H), 4.25 – 4.07 (m, 2H), 3.65 (s, 1H), 1.29 (t, *J* = 7.1 Гц, 3H), 0.92 (t, *J* = 7.9 Гц, 9H), 0.64 (qd, *J* = 7.9, 2.2 Гц, 6H).

<sup>13</sup>C ЯМР (100.4 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 172.4, 148.2, 139.2, 134.7, 129.0, 123.4, 120.8, 60.8, 42.9, 14.4, 7.1, 2.8.

**HRMS** (ESI-TOF, *m/z*) рассчитано для C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>4</sub>Si [M+H]<sup>+</sup>: 324.1626; Найдено: 324.1630.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 99/1, *t<sub>R</sub>* = 3.67 мин для *S*-**3c**, *t<sub>R</sub>* = 4.20 мин для *R*-**3c**.



25.1 мг (*рац*-**3d**) и 25.3 мг (*R*-**3d**), средний выход 78%, 93% *ee*.

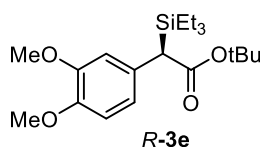
**3d**, бесцветное масло, *R<sub>f</sub>*: 0.29 (гексан/ЭА 10:1).

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.87 (d, *J* = 8.3 Гц, 2H), 7.46 (d, *J* = 8.2 Гц, 1H), 4.14 (qd, *J* = 7.2, 4.2 Гц, 2H), 3.61 (s, 1H), 2.58 (s, 3H), 1.28 (t, *J* = 7.1 Гц, 3H), 0.90 (t, *J* = 7.9 Гц, 9H), 0.63 – 0.54 (m, 6H).

<sup>13</sup>C ЯМР (100.4 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 198.0, 172.6, 142.9, 134.7, 128.6, 128.4, 60.6, 43.5, 26.7, 14.4, 7.2, 2.8.

**HRMS** (ESI-TOF, *m/z*) рассчитано для C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>Si [M+H]<sup>+</sup>: 321.1880; Найдено: 321.1887.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 80/20, *t<sub>R</sub>* = 2.74 мин для *S*-**3d**, *t<sub>R</sub>* = 3.25 мин для *R*-**3d**.



33 мг (*рац*-**3e**) и 31.9 мг (*R*-**3e**), средний выход 89%, 97% *ee*.

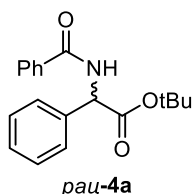
**3e**, бесцветное масло,  $R_f$ : 0.26 (гексан/ЭА 10:1).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.96 (d,  $J$  = 1.7 Гц, 1H), 6.82 – 6.73 (m, 2H), 3.88 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 3.36 (s, 1H), 2.58 (s, 3H), 1.46 (s, 9H), 1.28 (t,  $J$  = 7.1 Гц, 3H), 0.92 (t,  $J$  = 7.9 Гц, 9H), 0.64 – 0.55 (m, 6H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 172.7, 148.5, 146.9, 129.7, 120.8, 112.3, 110.9, 80.3, 55.93, 55.87, 43.2, 28.4, 7.4, 3.0.

**HRMS** (ESI-TOF,  $m/z$ ) рассчитано для  $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{Si}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 367.2299; Найдено: 367.2299.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 99/1,  $t_R$  = 3.70 мин для *R*-**3e**,  $t_R$  = 4.07 мин для *S*-**3e**.



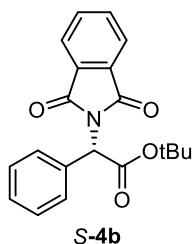
22.7 мг (*рац-4a*) и 20.6 мг (с использованием *R,R*-**C5c**), средний выход 70%, рацемат.

**4a**, бесцветное кристаллическое вещество,  $R_f$ : 0.41 (гексан/ЭА 5:1).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.55 – 7.46 (m, 1H), 7.47 – 7.40 (m, 4H), 7.38 – 7.28 (m, 3H), 7.23 (d,  $J$  = 7.1 Гц, 1H), 5.67 (d,  $J$  = 7.1 Гц, 1H), 1.42 (s, 9H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 170.3, 166.5, 137.5, 134.0, 131.9, 128.9, 128.7, 128.3, 127.2, 83.0, 57.3, 28.0.

**HRMS** (ESI-TOF,  $m/z$ ) рассчитано для  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{NO}_3$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 312.1594; Найдено: 312.1599.



16.3 мг (*рац-4b*) и 16.5 мг (*S-4b*), средний выход 31%, 33% *ee*.

**4b**, бесцветное кристаллическое вещество,  $R_f$ : 0.65 (гексан/ЭА 2:1).

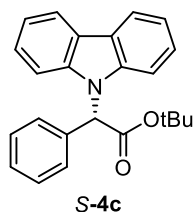
$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.89 – 7.80 (m, 2H), 7.76 – 7.66 (m, 2H), 7.56 – 7.51 (m, 2H), 7.38 – 7.28 (m, 3H), 5.93 (s, 1H), 1.46 (s, 9H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 167.4, 167.0, 135.0, 134.3, 132.0, 129.9, 128.51, 128.46, 123.6, 83.3, 56.7, 28.0.



**HRMS** (ESI-TOF,  $m/z$ ) рассчитано для  $C_{20}H_{20}NO_4$   $[M+H]^+$ : 338.1387; Найдено: 338.1395.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 90/10,  $t_R$  = 5.04 мин для *R*-**4b**,  $t_R$  = 5.69 мин для *S*-**4b**.



16.9 мг (*рац*-**4c**), 17.1 мг (*S*-**4c**) и 17.3 мг (*S*-**4c** в ДХЭ/*t*BuOH), средний выход 46%, 42% *ee* или 72% *ee*.

**4c**, бесцветное масло,  $R_f$ : 0.55 (гексан/ЭА 10:1).

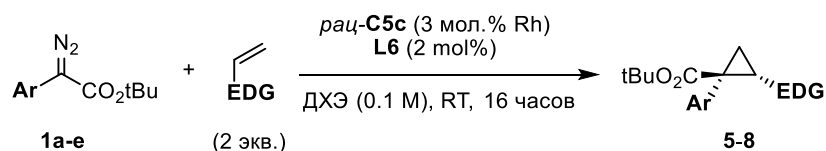
$^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 8.09 (d,  $J$  = 7.8 Гц, 2H), 7.37 – 7.29 (m, 5H), 7.29 – 7.20 (m, 6H), 6.48 (s, 1H), 1.37 (s, 9H).

$^{13}C$  ЯМР (100.4 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 167.9, 140.6, 134.7, 128.8, 128.3, 127.7, 125.7, 123.7, 120.3, 119.7, 110.6, 83.2, 61.4, 28.1.

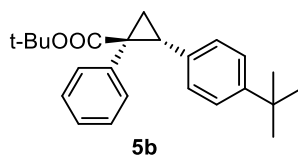
**HRMS** (ESI-TOF,  $m/z$ ) рассчитано для  $C_{24}H_{24}NO_2$   $[M+H]^+$ : 358.1802; Найдено: 358.1799.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 99/1,  $t_R$  = 4.12 мин для *S*-**4c**,  $t_R$  = 7.55 мин для *R*-**4c**.

### 3.11. Асимметрическое циклопропанирование с использованием «хирального травления»



В снабженную якорем для магнитной мешалки колбу Шленка на 10 мл поместили комплекс *рац*-**C5c** (2.0 мг, 2.25 мкмоль, 1.5 мол.%). Колбу трижды вакуумировали и заполняли аргоном, после чего последовательно добавили 1.5 мл ДХЭ и раствор **L6** известной концентрации (28 мкл, 0.1085 М раствор в ТГФ, 3 мкмоль, 2 мол.%). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение часа, после чего в токе аргона добавили диазосоединение (0.15 ммоль, 1 экв.) и соответствующий алкен (0.3 ммоль, 2 экв.). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре 16 часов (если не указано иное) до полного израсходования диазосоединения (контроль по ТСХ). К реакционной смеси добавили минимальное количество силикагеля, растворитель упарили на роторном испарителе. Остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле.



28 мг (выход 53%), 77% *ee* (с энантиомерно чистым *S,S*-**5c** – 98% *ee*).

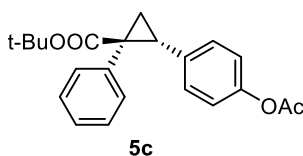
**5b**, бесцветное кристаллическое вещество.

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.12 – 7.09 (m, 3H), 7.06 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.03 – 7.01 (m, 2H), 6.67 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 2.96 (dd, проявляется как t, *J* = 8.3, 1H), 2.05 (dd, *J* = 9.4, 4.7 Hz, 1H), 1.75 (dd, *J* = 7.2, 4.9 Hz, 1H), 1.39 (s, 9H), 1.21 (s, 9H).

<sup>13</sup>C ЯМР (100.4 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 173.0, 149.1, 135.6, 133.9, 132.1, 127.8, 127.5, 126.7, 124.6, 80.9, 38.6, 34.4, 32.1, 31.4, 28.1, 20.1.

**HRMS** (ESI-TOF, *m/z*) рассчитано для C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 351.2319; Найдено: 351.2316.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak ИJ-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 90/10, *t<sub>R</sub>* = 2.27 мин для *1R,2S*-**5b**, *t<sub>R</sub>* = 2.97 мин для *1S,2R*-**5b**.



Реакцию проводили с 0.1 ммоль диазосоединения и 0.2 ммоль 4-ацетоксистирила. 21.5 мг (выход 61%), 70% *ee* (с энантиомерно чистым *S,S*-**5c** – 96% *ee*).

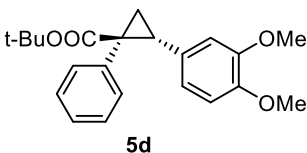
**5c**, бесцветное кристаллическое вещество.

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.13 – 7.10 (m, 3H), 7.04 – 6.98 (m, 2H), 6.80 – 6.72 (m, 4H), 3.00 (dd, *J* = 9.3, 7.2 Hz, 1H), 2.22 (s, 3H), 2.06 (dd, *J* = 9.3, 4.9 Hz, 1H), 1.76 (dd, *J* = 7.0, 5.0 Hz, 1H), 1.39 (s, 9H).

<sup>13</sup>C ЯМР (100.4 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 149.1, 139.0, 135.2, 134.7, 132.0, 129.0, 127.7, 126.9, 120.8, 81.1, 38.7, 31.8, 28.1, 21.2, 20.0.

**HRMS** (ESI-TOF, *m/z*) рассчитано для C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 353.1753; Найдено: 353.1748.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak ИВ-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 99/1, скорость потока 0.5 мл/мин, *t<sub>R</sub>* = 10.55 мин для *1S,2R*-**5c**, *t<sub>R</sub>* = 11.62 мин для *1R,2S*-**5c**.



32.8 мг (выход 62%), 84% *ee*.

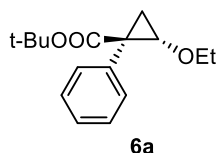
**5d**, бесцветное кристаллическое вещество.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.16 - 7.08$  (m, 3H),  $7.07 - 7.01$  (m, 2H), 6.60 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H), 6.49 (dd,  $J = 8.3, 1.9$  Hz, 1H), 5.99 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.50 (s, 3H), 2.94 (dd,  $J = 9.3, 7.2$  Hz, 1H), 2.06 (dd,  $J = 9.4, 4.9$  Hz, 1H), 1.70 (dd,  $J = 7.0, 5.0$  Hz, 1H), 1.39 (s, 9H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 172.8, 148.1, 147.4, 135.7, 132.0, 129.6, 127.7, 126.8, 120.8, 110.7, 110.4, 80.9, 55.8, 55.6, 38.4, 32.1, 28.1, 20.4$ .

HRMS (ESI-TOF,  $m/z$ ) рассчитано для  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 377.1723; Найдено: 377.1721.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IB-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 99/1,  $t_{\text{R}} = 7.17$  мин для *1S,2R*-**5d**,  $t_{\text{R}} = 8.97$  мин для *1R,2S*-**5d**.



33.6 мг (выход 76%), 81% *ee* (с энантиомерно чистым *R,R*-**C5c** – 96% *ee*).

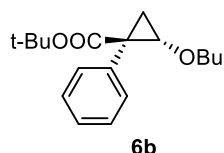
**6a**, бесцветное масло.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.36 - 7.28$  (m, 4H),  $7.26 - 7.21$  (m, 1H), 3.86 (dd,  $J = 7.0, 4.5$  Hz, 1H), 3.55 (q,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 1.70 (dd,  $J = 7.0, 5.7$  Hz, 1H), 1.56 (dd,  $J = 5.7, 4.5$  Hz, 1H), 1.38 (s, 9H), 0.98 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 172.2, 135.0, 131.5, 127.8, 126.9, 80.9, 66.6, 64.3, 36.2, 28.13, 20.2, 15.0$ .

$[\alpha]^{20}_{\text{D}} = -49.2$  (с 0.37,  $\text{CHCl}_3$ ).

Условия ВЭЖХ: Chiralpak II-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 99/1,  $t_{\text{R}} = 4.15$  мин для *1S,2R*-**6a**,  $t_{\text{R}} = 6.42$  мин для *1R,2S*-**6a**.



25.0 мг (выход 59%), 69% *ee* (с энантиомерно чистым *S,S*-**C5c** – 88% *ee*).

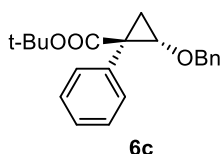
**6b**, желтое масло.

**<sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.35 – 7.21 (m, 5H), 3.85 (dd, *J* = 6.9, 4.4 Hz, 1H), 3.52 – 3.40 (m, 2H), 1.69 (dd, *J* = 6.9, 5.7 Hz, 1H), 1.58 (dd, *J* = 5.7, 4.5 Hz, 1H), 1.38 (s, 9H), 1.35 – 1.25 (m, 2H), 1.12 – 1.03 (m, 2H), 0.75 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H).

**<sup>13</sup>C ЯМР** (100.4 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 172., 134.9, 131.5, 127.7, 126.9, 80.9, 70.9, 64.5, 36.3, 31.6, 28.1, 20.1, 19.1, 13.9.

**HRMS** (ESI-TOF, *m/z*) рассчитано для C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 291.1955; Найдено: 291.1968.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak ИJ-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 99/1, *t<sub>R</sub>* = 2.97 мин для *1S,2R-6b*, *t<sub>R</sub>* = 4.53 мин для *1R,2S-6b*.



Реакцию проводили при 50 °С. 19.0 мг (выход 39%), 66% *ee*.

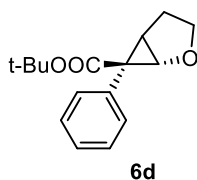
**6c**, желтое масло.

**<sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.42 – 7.38 (m, 2H), 7.34 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.30 – 7.27 (m, 1H), 7.25 – 7.21 (m, 3H), 6.98 (dd, *J* = 6.6, 3.0 Hz, 2H), 4.53 (d, *J* = 11.3 Hz, 1H), 4.48 (d, *J* = 11.3 Hz, 1H), 3.98 (dd, *J* = 6.9, 4.4 Hz, 1H), 1.72 (t, *J* = 6.4 Hz, 1H), 1.68 – 1.65 (m, 1H), 1.39 (s, 9H).

**<sup>13</sup>C ЯМР** (100.4 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 172.0, 137.4, 134.7, 131.5, 128.4, 128.0, 127.9, 127.1, 81.1, 72.9, 64.0, 36.5, 28.1, 20.1.

**HRMS** (ESI-TOF, *m/z*) рассчитано для C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> [M+Na]<sup>+</sup>: 347.1618; Найдено: 347.1616.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak ИВ-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 99/1, *t<sub>R</sub>* = 3.18 мин для *1S,2R-6c*, *t<sub>R</sub>* = 3.68 мин для *1R,2S-6c*.



24.1 мг (выход 62%), 83% *ee*.

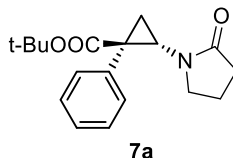
**6d**, бесцветное кристаллическое вещество.

**<sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.38 – 7.26 (m, 5H), 4.46 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H), 3.76 (ddd, *J* = 10.1, 8.5, 3.5 Hz, 1H), 2.56 (dd, проявляется как t, *J* = 5.9 Hz, 1H), 2.40 (ddd проявляется как q, *J* = 8.7 Hz, 1H), 2.29 – 2.15 (m, 1H), 1.84 (ddd, *J* = 12.6, 8.7, 3.5 Hz, 1H), 1.32 (s, 9H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.6, 133.0, 131.4, 128.4, 127.2, 80.8, 70.1, 69.4, 39.2, 31.5, 28.1, 26.4$ .

$[\alpha]^{20}_{\text{D}} = +33.3$  (с 0.33,  $\text{CHCl}_3$ ).

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 99/1,  $t_{\text{R}} = 3.35$  мин для *1R,2S*-**6d**,  $t_{\text{R}} = 3.87$  мин для *1S,2R*-**6d**.



33.0 мг (выход 73%), 92% *ee*.

