

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
им. А. Н. ЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ХАРИТОНОВ

Владимир Борисович

Инденильные комплексы родия: синтез и каталитическая активность

1.4.8. – Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2025

Работа выполнена в лаборатории π -комплексов переходных металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Научный руководитель:

Логинов Дмитрий Александрович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории π -комплексов переходных металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Брыляков Константин Петрович, доктор химических наук, профессор РАН, заведующий лабораторией селективного окислительного катализа Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук.

Ивченко Павел Васильевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории биологически активных органических соединений Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук.

Защита диссертации состоится «14» октября 2025 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 и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, адрес сайта <https://ineos.ac.ru/>.

Автореферат разослан «__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.161.01,
кандидат химических наук

Ольшевская В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Сэндвичевые и полусэндвичевые соединения переходных металлов известны со второй половины 20-го века. Начиная с момента открытия и до сегодняшних дней, они привлекают к себе интерес мирового химического сообщества. Помимо фундаментального интереса, данные соединения представляют большую ценность в качестве катализаторов органических реакций. В металлокомплексном катализе наиболее распространены комплексы поздних переходных металлов, среди которых особое место занимают полусэндвичевые комплексы родия с цикlopентадиенильным лигандом. Спектр катализируемых ими реакций широк, но одним из наиболее важных направлений являются реакции C-H активации.

Реакции C-H активации – класс процессов, позволяющих функционализировать атом углерода, не содержащий классических уходящих групп (галогенидов, кислотных остатков). Данный класс процессов отличается высокой атом-экономичностью, селективностью и минимальным количеством стадий, что делает его все более востребованным инструментом органического синтеза. Цикlopентадиенильные комплексы родия являются наиболее активными катализаторами реакций C-H активации среди родственных соединений на основе других металлов. Роль цикlopентадиенильного лиганда (Cp) заключается в стабилизации атома родия в ходе каталитического цикла (именно поэтому Cp называют поддерживающим лигандом), это значит, что Cp, за счет своих стереоэлектронных параметров, может влиять на течение каждой стадии каталитического процесса. Варьируя заместители в Cp кольцо возможно изменять региохимию реакции, проводить ее стереоселективно, ускорять ее протекание. Помимо перебора заместителей, возможно заменять Cp лиганд на изообальные фрагменты, например, инденил-анион (Ind). Подобная замена поддерживающего лиганда может коренным образом изменить поведение комплексов, что часто приводит к открытию новых реакций, новых путей протекания уже известных реакций, а также повышению эффективности известных каталитических процессов. В связи с этим актуальными являются исследования родиевых катализаторов, основанных на лигандах, изообальных цикlopентадиенил-аниону.

Степень разработанности темы исследования

Химия инденильных комплексов поздних переходных металлов, в частности родия, была достаточно полно исследована еще в 20-ом веке, когда основной акцент исследований делался на фундаментальные аспекты их синтеза и химического поведения. С годами, интерес к данному классу соединений был утерян и стал возрождаться в последние 10 лет, когда было обнаружено, что инденильные комплексы родия являются крайне активными катализаторами реакций C-H активации. На момент начала работы над диссертационным исследованием, их

каталитическая активность была изучена преимущественно для комплексов с труднодоступным перметилированным инденильным лигандом, в то время как комплексы с инденильными лигандами, содержащими меньшее число заместителей, оставались неизученными. Помимо этого, на основе инденильных комплексов родия практически не было известно эффективных систем для асимметрической C-H активации.

1. синтетические подходы к комплексам родия с инденильными лигандами, содержащими Цель и задачи работы
2. Разработать от 0 до 4 заместителей в минимальное число стадий.
3. Протестировать каталитическую активность полученных комплексов в реакциях C-H активации.
4. Разработать хиральные катализаторы на основе инденильных комплексов родия для реакций асимметрической C-H активации.

Научная новизна работы

1. Разработаны простые методы синтеза новых инденильных комплексов родия из легкодоступных исходных соединений.
2. Впервые инденильные комплексы родия были применены в каталитических реакциях C-H активации карбоновых кислот, анилинов, оснований Шиффа, гидроксамовых кислот. На их основе были созданы эффективные каталитические системы.
3. Для асимметрических процессов C-H активации был предложен первый пример хирального катализатора на основе инденильного лиганда, синтез которого не требует трудоемких операций по разделению энантиомеров.

