

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации 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 ИНЭОС РАН

**Официальные  
оппоненты:**

**Мартынов Александр Германович**

доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории новых физико-химических проблем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)

**Трушков Игорь Викторович**

доктор химических наук, доцент, заведующий лабораторией направленной функционализации органических молекулярных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН)

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится «8» июня 2023 года в 11 часов на заседании диссертационного совета 24.1.161.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119334, г. Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН.

Автореферат разослан «    » \_\_\_\_\_ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.161.01

кандидат химических наук

Ольшевская В.А.

**Актуальность работы.** Асимметрический катализ является важной областью органической и элементорганической 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 В-Н и Si-Н. 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).

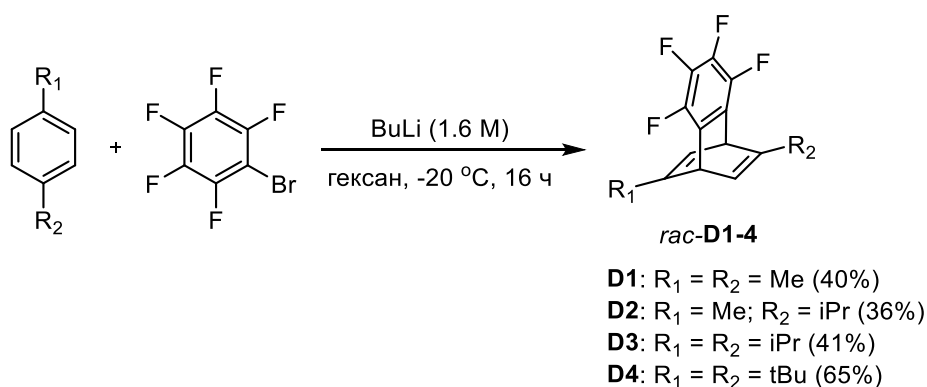
**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 192 страницах. Текст работы состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части и заключения; содержит 84 схемы, 39 рисунков, 17 таблиц. Список литературы содержит 194 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение** к диссертации отражает актуальность темы научного исследования, в нем сформулированы цели и задачи, описана теоретическая и практическая значимость. **Обзор литературы** затрагивает вопросы, связанные с особенностями строения и методами получения трех классов катализаторов: карбоксилатов родия(II), циклопентадиенильных комплексов родия(III) и диеновых комплексов родия(I). В данной главе также рассматривается возможность применения этих соединений в катализе с участием диазосоединений. **Обсуждение результатов** состоит из 8 разделов:

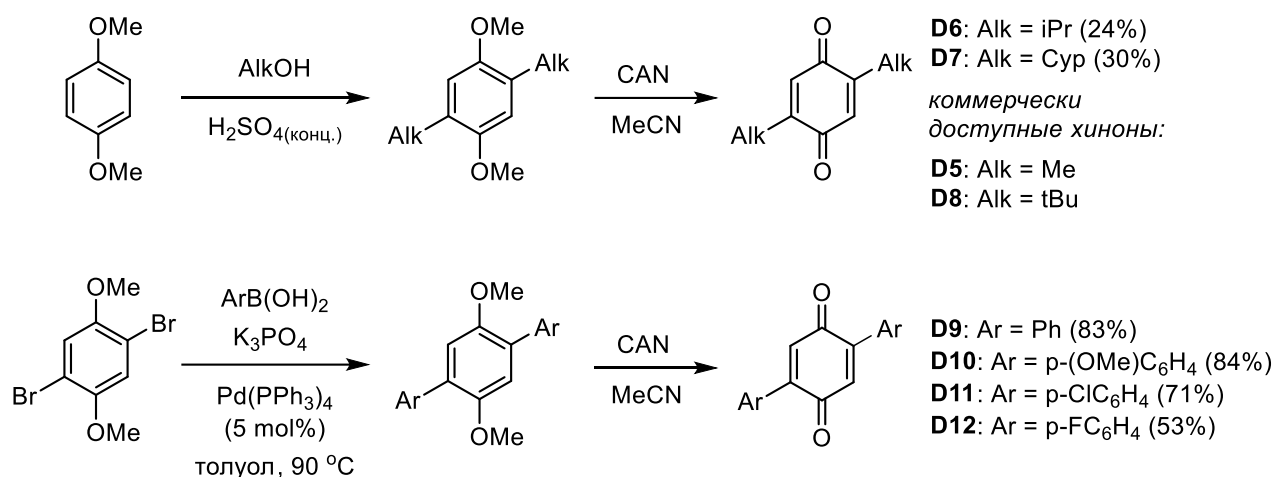
### 1. Синтез диеновых лигандов

Для решения проблем, связанных с малой доступностью хиральных диеновых комплексов родия(I), нами был разработан новый подход к их синтезу, основанный на предсказуемой диастереоселективной координации диеновых лигандов. На первом этапе работы были получены рацемические диены (**D1-4**), из которых далее были синтезированы комплексы родия вида [(диен)RhCl]<sub>2</sub> и их производные. В качестве рацемических диенов нами были выбраны дизамещенные тетрафторбензобаррелены (**R<sub>2</sub>-TFB**), которые в отличие от других диеновых лигандов могут быть получены всего в одну стадию из доступных диалкилбензолов (Схема 1).



*Схема 1. Синтез рацемических R<sub>2</sub>-TFB лигандов.*

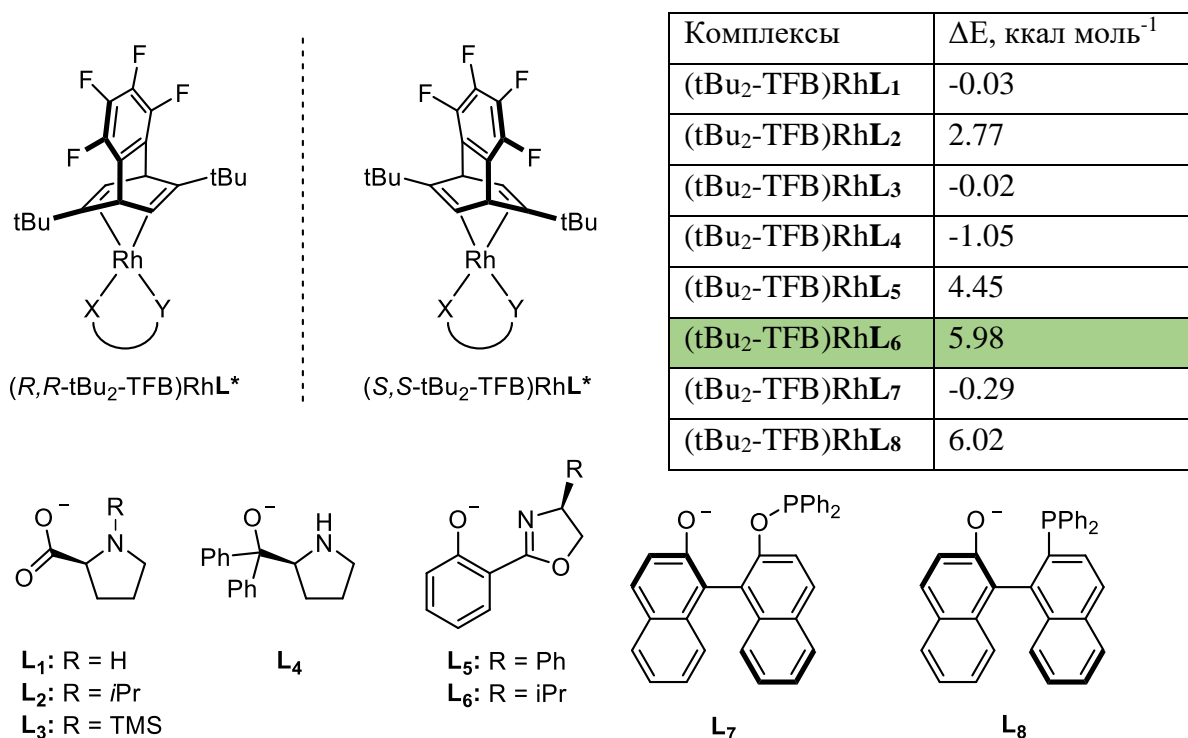
Помимо разделения рацемических **D1-4** мы также исследовали возможность создания планарной хиральности с прохиральными диенами. В качестве таких лигандов нами были выбраны 2,5-дизамещенные-1,4-бензохиноны (**D5-D12**), которые были синтезированы окислением соответствующих диметоксибензолов (Схема 2).