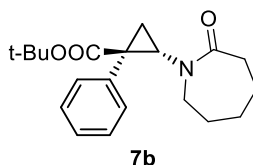
**7a**, бесцветное кристаллическое вещество.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.31 - 7.26$  (m, 5H), 3.79 (dd,  $J = 8.9, 6.0$  Hz, 1H), 2.99 (td,  $J = 8.7, 5.4$  Hz, 1H), 2.32 – 2.08 (m, 3H), 1.99 (dd,  $J = 8.8, 6.1$  Hz, 1H), 1.78 (t,  $J = 6.0$  Hz, 1H), 1.75 – 1.62 (m, 1H), 1.50 – 1.42 (m, 1H), 1.38 (s, 9H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 176.7, 171.5, 134.8, 131.3, 128.1, 127.5, 81.3, 46.8, 39.6, 34.3, 31.7, 28.1, 18.3, 17.8$ .

Элементный анализ: рассчитано для  $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ : C, 71.73; H, 7.69; N, 4.65. Найдено: C, 71.61; H, 7.54; N, 4.74.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 90/10,  $t_{\text{R}} = 4.65$  мин для *1R,2S*-**7a**,  $t_{\text{R}} = 5.35$  мин для *1S,2R*-**7a**.



39.4 мг (выход 80%), 94% *ee*.

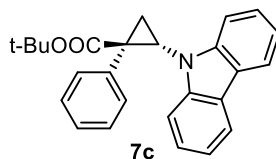
**7b**, бесцветное кристаллическое вещество.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.37 - 7.18$  (m, 5H), 3.74 (dd,  $J = 8.7, 6.3$  Hz, 1H), 3.15 (dd,  $J = 15.4, 10.2$  Hz, 1H), 2.92 (dd,  $J = 15.2, 6.8$  Hz, 1H), 2.45 – 2.31 (m, 2H), 1.93 (dd,  $J = 8.7, 6.1$  Hz, 1H), 1.71 (dd, проявляется как t,  $J = 6.2$  Hz, 1H), 1.53 – 1.45 (m, 2H), 1.40 (s, 9H), 1.32 – 1.21 (m, 2H), 1.04 – 0.91 (m, 1H), 0.37 – 0.20 (m, 1H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 177.8, 171.8, 135.1, 131.8, 127.8, 127.3, 81.1, 48.9, 46.4, 38.0, 37.1, 29.7, 28.1, 27.4, 22.5, 18.3$ .

**HRMS** (ESI-TOF,  $m/z$ ) рассчитано для  $C_{20}H_{27}NO_3$   $[M+Na]^+$ : 352.1883; Найдено: 352.1875.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IJ-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 90/10,  $t_R$  = 3.20 мин для *1S,2R-7b*,  $t_R$  = 4.88 мин для *1R,2S-7b*.



45.8 мг (выход 80%), 92% *ee*.

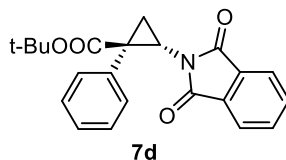
**7c**, белое вязкое масло.

**$^1H$  ЯМР** (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.92 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 2H), 7.57 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H), 7.40 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 2H), 7.17 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 7.11 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 6.91 – 6.82 (m, 3H), 4.36 – 4.23 (m, 1H), 2.82 (dd проявляется как t,  $J$  = 5.9 Hz, 1H), 2.52 – 2.41 (m, 1H), 1.56 (s, 9H).

**$^{13}C$  ЯМР** (100.4 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 171.6, 141.4, 133.0, 130.0, 127.3, 127.1, 125.6, 123.4, 120.18, 119.6, 110.3, 81.9, 40.6, 36.7, 28.2, 19.6.

**HRMS** (ESI-TOF,  $m/z$ ) рассчитано для  $C_{26}H_{25}NO_2$   $[M+H]^+$ : 384.1964; Найдено: 384.1958.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 99/1,  $t_R$  = 4.22 мин для *1R,2S-7c*,  $t_R$  = 4.69 мин для *1S,2R-7c*.



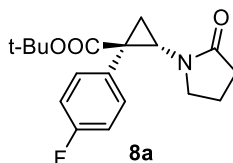
Реакцию проводили с 0.1 ммоль диазосоединения и 0.2 ммоль *N*-винилфталимида. 18.2 мг (выход 50%), 48% *ee* (с энантиомерно чистым *S,S-C5c* – 95% *ee*).

**7d**, бесцветное кристаллическое вещество.

**$^1H$  ЯМР** (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.67 – 7.54 (m, 2H), 7.63 – 7.56 (m, 2H), 7.26 – 7.25 (m, 2H), 7.15 – 7.11 (m, 2H), 7.08 – 7.04 (m, 1H), 3.84 – 3.67 (m, 1H), 3.08 (dd, проявляется как t,  $J$  = 5.8 Hz, 1H), 2.17 – 2.03 (m, 1H), 1.43 (s, 9H).

**$^{13}C$  ЯМР** (100.4 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 171.6, 168.5, 134.1, 133.6, 131.3, 131.2, 127.9, 127.5, 123.1, 81.7, 36.6, 35.4, 28.1, 16.2.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 99/1,  $t_R$  = 12.83 мин для *1R,2S-7d*,  $t_R$  = 14.64 мин для *1S,2R-7d*.



38.8 мг (выход 81%), 90% *ee*.

**8a**, бесцветное кристаллическое вещество.

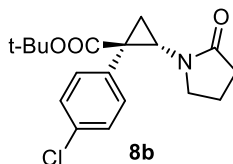
**<sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.38 – 7.20 (m, 2H), 7.10 – 6.91 (m, 2H), 3.77 (dd, *J* = 8.9, 5.9 Hz, 1H), 3.07 – 3.02 (m, 1H), 2.30 (ddd, *J* = 15.6, 9.4, 6.3 Hz, 2H), 2.16 (ddd, *J* = 16.8, 9.4, 7.0 Hz, 1H), 2.01 (dd, *J* = 8.9, 6.1 Hz, 1H), 1.82 – 1.69 (m, 2H), 1.58 – 1.48 (m, 1H), 1.39 (s, 9H).

**<sup>13</sup>C ЯМР** (100.4 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 176.7, 171.3, 162.1 (d, *J* = 246.9 Hz), 133.0 (d, *J* = 8.2 Hz), 130.7 (d, *J* = 2.6 Hz), 115.1 (d, *J* = 21.2 Hz), 81.5, 46.9, 39.6, 33.7, 31.7, 28.1, 18.3, 18.1.

**<sup>19</sup>F ЯМР** (376.5 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = -114.79 (s).

**Элементный анализ:** рассчитано для C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>FNO<sub>3</sub>: C, 67.69; H, 6.94; N, 4.39. Найдено: C, 67.69; H, 7.01; N, 4.51.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 95/5, *t*<sub>R</sub> = 7.95 мин для *1R,2S*-**8a**, *t*<sub>R</sub> = 8.66 мин для *1S,2R*-**8a**.



43.9 мг (выход 87%), 96% *ee*.

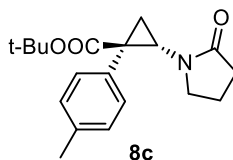
**8b**, бесцветное кристаллическое вещество.

**<sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.26 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.21 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 3.74 (dd, *J* = 8.9, 6.0 Hz, 1H), 3.03 (td, *J* = 8.7, 5.3 Hz, 1H), 2.33 – 2.23 (m, 2H), 2.15 (ddd, *J* = 16.8, 9.4, 7.0 Hz, 1H), 1.99 (dd, *J* = 8.9, 6.2 Hz, 1H), 1.80 – 1.70 (m, 2H), 1.52 (ddt, *J* = 21.6, 13.9, 7.3 Hz, 1H), 1.36 (s, 9H).

**<sup>13</sup>C ЯМР** (100.4 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 176.8, 171.0, 133.5, 133.4, 132.8, 128.4, 81.7, 46.9, 39.7, 33.9, 31.7, 28.1, 18.3, 18.0.

**HRMS** (ESI-TOF, *m/z*) рассчитано для C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>ClNO<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 336.1366; Найдено: 336.1363.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 98/2, *t*<sub>R</sub> = 17.54 мин для *1R,2S*-**8b**, *t*<sub>R</sub> = 20.30 мин для *1S,2R*-**8b**.



34.7 мг (выход 73%), 95% *ee*.

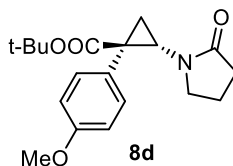
**8c**, бесцветное кристаллическое вещество.

**<sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.14 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.07 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 3.75 (dd, *J* = 9.0, 5.9 Hz, 1H), 3.01 – 2.95 (m, 1H), 2.31 (s, 3H), 2.27 – 2.22 (m, 2H), 2.18 – 2.10 (m, 1H), 1.95 (dd, *J* = 9.0, 6.0 Hz, 1H), 1.75 – 1.71 (m, 1H), 1.69 – 1.63 (m, 1H), 1.54 – 1.43 (m, 1H), 1.37 (s, 9H).

**<sup>13</sup>C ЯМР** (100.4 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 176.6, 171.6, 137.0, 131.6, 131.1, 128.8, 81.2, 46.8, 39.5, 33.9, 31.8, 28.1, 21.3, 18.3, 17.8.

**HRMS** (ESI-TOF, *m/z*) рассчитано для C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 316.1907; Найдено: 316.1906.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 90/10, *t<sub>R</sub>* = 4.40 мин для *1R,2S-8c*, *t<sub>R</sub>* = 5.31 мин для *1S,2R-8c*.



Реакцию проводили с 0.1 ммоль диазосоединения и 0.2 ммоль 4-метоксистиrolа. 22.4 мг (выход 68%), 97% *ee*.

**8d**, бесцветное кристаллическое вещество.

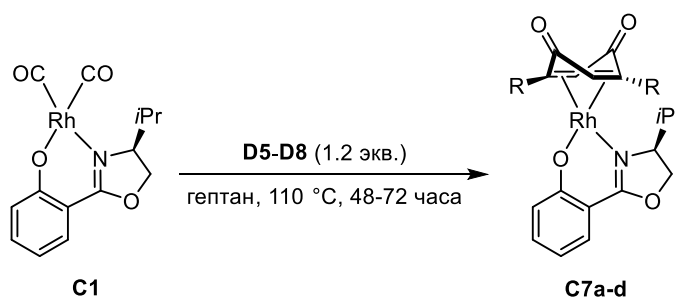
**<sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.18 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 6.81 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 3.78 (s, 3H), 3.74 (dd, *J* = 8.7, 6.0 Hz, 1H), 3.02 – 2.97 (m, 1H), 2.31 – 2.21 (m, 2H), 2.14 (ddd, *J* = 16.8, 9.4, 7.1 Hz, 1H), 1.95 (dd, *J* = 8.9, 6.0 Hz, 1H), 1.74 – 1.68 (m, 2H), 1.54 – 1.44 (m, 1H), 1.37 (s, 9H).

**<sup>13</sup>C ЯМР** (100.4 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 176.7, 171.8, 158.8, 132.4, 126.8, 113.5, 81.2, 55.3, 46.9, 39.6, 33.6, 31.8, 28.1, 18.4, 17.9.

**HRMS** (ESI-TOF, *m/z*) рассчитано для C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub> [M+Na]<sup>+</sup>: 354.1676; Найдено: 354.1672.

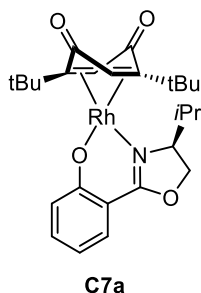
Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA-3 (4.6 x 150 mm), гептан/*i*PrOH = 90/10, *t<sub>R</sub>* = 6.22 мин для *1R,2S-8d*, *t<sub>R</sub>* = 7.31 мин для *1S,2R-8d*.



3.12. Диастереоселективный синтез (*R,R*-*R*<sub>2</sub>-*Q*)*M*(*S*-Salox) (*M* = Rh, Ir)

В снабженную якорем для магнитной мешалки, обратным холодильником и барботером колбу Шленка на 10 мл поместили **C1** (181.5 мг, 0.5 ммоль) и соответствующий 2,5-дизамещенный-1,4-бензохинон (**D5-D8**, 0.6 ммоль). Колбу трижды вакуумировали и заполняли аргоном, после чего добавили 7 мл гептана. Полученную смесь кипятили (температура масляной бани = 110 °C) в течение 48-72 часов до тех пор, пока не прекратилось выделение CO и не была достигнута практически полная конверсия исходного карбонильного комплекса (за ходом реакции следили при помощи ТСХ или ИК). К моменту окончания реакции раствор стал темно-красным, а продукт частично выпал в осадок. Полученную смесь охладили до комнатной температуры и сразу же перенесли в виде суспензии на предварительно приготвленную колонку с силикагелем. Сначала элюировали смесь ПЭ/ЭА/ $\text{NEt}_3$  (соотношение 200:10:1), отделяясь от избытка бензохинона и непрореагировавшего карбонильного комплекса (две желтые полосы). Затем наверх колонки прилили 3 мл ДХМ и осторожно перемешали шпателем, чтобы полностью растворить продукт. После этого элюировали продукт смесь ПЭ/ЭА (см. отдельно для каждого комплекса), собирали красные фракции. После упаривания растворителя и сушки в вакууме получили искомый комплекс в виде темно-красного или кирпичного-красного кристаллического вещества.

Во всех случаях кристаллы, подходящие для рентгеноструктурного анализа, были получены жидкостной диффузией ПЭ в насыщенный при комнатной температуре раствор комплекса в ДХМ.



**C7a**, 236 мг (выход 89%) темно-красных кристаллов.

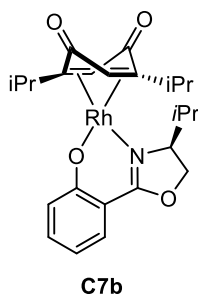
$[\alpha]_D^{20}$  –850 (с 0.02, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).  $T_{пл}$  = 240 °С (с разложением).  $R_f$ : 0.53 (ПЭ/ЭА 2:1).

**<sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.61 (dd,  $J$  = 8.1, 1.8 Hz, 1H), 7.38 (ddd,  $J$  = 8.7, 6.8, 1.8 Hz, 1H), 7.05 (dd,  $J$  = 8.7, 1.2 Hz, 1H), 6.71 (ddd,  $J$  = 8.1, 6.8, 1.2 Hz, 1H), 5.15 (s, 1H), 4.62 (dt,  $J$  = 8.8, 2.9 Hz, 1H), 4.58 (s, 1H), 4.53 (dd,  $J$  = 9.2, 2.7 Hz, 1H), 4.40 (t,  $J$  = 8.9 Hz, 1H), 2.76 (pd,  $J$  = 6.7, 2.9 Hz, 1H), 1.41 (s, 9H), 1.32 (s, 9H), 1.09 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 3H), 0.60 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 3H);

**<sup>13</sup>C ЯМР** (100.4 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 168.3, 167.5, 165.3, 164.9, 134.9, 129.5, 120.9 (d,  $J_{Rh-C}$  = 2.1 Hz), 116.9, 109.2 (d,  $J_{Rh-C}$  = 9.6 Hz), 106.2, 102.5 (d,  $J_{Rh-C}$  = 9.5 Hz), 78.0 (d,  $J_{Rh-C}$  = 7.9 Hz), 74.1, 70.3 (d,  $J_{Rh-C}$  = 8.2 Hz), 67.4, 35.3, 34.8, 32.8, 28.8, 28.3, 19.3, 14.0;

**ИК** (KBr, см<sup>-1</sup>): 2968, 1652, 1626, 1604, 1573, 1535, 1407, 1236, 1082, 756;

**Элементный анализ**: рассчитано для C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>NO<sub>4</sub>Rh\*<sup>1/4</sup>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: С, 57.46; Н, 6.34; N, 2.55. Найдено: С, 57.38; Н, 6.25; N, 2.44.



**C7b**, 221 мг (выход 89%) кирпично-красных кристаллов.

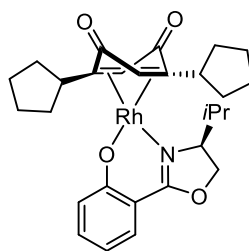
$[\alpha]_D^{20}$  –208 (с 0.024, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).  $T_{пл}$  = 226 °С (с разложением).  $R_f$ : 0.29 (ПЭ/ЭА 2:1).