Теоретическая значимость исследования обусловлена выявлением закономерности между количеством заместителей в инденильном лиганде и уровнем каталитической активности комплексов родия на его основе. Также было показано, что квантово-механические расчеты, проводимые на «экономичном» уровне теории, позволяют предсказывать каталитическую активность комплексов.

Практическая значимость исследования заключается в том, что были синтезированы легкодоступные и высокоэффективные катализаторы для широкого спектра реакций C-H активации. Продукты каталитических реакций, например, нафталины, изокумарины и изохинолиниевые катионы представляют интерес с точки зрения применения в органической фотонике. Хиральные дигидроизохинолоны могут быть востребованы в биохимических исследованиях.

Методология и методы диссертационного исследования.

Методология основана на анализе литературных данных об имеющихся способах получения функционализированных инденов, методов создания связи инденил-родий, применения комплексов инденил-родий в каталитических реакциях. После выявления оптимальных синтетических подходов, был осуществлен синтез и исследование химического поведения инденильных комплексов, содержащих от 0 до 4 алкильных заместителей. На заключительном этапе была исследована каталитическая активность полученных комплексов в реакциях С-Н активации ароматических соединений. При проведении исследований использовались различные методы: ЯМР на ядрах ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , высокоэффективная жидкостная хроматография на хиральных стационарных фазах, масс-спектрометрия высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ и квантово-химические расчеты.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Методы синтеза комплексов родия с инденильными лигандами, содержащими от 0 до 4 заместителей;
- Каталитическая активность полученных комплексов в реакциях С-Н активации ароматических соединений.

Личный вклад автора состоит в постановке задачи, 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 12 статей (в международных научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах Scopus и Web of Science) и 6 тезисов докладов. Результаты работы были представлены на международных конференциях «5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference» (Москва, 2019), «7th Razuvaev Lectures» (Нижний Новгород, 2019), «INEOS-65» (Москва, 2019), «28th Chugaev Conference» (Туапсе, 2021), «New Emerging Trends in Chemistry» (Ереван, 2023), «30th International conference on Organometallic Chemistry» (Агра, 2024).

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 188 страницах. Работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части и заключения, содержит 104 схемы, 21 рисунок, 11 таблиц. Список литературы содержит 131 наименование.

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 методами синтеза инденов, получения инденильных комплексов родия и их применения в катализе. Обсуждение результатов состоит из 5 разделов.

1. Комплексы родия с незамещенным инденильным лигандом

На первом этапе в качестве лиганда нами был выбран незамещенный инден **L1**, как простой и коммерчески доступный прекурсор инденил-аниона, из которого были получены комплексы родия **C2a**, **C2b**, **C3a-C3c** (Схема 1).

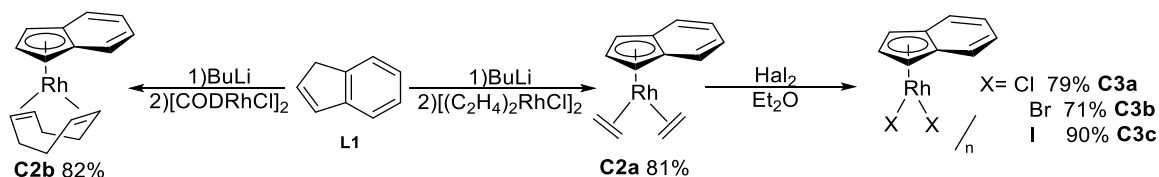


Схема 1. Синтез комплексов **C2a,b** и **C3a-C3c**.

Галогенидные комплексы **C3a-C3c** растворяются только в сильно координирующих растворителях, например, ДМСО, однако быстро деградируют в растворе, теряя инденильный лиганд, что свидетельствует о слабой связи инденил-родий. Тем не менее, эти комплексы были использованы в качестве синтонов частицы $[\text{IndRh}]^{2+}$ в синтезе комплексов с цикlopentadiенильным **C4** и дикарборлидными анионами **C5a-C5c** (Схема 2). Для содействия в отрыве галогенидных лигандов, были использованы таллиевые соли соответствующих анионов. Структура родацениевого производного **C4** и родакарборана **C5c** была установлена методом РСА (Рисунок 1). Расстояние инденил-родий в комплексах **C4** и **C5c** оказалось в среднем на 0.18 Å больше чем у их цикlopentadiенильных аналогов, что дополнительно свидетельствует о более слабом связывании инденильного лиганда по сравнению с Ср.