**Схема 2.** Синтез производных 1,4-бензохинона (указаны суммарные выходы).

## 2. Подбор и синтез вспомогательного хирального лиганда

Для разделения рацемических комплексов помимо диена также необходимо наличие вспомогательного хирального лиганда **L\***, способного к селективной координации с одним из энантиомеров фрагмента [(диен)Rh]<sup>+</sup>. Мы провели скрининг потенциальных кандидатов на роль такого соединения с помощью расчетов методом DFT (Рис. 1).



**Рис. 1.** Скрининг вспомогательных лигандов. ΔE - разница в энергиях диастереомерных комплексов (положительные значения соответствуют парам с более стабильным (*R,R-t*Bu<sub>2</sub>-TFB)Rh**L**\*). ΔE > 2.8 ккал моль<sup>-1</sup> соответствует соотношению диастереомеров > 99:1.

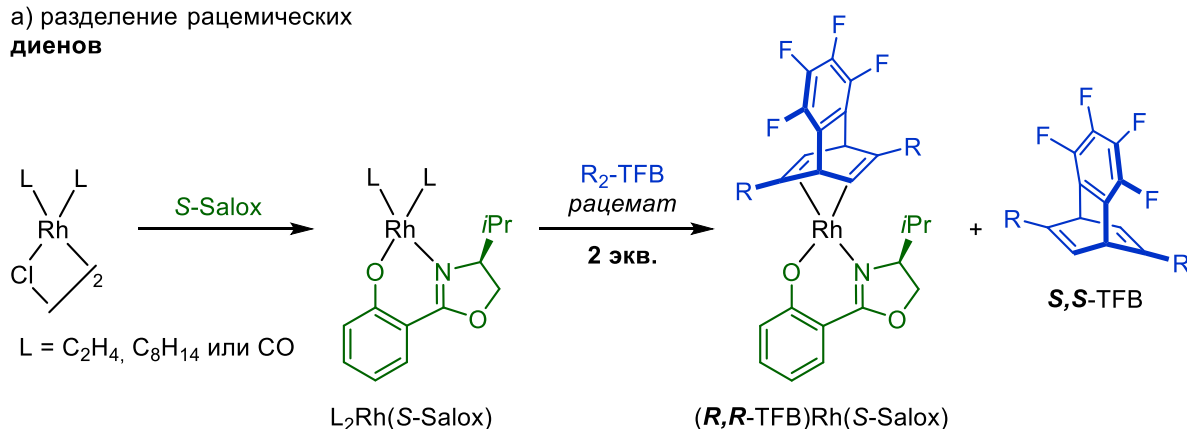
В качестве модели рассматривалась пара комплексов состава (*R,R-t*Bu<sub>2</sub>-TFB)Rh**L**\* и (*S,S-t*Bu<sub>2</sub>-TFB)Rh**L**\*. При выборе **L**\* помимо разницы в энергии

диастереомеров ( $\Delta E$ ) учитывалась их общая устойчивость, а также простота синтеза вспомогательного лиганда. На основании данных первичного скрининга мы установили, что наиболее подходящим вспомогательным лигандом является *S*-Salox (**L**<sub>6</sub>), который был получен в одну стадию из коммерчески доступного *L*-валинола и бензонитрила.

### 3. Разделение рацемических тетрафторбарреленовых комплексов родия

Нами было исследовано два метода получения хиральных диеновых комплексов родия. Первый подход подразумевает первичную координацию со вспомогательным лигандом *S*-Salox с получением хиральных комплексов состава  $L_2Rh(S\text{-Salox})$  ( $L$  = лабильный лиганд). Их дальнейшее взаимодействие с рацемической смесью диенов приводит к образованию преимущественно одного диастереомера с координированным диеном *R,R*-TFB, в то время как свободный диен становится обогащен энантиомером *S,S*-TFB (Схема 3, а).

а) разделение рацемических диенов



б) разделение рацемических комплексов

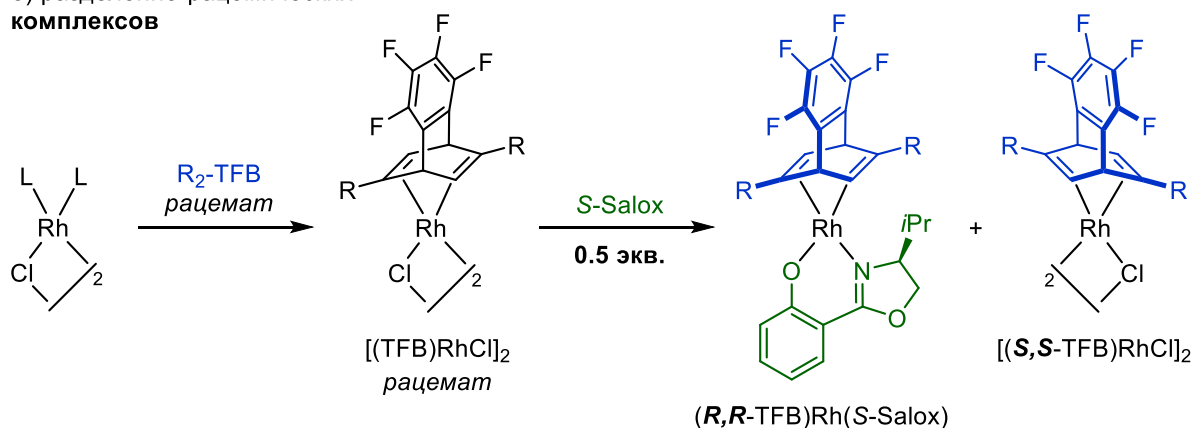


Схема 3. Подходы к синтезу хиральных диеновых комплексов родия.

Второй подход основан на первоначальном синтезе рацемических диеновых комплексов родия с последующим добавлением 0.5 эквивалента вспомогательного хирального лиганда *S*-Salox, который взаимодействует только



с одним из энантиомеров комплекса из рацемической смеси. В результате, как и в первом случае, образуется наиболее устойчивый диастереомерный продукт (*R,R*-TFB)Rh(*S*-Salox), а также остается энантиомерно обогащенный комплекс [(*S,S*-TFB)RhCl]<sub>2</sub> (Схема 3, б). В основе обоих предложенных подходов лежит предположение о том, что один из образующихся диастереомерных комплексов (*R*<sub>2</sub>-TFB)Rh(*S*-Salox) термодинамически менее устойчив из-за отталкивания между заместителями диена и вспомогательного лиганда (Рис. 2). Проведенный расчет методом DFT подтвердил это предположение, причем в соответствии с нашей моделью лиганды *R*<sub>2</sub>-TFB с объемными заместителями (*R* = *i*Pr, *t*Bu) должны обладать исключительно высокой селективностью координации (Таблица 1).

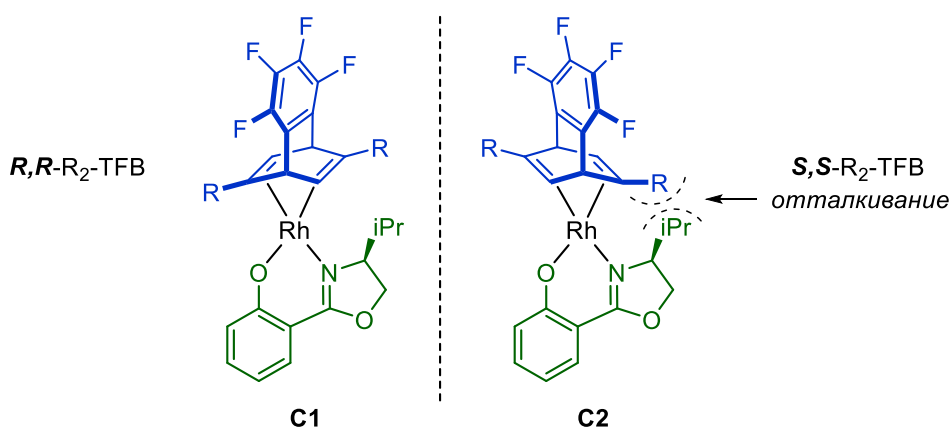


Рис. 2. Объяснение диастереоселективной координации.