**<sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.64 (dd,  $J$  = 8.3, 1.8 Hz, 1H), 7.40 (ddd,  $J$  = 8.7, 6.8, 1.8 Hz, 1H), 7.04 (dd,  $J$  = 8.6, 1.0 Hz, 1H), 6.73 (ddd,  $J$  = 8.0, 6.8, 1.1 Hz, 1H), 5.24 (s, 1H), 4.60 – 4.55 (m, 1H), 4.56 (s, 1H), 4.42 (t,  $J$  = 8.9 Hz, 1H), 4.22 (dt,  $J$  = 8.8, 3.0 Hz, 1H), 2.84 (hept,  $J$  = 6.7 Hz, 1H), 2.54 (ddp,  $J$  = 10.2, 7.3, 3.1 Hz, 1H), 2.13 (hept,  $J$  = 7.0 Hz, 1H), 1.40 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 3H), 1.39 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 2x3H), 1.31 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 3H), 1.09 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 3H), 0.67 (d,  $J$  = 6.7 Hz, 3H);

**<sup>13</sup>C ЯМР** (100.4 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 168.4, 165.7, 165.4, 164.2, 135.1, 129.3, 121.0 (d,  $J_{Rh-C}$  = 2.2 Hz), 117.2, 107.3 (d,  $J_{Rh-C}$  = 8.7 Hz), 106.3, 97.6 (d,  $J_{Rh-C}$  = 9.3 Hz), 80.9 (d,  $J_{Rh-C}$  = 7.9 Hz), 74.1 (d,  $J_{Rh-C}$  = 8.6 Hz), 73.5, 68.1, 33.6, 32.3, 29.0, 21.2, 21.1, 20.8, 19.9, 19.4, 14.1;

**ИК** (KBr, см<sup>-1</sup>): 2963, 1653, 1636, 1608, 1578, 1535, 1469, 1404, 1239, 758;

**Элементный анализ**: рассчитано для C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>4</sub>Rh\*<sup>1/3</sup>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: С, 55.38; Н, 5.86; N, 2.65. Найдено: С, 55.42; Н, 5.75; N, 2.63.



C7c

**C7c**, 156 мг (выход 56%) кирпично-красных кристаллов.

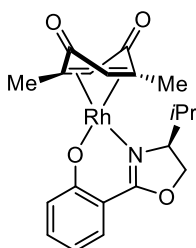
$[\alpha]_D^{20} -200$  (с 0.025,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).  $T_{\text{пл}} = 147 - 148$  °C.  $R_f$ : 0.44 (ПЭ/ЭА 2:1).

**$^1\text{H}$  ЯМР** (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.63$  (dd,  $J = 8.2, 1.8$  Hz, 1H), 7.39 (ddd,  $J = 8.7, 6.8, 1.8$  Hz, 1H), 7.01 (dd,  $J = 8.7, 1.2$  Hz, 1H), 6.72 (ddd,  $J = 8.2, 6.9, 1.2$  Hz, 1H), 5.28 (s, 1H), 4.61 (s, 1H), 4.58 (dd,  $J = 9.2, 2.7$  Hz, 1H), 4.42 (t,  $J = 8.9$  Hz, 1H), 4.22 (dt,  $J = 8.7, 3.0$  Hz, 1H), 2.88 (hept,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 2.51 (td,  $J = 6.9, 2.9$  Hz, 1H), 2.26 – 2.00 (m, 5H), 1.98 – 1.82 (m, 4H), 1.81 – 1.58 (m, 8H), 1.08 (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H), 0.66 (d,  $J = 6.7$  Hz, 3H);

**$^{13}\text{C}$  ЯМР** (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 168.5, 165.4, 165.2, 164.9, 135.0, 129.3, 120.9$  (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 1.7$  Hz), 117.0, 106.4, 105.1, (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 8.7$  Hz), 95.5 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 8.9$  Hz), 81.3 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 8.0$  Hz), 74.7 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 8.8$  Hz), 73.4, 68.2, 43.2, 40.3, 33.7, 31.9, 31.8, 31.7, 30.5, 27.5, 26.8, 26.0, 25.8, 19.4, 14.2;

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2954, 1648, 1624, 1607, 1577, 1535, 1469, 1239, 1079, 763;

**Элементный анализ:** рассчитано для  $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{NO}_4\text{Rh}$ : С, 60.98; Н, 6.21; N, 2.54. Найдено: С, 60.94; Н, 6.19; N, 2.59.



C7d

После колоночной хроматографии продукт был **C7d** дополнительно перекристаллизован из смеси ДХМ/ПЭ. После перекристаллизации получили 159 мг (выход 72%) кирпично-красных кристаллов.

$[\alpha]_D^{20} +261$  (с 0.023,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).  $T_{\text{пл}} = 135$  °C.  $R_f$ : 0.36 (ЭА).

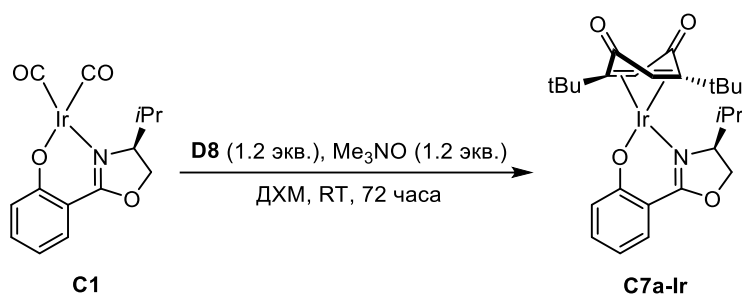
**$^1\text{H}$  ЯМР** (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.63$  (dd,  $J = 8.2, 1.8$  Hz, 1H), 7.40 (ddd,  $J = 8.7, 6.8, 1.8$  Hz, 1H), 7.03 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 6.73 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 5.40 (s, 1H), 4.88 (s, 1H), 4.61 (dd,  $J = 9.1, 2.9$  Hz,

$^1\text{H}$ ), 4.46 (t,  $J = 8.9$  Hz, 1H), 4.24 (dt,  $J = 8.8, 2.9$  Hz, 1H), 2.49 – 2.32 (m, 1H), 1.96 (s, 3H), 1.77 (s, 3H), 1.07 (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H), 0.69 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H);

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 168.5, 165.8, 164.4, 163.3, 135.2, 129.3, 121.0$  (d,  $J = 2.2$  Hz), 117.3, 106.6, 97.8 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 8.0$  Hz), 89.2 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 8.6$  Hz), 84.5 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 9.2$  Hz), 76.7 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 8.0$  Hz), 72.4, 68.4, 33.9, 19.4, 16.0, 15.1, 14.1;

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2958, 1644, 1607, 1578, 1536, 1470, 1432, 1406, 1242, 1079;

Элементный анализ: рассчитано для  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NO}_4\text{Rh}$ : С, 54.19; Н, 5.00; N, 3.16. Найдено: С, 54.08; Н, 5.11; N, 3.29.



В снабженную якорем для магнитной мешалки колбу Шленка на 10 мл поместили  $(\text{CO})_2\text{Ir}(\text{S-Salox})$  (113 мг, 0.25 ммоль) и **D8** (66 мг, 0.3 ммоль). Колбу трижды вакуумировали и заполняли аргоном, после чего последовательно добавили 3 мл ДХМ и  $\text{Me}_3\text{NO}$  (45 мг, 0.6 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 72 часа. Растворитель упарили на роторном испарителе, а остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент: ПЭ/ЭА 10:1  $\rightarrow$  4:1). Получили 10.2 мг (выход 7%) **C7a-Ir** в виде темно-красного твердого вещества.

Кристаллы **C7a-Ir**, подходящие для рентгеноструктурного анализа, были получены жидкостной диффузией ПЭ в насыщенный при комнатной температуре раствор комплекса в ДХМ.

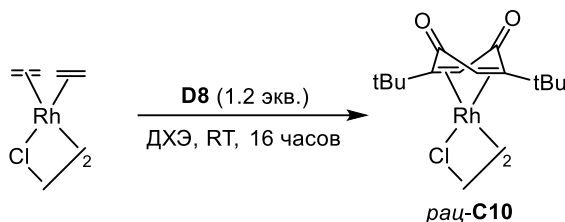
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} -261$  (с 0.019,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).  $T_{\text{пл}} = >200$  °С.  $R_f$ : 0.53 (ПЭ/ЭА 2:1).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.76$  (dd,  $J = 8.2, 1.8$  Hz, 1H), 7.43 (ddd,  $J = 8.7, 6.9, 1.8$  Hz, 1H), 7.24 (dd,  $J = 8.7, 1.2$  Hz, 1H), 6.88 (ddd,  $J = 8.1, 6.9, 1.2$  Hz, 1H), 5.07 (s, 1H), 4.80 (dt,  $J = 8.8, 3.0$  Hz, 1H), 4.62 (dd,  $J = 9.2, 2.7$  Hz, 1H), 4.60 (s, 1H), 4.51 (t,  $J = 8.9$  Hz, 1H), 2.66—2.56 (m, 1H), 1.34 (s, 9H), 1.26 (s, 9H), 1.08 (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H), 0.53 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H);

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 173.9, 169.8, 168.4, 165.1, 135.6, 129.4, 121.3, 118.0, 106.4, 100.2, 88.9, 76.1, 68.0, 66.7, 57.8, 35.1, 34.6, 33.3, 28.3, 28.0, 19.3, 14.0$ ;

**Элементный анализ:** рассчитано для  $C_{26}H_{34}IrNO_4 \cdot \frac{1}{3}CH_2Cl_2$ : С, 49.03; Н, 5.42; N, 2.17. Найдено: С, 48.75; Н, 5.74; N, 2.25.

### 3.13. Синтез рацемического $[(\pm\text{-tBu}_2\text{-Q})RhCl]_2$



В снабженную якорем для магнитной мешалки колбу Шленка на 25 мл поместили  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  (389 мг, 1 ммоль) и **D8** (484 мг, 2.2 ммоль). Колбу трижды вакуумировали и заполняли аргоном, после чего добавили 15 мл ДХЭ. Реакционную смесь перемешивали 24 часа при комнатной температуре. Полученный темно-красный раствор отцентрифугировали для удаления нерастворимого остатка, который дополнительно промыли ДХМ (2 x 2 мл). Полученный раствор сконцентрировали примерно до 1 мл на роторном испарителе, после чего добавили избыток гексана (25 мл) для осаждения продукта. Осадок отцентрифугировали, промыли гексаном (3 x 5 мл) для удаления циклооктена и свободного бензохинона и сушили в вакууме. Получили 659 мг (выход 92%) кирпичного-красного порошка.

Кристаллы *рац-С10*, подходящие для рентгеноструктурного анализа, были получены жидкостной диффузией ПЭ в насыщенный при комнатной температуре раствор комплекса в ДХМ.

$T_{пл} = 217\text{ }^\circ\text{C}$  (с разложением).

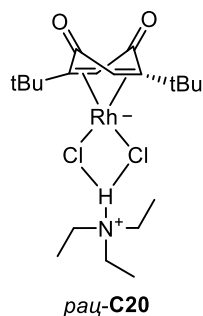
$^1\text{H ЯМР}$  (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 4.97$  (s, 2H), 1.39 (s, 18H);

$^{13}\text{C ЯМР}$  (100.4 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 166.9, 108.6$  (d,  $J_{Rh-C} = 9.3$  Hz), 73.8 (d,  $J_{Rh-C} = 9.9$  Hz), 35.4, 28.2;

**ИК** (KBr,  $cm^{-1}$ ): 2962, 2871, 1658, 1482, 1458, 1391, 1365, 1245, 1081, 1020;

**Элементный анализ:** рассчитано для  $C_{28}H_{40}Cl_2O_4Rh_2$ : С, 46.88; Н, 5.62. Найдено: С, 46.84; Н, 5.61.

Попытки очистить *рац-С10* при помощи колоночной хроматографии в присутствии  $NEt_3$  привели к образованию комплекса состава  $HNEt_3[(\pm\text{-tBu}_2\text{-Q})RhCl]_2$  (*рац-С20*). Кристаллы *рац-С20*, подходящие для рентгеноструктурного анализа, были получены жидкостной диффузией ПЭ в насыщенный при комнатной температуре раствор комплекса в ДХМ.



$T_{пл} = 176 - 178\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

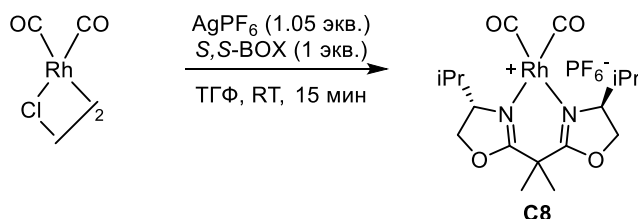
$^1\text{H ЯМР}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.28$  (br s, 1H), 5.17 (s, 2H), 3.13 (q,  $J = 7.2$  Hz, 6H), 1.43 (s, 18H), 1.30 (t,  $J = 7.3$  Hz, 9H);

$^{13}\text{C ЯМР}$  (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 164.7$ , 104.1 (d,  $J_{Rh-C} = 9.3$  Hz), 74.8 (d,  $J_{Rh-C} = 9.2$  Hz), 46.4, 35.1., 28.2, 8.7;

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3038, 2958, 2923, 2854, 1643, 1621, 1458, 1390, 1363, 1087;

**Элементный анализ:** рассчитано для  $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{Rh}$ : С, 48.40; Н, 7.31; N, 2.82. Найдено: С, 48.62; Н, 7.32; N, 2.57.

### 3.14. Синтез комплексов с *S,S*-BOX лигандом



В снабженную якорем для магнитной мешалки колбу Шленка на 10 мл поместили  $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$  (194.5 мг, 0.5 ммоль) и  $\text{AgPF}_6$  (265.6 мг, 1.05 ммоль). Колбу трижды вакуумировали и заполняли аргоном, после чего добавили 5 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали 5 минут при комнатной температуре, затем в токе аргона добавили *S,S*-BOX (266 мг, 1 ммоль), и перемешивали содержимое колбы еще 10 минут. Полученный бледно-желтый раствор пропустили через слой Целита, сконцентрировали на роторном испарителе и растворили в минимальном количестве ДХМ. Продукт осадили добавлением 10 мл эфира, после чего дополнительно промыли эфиром (2 x 5 мл). Получили 257.7 мг (выход 90%) продукта **C8** в виде белого порошка.

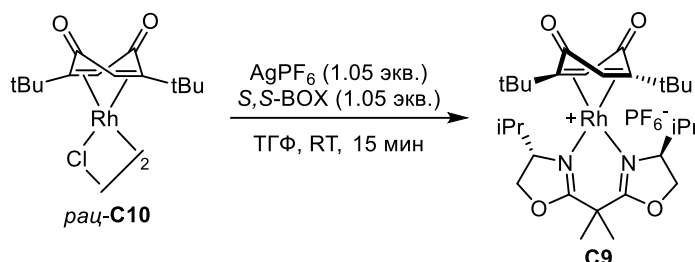
$[\alpha]_D^{20} +122$  (с 0.041,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).  $T_{пл} = 153 - 154\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.64$  (t,  $J = 9.5$  Hz, 2H), 4.51 (dd,  $J = 9.2, 4.0$  Hz, 2H), 4.38 – 4.29 (m, 2H), 2.33 (ddt,  $J = 10.9, 7.2, 4.1$  Hz, 2H), 1.64 (s, 6H), 0.99 (d,  $J = 6.9$  Hz, 6H), 0.80 (d,  $J = 6.7$  Hz, 6H);

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 182.8$  (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 68.2$  Hz), 175.2, 74.5, 70.0, 41.0, 31.2, 25.9, 18.6, 13.9;

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2972, 2089, 2024, 1647, 1492, 1258, 1163, 846, 840, 835;

Элементный анализ: рассчитано для  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{PRh}$ : C, 35.81; H, 4.60; N, 4.91. Найдено: C, 35.69; H, 4.71; N, 4.97.



В снабженную якорем для магнитной мешалки колбу Шленка на 10 мл поместили *рац*-**C10** (408.7 мг, 0.570 ммоль) и  $\text{AgPF}_6$  (317 мг, 1.254 ммоль). Колбу трижды вакуумировали и заполняли аргоном, после чего добавили 6 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали 5 минут при комнатной температуре, затем в токе аргона добавили *S,S*-BOX (333.5 мг, 1.254 ммоль), и перемешивали содержимое колбы еще 40 минут. Полученный красный раствор пропустили через слой Целита для отделения от осадка  $\text{AgCl}$ , после чего сконцентрировали на роторном испарителе примерно до 3 мл (при этом наблюдалось частичное осаждение продукта). К полученной суспензии добавили избыток эфира (15 мл), осадок отделили от раствора центрифугированием и промыли дополнительной порцией эфира (5 мл). Продукт экстрагировали из осадка ДХМ (3 x 5 мл), полученный раствор сконцентрировали на роторном испарителе, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (сначала ДХМ/MeOH 100:1, затем 50:1). Получили 394 мг комплекса **C9** (выход 49%) в виде темно-красных кристаллов.

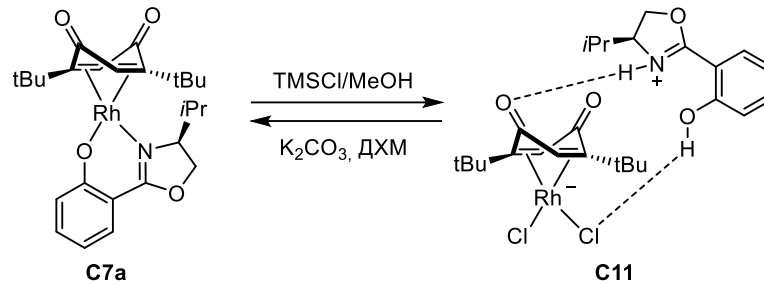
Кристаллы **C9**, подходящие для рентгеноструктурного анализа, были получены жидкостной диффузией ПЭ в насыщенный при комнатной температуре раствор комплекса в ДХМ.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.64 - 4.59$  (m, 4H), 4.54 – 4.46 (m, 4H), 2.87 (hd,  $J = 6.6, 2.2$  Hz, 2H), 1.60 (s, 6H), 1.37 (s, 18H), 1.13 (d,  $J = 7.0$  Hz, 6H), 0.85 (d,  $J = 6.6$  Hz, 6H);

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 176.1, 167.5, 111.37$  (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 9.4$  Hz), 75.0, 70.9 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 7.8$  Hz), 69.3, 41.1, 36.2, 30.5, 28.1, 26.5, 19.3, 13.7;

**Элементный анализ:** рассчитано для  $C_{29}H_{46}F_6N_2O_4PRh$ : C, 47.42; H, 6.31; N, 3.81. Найдено: C, 46.98; H, 6.12; N, 4.08.