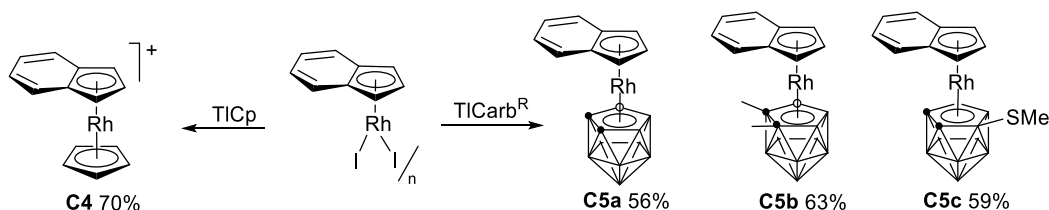


Схема 2. Синтез комплексов **C4** и **C5a-c**.

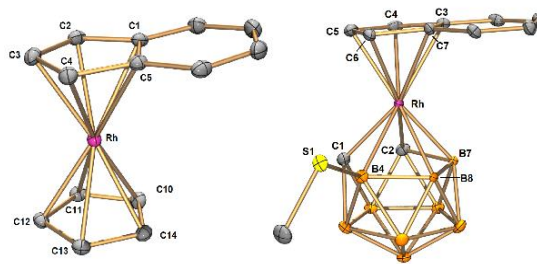


Рисунок 1. Данные РСА для катиона **C4** и комплекса **C5c**.

Также из **C3c** была синтезирована серия комплексов с ареновыми лигандами **C6a-f** (Схема 3). Интерес к получению таких соединений вызван тем, что π -координированные арены могут выступать в качестве уходящих лигандов в процессах C-H активации. В качестве акцептора галогена нами была выбран AgSbF_6 .

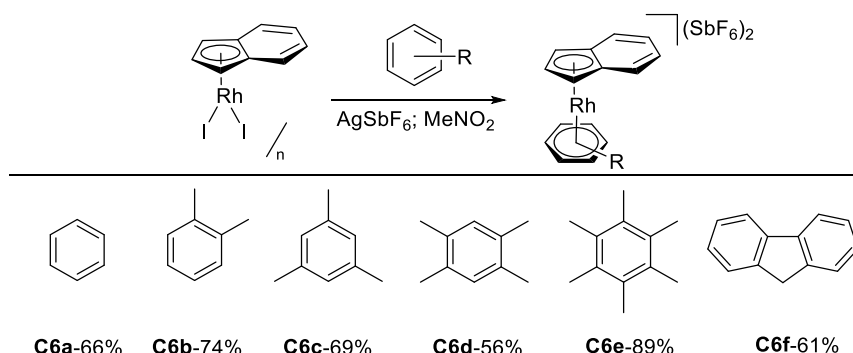


Схема 3. Синтез ареновых комплексов **C6a-f**.

В реакциях с несопряженными биарилами: 1,3-димезитилпропаном и 2,2-парациклофаном были предприняты попытки получить биметаллические тетракативные комплексы (Схемы 4).