Таблица 1. Рассчитанная разница в стабильности комплексов C1 и C2.

<i>R</i> <sup>1</sup> , <i>R</i> <sup>2</sup>	$\Delta G_f^\circ$ между C1 и C2 (ккал моль <sup>-1</sup> )	Предсказанное значение <i>de</i>
Me <sub>2</sub> (a)	1.54	86%
Me, <i>i</i> Pr (b)	2.57	97%
<i>i</i> Pr <sub>2</sub> (c)	3.90	>99%
<i>t</i> Bu <sub>2</sub> (d)	6.58	>99%

В ходе первичных экспериментов было обнаружено, что координация рацемических диенов *R*<sub>2</sub>-TFB с объемными заместителями (первый подход, Схема 3, а) протекает слишком медленно. Поэтому нами были получены рацемические комплексы C3a-d состава [(*rac*-*R*<sub>2</sub>-TFB)RhCl]<sub>2</sub>, которые были разделены при помощи второго подхода (Схема 3, б).

Реакция рацемических комплексов *rac*-C3a-d с 0.45 эквивалентами натриевой соли *S*-Salox в мягких условиях приводит к образованию смеси двух

комплексов **C1a-d** и *S,S*-**C3a-d** (Схема 4). 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*-**C3a-d** в аддукт с морфолином. Последующая обработка обоих продуктов реакции концентрированной соляной кислотой приводит к образованию комплексов *R,R*-**C3a-d** и *S,S*-**C3a-d**. В случае комплексов **C3c** и **C3d** нам удалось достичь полного разделения *R,R*-энантиомеров, что согласуется с данными предварительных DFT расчетов (см. Таблица 1).

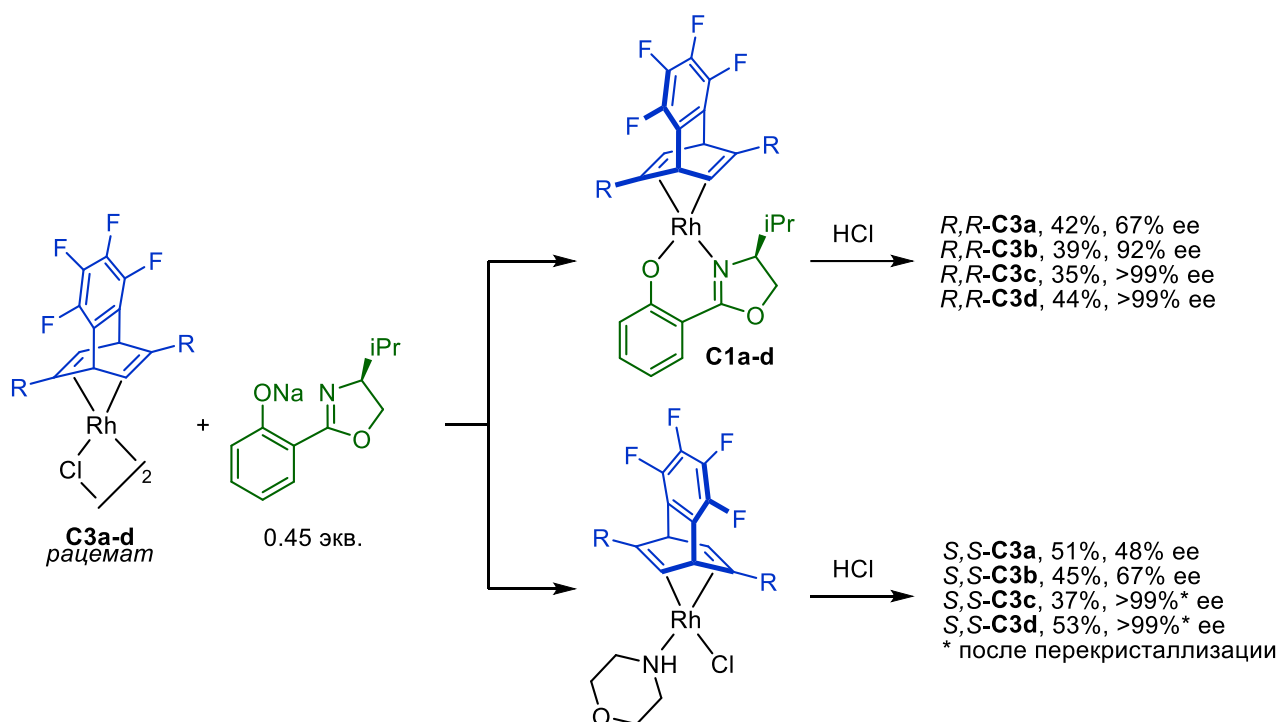
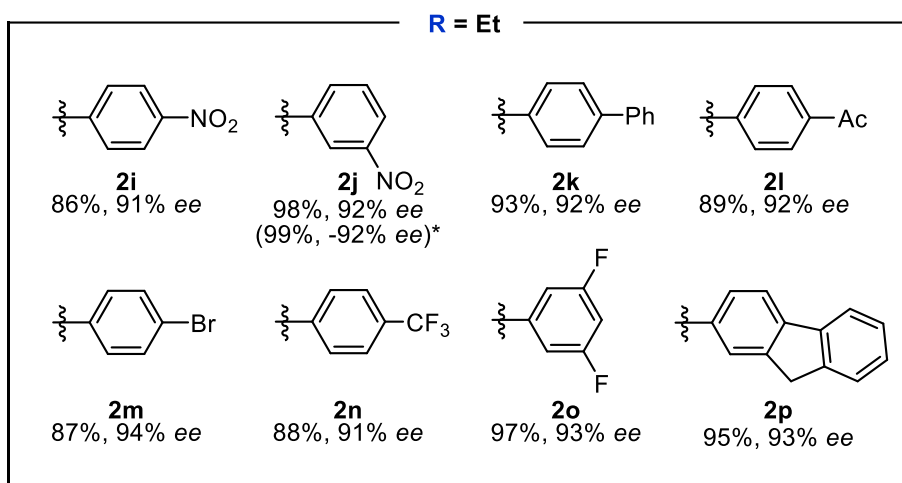
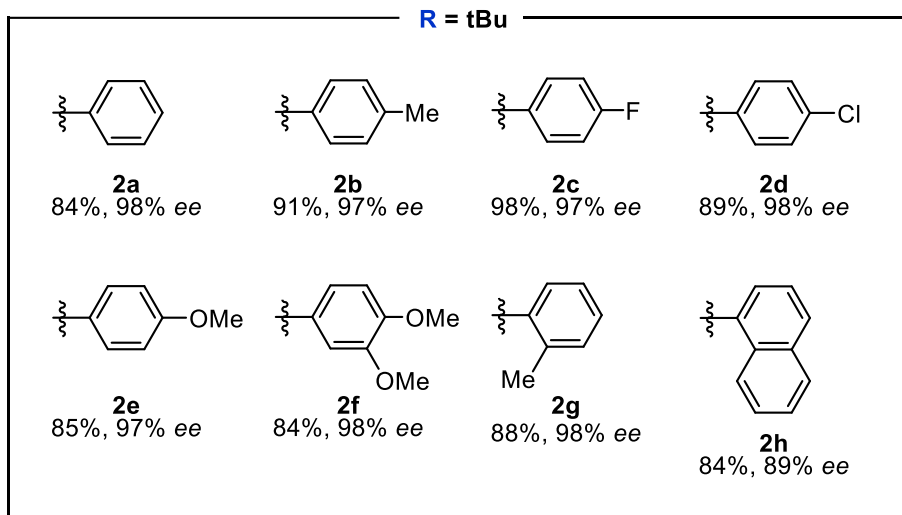
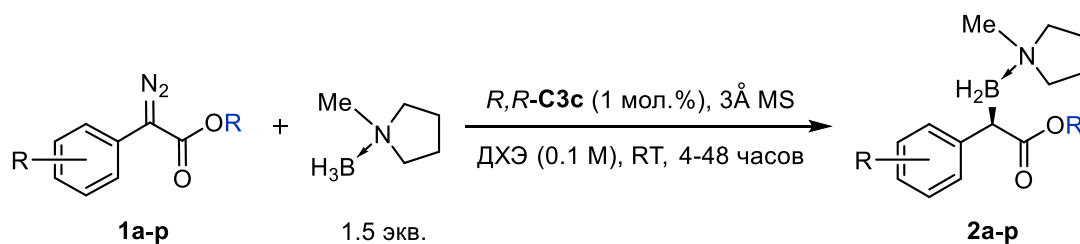


Схема 4. Общая методика разделения рацемических комплексов **C3a-d**.