### 3.15. Синтез $[H(S\text{-Salox})][(R,R\text{-}tBu_2\text{-}Q)RhCl_2]$ и его дальнейшие превращения



На воздухе в вials на 10 мл поместили **C7a** (21 мг, 0.04 ммоль) и растворили в 2 мл ДХМ, после чего последовательно добавили 100 мкл  $\text{TMSCl}$  и 50 мкл  $\text{MeOH}$ . Раствор сразу же изменил окраску с темно-красной на светло-бордовую. К реакционной смеси прилили 5 мл гексана, после чего сконцентрировали раствор досуха на ротонном испарителе. Фиолетовый остаток промыли гексаном (5 мл), после чего сушили в вакууме. Получили 24 мг (колич.) **C11** в виде фиолетового порошка.

Кристаллы **C11**, подходящие для рентгеноструктурного анализа, были получены жидкостной диффузией ПЭ в насыщенный при комнатной температуре раствор комплекса в ДХМ.

Продукт также может быть получен путем перемешивания 0.02 М раствора комплекса **C7a** с 3М водной (или более концентрированной) соляной кислотой в течение часа (двухфазная система). После окончания реакции органическую фазу отделяли, дополнительно экстрагировали водный слой ДХМ (2 x 2 мл), объединенные органические фракции сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После фильтрации и концентрирования получили продукт **C11** с количественным выходом.

Перемешивание 0.02 М раствора **C11** в ДХМ с насыщенным водным раствором  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в течение часа количественно приводит к образованию **C7a**, который может быть выделен способом, описанным выше.

$[\alpha]_D^{20} +107$  (с 0.028,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).  $T_{\text{пл}} = 185 - 188$  °C.

**$^1\text{H}$  ЯМР** (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.98$  (br s, 2H), 7.81 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 7.63 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 7.37 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 7.04 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 5.28 (s, 2H), 5.10 – 4.98 (m, 1H), 4.85 – 4.69 (m, 2H), 2.42 (br s, 1H), 1.42 (s, 18H), 1.05 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H), 1.00 (d,  $J = 6.1$  Hz, 3H);

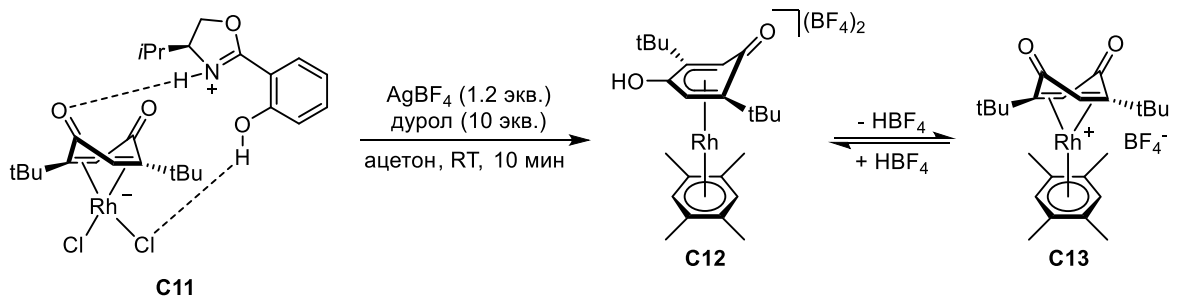
**$^{13}\text{C}$  ЯМР** (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 169.5, 162.4, 160.4, 139.4, 130.8, 120.9, 118.1, 105.4, 104.8$  (d,  $J_{Rh-C} = 9.1$  Hz), 76.2 – 75.5 (m), 72.7, 63.8, 35.0, 30.5, 28.2, 18.1, 16.0;



**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3096, 2958, 2922, 1639, 1603, 1458, 1387, 1363, 1251, 1087;

**Элементный анализ:** рассчитано для  $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{NO}_4\text{Rh}^*\frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : С, 49.51; Н, 5.80; N, 2.18.

Найдено: С, 49.63; Н, 6.04; N, 2.11.



В снабженную якорем для магнитной мешалки колбу Шленка на 10 мл поместили **C11** (30 мг, 0.05 ммоль), дурол (67 мг, 0.5 ммоль) и  $\text{AgBF}_4$  (23.3 мг, 0.12 ммоль). Колбу трижды вакуумировали и заполняли аргоном, после чего добавили 2 мл ацетона и перемешивали реакционную смесь в течение 10 минут. Полученный оранжевый раствор быстро пропустили через Целит и сконцентрировали на роторном испарителе. Остаток растворили в минимальном количестве ацетона (~0.5 мл) и высадили эфиром (10 мл). Получили 25.4 мг (выход 80%) желтого порошка.

Кристаллы депротонированного комплекса **C13**, подходящие для рентгеноструктурного анализа, были получены жидкостной диффузией эфира в насыщенный при комнатной температуре раствор комплекса в ацетоне.

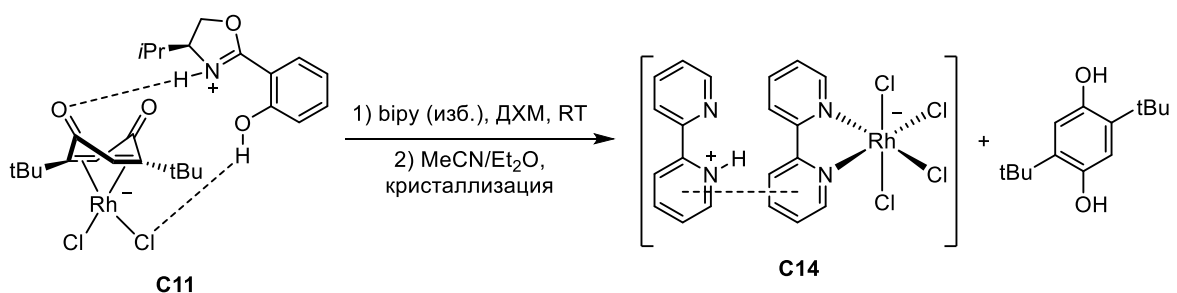
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} +211$  (с 0.019, ацетон). Разлагается без плавления при 145 °С.

**$^1\text{H}$  ЯМР** (400 МГц, ацетон- $d_6$ ):  $\delta = 7.36$  (s, 2H), 5.32 (s, 2H), 2.61 (s, 6H), 2.54 (s, 6H), 1.37 (s, 18H);

**$^{13}\text{C}$  ЯМР** (100.4 МГц, ацетон- $d_6$ ):  $\delta = 104.1$  (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 4.9$  Hz), 81.1 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 9.8$  Hz), 36.2, 29.0, 27.7, 18.9, 18.0. Сигналы  $^{13}\text{C}=\text{O}$  карбонильной группы не проявляются;

**ИК** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2977, 2931, 1653, 1486, 1458, 1394, 1370, 1249, 1086, 1061;

**Элементный анализ:** рассчитано для  $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{B}_2\text{F}_8\text{O}_2\text{Rh}$ : С, 45.61; Н, 5.58. Найдено: С, 45.14; Н, 5.64.



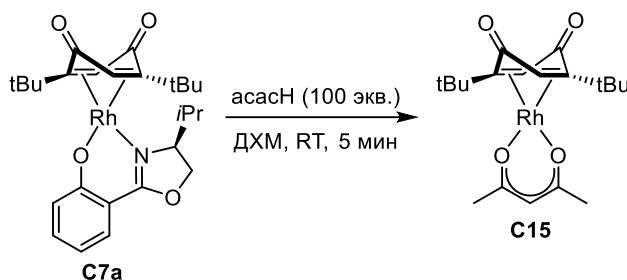
На воздухе в виалу на 10 мл поместили **C11** (12 мг, 0.02 ммоль) и растворили в 1 мл ДХМ. К полученному раствору прибавили 2,2'-бипиридин (15.6 мг, 0.1 ммоль), цвет раствора изменился с бордового на ярко-оранжевый. Через 5 минут реакцию смесь промыли водой (2 x 3 мл), сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, после чего отфильтровали. После концентрирования на ротаторном испарителе остаток промыли смесью ПЭ/эфир (соотношение 3:1, 2 x 3 мл) и сушили в вакууме. Получили 10.6 мг аморфного оранжевого порошка.

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.85 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 9.19 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H), 8.31 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.25 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 8.20 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.13 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 8.07 (s, 1H), 7.83 (t, *J* = 6.5 Hz, 1H), 7.77 (t, *J* = 6.6 Hz, 1H), 4.91 (s, 1H), 1.60 (s, 9H), 0.77 (s, 9H);

В результате элементного CHN анализа найдено: C, 55.12; H, 5.52; N, 5.27, что соответствует брутто-формуле C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Rh.

Попытки вырастить кристаллы продукта были безуспешны, при медленной жидкостной диффузии эфира в раствор комплекса образовались оранжевые кристаллы **C14**, а анализ бесцветного маточного раствора выявил только наличие 2,5-ди-трет-бутил-1,4-гидрохинона.

### 3.16. Реакции замещения *S*-Salox на другие анионные лиганды



На воздухе в виалу на 10 мл поместили **C7a** (26.3 мг, 0.05 ммоль) и растворили в 1 мл ДХМ. К полученному раствору прибавили избыток ацетилацетона (500 мг, 5 ммоль, 100 экв.), после чего перемешали реакцию смесь и оставили на 5 минут. Растворитель упарили в токе аргона, а полученный остаток перенесли на заранее подготовленную колонку, заполненную силикагелем. Продукт элюировали градиентом ПЭ → ПЭ/ЭА 20:1 (первая красная полоса) в смеси с избытком ацетилацетона, который затем удаляли в вакууме (1 Торр, 70 °С, 6 часов). Получили 19.4 мг (выход 91%) **C15** в виде ярко-красных кристаллов

Кристаллы **C15**, подходящие для рентгеноструктурного анализа, были получены охлаждением до -32 °С насыщенного при комнатной температуре раствора комплекса в ПЭ.

Для определения барьера рацемизации также провели серию из двух экспериментов: 2.8 мг комплекса **C15** растворили в

а) ацетонитриле (2 мл) или

б) толуоле (2 мл)

в атмосфере аргона. Полученные растворы нагревали при температуре кипения растворителей – 82 °С или 110 °С соответственно – в течение 24 часов. После охлаждения реакционные смеси пропускали через слой Целита, растворители упаривали на ротационном испарителе. Остаток растворяли в 10 мл ДХМ и сравнивали значения  $[\alpha]^{20}_D$  полученных образцов с  $[\alpha]^{20}_D$  **C15**, не подвергнутого термической обработке. В случае первого эксперимента (в ацетонитриле) значения угла вращения не изменились, в случае эксперимента в толуоле наблюдалась полная рацемизация.

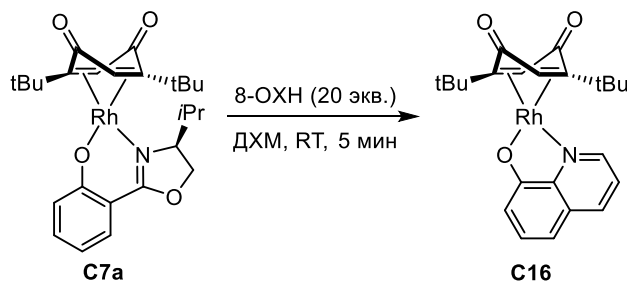
$[\alpha]^{20}_D$  –321 (с 0.028, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Разлагается при 178 °С. *R<sub>f</sub>*: 0.42 (ПЭ/ЭА 10:1).

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.46 (s, 1H), 5.09 (s, 2H), 2.08 (s, 6H), 1.37 (s, 18H);

<sup>13</sup>C ЯМР (100.4 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 186.8, 167.8 (d, *J<sub>Rh-C</sub>* = 1.8 Hz), 102.3 (d, *J<sub>Rh-C</sub>* = 9.4 Hz), 99.6 (d, *J<sub>Rh-C</sub>* = 2.5 Hz), 74.5 (d, *J<sub>Rh-C</sub>* = 10.0 Hz), 34.7, 28.2, 26.6;

ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 2958, 2924, 1664, 1654, 1555, 1528, 1458, 1364, 1351, 1084;

Элементный анализ: рассчитано для C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>Rh: C, 54.04; H, 6.44. Найдено: C, 54.68; H, 7.05.



На воздухе в вials на 10 мл поместили **C7a** (26.3 мг, 0.05 ммоль) и растворили в 1 мл ДХМ. К полученному раствору прибавили избыток 8-оксихинолина (145 мг, 1 ммоль, 20 экв.), после чего перемешали реакционную смесь и оставили на 5 минут. Растворитель упарили в токе аргона, а полученный остаток перенесли на заранее подготовленную колонку, заполненную силикагелем. Продукт элюировали градиентом ПЭ/ЭА 10:1 → 1:1, собирали фиолетовую полосу. После упаривания растворителя и сушки остатка в вакууме получили 19.7 мг (выход 84%) **C16** в виде темно-фиолетовых кристаллов.

Кристаллы **C16**, подходящие для рентгеноструктурного анализа, были получены жидкостной диффузией ПЭ в насыщенный при комнатной температуре раствор комплекса в ДХМ.

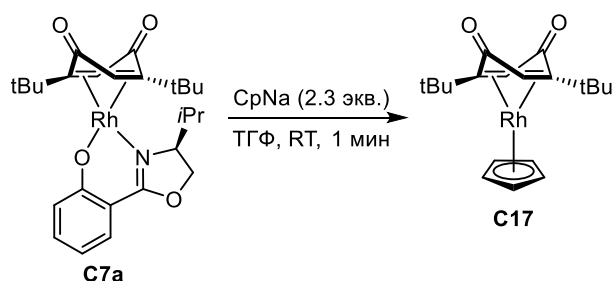
$[\alpha]_D^{20} +640$  (с 0.00625,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).  $T_{\text{пл}} > 200$  °С.  $R_f$ : 0.57 (ПЭ/ЭА 1:1).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.92$  (d,  $J = 5.1$  Hz, 1H), 8.38 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 7.53 (dd,  $J = 8.5$ , 5.3 Hz, 1H), 7.50 (t,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 7.14 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.13 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 5.43 – 4.86 (br s, 2H), 1.41 (s, 18H);

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 167.3$ , 150.8, 140.6, 131.0, 130.4, 121.5, 121.0, 115.4 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 2.6$  Hz), 114.3, 28.7 (br). Из бензохинонового фрагмента проявляется только наиболее интенсивный сигнал трет-бутильной группы  $\text{CMe}_3$  в виде широкой полосы;

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2924, 2854, 1625, 1500, 1466, 1376, 1320, 1111, 1087, 824;

Элементный анализ: рассчитано для  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{Rh}$ : С, 59.11; Н, 5.61; N, 3.00. Найдено: С, 58.76; Н, 5.72; N, 3.14.



В снабженную якорем для магнитной мешалки колбу Шленка на 10 мл поместили **C7a** (52.7 мг, 0.1 ммоль). Колбу трижды вакуумировали и заполняли аргоном, после чего добавили 2 мл ТГФ. К полученному раствору при интенсивном перемешивании по каплям прилили  $\text{CpNa}$  в ТГФ (200 мкл, 1.14 М, 0.228 ммоль, 2.28 экв.). Через 5 минут на воздухе прилили влажный ацетон (1 мл) и перенесли содержимое колбы в круглодонную колбу. Раствор сконцентрировали в вакууме роторного испарителя, а остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: ДХМ  $\rightarrow$  ДХМ/ЭА 1:1  $\rightarrow$  ЭА/ $i\text{PrOH}$  10:1). Получили 34.4 мг (выход 89%) **C17** в виде оранжевых кристаллов.

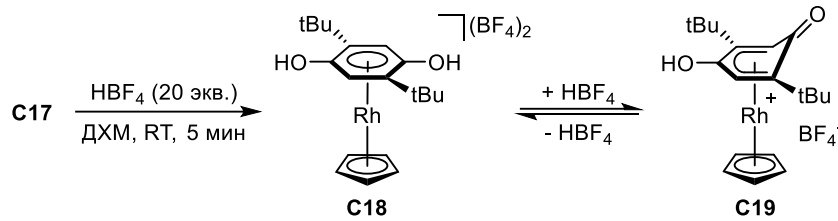
$[\alpha]_D^{20} +222$  (с 0.054,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).  $T_{\text{пл}} = 238$  °С (с разложением, медленно начинает темнеть примерно при 170 °С).  $R_f$ : 0.40 (ЭА/ $i\text{PrOH}$  1:1).