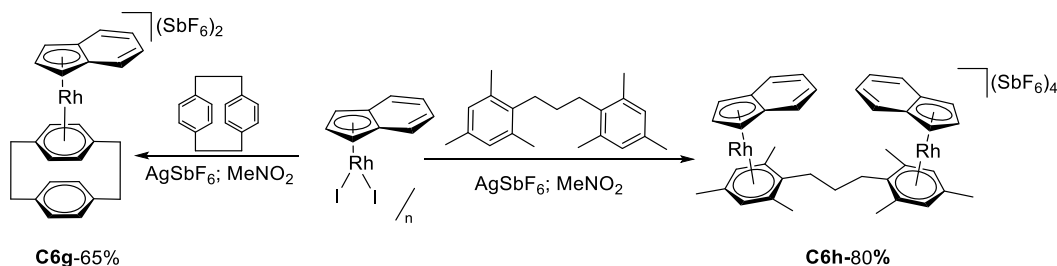


Схема 4. Реакция комплекса **C3c** с биарилами

В случае парациклофана при любых соотношениях исходных реагентов **C3c** : арен в результате реакции выделялся только мооядерный комплекс **C6g**. Вероятно, близкое расположение ареновых фрагментов делает невыгодным образование биметаллического комплекса из-за электростатического отталкивания. Структура комплекса **C6g** была подтверждена методом РСА (Рисунок 2). В данном соединении длина связи родий-арен составила 1.78 Å, что значительно короче аналогичного расстояния в комплексе $[\text{Cr}^*\text{Rh}([2,2]\text{-парациклофан})(\text{BF}_4)_2]$ (1.805 Å). Для 1,3-димезитилпропана, наоборот, оказалось невозможным

получить мооядерный комплекс даже при использовании большого избытка арена, так как в качестве примеси всегда образовывался биядерный тетракацион **C6h**. Селективно тетракацион **C6h** удалось получить при соотношении **C3c** и димезитилпропана 2:1. Структура тетракациона **C6h** была также подтверждена методом РСА (Рисунок 2).

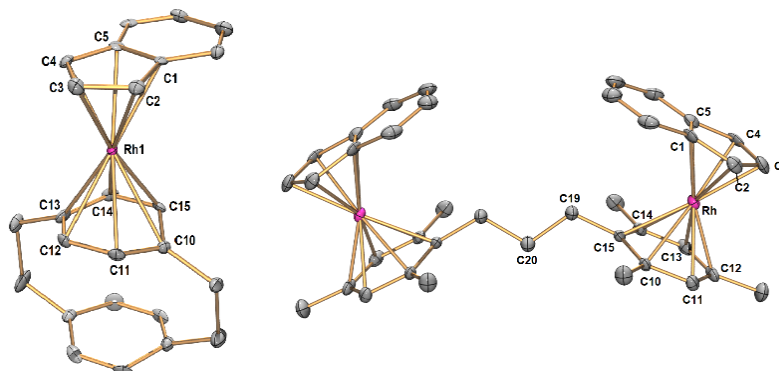


Рисунок 2. Строение катионов **C6g** и **C6h**.

С целью выявления *инденильного эффекта*, для комплекса **C6a** была исследована реакция обмена бензола на мезитилен (Схема 5). Также по ^1H ЯМР был проведен мониторинг обмена арена в серии близких комплексов (Таблица1).

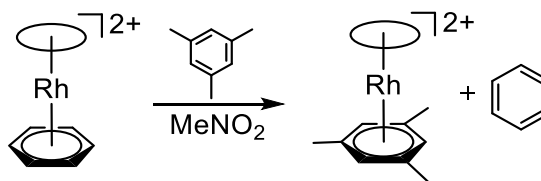


Схема 5. Реакция обмена арена.

Таблица 1. Результаты реакции обмена арена

№	Исходный комплекс	Время реакции	Конверсия
1	$[\text{IndRh}(\text{C}_6\text{H}_6)](\text{SbF}_6)_2$ (C6a)	5 ч	17%
2	$[\text{IndRh}(\text{C}_6\text{H}_6)](\text{SbF}_6)_2$ (C6a)	24 ч	74%
3	$[\text{IndRh}(\text{C}_6\text{H}_6)](\text{BF}_4)_2$ (C6aBF4)	5 ч	32%
4	$[\text{IndRh}(\text{C}_6\text{H}_6)](\text{BF}_4)_2$ (C6aBF4)	24 ч	92%
5	$[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_6)](\text{SbF}_6)_2$	5 ч	8%
6	$[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_6)](\text{SbF}_6)_2$	48 ч	61%
7	$[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_6)](\text{BF}_4)_2$	5 ч	53%
8	$[\text{CpRh}(\text{C}_6\text{H}_6)](\text{BF}_4)_2$	5 ч	9%
9	$[\text{CpRh}(\text{C}_6\text{H}_6)](\text{SbF}_6)_2$	168 ч	9%
10	$[(\text{C}_9\text{H}_2\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_6)](\text{BF}_4)_2$	5 ч	62%

Было установлено, что комплекс **C6a** обменивает бензол быстрее чем циклопентадиенильные аналоги (опыты 1 и 2 против опытов 5, 6, 9). Комплексы с метилированными стабилизирующими лигандами активнее обменивают арен по сравнению с