#### 4. Применение тетрафторбарреленовых комплексов родия в асимметрическом катализе

Получив хиральные диеновые комплексы с объемными заместителями, мы решили исследовать их каталитическую активность на примере реакций внедрения донорно-акцепторных диазосоединений в связи E-H (E = B или Si). Было обнаружено, что комплекс  $[(R,R\text{-}i\text{Pr}_2\text{-TFB})\text{RhCl}]_2$  (*R,R*-**C3c**) катализирует внедрение фенилдиазоацетата **1a** в аддукт борана с *N*-метилпирролидином, давая целевой продукт **2a** с выходом 84% и энантиомерным избытком 98% (Схема 5).



**Схема 5.** Каталитическое внедрение диазосоединений **1** в связь В–Н. Для продукта **2j** был приведен дополнительный эксперимент с другим энантиомером катализатора – *S,S*-**C3c** (1 мол.%).

В дальнейшем было показано, что аналогичные реакции можно провести с диазосоединениями, содержащими как донорные (Me, Ph, OMe), так и акцепторные (NO<sub>2</sub>, Ac, F, CF<sub>3</sub>) заместители без снижения выходов продуктов. Использование противоположного энантиомера катализатора, комплекса *S,S*-**C3c**, ожидаемо привело к обращению конфигурации стереоцентра продукта. Энантиоселективность процесса мало зависела от природы заместителей в ароматическом кольце диазосоединения, 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 боранов с 91-94% *ee*. Рентгеноструктурный анализ показал, что использование катализатора *R,R*-**C3d** приводит к образованию *R*-энантиомера **2m** (Рис. 3). Этот факт коррелирует с расчетными данными, приведенными далее в части, посвященной исследованию механизма реакции внедрения.

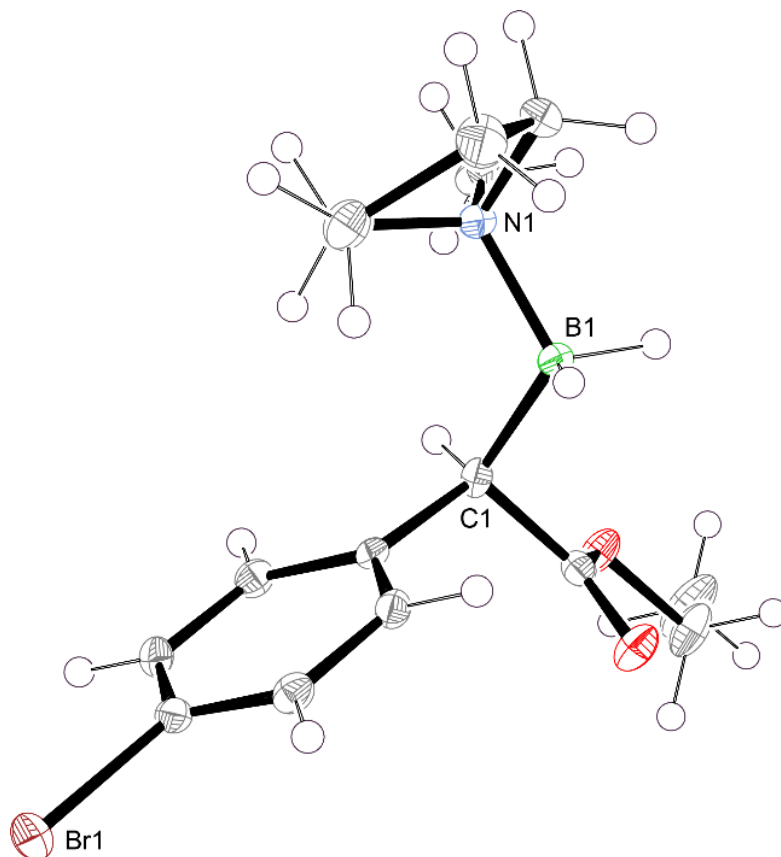
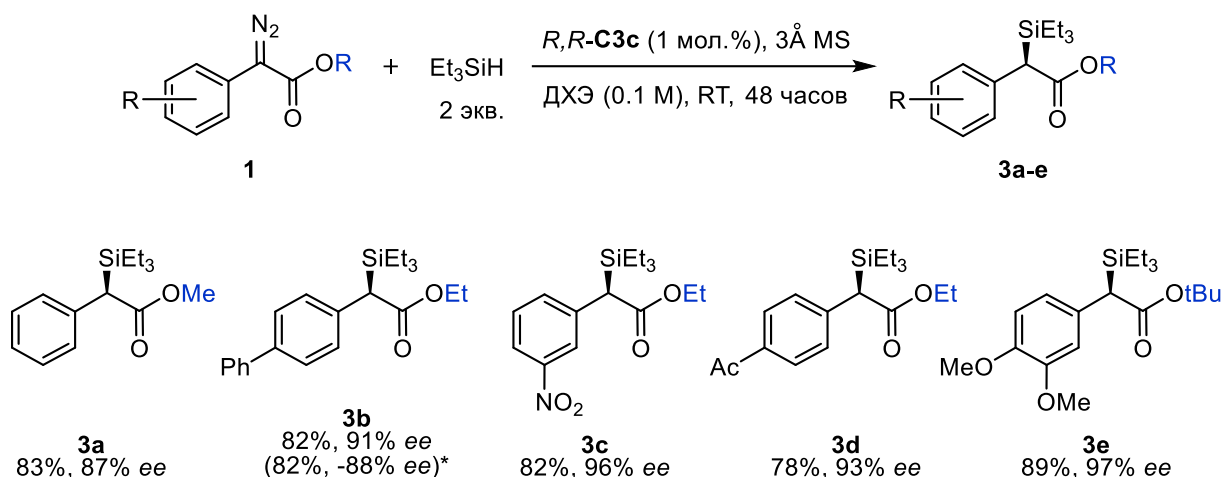


Рис. 3. Кристаллическая структура продукта *R*-**2m**.

На следующем этапе мы решили исследовать каталитическую активность комплекса *R,R*-**C3c** в реакции внедрения диазосоединений **1** в связь Si-H (Схема б). Из-за более низкой нуклеофильности и большей стерической загруженности триэтилсилана этот процесс протекает медленнее, чем аналогичное внедрение в связь В-Н. Несмотря на это, ожидаемые продукты **3a-e** были получены с хорошими выходами и высокими значениями *ee*. Как и в случае боранов, стереоселективность процесса в первую очередь определяется природой сложноэфирной группы и возрастает при увеличении её объема от 87% *ee* в случае метилового эфира **3a** до 97% *ee* в случае трет-бутилового эфира **3e**.