$^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.60$  (s, 5H), 5.39 (s, 2H), 1.28 (s, 18H);

$^{13}\text{C}$  ЯМР (100.4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 164.8$ , 109.4 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 7.5$  Hz), 86.6 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 5.8$  Hz), 76.6 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 9.1$  Hz), 33.9, 29.7;

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2954, 1613, 1445, 1362, 1252, 1091, 1020, 813, 735, 721;

Элементный анализ: рассчитано для  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{Rh}$ : С, 58.77; Н, 6.49. Найдено: С, 58.70; Н, 6.41.



На воздухе в виалу на 10 мл поместили **C17** (15.5 мг, 0.04 ммоль) и растворили в 1 мл ДХМ. К полученному раствору прибавили избыток  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (109 мкл, 0.8 ммоль, 20 экв.), после чего перемешивали реакционную смесь в течение 5 минут. К раствору добавили избыток эфира (10 мл) для осаждения продукта, который затем центрифугировали и дополнительно промывали эфиром (2 x 5 мл). После сушки в вакууме получили 22.4 мг (колич.) **C18** в виде желтого порошка.

Попытки вырастить кристаллы комплекса **C18** из смеси  $\text{MeOH}$ /эфир привели к образованию монопротонированной формы **C19**.

Аналитические данные для **C18**:  $[\alpha]_D^{20} +571$  (с 0.07,  $\text{MeOH}$ ).  $T_{\text{пл}} = 181 - 190$  °C (с разложением).

$^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.23$  (s, 5H), 6.12 (s, 2H), 1.41 (s, 18H);

$^{13}\text{C}$  ЯМР (150.9 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 152.8$  (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 5.5$  Hz), 116.3 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 6.2$  Hz), 91.3 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 6.6$  Hz), 81.7 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 7.6$  Hz), 35.4, 29.6;

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3121, 2963, 1560, 1485, 1414, 1363, 1051, 857, 696, 656;

**Элементный анализ:** рассчитано для  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{F}_8\text{O}_2\text{Rh}$ : C, 40.47; H, 4.83. Найдено: C, 37.46; H, 5.18. Результаты элементного анализа существенно отличаются от ожидаемых значений, особенно по содержанию углерода. Мы предполагаем, что эти отклонения вызваны сольволизом  $\text{BF}_4$ -противоиона, поскольку при регистрации  $^{11}\text{B}$  ЯМР спектра было обнаружено несколько дополнительных сигналов помимо основного.

### 3.17. Квантово-химические расчеты

Первоначальная оптимизация геометрии производилась в программе Priroda 16 (2016.10.30) функционалом PBE с использованием базиса 3z [189]. Этот же уровень теории использовался для предварительного скрининга вспомогательных лигандов (Таблица 1, Рис. 2) и диенов (Таблица 4, Схема 10). Дополнительная оптимизация геометрии и последующий расчет частот проводился с использованием ПО Gaussian 09 (ревизия D.01) [190] функционалом M06-L [191] с использованием базиса QZVP и соответствующего псевдопотенциала для Rh и базиса TZVP для остальных атомов [192,193]. Оптимизированные структуры не содержали отрицательных частот в случае интермедиатов и имели только одну мнимую частоту в случае переходных состояний. Для структур, участвующих в каталитическом цикле, также были учтены поправки на энергию сольватации в ДХЭ с использованием модели SMD [194].

Таблица 11. Кристаллографические данные полученных соединений.

Соединение	<b>D1</b>	<i>рац-C5b</i>	<i>рац-C5d</i>	<b>C6</b>	<b>C3c</b>
Эмпирическая формула	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> F <sub>4</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>8</sub> Rh <sub>2</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>44</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>8</sub> Rh <sub>2</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>27</sub> ClF <sub>4</sub> NRh	C <sub>30</sub> H <sub>31</sub> F <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> Rh
Молекулярная масса	338.37	841.26	953.47	555.83	616.47
T, K	120	120	120	120	120
Сингония	Ромбическая	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	Pbcn	P2 <sub>1</sub> /c	P-1	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub>
Z	8	4	1	4	2
a, Å	24.6383(18)	14.2331(16)	7.798(2)	18.211(4)	9.5386(13)
b, Å	7.3969(5)	13.3317(15)	11.117(3)	6.2463(15)	10.2414(15)
c, Å	18.7342(12)	15.9757(18)	11.621(3)	20.084(5)	13.826(2)
α, °	90	90	81.044(4)	90	90
β, °	90	92.080(3)	79.138(4)	93.276(7)	96.832(3)
γ, °	90	90	75.148(4)	90	90
V, Å <sup>3</sup>	3414.3(4)	3029.4(6)	950.2(5)	2280.9(10)	1341.0(3)
D <sub>расч</sub> (г см <sup>-3</sup> )	1.317	1.845	1.666	1.619	1.527
Коэффициент поглощения, μ (см <sup>-1</sup> )	1.05	13.38	10.77	9.12	6.93
F(000)	1424	1664	480	1128	630
2θ <sub>max</sub> , °	58	54	54	52	54
Измерено рефлексов	26631	31691	9630	19181	14262
Уникальных рефлексов	4536	6617	4132	4338	5792
Наблюдаемых рефлексов [I > 2σ(I)]	3015	4247	2943	2773	3823

Параметров	223	403	241	295	354
R1	0.0476	0.0475	0.0528	0.0475	0.0488
wR2	0.1152	0.1082	0.1181	0.0988	0.1066
GOF	1.021	1.012	1.026	0.939	0.977
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ ( $e \text{ \AA}^{-3}$ )	0.311/-0.278	0.699/-0.727	1.056/-1.731	1.245/-1.116	0.757/-0.737

**Таблица 12.** Кристаллографические данные полученных соединений.

Соединение	<b>C1</b>	<i>rac</i> - <b>C5d-BPh4</b>	<i>R</i> - <b>2m</b>	<i>R,R</i> - <b>C5d</b>	<b>C7a-Ir</b>
Эмпирическая формула	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>4</sub> Rh	C <sub>44</sub> H <sub>44</sub> BCl <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Rh	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> BBrNO <sub>2</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>44</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>8</sub> Rh <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>34</sub> IrNO <sub>4</sub>
Молекулярная масса	363.17	845.42	340.06	953.47	616.74
T, K	296	120	120	120	120
Сингония	Гексагональная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Ромбическая
Пространственная группа	P6 <sub>5</sub>	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Z	6	4	2	8	4
a, Å	21.4969(8)	9.6174(19)	7.1848(4)	17.6354(6)	10.9760(3)
b, Å	21.4969(8)	20.309(4)	13.1409(7)	14.9946(5)	12.5648(4)
c, Å	5.7204(3)	19.751(4)	8.3681(4)	29.7123(10)	17.4928(5)
$\alpha$ , °	90	90	90	90	90
$\beta$ , °	90	90.920(5)	91.2010(10)	93.4370(10)	90
$\gamma$ , °	120	90	90	90	90
V, Å <sup>3</sup>	2289.3(2)	3857.2(13)	789.90(7)	7842.9(5)	2412.45(12)
$D_{\text{расч}}$ (Г см <sup>-1</sup> )	1.581	1.456	1.430	1.615	1.698



Коэффициент поглощения, $\mu$ (см <sup>-1</sup> )	11.29	6.33	26.02	10.44	55.66
F(000)	1092	1736	352	3840	1224
$2\theta_{\max}$ , °	56	51	56	56	58
Измерено рефлексов	27015	24010	15267	91653	50247
Уникальных рефлексов	3699	7179	3806	37875	6407
Наблюдаемых рефлексов [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2386	3920	3547	31447	5938
Параметров	183	492	184	1921	297
R1	0.0426	0.0605	0.0223	0.0412	0.0231
wR2	0.0934	0.1342	0.0488	0.0736	0.0481
GOF	1.066	0.962	1.021	0.990	1.010
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.297/-0.241	0.748/-0.676	0.334/-0.212	0.637/-0.601	0.734/-0.498

**Таблица 13.** Кристаллографические данные полученных соединений.

Соединение	<b>C7a</b>	<b>C7b</b>	<b>C7c</b>	<b>C7d</b>	<b>C9</b>
Эмпирическая формула	C <sub>26</sub> H <sub>34</sub> NO <sub>4</sub> Rh	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> NO <sub>4</sub> Rh	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> NO <sub>4</sub> Rh	C <sub>20.13</sub> H <sub>22.46</sub> Cl <sub>0.26</sub> NO <sub>4.10</sub> Rh	C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PRh
Молекулярная масса	527.45	499.40	551.47	456.14	734.56
T, K	120	100	100	100	120
Сингония	Ромбическая	Тетрагональная	Ромбическая	Моноклиная	Моноклиная
Пространственная группа	P <sub>2</sub> <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P <sub>4</sub> <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	P <sub>2</sub> <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	P <sub>2</sub> <sub>1</sub> /c	P <sub>2</sub> <sub>1</sub>
Z	4	8	4	6	2
a, Å	11.0051(10)	10.2522(2)	11.6426(3)	12.8762(3)	10.4341(12)
b, Å	12.5179(12)	10.2522(2)	24.1088(6)	18.4870(5)	16.556(2)

$c, \text{Å}$	17.5236(16)	42.0753(11)	9.1002(2)	13.5728(3)	10.4676(14)
$\alpha, ^\circ$	90	90	90	90	90
$\beta, ^\circ$	90	90	90	112.1920(10)	118.103(3)
$\gamma, ^\circ$	90	90	90	90	90
$V, \text{Å}^3$	2414.1(4)	4422.4(2)	2554.33(11)	2991.57(13)	1595.1(3)
$D_{\text{расч}} (\text{г см}^{-3})$	1.451	1.500	1.434	1.519	1.529
Коэффициент поглощения, $\mu (\text{см}^{-1})$	7.39	8.02	7.02	9.16	6.57
F(000)	1096	2064	1144	1395	760
$2\theta_{\text{max}}, ^\circ$	54	54	54	54	58
Измерено рефлексов	17278	50016	27882	33673	13362
Уникальных рефлексов	5267	4833	5587	11765	8335
Наблюдаемых рефлексов [ $I > 2\sigma(I)$ ]	4424	4333	5266	10870	6802
Параметров	297	278	320	751	400
R1	0.0432	0.0304	0.0427	0.0296	0.0539
wR2	0.0858	0.0575	0.0995	0.0587	0.0967
GOF	1.011	1.072	1.174	1.014	1.004
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} (\text{e Å}^{-3})$	0.485/-0.643	0.485/-0.687	0.649/-1.026	0.498/-0.463	1.041/-0.690

**Таблица 14.** Кристаллографические данные полученных соединений.

Соединение	<i>рац</i> -C10	C11	C13	C14	C15
Эмпирическая формула	$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Rh}_2$	$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{NO}_4\text{Rh}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{BF}_4\text{O}_2\text{Rh}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{Rh}$	$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{Rh}$
Молекулярная масса	717.32	600.37	544.23	558.09	422.31

Т, К	120	296	100	100	100
Сингония	Моноклинная	Ромбическая	Ромбическая	Ромбическая	Ромбическая
Пространственная группа	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	Pna2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Z	4	4	8	4	4
a, Å	13.194(13)	6.65150(10)	10.9007(2)	15.7852(4)	9.6638(2)
b, Å	11.493(11)	10.0339(2)	18.2491(2)	9.1996(2)	11.1302(2)
c, Å	19.245(18)	40.7808(9)	23.9697(3)	14.2373(3)	17.3609(3)
$\alpha$ , °	90	90	90	90	90
$\beta$ , °	94.36(2)	90	90	90	90
$\gamma$ , °	90	90	90	90	90
V, Å <sup>3</sup>	2910(5)	2721.73(9)	4768.24(12)	2067.51(8)	1867.34(6)
$D_{\text{расч}}$ (г см <sup>-3</sup> )	1.637	1.465	1.516	1.793	1.502
Коэффициент поглощения, $\mu$ (см <sup>-1</sup> )	13.01	8.55	7.66	13.58	9.33
F(000)	1456	1240	2240	1112	872
$2\theta_{\text{max}}$ , °	54	61	58	56	58
Измерено рефлексов	20322	41192	64380	42141	24095
Уникальных рефлексов	6361	8348	12654	4986	4968
Наблюдаемых рефлексов [ $I > 2\sigma(I)$ ]	4632	7067	11746	4940	4681
Параметров	337	315	597	263	225
R1	0.0445	0.0402	0.0301	0.0169	0.0217
wR2	0.0876	0.0767	0.0653	0.0410	0.0451
GOF	1.015	1.065	1.027	1.086	1.036

$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ ( $e \text{ \AA}^{-3}$ )	0.661/-0.711	0.566/-0.953	0.709/-0.582	0.425/-0.230	0.344/-0.394
--	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------

**Таблица 15.** Кристаллографические данные полученных соединений.

Соединение	<b>C16</b>	<b>C18</b>	<b>C20</b>
Эмпирическая формула	$C_{23}H_{26}NO_3Rh$	$C_{19}H_{26}BF_4O_2Rh$	$C_{20}H_{36}Cl_2NO_2Rh$
Молекулярная масса	467.36	476.12	496.31
T, K	100	100	296
Сингония	Ромбическая	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_12_12_1$	$P2_1$	$P2_1/c$
Z	4	2	8
a, $\text{\AA}$	6.5521(2)	6.8047(2)	11.7733(4)
b, $\text{\AA}$	15.7568(5)	11.0538(3)	17.4792(5)
c, $\text{\AA}$	19.9371(6)	13.4613(4)	23.3570(8)
$\alpha$ , $^\circ$	90	90	90
$\beta$ , $^\circ$	90	99.3600(10)	91.218(2)
$\gamma$ , $^\circ$	90	90	90
V, $\text{\AA}^3$	2058.31(11)	999.05(5)	4805.5(3)
$D_{\text{расч}}$ ( $\text{г см}^{-3}$ )	1.508	1.583	1.372
Коэффициент поглощения, $\mu$ ( $\text{см}^{-1}$ )	8.53	9.01	9.46
F(000)	960	484	2064
$2\theta_{\max}$ , $^\circ$	56	54	54
Измерено рефлексов	24747	11412	52779

Уникальных рефлексов	4976	4333	10305
Наблюдаемых рефлексов [ $I > 2\sigma(I)$ ]	4545	4135	7913
Параметров	259	250	531
R1	0.0428	0.0271	0.0390
wR2	0.0753	0.0634	0.0905
GOF	1.084	1.032	1.034
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ ( $e \text{ \AA}^{-3}$ )	0.847/-1.038	0.848/-0.453	0.495/-0.494

## Заключение

### Основные результаты и выводы

1. Разработан новый подход к синтезу хиральных диеновых комплексов родия  $[(R_2\text{-TFB})\text{RhCl}]_2$ , основанный на диастереоселективном взаимодействии доступных рацемических комплексов с хиральным вспомогательным лигандом *S*-Salox.

2. Обнаружено, что полученный комплекс  $[(i\text{Pr}_2\text{-TFB})\text{RhCl}]_2$  эффективно катализирует реакции внедрения эфиров фенилдиазоацетата в связи В-Н и Si-Н и позволяет получать соответствующие хиральные бораны и силаны с выходами до 99% и значениями энантиомерного избытка до 98%.

3. Впервые показано, что диеновые комплексы родия способны катализировать асимметрическое циклопропанирование алкенов с электронодонорными заместителями при двойной связи. На примере этой реакции продемонстрировано, что разделение рацемических комплексов  $[(R_2\text{-TFB})\text{RhCl}]_2$  можно проводить *in situ* с применением подхода «хирального яда».

4. Предложен метод синтеза планарно-хиральных диеновых комплексов родия, основанный на диастереоселективной координации прохиральных бензохинонов с прекурсорами  $L_2\text{Rh}(S\text{-Salox})$ , содержащими вспомогательный лиганд *S*-Salox.

5. Показано, что расчеты методом DFT позволяют заранее оценивать эффективность разделения рацемических диеновых комплексов, селективность координации прохиральных бензохинонов, а также предсказывать стереоселективность каталитических реакций.

**Перспективы дальнейшей разработки темы** заключаются в расширении набора рацемических и прохиральных диенов, из которых могут быть получены соответствующие хиральные комплексы с применением разработанного нами подхода. Другим важным направлением может стать поиск новых реакций диазосоединений с применением уже полученных катализаторов. В этой связи интересно более подробно изучить поведение бензохиноновых комплексов родия(I) в катализе с учетом уникальных свойств этого класса соединений.