неметилированными аналогами (опыты 3, 10 и опыты 7,8). Было обнаружено, что нуклеофильность противоиона играет большую роль: комплексы с BF_4 -анионом оказались намного активнее комплексов с SbF_6 -анионом (опыты 1,3 и 5,7). Ранее, методами DFT, было установлено, что в комплексах $[\text{IndFe}(\text{арен})]^+$ обмен происходит по ассоциативному механизму и сопровождается гаптотропным сдвигом арена $\eta^6 \rightarrow \eta^3$, при этом тип координации инденильного лиганда не меняется. Вероятно, для инденильных комплексов родия реализуется аналогичный механизм, в противном случае, введение метильных групп, приводило бы к понижению активности комплексов. Для установления факторов, влияющих на лабильность бензола, мы провели DFT-моделирование прочности связи $\text{Rh}-\text{C}_6\text{H}_6$ методом EDA (energy decomposition analysis) (Таблица 2), где энергия взаимодействия фрагментов молекулы (E_{int}) описывается суммой электростатического взаимодействия (E_{elstat}), отталкивания Паули (E_{Pauli}) и стабилизирующего орбитального взаимодействия (E_{orb}). Энергия диссоциации связи (D_e) определяется как $D_e = -(\Delta E_{\text{int}} + \Delta E_{\text{prep}})$, где ΔE_{prep} – энергия *предподготовки*, определяемая как разница между энергией фрагмента в составе молекулы и в свободном виде после оптимизации его структуры. Фрагментами были выбраны частицы LRh^{n+} (где L – Ind, Ind', Cp, Cp*) и C_6H_6 .

Таблица 2. Результаты EDA

№	$[\text{L}-\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_6)]^{n+}$	ΔE_{int}	ΔE_{elstat}	ΔE_{Pauli}	ΔE_{orb}	ΔE_{prep}	D_e
1	Ind	-81.27	-83.03	118.46	-116.70	2.97	78.30
2	Ind'	-62.59	-80.28	115.12	-97.42	2.80	59.79
3	Cp	-102.53	-81.48	113.72	-134.76	3.24	99.29
4	Cp*	-68.81	-76.95	108.71	-100.57	2.59	66.22

Как видно из приведенных данных, связь $\text{Rh}-\text{C}_6\text{H}_6$ в инденильных комплексах слабее чем в аналогичных Cp-комплексах (Строки 1, 3 и 2, 4). Для объяснения положительного влияния метильных групп на лабильность бензола, необходимо рассмотреть пары строк 1,2 и 3,4. Видно, что введение метильных групп в структуру стабилизирующего лиганда значительно сказывается на ΔE_{orb} компоненте, что может быть связано с уменьшением вклада прямого донирования электронной плотности с бензола на родий.

Далее мы перешли к изучению каталитической активности полученных комплексов. Нами было выбрано 4 модельных процесса C-H активации: синтез изокумаринов, нафталинов, дигидроизохинолинонов и изохинолиниевых катионов. Вне зависимости от условий проведения реакции, направляющей группы и уходящего лиганда, выходы процессов C-H активации оставались крайне низкими при нагрузках катализатора 1-2 моль% (Схема 6).