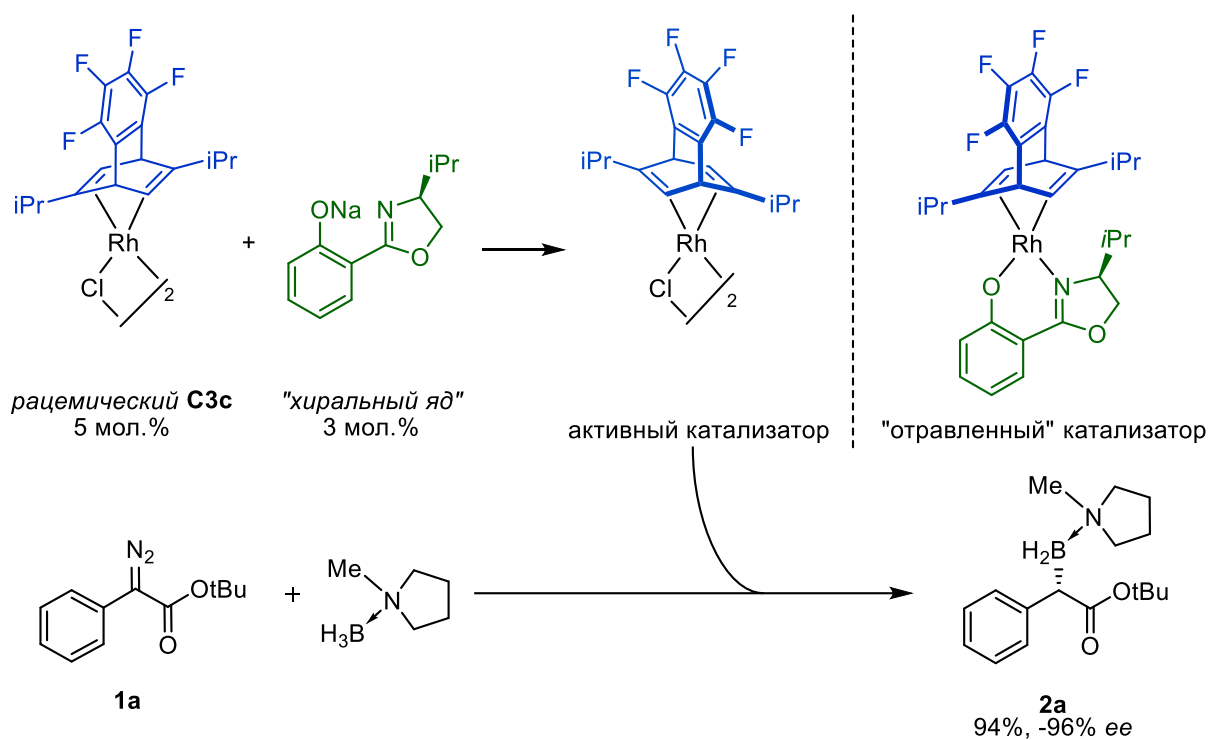
**Схема 6.** Каталитическое внедрение diaзосоединений **1** в связь Si–H.

Для продукта **3b** был приведен дополнительный эксперимент со вторым энантиомером катализатора, комплексом *S,S*-C3c (1 мол.%).

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

Хотя разработанная нами методика разделения рацемических диеновых комплексов родия оказалась эффективна, для её реализации необходимо проведение нескольких синтетических стадий. Мы предположили, что для оптимизации процесса разделение комплексов можно проводить непосредственно в реакционной смеси. При этом вспомогательный лиганд будет выступать в качестве «хирального яда», который ингибирует ту энантиомерную форму катализатора, которая лучше с ним связывается. Действительно, было обнаружено, что реакция внедрения diaзосоединения **1a** в связь В–Н эффективно протекает при использовании смеси 5 мол.% рацемического катализатора *рац*-C3 и 3 мол.% лиганда *S*-Salox с образованием целевого хирального продукта **2a** с выходом 94% и -96% ee (Схема 7).

Эффективность разработанного метода была продемонстрирована на примере реакции асимметрического циклопропанирования донорных алкенов diaзосоединениями **1**. Было обнаружено, что диеновые комплексы родия C3c катализируют циклопропанирование стиролов с донорными заместителями (4-*t*Bu, 4-OAc, 3,4-(OMe)<sub>2</sub>), приводя к образованию продуктов с выходами 50-60% и энантиоселективностью в диапазоне 70-84% ee (Схема 8, продукты **4b-d**). Реакция циклопропанирования также хорошо протекает с *O*-виниловыми эфирами, и еще лучше с *N*-виниловыми алкенами, давая продукты **5a-d** и **6a-d** соответственно со стереоселективностью до 94% ee.

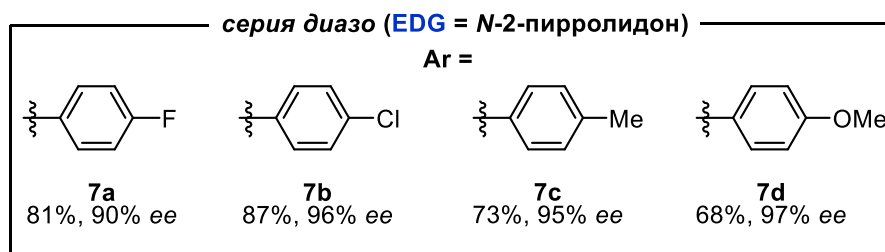
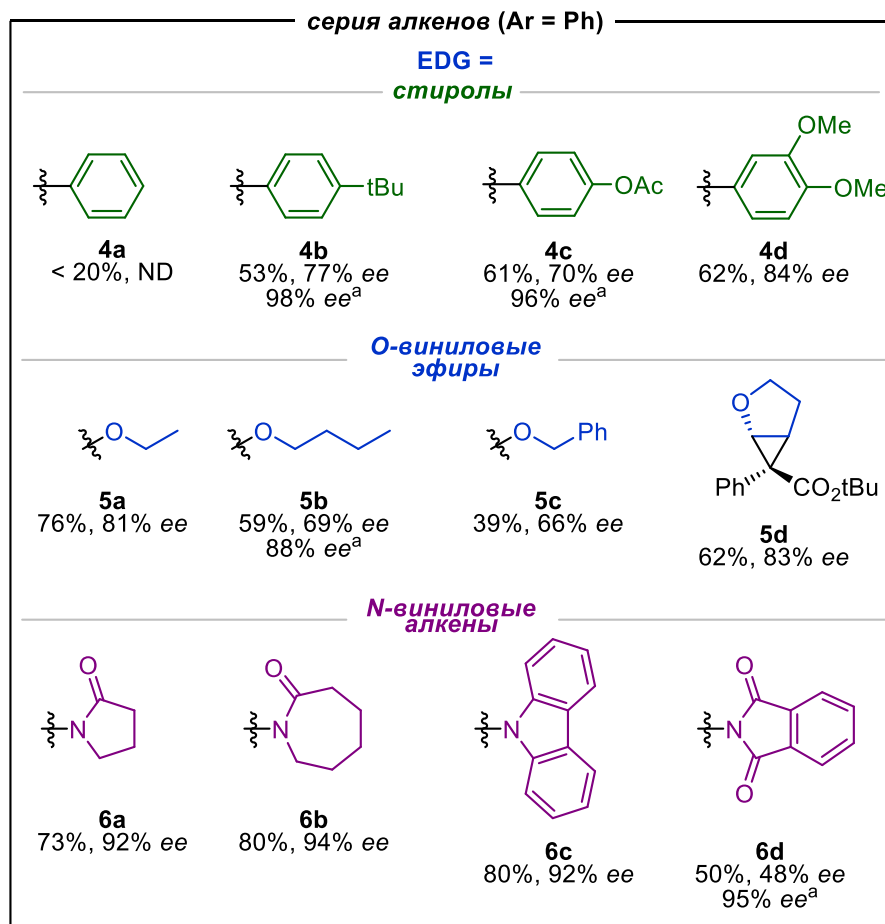
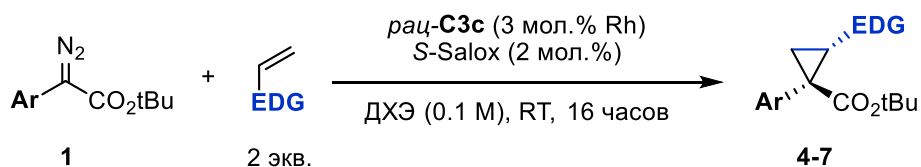


**Схема 7.** Концепция «хирального яда» на примере внедрения диазосоединения **1a** в связь B-H в присутствии рацемического комплекса **C3c**.

Интересно, что при использовании наименее донорного среди имеющихся азот-замещенных алкенов *N*-винил-фталимида выход и оптическая чистота продукта **6d** существенно снижается, что говорит 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 диазосоединений (продукты **7c** и **7d**) в сравнении с их галоген-замещенными аналогами (продукты **7a** и **7b**), однако стереоселективность во всех случаях составляла >90% ee. Таким образом, наилучших выходов удастся достичь при использовании акцепторных диазосоединений и донорных алкенов.