**Список литературы**

1. Padwa A., Hornbuckle S.F. Ylide formation from the reaction of carbenes and carbenoids with heteroatom lone pairs // *Chem. Rev.* 1991. Vol. 91, № 3. P. 263–309.
2. Davies H.M.L., Alford J.S. Reactions of metallocarbenes derived from N-sulfonyl-1,2,3-triazoles // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43, № 15. P. 5151.
3. Burtoloso A.C.B., Dias R.M.P., Leonarczyk I.A. Sulfoxonium and Sulfonium Ylides as Diazocarbonyl Equivalents in Metal-Catalyzed Insertion Reactions // *Eur. J. Org. Chem.* 2013. Vol. 2013, № 23. P. 5005–5016.
4. Neuhaus J.D., Oost R., Merad J., Maulide N. Sulfur-Based Ylides in Transition-Metal-Catalysed Processes // *Top. Curr. Chem.* 2018. Vol. 376, № 3. P. 15.
5. Kumar S., Borkar V., Mujahid M., Nunewar S., Kanchupalli V. Iodonium ylides: an emerging and alternative carbene precursor for C–H functionalizations // *Org. Biomol. Chem.* 2023. Vol. 21, № 1. P. 24–38.
6. Johnson S.A., Hunt H.R., Neumann H.M. Preparation and Properties of Anhydrous Rhodium(II) Acetate and Some Adducts Thereof // *Inorg. Chem.* 1963. Vol. 2, № 5. P. 960–962.
7. Lawton D., Mason R. The Molecular Structure of Molybdenum(II) Acetate // *J. Am. Chem. Soc.* 1965. Vol. 87, № 4. P. 921–922.
8. Van Niekerk J.N., Schoening F.R.L. X-Ray Evidence for Metal-to-Metal Bonds in Cupric and Chromous Acetate // *Nature.* 1953. Vol. 171, № 4340. P. 36–37.
9. Cotton F.A., Oldham C., Robinson W.R. Some Reactions of the Octahalodirhenate(III) Ions. II. Preparation and Properties of Tetracarboxylato Compounds // *Inorg. Chem.* 1966. Vol. 5, № 10. P. 1798–1802.
10. Martin D.S., Newman R.A., Vlasnik L.M. Crystal structure and polarized electronic spectra for diruthenium tetraacetate chloride // *Inorg. Chem.* 1980. Vol. 19, № 11. P. 3404–3407.
11. Pakula R.J., Martinez A.M., Noten E.A., Harris C.F., Berry J.F. New chromium, molybdenum, and cobalt complexes of the chelating esp ligand // *Polyhedron.* 2019. Vol. 161. P. 93–103.
12. Черняев И.И., Шендерецкая Е.В., Корягина А.А. Формиаты одновалентного родия // *Журн. неорг. химии.* 1960, Т. 5, С. 1163.

13. Rempel G.A., Legzdins P., Smith H., Wilkinson G., Ucko D.A. Tetrakis(acetato)dirhodium(II) and Similar Carboxylato Compounds // *Inorg. Synth.* 1972. Vol. 13. P. 90–91.
14. Kataoka Y., Yano N., Kawamoto T., Handa M. Isolation of a Tetranuclear Intermediate Complex in the Synthesis of Paddlewheel-Type Dirhodium Tetraacetate // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. № 34. P. 5650–5655.
15. Martínez-Castro E., Suárez-Pantiga S., Mendoza A. Scalable Synthesis of Esp and Rhodium(II) Carboxylates from Acetylacetone and  $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  // *Org. Process Res. Dev.* 2020. Vol. 24, № 6. P. 1207–1212.
16. Doyle M.P., Winchester W.R., Protopopova M.N., Kazala A.P., Westrum L.J. (1R,5S)-(-)-6,6-dimethyl-3-oxabicyclo[3.1.0]hexan-2-one. Highly Enantioselective Cyclopropanation Catalyzed by Dirhodium(II) tetrakis[methyl 2-pyrrolidone-5(R)-carboxylate] // *Org. Synth.* 1996. Vol. 73. P. 13.
17. Hrdina R. Dirhodium(II,II) Paddlewheel Complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021. Vol. 2021, № 6. P. 501–528.
18. Lindsay V.N.G., Charette A.B. Design and Synthesis of Chiral Heteroleptic Rhodium(II) Carboxylate Catalysts: Experimental Investigation of Halogen Bond Rigidification Effects in Asymmetric Cyclopropanation // *ACS Catal.* 2012. Vol. 2, № 6. P. 1221–1225.
19. Abshire A., Moore D., Courtney J., Darko A. Heteroleptic dirhodium(II, II) paddlewheel complexes as carbene transfer catalysts // *Org. Biomol. Chem.* 2021. Vol. 19, № 41. P. 8886–8905.
20. Fu J., Ren Z., Bacsá J., Musaev D.G., Davies H.M.L. Desymmetrization of cyclohexanes by site- and stereoselective C–H functionalization // *Nature.* 2018. Vol. 564, № 7736. P. 395–399.
21. Doyle M.P. Electrophilic metal carbenes as reaction intermediates in catalytic reactions // *Acc. Chem. Res.* 1986. Vol. 19, № 11. P. 348–356.
22. Berry J.F. The role of three-center/four-electron bonds in superelectrophilic dirhodium carbene and nitrene catalytic intermediates // *Dalt. Trans.* 2012. Vol. 41, № 3. P. 700–713.
23. Kornecki K.P., Briones J.F., Boyarskikh V., Fullilove F., Autschbach J., Schrote K.E., Lancaster K.M., Davies H.M.L., Berry J.F. Direct Spectroscopic Characterization of a Transitory Dirhodium Donor-Acceptor Carbene Complex // *Science.* 2013. Vol. 342, № 6156. P. 351–354.



24. Werlé C., Goddard R., Philipps P., Farès C., Fürstner A. Structures of Reactive Donor/Acceptor and Donor/Donor Rhodium Carbenes in the Solid State and Their Implications for Catalysis // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138, № 11. P. 3797–3805.
25. Davies H.M.L., Bruzinski P.R., Lake D.H., Kong N., Fall M.J. Asymmetric Cyclopropanations by Rhodium(II) N-(Arylsulfonyl)prolinate Catalyzed Decomposition of Vinyldiazomethanes in the Presence of Alkenes. Practical Enantioselective Synthesis of the Four Stereoisomers of 2-Phenylcyclopropan-1-amino Acid // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. Vol. 118, № 29. P. 6897–6907.
26. Wei B., Sharland J.C., Lin P., Wilkerson-Hill S.M., Fullilove F.A., McKinnon S., Blackmond D.G., Davies H.M.L. In Situ Kinetic Studies of Rh(II)-Catalyzed Asymmetric Cyclopropanation with Low Catalyst Loadings // *ACS Catal.* 2020. Vol. 10, № 2. P. 1161–1170.
27. Adly F.G., Gardiner M.G., Ghanem A. Design and Synthesis of Novel Chiral Dirhodium(II) Carboxylate Complexes for Asymmetric Cyclopropanation Reactions // *Chem. - A Eur. J.* 2016. Vol. 22, № 10. P. 3447–3461.
28. Cammarota R.C., Liu W., Bacsa J., Davies H.M.L., Sigman M.S. Mechanistically Guided Workflow for Relating Complex Reactive Site Topologies to Catalyst Performance in C–H Functionalization Reactions // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. Vol. 144, № 4. P. 1881–1898.
29. Doyle M.P. Perspective on Dirhodium Carboxamidates as Catalysts // *J. Org. Chem.* 2006. Vol. 71, № 25. P. 9253–9260.
30. Dikarev E. V., Li B. Rational Syntheses, Structure, and Properties of the First Bismuth(II) Carboxylate // *Inorg. Chem.* 2004. Vol. 43, № 11. P. 3461–3466.
31. Dikarev E. V., Li B., Zhang H. Tuning the Properties at Heterobimetallic Core: Mixed-Ligand Bismuth–Rhodium Paddlewheel Carboxylates // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128, № 9. P. 2814–2815.
32. Löffler L.E., Buchsteiner M., Collins L.R., Caló F.P., Singha S., Fürstner A. [Rh<sub>2</sub>(MEPY)<sub>4</sub>] and [BiRh(MEPY)<sub>4</sub>]: Convenient Syntheses and Computational Analysis of Strikingly Dissimilar Siblings // *Helv. Chim. Acta.* 2021. Vol. 104, № 6. P. e2100042.
33. Collins L.R., Auris S., Goddard R., Fürstner A. Chiral Heterobimetallic Bismuth–Rhodium Paddlewheel Catalysts: A Conceptually New Approach to Asymmetric Cyclopropanation // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2019. Vol. 58, № 11. P. 3557–3561.
34. Singha S., Buchsteiner M., Bistoni G., Goddard R., Fürstner A. A New Ligand Design

- Based on London Dispersion Empowers Chiral Bismuth–Rhodium Paddlewheel Catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. Vol. 143, № 15. P. 5666–5673.
35. Buchsteiner M., Singha S., Decaens J., Fürstner A. Chiral Bismuth–Rhodium Paddlewheel Complexes Empowered by London Dispersion: The C–H Functionalization Nexus // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2022. Vol. 61, № 45. P. e202212546.
  36. Paulissen R., Reimlinger H., Hayez E., Hubert A.J., Teyssié P. Transition metal catalysed reactions of diazocompounds - II insertion in the hydroxylic bond // *Tetrahedron Lett.* 1973. Vol. 14, № 24. P. 2233–2236.
  37. Paulissen R., Hayez E., Hubert A.J., Teyssie P. Transition metal catalysed reactions of diazocompounds - part III a one-step synthesis of substituted furanes and esters. // *Tetrahedron Lett.* 1974. Vol. 15, № 7. P. 607–608.
  38. Bagheri V., Doyle M.P., Taunton J., Claxton E.E. A new and general synthesis of alpha-silyl carbonyl compounds by silicon-hydrogen insertion from transition metal-catalyzed reactions of diazo esters and diazo ketones // *J. Org. Chem.* 1988. Vol. 53, № 26. P. 6158–6160.
  39. Hubert A.J., Noels A.F., Anciaux A.J., Teyssié P. Rhodium(II) Carboxylates: Novel Highly Efficient Catalysts for the Cyclopropanation of Alkenes with Alkyl Diazoacetates // *Synthesis.* 1976. Vol. 1976, № 09. P. 600–602.
  40. Demonceau A., Noels A.F., Hubert A.J., Teyssié P. Transition-metal-catalysed reactions of diazoesters. Insertion into C–H bonds of paraffins by carbenoids // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1981. Vol. 14. P. 688–689.
  41. Demonceau A., Noels A.F., Hubert A.J., Teyssié P. Transition-Metal-Catalysed Reactions of Diazoesters. Insertion into C-H Bonds of Paraffins Catalysed by Bulky Rhodium(II) Carboxylates: Enhanced Attack on Primary C-H Bonds // *Bull. des Sociétés Chim. Belges.* 1984. Vol. 93, № 11. P. 945–948.
  42. Demonceau A., Noels A.F., Teyssie P., Hubert A.J. Shape selective alkane functionalisation by ethyl diazoacetate catalysed by rhodium carboxylates // *J. Mol. Catal.* 1988. Vol. 49, № 1. P. L13–L17.
  43. Doyle M.P., Shanklin M.S., Oon S.M., Pho H.Q., Van der Heide F.R., Veal W.R. Construction of beta-lactams by highly selective intramolecular carbon-hydrogen insertion from rhodium(II) carboxylate catalyzed reactions of diazoacetamides // *J. Org. Chem.* 1988. Vol. 53, № 14. P. 3384–3386.

44. Doyle M.P., Van Oeveren A., Westrum L.J., Protopopova M.N., Clayton T.W. Asymmetric synthesis of lactones with high enantioselectivity by intramolecular carbon-hydrogen insertion reactions of alkyl diazoacetates catalyzed by chiral rhodium(II) carboxamides // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. Vol. 113, № 23. P. 8982–8984.
45. Doyle M.P., Pieters R.J., Martin S.F., Austin R.E., Oalmann C.J., Mueller P. High enantioselectivity in the intramolecular cyclopropanation of allyl diazoacetates using a novel rhodium(II) catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. Vol. 113, № 4. P. 1423–1424.
46. Davies H.M.L., Hutcheson D.K. Enantioselective synthesis of vinylcyclopropanes by rhodium(II) catalyzed decomposition of vinyl diazomethanes in the presence of alkenes // *Tetrahedron Lett.* 1993. Vol. 34, № 45. P. 7243–7246.
47. Davies H.M.L., Peng Z., Houser J.H. Asymmetric synthesis of 1,4-cycloheptadienes and bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienes by rhodium(II) N-(p-(tert-butyl)phenylsulfonyl)prolinate catalyzed reactions between vinyl diazomethanes and dienes // *Tetrahedron Lett.* 1994. Vol. 35, № 48. P. 8939–8942.
48. Davies H.M.L., Bruzinski P.R., Fall M.J. Effect of diazoalkane structure on the stereoselectivity of rhodium(II) (S)-N-(arylsulfonyl)prolinate catalyzed cyclopropanations // *Tetrahedron Lett.* 1996. Vol. 37, № 24. P. 4133–4136.
49. Lindsay V.N.G., Nicolas C., Charette A.B. Asymmetric Rh(II)-Catalyzed Cyclopropanation of Alkenes with Diaceptor Diazo Compounds: p-Methoxyphenyl Ketone as a General Stereoselectivity Controlling Group // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133, № 23. P. 8972–8981.
50. Lindsay V.N.G., Fiset D., Gritsch P.J., Azzi S., Charette A.B. Stereoselective Rh<sub>2</sub>(S-IBAZ)<sub>4</sub>-Catalyzed Cyclopropanation of Alkenes, Alkynes, and Allenes: Asymmetric Synthesis of Diaceptor Cyclopropylphosphonates and Alkylidenecyclopropanes // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135, № 4. P. 1463–1470.
51. Kitagaki S., Kinoshita M., Takeba M., Anada M., Hashimoto S. Enantioselective Si–H insertion of methyl phenyldiazoacetate catalyzed by dirhodium(II) carboxylates incorporating N-phthaloyl-(S)-amino acids as chiral bridging ligands // *Tetrahedron: Asymmetry.* 2000. Vol. 11, № 19. P. 3855–3859.
52. Wu J., Chen Y., Panek J.S. Vinylogous Aldol Products from Chiral Crotylsilanes Obtained by Enantioselective Rh(II) and Cu(I) Carbenoid Si–H Insertion // *Org. Lett.* 2010. Vol. 12, № 9. P. 2112–2115.

53. Sambasivan R., Ball Z.T. Metallopeptides for Asymmetric Dirhodium Catalysis // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132, № 27. P. 9289–9291.
54. Hrdina R., Guénée L., Moraleda D., Lacour J. Synthesis, Structural Analysis, and Catalytic Properties of Tetrakis(binaphthyl or octahydrobinaphthyl phosphate) Dirhodium(II,II) Complexes // *Organometallics*. 2013. Vol. 32, № 2. P. 473–479.
55. Jagannathan J.R., Fettinger J.C., Shaw J.T., Franz A.K. Enantioselective Si–H Insertion Reactions of Diarylcarbenes for the Synthesis of Silicon-Stereogenic Silanes // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. Vol. 142, № 27. P. 11674–11679.
56. Pang Y., He Q., Li Z.Q., Yang J.M., Yu J.H., Zhu S.F., Zhou Q.L. Rhodium-Catalyzed B–H Bond Insertion Reactions of Unstabilized Diazo Compounds Generated in Situ from Tosylhydrazones // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. Vol. 140, № 34. P. 10663–10668.
57. Zhao Y., Su Y., Li X., Yang L., Huang M., Zhu S. Dirhodium-Catalyzed Enantioselective B–H Bond Insertion of gem -Diaryl Carbenes: Efficient Access to gem-Diarylmethine Boranes // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2021. Vol. 60, № 45. P. 24214–24219.
58. Davies H.M.L., Manning J.R. Catalytic C–H functionalization by metal carbenoid and nitrenoid insertion // *Nature*. 2008. Vol. 451, № 7177. P. 417–424.
59. Davies H.M.L., Hansen T., Churchill M.R. Catalytic Asymmetric C–H Activation of Alkanes and Tetrahydrofuran // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122, № 13. P. 3063–3070.
60. Davies H.M.L., Stafford D.G., Hansen T. Catalytic Asymmetric Synthesis of Diarylacetates and 4,4-Diarylbutanoates. A Formal Asymmetric Synthesis of (+)-Sertraline // *Org. Lett.* 1999. Vol. 1, № 2. P. 233–236.
61. Davies H.M.L., Stafford D.G., Hansen T., Churchill M.R., Keil K.M. Effect of carbenoid structure on the reactions of rhodium-stabilized carbenoids with cycloheptatriene // *Tetrahedron Lett.* 2000. Vol. 41, № 13. P. 2035–2038.
62. He J., Hamann L.G., Davies H.M.L., Beckwith R.E.J. Late-stage C–H functionalization of complex alkaloids and drug molecules via intermolecular rhodium-carbenoid insertion // *Nat. Commun.* 2015. Vol. 6, № 1. P. 5943.
63. Davies H.M.L., Morton D. Guiding principles for site selective and stereoselective intermolecular C–H functionalization by donor/acceptor rhodium carbenes // *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40, № 4. P. 1857.
64. Davies H.M.L., Liao K. Dirhodium tetracarboxylates as catalysts for selective intermolecular C–H functionalization // *Nat. Rev. Chem.* 2019. Vol. 3, № 6. P. 347–360.