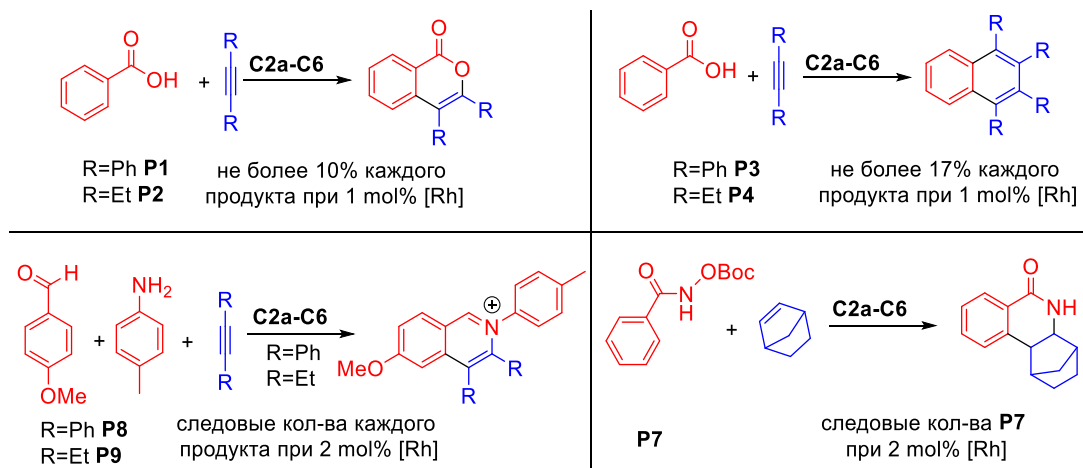
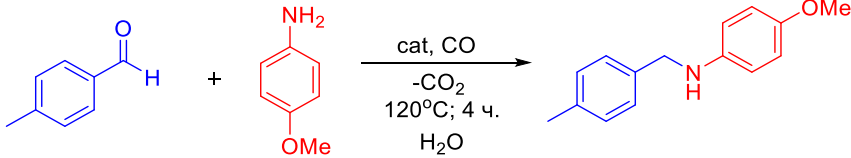


Схема 6. Испытания комплексов **C2a-C6g** в реакциях C-H активации

Однако было замечено, что в случае использования в реакциях дифенилацетилена, с общим выходом до 50% выделялись продукты его олигомеризации: 1,2,3-трифенилнафталин и гексафенилбензол. Известно, что их образование возможно на соединениях родия, не содержащих Ср-подобных лигандов. Также было установлено, что при увеличении загрузки катализатора до субэквимольных нагрузок (50 моль%), все реакции протекали с количественными выходами целевых продуктов. Два этих факта позволяют сделать вывод о возможном отщеплении инденильного лиганда.

Установленная лабильность инденильного лиганда исключила его использование в C-H активации, но явилась ключом к применению инденильных комплексов в качестве предкатализаторов для других процессов. Так, комплексы **C2a-C6g** были протестированы в реакции восстановительного аминирования карбонильных соединений в присутствии монооксида углерода. В процессе первичной оптимизации условий было выяснено, что комплексы **C2a-b**, **C4**, **C5a-c** абсолютно неактивны. В тоже время, комплексы **C3** и **C6** серий проявляют высокую активность в воде. Скрининг катализаторов представлен в таблице 3. В ряду комплексов **C3a-C3c** выход реакции увеличивался при переходе от хлоридного комплекса к иодидному (опыт 1-3), что связано с упрочнением связи Rh-галогенид. Вероятно, галогенид-ион стабилизирует родиевый центр после отщепления инденильного лиганда. В ряду ареновых комплексов прочность связывания арена должна быть четко сбалансирована для достижения максимальной активности. Так, наибольший выход достигается на комплексе с мезитилом **C6c** (опыт 6), в то время как остальные ареновые комплексы оказались менее активными.

Таблица 3. Подбор катализаторов для реакции восстановительного аминирования.

			
Опыт	Комплекс	Загрузка [Rh]	Выход
1	C3a	1 mol%	58%
2	C3b	1 mol%	87%
3	C3c	1 mol%	99%
4	C3c	0.4 mol%	34%
5	C6a	0.4 mol%	68%
6	C6c	0.4 mol%	84%
7	C6e	0.4 mol%	57%
8	C6g	0.4 mol%	83%
9	C6h	0.4 mol%	80%
10	C3c	100 mol%	99%
11	$[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$	0.4 mol%	следы
12	$[(\text{CO})_2\text{RhI}]_2$	0.4 mol%	51%

Для подтверждения гипотезы о том, что инденильный лиганд является уходящим, модельная реакция была проведена с эквимольной загрузкой комплекса **C3c** (опыт 10). Съемка ESI-HRMS с реакционной смеси после завершения процесса в режиме регистрации анионов позволила обнаружить лишь частицы $[\text{RhI}_2]^-$ и $[(\text{CO})\text{RhI}_2]^-$ (Рисунок 3).