Снижение энантиоселективности циклопропанирования в основном наблюдалось в случае наименее активных субстратов. Мы предполагаем, что «отравленный катализатор» в виде диастереомера **C1c**, вероятно, может быть недостаточно устойчив, из-за чего в условиях протекания реакции способен разлагаться и в дальнейшем катализировать циклопропанирование с образованием противоположных энантиомеров продуктов **4–7**. Для наименее успешных субстратов (продукты **4b**, **4c**, **5a**, **5b** и **6d**) мы провели дополнительные эксперименты с применением энантиомерно чистых катализаторов *S,S*-**C3c** или *R,R*-**C3c**. Во всех случаях наблюдалось существенное повышение селективности

вплоть до 98% *ee* при сохранении суммарных выходов. Из этих наблюдений следует, что наш подход с использованием «хирального яда» лучше всего работает в случае быстропротекающих реакций.



**Схема 8.** Серия продуктов циклопропанирования. <sup>a</sup> с использованием хирального катализатора *S,S*-СЗс (1.5 мол.%).

## 6. Исследование механизмов реакций циклопропанирования и внедрения диазосоединений в связи Е-Н методом DFT

Для объяснения наблюдаемой стереоселективности каталитических реакций мы провели расчеты методом DFT. В соответствии с полученными данными на первом этапе каталитического цикла активная частица (*R,R*-TFB)RhCl (образующаяся при диссоциации димерного комплекса *R,R*-C3c) взаимодействует с диазосоединением **1a**, обратимо образуя один из двух аддуктов **R-I** или **S-I** (Схема 9). Дальнейшее элиминирование молекулярного азота необратимо приводит к образованию карбеновых комплексов **R-II** и **S-II** соответственно. Несмотря на одинаковую стабильность данных интермедиатов, скорость их образования различна, и определяется разницей в энергиях двух переходных состояний **R-TS1** и **S-TS1**. Энергия активации, необходимая для образования металлокарбена **R-II**, приводящего впоследствии к *R*-энантиомеру продукта внедрения, на 1.8 ккал моль<sup>-1</sup> ниже, чем для второго интермедиата **S-II**, что и объясняет преимущественное образование *R-2* энантиомеров продуктов. В соответствие с теорией активированного комплекса и уравнением Эйринга, разница в 1.8 ккал моль<sup>-1</sup> отвечает соотношению **R-II:S-II**  $\approx$  95:5, что хорошо соответствует экспериментальным значениям *ee* > 90%. Разница в барьерах активации, предположительно, объясняется стерическим отталкиванием между *i*Pr-заместителями лиганда и объемной сложноэфирной группой исходного субстрата в случае **S-TS1**. Механизм реакции циклопропанирования более сложен из-за возможного образования четырех стереоизомеров продукта, поэтому энергетическая диаграмма для этого процесса подробно рассмотрена только в основном тексте диссертации.

## 7. Роль нековалентных взаимодействий в определении стереоселективности каталитических реакций

Данный раздел посвящен подробному исследованию причин в разнице энергий переходных состояний **R-TS1** и **S-TS1** (Схема 9) и представлен в полном тексте диссертации.



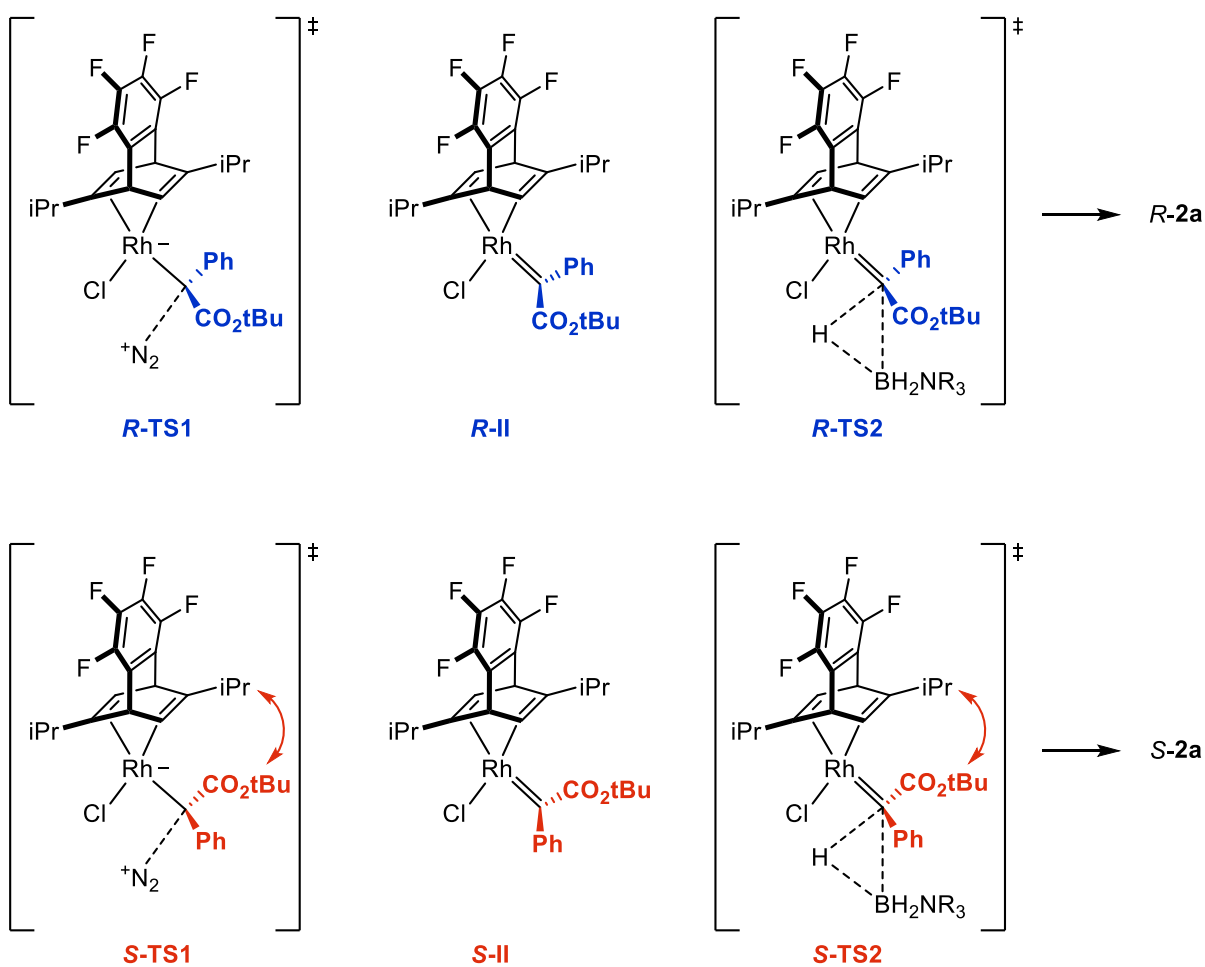
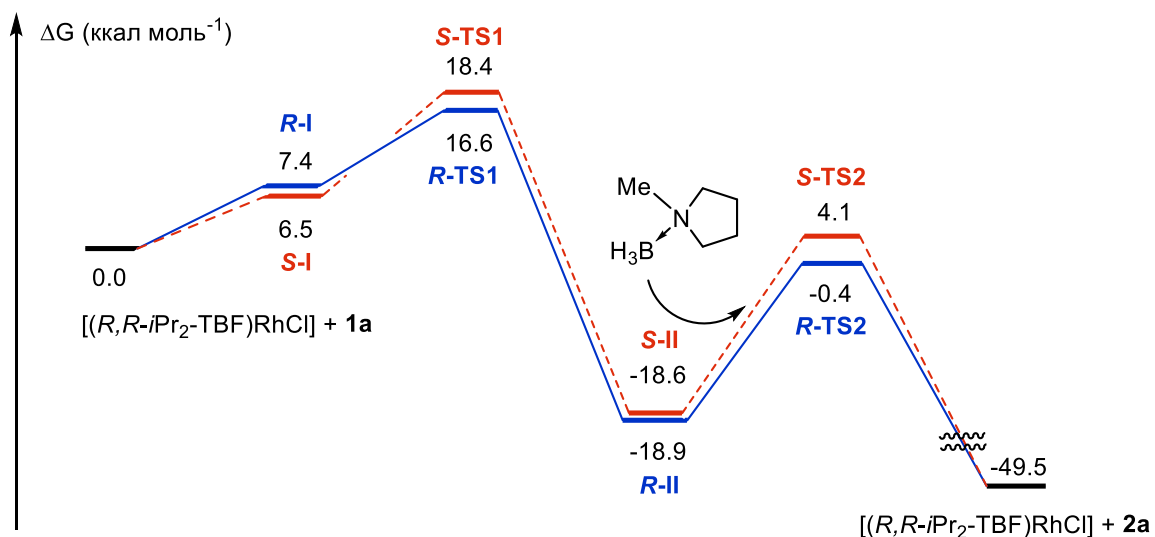
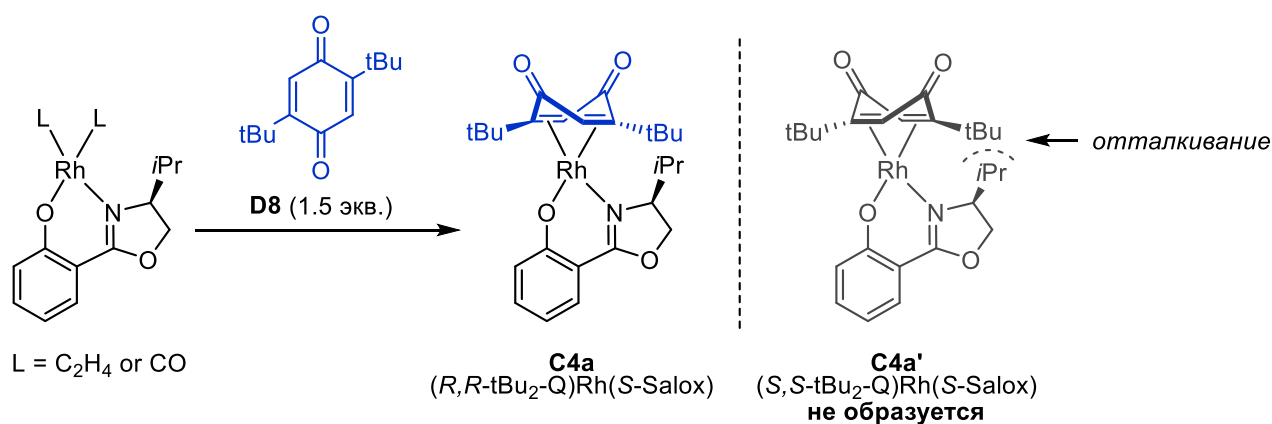