65. Liao K., Yang Y.-F., Li Y., Sanders J.N., Houk K.N., Musaev D.G., Davies H.M.L. Design of catalysts for site-selective and enantioselective functionalization of non-activated primary C–H bonds // *Nat. Chem.* 2018. Vol. 10, № 10. P. 1048–1055.
66. Liu W., Ren Z., Bosse A.T., Liao K., Goldstein E.L., Bacsa J., Musaev D.G., Stoltz B.M., Davies H.M.L. Catalyst-Controlled Selective Functionalization of Unactivated C–H Bonds in the Presence of Electronically Activated C–H Bonds // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. Vol. 140, № 38. P. 12247–12255.
67. Davies H.M.L. Finding Opportunities from Surprises and Failures. Development of Rhodium-Stabilized Donor/Acceptor Carbenes and Their Application to Catalyst-Controlled C–H Functionalization: review-article // *J. Org. Chem.* 2019. Vol. 84, № 20. P. 12722–12745.
68. Chirila P.G., Whiteoak C.J. Recent advances using [Cp\*Co(CO)I<sub>2</sub>] catalysts as a powerful tool for C–H functionalisation // *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46, № 30. P. 9721–9739.
69. Maitlis P.M. (Pentamethylcyclopentadienyl)rhodium and -iridium complexes: approaches to new types of homogeneous catalysts // *Acc. Chem. Res.* 1978. Vol. 11, № 8. P. 301–307.
70. Kang J.W., Moseley K., Maitlis P.M. Pentamethylcyclopentadienylrhodium and -iridium halides. I. Synthesis and properties // *J. Am. Chem. Soc.* 1969. Vol. 91, № 22. P. 5970–5977.
71. Shama S.A., Wamser C.C. Hexamethyl Dewar Benzene // *Org. Synth.* 1983. Vol. 61. P. 62.
72. Threlkel R.S., Bercaw J.E., Seidler P.F., Stryker J.M., Bergman R.G. 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadiene // *Org. Synth.* 1987. Vol. 65. P. 42.
73. White C., Yates A., Maitlis P.M., Heinekey D.M. (η<sup>5</sup>-Pentamethylcyclopentadienyl)Rhodium and -Iridium Compounds // *Inorg. Synth.* 1992. Vol. 29. P. 228–234.
74. Mantell M.A., Kampf J.W., Sanford M. Improved Synthesis of [CpRRhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> Complexes // *Organometallics.* 2018. Vol. 37, № 19. P. 3240–3242.
75. Ye B., Cramer N. A Tunable Class of Chiral Cp Ligands for Enantioselective Rhodium(III)-Catalyzed C–H Allylations of Benzamides // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135, № 2. P. 636–639.

76. Zheng J., Cui W.-J., Zheng C., You S.-L. Synthesis and Application of Chiral Spiro Cp Ligands in Rhodium-Catalyzed Asymmetric Oxidative Coupling of Biaryl Compounds with Alkenes // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138, № 16. P. 5242–5245.
77. Jia Z.-J., Merten C., Gontla R., Daniliuc C.G., Antonchick A.P., Waldmann H. General Enantioselective C–H Activation with Efficiently Tunable Cyclopentadienyl Ligands // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2017. Vol. 56, № 9. P. 2429–2434.
78. Audic B., Wodrich M.D., Cramer N. Mild complexation protocol for chiral CpRh and Ir complexes suitable for in situ catalysis // *Chem. Sci.* 2019. Vol. 10, № 3. P. 781–787.
79. Smits G., Audic B., Wodrich M.D., Corminboeuf C., Cramer N. A  $\beta$ -Carbon elimination strategy for convenient in situ access to cyclopentadienyl metal complexes // *Chem. Sci.* 2017. Vol. 8, № 10. P. 7174–7179.
80. Laverny A., Cramer N. Accessing Monosubstituted Cyclopentadienyl Rhodium(I) and Iridium(I) Complexes by a Simultaneous Nucleophilic Addition-Metalation Approach to Fulvenes // *Organometallics*. 2020. Vol. 39, № 24. P. 4444–4456.
81. Shibata Y., Tanaka K. Catalytic [2+2+1] Cross-Cyclotrimerization of Silylacetylenes and Two Alkynyl Esters To Produce Substituted Silylfulvenes // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2011. Vol. 50, № 46. P. 10917–10921.
82. Yoshizaki S., Shibata Y., Tanaka K. Fulvene Synthesis by Rhodium(I)-Catalyzed [2+2+1] Cycloaddition: Synthesis and Catalytic Activity of Tunable Cyclopentadienyl Rhodium(III) Complexes with Pendant Amides // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2017. Vol. 56, № 13. P. 3590–3593.
83. Ye B., Cramer N. Chiral Cyclopentadienyl Ligands as Stereocontrolling Element in Asymmetric C–H Functionalization // *Science*. 2012. Vol. 338, № 6106. P. 504–506.
84. Li G., Yan X., Jiang J., Liang H., Zhou C., Wang J. Chiral Bicyclo[2.2.2]octane-Fused CpRh Complexes: Synthesis and Potential Use in Asymmetric C–H Activation // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2020. Vol. 59, № 50. P. 22436–22440.
85. Ye B., Cramer N. Chiral Cyclopentadienyls: Enabling Ligands for Asymmetric Rh(III)-Catalyzed C–H Functionalizations // *Acc. Chem. Res.* 2015. Vol. 48, № 5. P. 1308–1318.
86. Newton C.G., Kossler D., Cramer N. Asymmetric Catalysis Powered by Chiral Cyclopentadienyl Ligands // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138, № 12. P. 3935–3941.
87. Newton C.G., Wang S.-G., Oliveira C.C., Cramer N. Catalytic Enantioselective Transformations Involving C–H Bond Cleavage by Transition-Metal Complexes // *Chem.*

- Rev. 2017. Vol. 117, № 13. P. 8908–8976.
88. Mas-Roselló J., Herraiz A.G., Audic B., Laverny A., Cramer N. Chiral Cyclopentadienyl Ligands: Design, Syntheses, and Applications in Asymmetric Catalysis // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2021. Vol. 60, № 24. P. 13198–13224.
  89. Trifonova E.A., Ankudinov N.M., Mikhaylov A.A., Chusov D.A., Nelyubina Y. V., Perekalin D.S. A Planar-Chiral Rhodium(III) Catalyst with a Sterically Demanding Cyclopentadienyl Ligand and Its Application in the Enantioselective Synthesis of Dihydroisoquinolones // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2018. Vol. 57, № 26. P. 7714–7718.
  90. Pototskiy R.A., Kolos A. V., Nelyubina Y. V., Perekalin D.S. Rhodium Catalysts with a Chiral Cyclopentadienyl Ligand Derived from Natural R-Myrtenal // *Eur. J. Org. Chem.* 2020. № 37. P. 6019–6025.
  91. Tindall D.J., Werlé C., Goddard R., Philipps P., Farès C., Fürstner A. Structure and Reactivity of Half-Sandwich Rh(+3) and Ir(+3) Carbene Complexes. Catalytic Metathesis of Azobenzene Derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. Vol. 140, № 5. P. 1884–1893.
  92. Komarova A.A., Muratov D. V., Perekalin D.S. Cyclopentadienyl rhodium(III) complexes as catalysts for the insertion of phenyldiazoacetate into E–H bonds // *Mendeleev Commun.* 2022. Vol. 32, № 4. P. 482–484.
  93. Chan W., Lo S., Zhou Z., Yu W. Rh-Catalyzed Intermolecular Carbenoid Functionalization of Aromatic C–H Bonds by  $\alpha$ -Diazomalonates // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, № 33. P. 13565–13568.
  94. Yu X., Yu S., Xiao J., Wan B., Li X. Rhodium(III)-Catalyzed Azacycle-Directed Intermolecular Insertion of Arene C–H Bonds into  $\alpha$ -Diazocarbonyl Compounds // *J. Org. Chem.* 2013. Vol. 78, № 11. P. 5444–5452.
  95. Choi M., Park J., Mishra N.K., Lee S.-Y., Kim J.H., Jeong K.M., Lee J., Jung Y.H., Kim I.S. Rh(III)-catalyzed C–H alkylation of 2-arylbenzothiazoles with  $\alpha$ -diazo esters // *Tetrahedron Lett.* 2015. Vol. 56, № 32. P. 4678–4682.
  96. Wang D., Cui S. Rh(III)-catalyzed aromatic C–H bond carbenoid functionalization of triazenes by  $\alpha$ -diazomalonate // *Tetrahedron.* 2016. Vol. 72, № 22. P. 2725–2730.
  97. Jeong J., Patel P., Hwang H., Chang S. Rhodium(III)-Catalyzed C–C Bond Formation of Quinoline N -Oxides at the C-8 Position under Mild Conditions // *Org. Lett.* 2014. Vol. 16, № 17. P. 4598–4601.
  98. Xia Y., Qiu D., Wang J. Transition-Metal-Catalyzed Cross-Couplings through Carbene

- Migratory Insertion // Chem. Rev. 2017. Vol. 117, № 23. P. 13810–13889.
99. Xiang Y., Wang C., Ding Q., Peng Y. Diazo Compounds: Versatile Synthons for the Synthesis of Nitrogen Heterocycles *via* Transition Metal-Catalyzed Cascade C-H Activation/Carbene Insertion/Annulation Reactions // Adv. Synth. Catal. 2019. Vol. 361, № 5. P. 919–944.
  100. Hyster T.K., Ruhl K.E., Rovis T. A Coupling of Benzamides and Donor/Acceptor Diazo Compounds To Form  $\gamma$ -Lactams *via* Rh(III)-Catalyzed C–H Activation // J. Am. Chem. Soc. 2013. Vol. 135, № 14. P. 5364–5367.
  101. Shi Z., Koester D.C., Boultadakis-Arapinis M., Glorius F. Rh(III)-Catalyzed Synthesis of Multisubstituted Isoquinoline and Pyridine N -Oxides from Oximes and Diazo Compounds // J. Am. Chem. Soc. 2013. Vol. 135, № 33. P. 12204–12207.
  102. Sun P., Wu Y., Yang T., Wu X., Xu J., Lin A., Yao H. Synthesis of Heterocycle-fused Pyridine N -Oxides from Oximes and Diazo Compounds *via* RhIII-Catalyzed C-H Activation and Annulation // Adv. Synth. Catal. 2015. Vol. 357, № 11. P. 2469–2473.
  103. Wu Y., Sun P., Zhang K., Yang T., Yao H., Lin A. Rh(III)-Catalyzed Redox-Neutral Annulation of Primary Benzamides with Diazo Compounds: Approach to Isoquinolinones // J. Org. Chem. 2016. Vol. 81, № 5. P. 2166–2173.
  104. Chen X., Hu X., Bai S., Deng Y., Jiang H., Zeng W. Rh(III)-Catalyzed [4 + 2] Annulation of Indoles with Diazo Compounds: Access to Pyrimido[1,6-a]indole-1(2H)-ones // Org. Lett. 2016. Vol. 18, № 2. P. 192–195.
  105. Li X.G., Sun M., Jin Q., Liu K., Liu P.N. Access to Isoquinolines and Isoquinolin-3-ols *via* Rh(III)-Catalyzed Coupling/Cyclization Cascade Reaction of Arylimidates and Diazo Compounds // J. Org. Chem. 2016. Vol. 81, № 9. P. 3901–3910.
  106. Wang J., Zha S., Chen K., Zhang F., Zhu J. Synthesis of isoquinolines *via* Rh-catalyzed C–H activation/C–N cyclization with diazodiester or diazoketoester as a C2 source // Org. Biomol. Chem. 2016. Vol. 14, № 21. P. 4848–4852.
  107. Wang H., Li L., Yu S., Li Y., Li X. Rh(III)-Catalyzed C–C/C–N Coupling of Imidates with  $\alpha$ -Diazo Imidamide: Synthesis of Isoquinoline-Fused Indoles // Org. Lett. 2016. Vol. 18, № 12. P. 2914–2917.
  108. Son J.-Y., Kim S., Jeon W.H., Lee P.H. Synthesis of Cinnolin-3(2 H )-one Derivatives from Rh-Catalyzed Reaction of Azobenzenes with Diazotized Meldrum's Acid // Org. Lett. 2015. Vol. 17, № 10. P. 2518–2521.



109. Sun P., Wu Y., Huang Y., Wu X., Xu J., Yao H., Lin A. Rh(III)-catalyzed redox-neutral annulation of azo and diazo compounds: one-step access to cinnolines // *Org. Chem. Front.* 2016. Vol. 3, № 1. P. 91–95.
110. Ye B., Cramer N. Asymmetric Synthesis of Isoindolones by Chiral Cyclopentadienyl-Rhodium(III)-Catalyzed C-H Functionalizations // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2014. Vol. 53, № 30. P. 7896–7899.
111. Chen X., Yang S., Li H., Wang B., Song G. Enantioselective C–H Annulation of Indoles with Diazo Compounds through a Chiral Rh(III) Catalyst // *ACS Catal.* 2017. Vol. 7, № 4. P. 2392–2396.
112. Brauns M., Cramer N. Efficient Kinetic Resolution of Sulfur-Stereogenic Sulfoximines by Exploiting CpXRhIII-Catalyzed C–H Functionalization // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2019. Vol. 58, № 26. P. 8902–8906.
113. Pan C., Yin S., Wang S., Gu Q., You S. Oxygen-Linked Cyclopentadienyl Rhodium(III) Complexes-Catalyzed Asymmetric C–H Arylation of Benzo[h]quinolines with 1-Diazonaphthoquinones // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2021. Vol. 60, № 28. P. 15510–15516.
114. Chatt J., Venanzi L.M. Olefin Complexes of Rhodium // *Nature.* 1956. Vol. 177, № 4514. P. 852–853.
115. Giordano G., Crabtree R.H., Heintz R.M., Forster D., Morris D.E. Di- $\mu$ -Chloro-Bis( $\eta$ -4,1,5-Cyclooctadiene)-Dirhodium(I) // *Inorg. Synth.* 1990. Vol. 28. P. 88–90.
116. Cramer R., McCleverty J.A., Bray J. Di- $\mu$ -chlorotetrakis(ethylene)dirhodium(I), 2,4-Pentanedionatobis(ethylene)rhodium(I), and Di- $\mu$ -chlorotetracarboxyldirhodium(I) // *Inorg. Synth.* 1974. Vol. 15. P. 14–18.
117. van der Ent A., Onderdelinden A.L., Schunn R.A. Chlorobis(cyclooctene)rhodium(I) and -Iridium(I) Complexes // *Inorg. Synth.* 1973. Vol. 14. P. 92–95.
118. Defieber C., Grützmacher H., Carreira E.M. Chiral Olefins as Steering Ligands in Asymmetric Catalysis // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2008. Vol. 47, № 24. P. 4482–4502.
119. Hirano M. et al. Recent advances of achiral and chiral diene ligands in transition-metal catalyses // *Tetrahedron Lett.* 2019. Vol. 60, № 37. P. 150924.
120. Huang Y., Hayashi T. Chiral Diene Ligands in Asymmetric Catalysis // *Chem. Rev.* 2022. Vol. 122, № 18. P. 14346–14404.
121. Hayashi T., Ueyama K., Tokunaga N., Yoshida K. A chiral chelating diene as a new type

- of chiral ligand for transition metal catalysts: Its preparation and use for the rhodium-catalyzed asymmetric 1,4-addition // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125, № 38. P. 11508–11509.
122. Fischer C., Defieber C., Suzuki T., Carreira E.M. Readily Available [2.2.2]-Bicyclooctadienes as New Chiral Ligands for Ir(I): Catalytic, Kinetic Resolution of Allyl Carbonates // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126, № 6. P. 1628–1629.
123. Okamoto K., Hayashi T., Rawal V.H. Simple Chiral Diene Ligands Provide High Enantioselectivities in Transition-Metal-Catalyzed Conjugate Addition Reactions // *Org. Lett.* 2008. Vol. 10, № 19. P. 4387–4389.
124. Okamoto K., Hayashi T., Rawal V.H. Electronic and steric tuning of chiral diene ligands for rhodium-catalyzed asymmetric arylation of imines // *Chem. Commun.* 2009. Vol. 32. P. 4815.
125. Abele S., Inauen R., Spielvogel D., Moessner C. Scalable Synthesis of Enantiomerically Pure Bicyclo[2.2.2]octadiene Ligands // *J. Org. Chem.* 2012. Vol. 77, № 10. P. 4765–4773.
126. Nishimura T., Kumamoto H., Nagaosa M., Hayashi T. The concise synthesis of chiral tfb ligands and their application to the rhodium-catalyzed asymmetric arylation of aldehydes // *Chem. Commun.* 2009. Vol. 38. P. 5713.
127. Otomaru Y., Kina A., Shintani R., Hayashi T. C<sub>2</sub>-Symmetric bicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene and bicyclo[3.3.2]deca-2,6-diene: New chiral diene ligands based on the 1,5-cyclooctadiene framework // *Tetrahedron Asymmetry.* 2005. Vol. 16, № 9. P. 1673–1679.
128. Wang Z.-Q., Feng C.-G., Xu M.-H., Lin G.-Q. Design of C<sub>2</sub>-Symmetric Tetrahydropentalenes as New Chiral Diene Ligands for Highly Enantioselective Rh-Catalyzed Arylation of N-Tosylarylimines with Arylboronic Acids // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129, № 17. P. 5336–5337.
129. Shao C., Yu H.J., Wu N.Y., Feng C.G., Lin G.Q. C<sub>1</sub>-symmetric dicyclopentadienes as new chiral diene ligands for asymmetric rhodium-catalyzed arylation of N-tosylarylimines // *Org. Lett.* 2010. Vol. 12, № 17. P. 3820–3823.
130. Läng F., Breher F., Stein D., Grützmacher H. Chiral Olefins as Steering Ligands: Syntheses of C<sub>1</sub>-Symmetric Dibenzo[a,e]cyclooctenes(Rdbcot) // *Organometallics.* 2005. Vol. 24, № 12. P. 2997–3007.
131. Kina A., Ueyama K., Hayashi T. Enantiomerically Pure Rhodium Complexes Bearing 1,5-