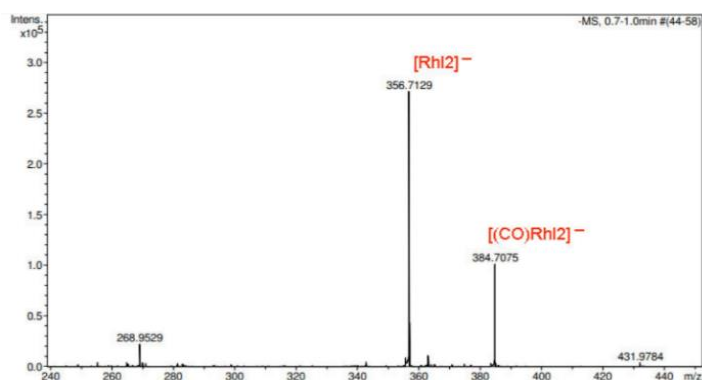


Рисунок 3. ESI-HRMS спектр с реакционной смеси опыта 10 (Таблица 2).

Обнаружение частицы $[(\text{CO})\text{RhI}_2]^-$ побудило нас протестировать в качестве катализатора $[(\text{CO})_2\text{RhI}]_2$ (опыт 12), который дал выход в 51% при очень низкой загрузке. Комплекс $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$ (опыт 11) оказался неактивен, что еще раз подтвердило положительное влияние иодид-иона. С использованием оптимальных условий, подобранных для катализаторов **C3c** и **C6c** был синтезирован ряд аминов, который продемонстрировал

толерантность каталитической системы к ряду функциональных групп и возможность эффективного вовлечения в реакцию кетонов и вторичных аминов (Схема 8).

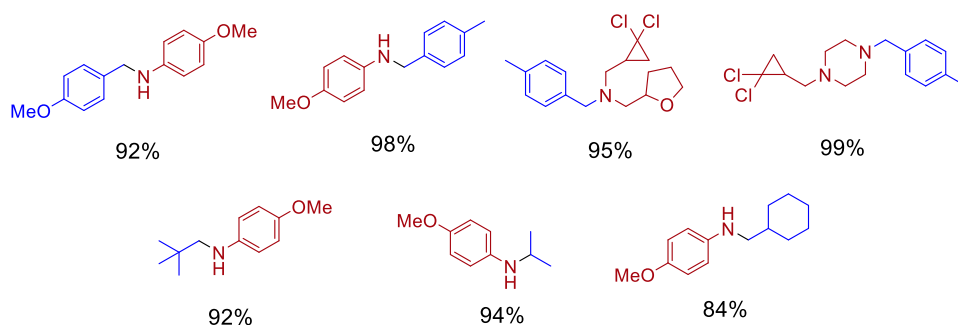


Схема 8. Продукты реакции восстановительного аминирования.

2. Комплексы родия с тетрагидрофлуоренильным лигандом

Необходимость стабилизировать инденильный лиганд побудила нас синтезировать алкилированный инден. В качестве доступного диалкилированного индена был предложен тетрагидрофлуорен **L2** (THFluH), который может быть получен по реакции Бенкезера (Схема 9). Реакция не требует специфичных реагентов и легко масштабируется.

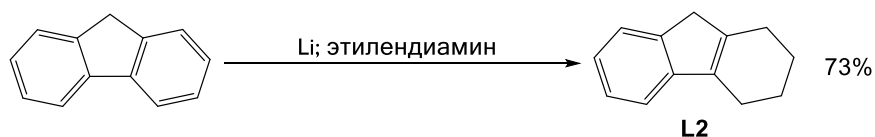


Схема 9. Восстановление флуорена по реакции Бенкезера

Используя подходы, отработанные на незамещенных инденильных комплексах, нами были синтезированы олефиновые комплексы **C8a**, **C8b** и галогенидные производные **C9a**, **C9b** с новым лигандом (Схема 10).