Схема 9. Энергетическая диаграмма координаты реакции внедрения диазосоединения **1a** в связь B-H.

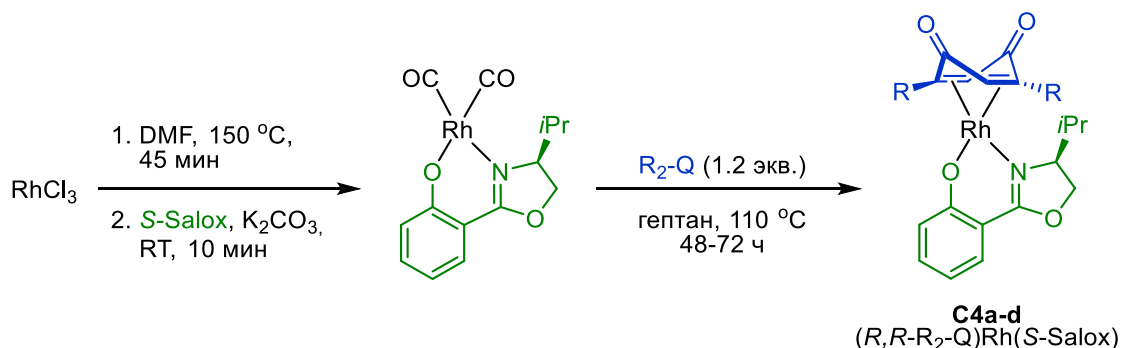
## 8. Диастереоселективный синтез бензохиноновых комплексов родия и исследование их свойств

Разработанный нами подход позволяет не только разделять рацемические диены, но и синтезировать планарно-хиральные диеновые комплексы. Данная возможность была продемонстрирована на примере синтеза комплексов с 1,4-бензохинонами. Было обнаружено, что этиленовый комплекс  $(C_2H_4)_2Rh(S\text{-Salox})$  реагирует с ди-трет-бутил-хиноном **D8** с образованием  $(R,R\text{-}tBu_2\text{-}Q)Rh(S\text{-Salox})$  (**C4a**) в качестве единственного из двух возможных диастереомеров с выходом 54% (Схема 10). В ходе последующей оптимизации и замены этиленового комплекса на карбонильный аналог выход целевого продукта удалось увеличить до 89%.



**Схема 10.** Диастереоселективная координация хинона  $tBu_2\text{-}Q$  (**D8**) с образованием хирального комплекса **C4a**.

По оптимизированной методике нами был синтезирован ряд других хиноновых комплексов **C4b-d** с выходами 56-88% (Схема 11 и Таблица 2). Как и в случае с тетрафторбензобарреленовыми производными, предварительные DFT расчеты позволили заранее предсказать образование только одного диастереомера во всех рассматриваемых случаях.



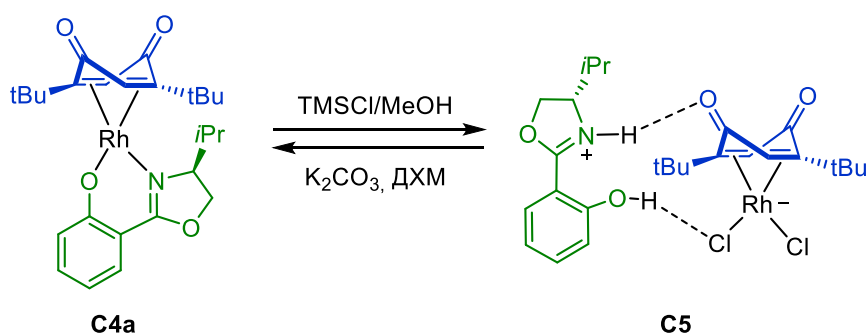
**Схема 11.** Диастереоселективная координация бензохинонов с образованием комплексов **C4a-d**.

**Таблица 2.** Выходы для реакций получения комплексов **C4a-d** и сравнение экспериментальными значениями d.r. с предсказанными на основании расчетов методом DFT.

Продукт	R	Выход, %	$\Delta G_{\text{расч.}}^a$ ккал моль <sup>-1</sup>	Расчетное d.r.	Экспериментальное d.r.
<b>C4a</b>	tBu	89	6.8	>> 100:1	> 50:1
<b>C4b</b>	iPr	88	6.8	>> 100:1	> 50:1
<b>C4c</b>	Сур	56	7.0	>> 100:1	> 50:1
<b>C4d</b>	Me	72	3.2	~200:1	> 20:1

<sup>a</sup>Рассчитано как разница между  $\Delta G_f^\circ$  (*R,R*-*R*<sub>2</sub>-*Q*)Rh(*S*-Salox) и (*S,S*-*R*<sub>2</sub>-*Q*)Rh(*S*-Salox).

Далее было необходимо разработать метод для удаления вспомогательного лиганда *S*-Salox из полученных комплексов **C4a-d**. В случае описанных ранее барреленовых производных (*R*<sub>2</sub>-TFB)Rh(*S*-Salox) (**C1a-d** и **C2a-d**) это легко достигается за счет реакции с HCl, которая приводит к образованию соответствующих хлоридов [(*R*<sub>2</sub>-TFB)RhCl]<sub>2</sub>, пригодных для катализа. Однако, мы обнаружили, что реакция хинонового комплекса **C4a** с избытком соляной кислоты вместо ожидаемого продукта приводит к образованию соединения **C5** с количественным выходом (Схема 12). Рентгеноструктурный анализ этого комплекса показал, что формально он является аддуктом **C4a** на две молекулы HCl и содержит дважды протонированный лиганд *S*-Salox, связанный с анионным дихлоридом [(*t*Bu<sub>2</sub>-*Q*)RhCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> посредством двух водородных связей (Рис. 4). Примечательно, что взаимодействие **C5** со слабыми основаниями также количественно депротонирует его и приводит к образованию исходного комплекса **C4a**. Важно отметить, что превращения **C4a** в **C5** и обратно протекают с сохранением планарной хиральности.