- Diphenyl-1,5-cyclooctadiene as a Chiral Diene Ligand. Their Use as Catalysts for Asymmetric 1,4-Addition of Phenylzinc Chloride // *Org. Lett.* 2005. Vol. 7, № 26. P. 5889–5892.
132. Melcher M.-C., Ivšić T., Olagnon C., Tenten C., Lützen A., Strand D. Control of Enantioselectivity in Rhodium(I) Catalysis by Planar Chiral Dibenzo[a,e]cyclooctatetraenes // *Chem. Eur. J.* 2018. Vol. 24, № 10. P. 2344–2348.
133. Cui M., Lin S., Sung H.H.Y., Williams I.D., Lin Z., Jia G. Substituent Effects on Reactions of [RhCl(COD)]<sub>2</sub> with Diazoalkanes // *Organometallics*. 2019. Vol. 38, № 4. P. 905–915.
134. Hetterscheid D.G.H. et al. Rhodium-Mediated Stereoselective Polymerization of “Carbenes” // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128, № 30. P. 9746–9752.
135. Jellema E., Jongerius A.L., Walters A.J.C., Smits J.M.M., Reek J.N.H., de Bruin B. Ligand Design in Rh(diene)-Mediated “Carbene” Polymerization; Efficient Synthesis of High-Mass, Highly Stereoregular, and Fully Functionalized Carbon-Chain Polymers // *Organometallics*. 2010. Vol. 29, № 12. P. 2823–2826.
136. Walters A.J.C., Troeppner O., Ivanović-Burmazović I., Tejel C., del Río M.P., Reek J.N.H., de Bruin B. Stereospecific Carbene Polymerization with Oxygenated Rh(diene) Species // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2012. Vol. 51, № 21. P. 5157–5161.
137. Tromp D.S., Lankelma M., de Valk H., de Josselin de Jong E., de Bruin B. Aqueous Phase Separation Behavior of Highly Syndiotactic, High Molecular Weight Polymers with Densely Packed Hydroxy-Containing Side Groups // *Macromolecules*. 2018. Vol. 51, № 18. P. 7248–7256.
138. Franssen N.M.G., Remerie K., Macko T., Reek J.N.H., de Bruin B. Controlled Synthesis of Functional Copolymers with Blocky Architectures via Carbene Polymerization // *Macromolecules*. 2012. Vol. 45, № 9. P. 3711–3721.
139. Suarez A.I.O., del Río M.P., Remerie K., Reek J.N.H., de Bruin B. Rh-Mediated C1-Polymerization: Copolymers from Diazoesters and Sulfoxonium Ylides // *ACS Catal.* 2012. Vol. 2, № 9. P. 2046–2059.
140. Franssen N.M.G., Reek J.N.H., de Bruin B. A different route to functional polyolefins: olefin–carbene copolymerisation // *Dalt. Trans.* 2013. Vol. 42, № 25. P. 9058.
141. Jellema E., Jongerius A.L., Reek J.N.H., De Bruin B. C1 polymerisation and related C-C bond forming ‘carbene insertion’ reactions // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39, № 5. P.

- 1706–1723.
142. Franssen N.M.G., Walters A.J.C., Reek J.N.H., de Bruin B. Carbene insertion into transition metal–carbon bonds: a new tool for catalytic C–C bond formation // *Catal. Sci. Technol.* 2011. Vol. 1, № 2. P. 153.
  143. Cahoon C.R., Bielawski C.W. Metal-promoted C1 polymerizations // *Coord. Chem. Rev.* 2018. Vol. 374. P. 261–278.
  144. Ihara E., Shimomoto H. Polymerization of diazoacetates: New synthetic strategy for C-C main chain polymers // *Polymer.* 2019. Vol. 174. P. 234–258.
  145. Nishimura T., Maeda Y., Hayashi T. Asymmetric Cyclopropanation of Alkenes with Dimethyl Diazomalonate Catalyzed by Chiral Diene-Rhodium Complexes // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2010. Vol. 49, № 40. P. 7324–7327.
  146. Xia Y., Liu Z., Zhen L., Ge R., Ye F., Hossain M., Zhang Y., Wang J. Formal carbene insertion into C-C bond: Rh(I)-catalyzed reaction of benzocyclobutenols with diazoesters // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136, № 8. P. 3013–3015.
  147. Souillart L., Cramer N. Catalytic C–C Bond Activations via Oxidative Addition to Transition Metals // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115, № 17. P. 9410–9464.
  148. Ma X., Jiang J., Lv S., Yao W., Yang Y., Liu S., Xia F., Hu W. An Ylide Transformation of Rhodium(I) Carbene: Enantioselective Three-Component Reaction through Trapping of Rhodium(I)-Associated Ammonium Ylides by  $\beta$ -Nitroacrylates // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2014. Vol. 53, № 48. P. 13136–13139.
  149. Chen D., Zhang X., Qi W.Y., Xu B., Xu M.H. Rhodium(I)-catalyzed asymmetric carbene insertion into B-H bonds: Highly enantioselective access to functionalized organoboranes // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137, № 16. P. 5268–5271.
  150. Chen D., Zhu D.X., Xu M.H. Rhodium(I)-Catalyzed Highly Enantioselective Insertion of Carbenoid into Si-H: Efficient Access to Functional Chiral Silanes // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138, № 5. P. 1498–1501.
  151. Keipour H., Carreras V., Ollevier T. Recent progress in the catalytic carbene insertion reactions into the silicon–hydrogen bond // *Org. Biomol. Chem.* 2017. Vol. 15, № 26. P. 5441–5456.
  152. Zhao X., Wang G., Hashmi A.S.K. Carbene B–H Insertion Reactions for C–B Bond Formation // *ChemCatChem.* 2021. Vol. 13, № 20. P. 4299–4312.

153. Liu B., Xu M. Rhodium(I)-Catalyzed Enantioselective C(sp<sup>3</sup>)-H Functionalization via Carbene-Induced Asymmetric Intermolecular C-H Insertion // *Chinese J. Chem.* 2021. Vol. 39, № 7. P. 1911–1915.
154. Zhu D.-X., Xia H., Liu J.-G., Chung L.W., Xu M.-H. Regiospecific and Enantioselective Arylvinylcarbene Insertion of a C–H Bond of Aniline Derivatives Enabled by a Rh(I)-Diene Catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. Vol. 143, № 6. P. 2608–2619.
155. Zhu D.-X., Liu J.-G., Xu M.-H. Stereodivergent Synthesis of Enantioenriched 2,3-Disubstituted Dihydrobenzofurans via a One-Pot C–H Functionalization/Oxa-Michael Addition Cascade // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. Vol. 143, № 23. P. 8583–8589.
156. Caballero A., Pérez P.J. Dimensioning the Term Carbenoid // *Chem. - A Eur. J.* 2017. Vol. 23, № 58. P. 14389–14393.
157. Sun Y.-T., Rao X., Xu W., Xu M.-H. Rhodium(I)-catalyzed C–S bond formation *via* enantioselective carbenoid S–H insertion: catalytic asymmetric synthesis of  $\alpha$ -thioesters // *Org. Chem. Front.* 2022. Vol. 9, № 13. P. 3467–3472.
158. Wang T., Chen X., Zhu D., Chung L.W., Xu M. Rhodium(I) Carbene-Promoted Enantioselective C–H Functionalization of Simple Unprotected Indoles, Pyrroles and Heteroanalogues: New Mechanistic Insights // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2022. Vol. 61, № 34. P. e202207008.
159. Zhu D.-X., Xu M.-H. Rhodium(I)-Catalyzed Direct Enantioselective C–H Functionalization of Indoles // *J. Org. Chem.* 2023. Doi: 10.1021/acs.joc.2c02624.
160. Zhang J., Xu W., Xu M. Low Coordination State RhI -Complex as High Performance Catalyst for Asymmetric Intramolecular Cyclopropanation: Construction of penta-Substituted Cyclopropanes // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2023. Vol. 62, №10. P. e202216799.
161. Esteruelas M.A., Oro L.A. Iridium and rhodium complexes with tetrafluorobenzobarrelene diolefins // *Coord. Chem. Rev.* 1999. Vol. 193–195. P. 557–618.
162. Schrauzer G.N., Dewhirst K.C. Preparation and Properties of Some Duroquinone  $\pi$ -Complexes of Cobalt, Rhodium, and Iridium // *J. Am. Chem. Soc.* 1964. Vol. 86, № 16. P. 3265–3270.
163. McVey S., Maitlis P.M. Tetrasubstituted-cyclopentadienone and p-benzoquinone complexes of rhodium(I) // *Can. J. Chem.* 1966. Vol. 44, № 20. P. 2429–2433.
164. Falivene L., Cao Z., Petta A., Serra L., Poater A., Oliva R., Scarano V., Cavallo L.

- Towards the online computer-aided design of catalytic pockets // *Nat. Chem.* 2019. Vol. 11, № 10. P. 872–879.
165. Otog N., Chanthamath S., Fujisawa I., Iwasa S. Catalytic Asymmetric Carbene Insertion Reactions into B–H Bonds Using a Ru(II)-Pheox Complex // *Eur. J. Org. Chem.* 2021. № 10. P. 1564–1567.
166. Cheng Q., Zhu S., Zhang Y., Xie X., Zhou Q. Copper-Catalyzed B–H Bond Insertion Reaction: A Highly Efficient and Enantioselective C–B Bond-Forming Reaction with Amine–Borane and Phosphine–Borane Adducts // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135, № 38. P. 14094–14097.
167. Jennifer Kan S.B., Huang X., Gumulya Y., Chen K., Arnold F.H. Genetically programmed chiral organoborane synthesis // *Nature*. 2017. Vol. 552, № 7683. P. 132–136.
168. Chen K., Huang X., Zhang S.Q., Zhou A.Z., Kan S.B.J., Hong X., Arnold F.H. Engineered cytochrome c-Catalyzed lactone-carbene B-H insertion // *Synlett*. 2019. Vol. 30, № 4. P. 378–382.
169. Faller J.W., Lavoie A.R., Parr J. Chiral Poisoning and Asymmetric Activation // *Chem. Rev.* 2003. Vol. 103, № 8. P. 3345–3368.
170. Marchi E., Sinisi R., Bergamini G., Tragni M., Monari M., Bandini M., Ceroni P. Easy Separation of  $\Delta$  and  $\Lambda$  Isomers of Highly Luminescent [Ir(III)]-Cyclometalated Complexes Based on Chiral Phenol-Oxazoline Ancillary Ligands // *Chem. Eur. J.* 2012. Vol. 18, № 28. P. 8765–8773.
171. Ma J., Shen X., Harms K., Meggers E. Expanding the family of bis-cyclometalated chiral-at-metal rhodium(III) catalysts with a benzothiazole derivative // *Dalton Trans.* 2016. Vol. 45, № 20. P. 8320–8323.
172. Orlandi M., Escudero-Casao M., Licini G. Nucleophilicity Prediction via Multivariate Linear Regression Analysis // *J. Org. Chem.* 2021. Vol. 86, № 4. P. 3555–3564.
173. Lu T., Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer // *J. Comput. Chem.* 2012. Vol. 33, № 5. P. 580–592.
174. Contreras-garcía J., Johnson E.R., Keinan S., Chaudret R., Piquemal J., Beratan D.N., Yang W. NCIPLLOT: A Program for Plotting Noncovalent Interaction Regions // *J. Chem. Theory Comput.* 2011. Vol. 7, № 3. P. 625–632.
175. Grell Y., Demirel N., Harms K., Meggers E. Chiral Bis(oxazoline) Ligands as

- C2-Symmetric Chiral Auxiliaries for the Synthesis of Enantiomerically Pure Bis-Cyclometalated Rhodium(III) Complexes // *Organometallics*. 2019. Vol. 38, № 19. P. 3852–3859.
176. Moussa J., Guyard-Duhayon C., Herson P., Amouri H., Rager M.N., Jutand A.  $\eta^5$ -Semiquinone Complexes and the Related  $\eta^4$ -Benzoquinone of (Pentamethylcyclopentadienyl)rhodium and -iridium: Synthesis, Structures, Hydrogen Bonding, and Electrochemical Behavior // *Organometallics*. 2004. Vol. 23, № 26. P. 6231–6238.
177. Tran V.T., Li Z.Q., Apolinar O., Derosa J., Joannou M. V., Wisniewski S.R., Eastgate M.D., Engle K.M. Ni(COD)(DQ): An Air-Stable 18-Electron Nickel(0)–Olefin Precatalyst // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2020. Vol. 59, № 19. P. 7409–7413.
178. Canovese L., Visentin F., Santo C., Bertolasi V. Low valent palladium benzoquinone complexes bearing different spectator ligands. the versatile coordinative capability of benzoquinone // *J. Organomet. Chem.* 2014. Vol. 749. P. 379–386.
179. Chetcuti M.J., Howard J.A.K., Pfeffer M., Spencer J.L., Stone F.G.A. Reactions of bis(cyclo-octa-1,5-diene)platinum with quinones; crystal structure of [Pt{ $\eta^4$ -C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(Bu<sub>t</sub>-2,6)}( $\eta^4$ -C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)] // *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* 1981. Vol. 1. P. 276–283.
180. Volger H.C., M.M.P. Gaasbeek M., Hogeveen H., Vrieze K. NMR investigation into the relative stabilities and rates of exchange of chelating dienes coordinated towards monovalent rhodium // *Inorg. Chim. Acta.* 1969. Vol. 3, № C. P. 145–150.
181. Franco D., Gómez M., Jiménez F., Muller G., Rocamora M., Maestro M.A., Mahía J. Exo- And endocyclic oxazolanyl-phosphane palladium complexes: Catalytic behavior in allylic alkylation processes // *Organometallics*. 2004. Vol. 23, № 13. P. 3197–3209.
182. Sakakura A., Kondo R., Ishihara K. Molybdenum Oxides as Highly Effective Dehydrative Cyclization Catalysts for the Synthesis of Oxazolines and Thiazolines // *Org. Lett.* 2005. Vol. 7, № 10. P. 1971–1974.
183. Nishimura T., Ichikawa Y., Hayashi T., Onishi N., Shiotsuki M., Masuda T. Asymmetric polymerization of achiral arylacetylenes giving helical polyacetylenes in the presence of a rhodium catalyst with a C<sub>2</sub>-symmetric tetrafluorobenzobarrelele ligand // *Organometallics*. 2009. Vol. 28, № 16. P. 4890–4893.
184. Brewer J.P.N., Eckhard I.F., Heaney H., Marples B.A. Aryne chemistry. Part V. Some addition reactions of tetrafluorobenzynes // *J. Chem. Soc. C.* 1968. P. 664–676.

185. Gooßen L.J., Döhring A. A Convenient Protocol for the Esterification of Carboxylic Acids with Alcohols in the Presence of di-*t*-Butyl Dicarboxylate // *Synlett*. 2004. Vol. 2. P. 263–266.
186. Wang Q., Ni C., Hu M., Xie Q., Liu Q., Pan S., Hu J. From C1 to C3: Copper-Catalyzed gem-Bis(trifluoromethyl)olefination of  $\alpha$ -Diazo Esters with TMS-CF<sub>3</sub> // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2020. Vol. 59, № 22. P. 8507–8511.
187. Ye F. et al. Palladium-Catalyzed C-H Functionalization of Acyldiazomethane and Tandem Cross-Coupling Reactions // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137, № 13. P. 4435–4444.
188. Wang J.C., Xu Z.J., Guo Z., Deng Q.H., Zhou C.Y., Wan X.L., Che C.M. Highly enantioselective intermolecular carbene insertion to C-H and Si-H bonds catalyzed by a chiral iridium(III) complex of a D<sub>4</sub>-symmetric Halterman porphyrin ligand // *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48. P. 4299–4301.
189. Laikov D.N., Ustynyuk Y.A. PRIRODA-04: A quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing // *Russ. Chem. Bull.* 2005. Vol. 54, № 3. P. 820–826.
190. Frisch M.J. et al. Gaussian 09, Revision D.01. 2016.
191. Zhao Y., Truhlar D.G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions // *J. Chem. Phys.* 2006. Vol. 125, № 19. P. 194101.
192. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. Vol. 7. P. 3297–3305.
193. Weigend F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. Vol. 8, № 9. P. 1057–1065.
194. Marenich A. V., Cramer C.J., Truhlar D.G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions // *J. Phys. Chem. B.* 2009. Vol. 113, № 18. P. 6378–6396.