**Схема 12.** Получение комплекса **C5** в результате протонирования **C4a**.

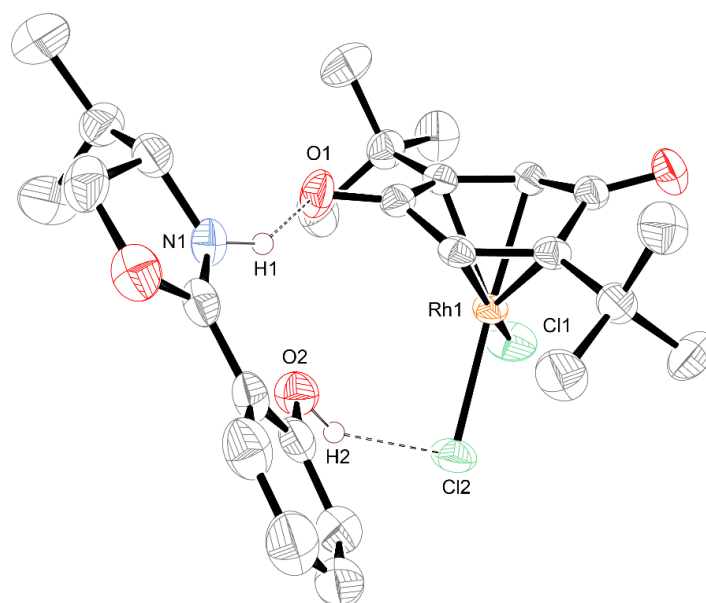


Рис. 4. Структура комплекса **C5**.

Отщепление хлорид-ионов в **C5** под действием избытка  $\text{AgBF}_4$  в присутствии дурола в качестве стабилизирующего лиганда приводит к образованию аренового комплекса **C6**, содержащего протонированный хинон (Схема 13). Несмотря на лабильность связи родий-арен, ключевой фрагмент  $[(R,R\text{-}t\text{Bu}_2\text{-}Q)\text{Rh}]^+$  сохраняет планарную хиральность, что свидетельствует об отсутствии диссоциации хинона.

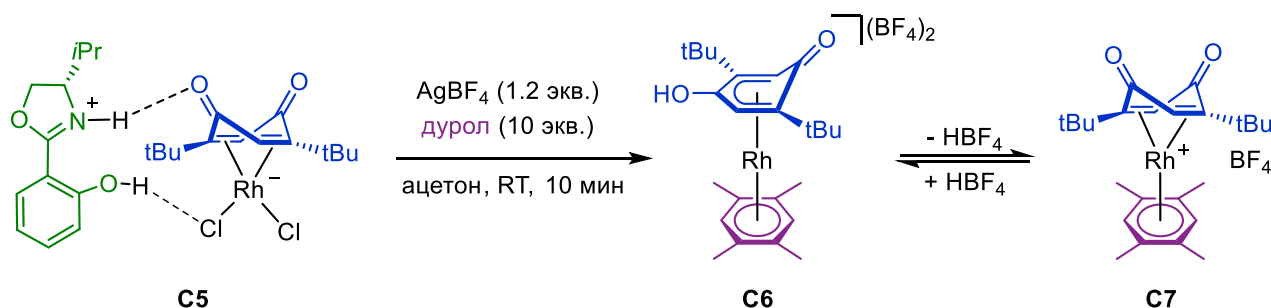
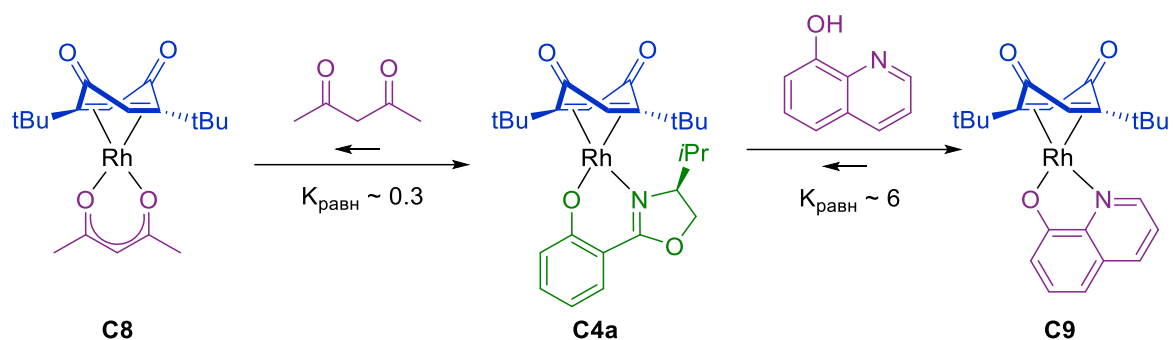


Схема 13. Отщепление хлорид-ионов с образованием ареновых комплексов.

Комплекс **C4a** также способен вступать в реакции лигандного обмена. Так, при его взаимодействии с ацетилацетоном (асасН) или 8-оксихинолином (8-ОХН) происходит образование комплексов  $(R,R\text{-}t\text{Bu}_2\text{-}Q)\text{Rh}(\text{асас})$  (**C8**) и  $(R,R\text{-}t\text{Bu}_2\text{-}Q)\text{Rh}(8\text{-ОХ})$  (**C9**) соответственно (Схема 14). Поскольку равновесные константы для этих процессов оказались близки к 1, для смещения равновесия и высоких выходов (> 80%) **C8** и **C9** требуется использование большого избытка асасН и 8-ОХН соответственно. Рентгеноструктурный анализ данных комплексов показал сохранение планарно-хиральной конфигурации бензохинона в обоих случаях.



**Схема 14.** Обмен *S*-Salox на другие анионные лиганды с сохранением планарной хиральности хинона.

Синтезированные бензохиноновые производные оказались неактивны в реакциях внедрения диазосоединений. Для объяснения этого наблюдения мы провели дополнительное теоретическое исследование (Рис. 5). Сравнение атомных зарядов Хиршфельда на атоме родия показало, что 1,4-бензохиноны - значительно более электроноакцепторные лиганды 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.

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				

**Рисунок 5.** Рассчитанные электронные свойства частиц  $[(\text{диен})\text{Rh}]^+$  и  $[(\text{CO})_2\text{Rh}]^+$ .

## 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.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. **Ankudinov N. M.**, Chusov D. A., Nelyubina Y. V., Perekalin D. S. Synthesis of rhodium complexes with chiral diene ligands via diastereoselective coordination and their application in the asymmetric insertion of diazo compounds into E–H bonds // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2021. – Vol. 60. – № 34. – P. 18712–18720.
2. **Ankudinov N. M.**, Nelyubina Y. V., Perekalin D. S. Planar chiral rhodium complexes of 1,4-benzoquinones // *Chem. Eur. J.* – 2022. – V. 28. – № 18. – e202200195.
3. Trifonova E. A., **Ankudinov N. M.**, Chusov D. A., Nelyubina Y. V., Perekalin D. S. Asymmetric cyclopropanation of electron-rich alkenes by the racemic diene rhodium catalyst: the chiral poisoning approach // *Chem. Commun.* – 2022. – V. 58. – 6709–6712.

**Тезисы докладов:**

1. Perekalin D. S., **Ankudinov N. M.**, Chusov D. A. New Rhodium(I) Catalysts with Chiral Diene Ligands for Enantioselective Insertion of Diazo Compounds into E–H Bonds // VI International Symposium «The Chemistry of Diazo Compounds and Related Systems». – 6–10 September 2021. – Russia, Saint Petersburg. – Book of Abstracts. – P. 78.
2. **Ankudinov N. M.**, Trifonova E. A., Perekalin D. S. Хиральные диеновые комплексы родия: синтез и катализ // III Научная конференция с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений». – 12–15 сентября 2022. – Россия, Казань. – Тезисы докладов. – С. 21.
3. Perekalin D. S., **Ankudinov N. M.**, Trifonova E. A., Chusov D. A. Chiral poison for asymmetric catalysis by racemic rhodium complexes // The Sixth International Scientific Conference «Advances in synthesis and complexing». – 26–30 September 2022. – Russia, Moscow. – Book of Abstracts. – P. 49.