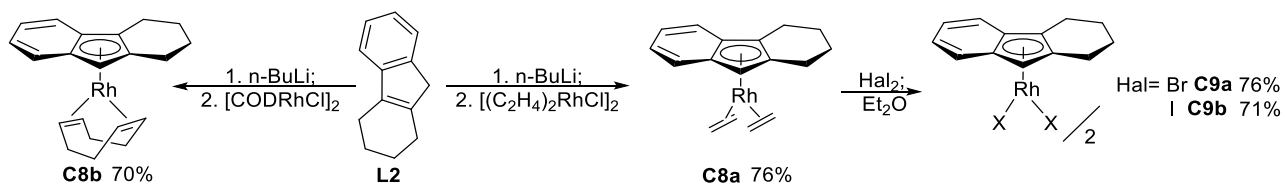
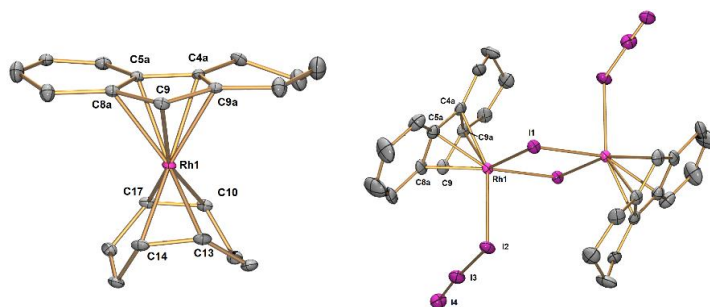
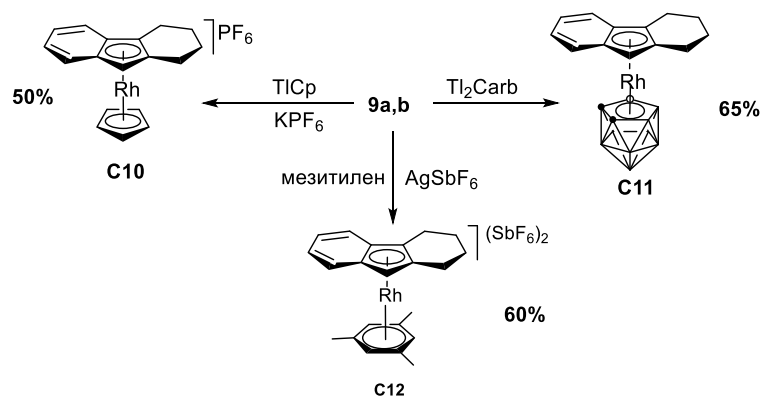


Схема 10. Синтез комплексов с THFlu-лигандом.

Структура комплекса **C8b** была подтверждена методом РСА (Рисунок 4), расстояние инденил-родий составило 1.926 Å, в то время как в комплексе **C2b** оно равно 2.211 Å, что свидетельствует о значительном повышении прочности связывания инденильного лиганда. Комплекс **C9b** был также дополнительно охарактеризован методом РСА, однако был закристаллизован в виде полииодида **C9b·I₂** (Рисунок 4). Расстояние инденил-Rh составило 1.825 Å, для сравнения, в комплексах [Cp*RhI₂]₂ аналогичные расстояния составляют 1.798 Å.

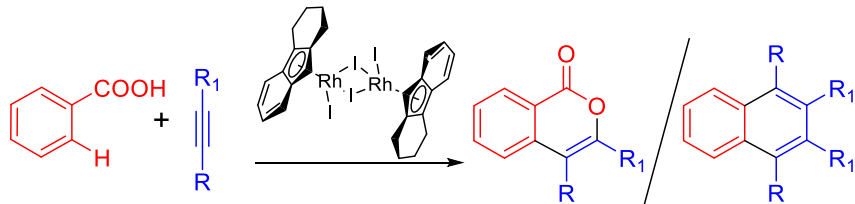
Рисунок 4. Структура комплексов **C8b** и **C9b·I₂**.

По аналогии с комплексами с незамещенным инденильным лигандом из комплексов **C9a** и **C9b** был синтезирован ряд производных: родацениевый катион **C10**, комплекс с дикарболидным анионом **C11**, и дикатионный комплекс с мезитиленом **C12** (Схема 11). Выходы этих соединений оказались ниже, чем для аналогичных соединений с незамещенным инденильным лигандом, что мы связываем с большей стерической нагрузкой THFlu-лиганда.

Схема 11. Синтез тетрагидрофлуореновых комплексов **C10-C12**.

Полученные галогенидные комплексы **C9a** и **C9b** были протестированы в модельных реакциях C-H активации. Первая реакция – сочетание арил карбоновых кислот с интернальными алкинами (Таблица 3). Особенность этого процесса в том, что продуктом может являться как изокумарин, так и нафталин. Селективность реакции можно варьировать за счет используемого катализатора в сочетании с условиями проведения. Так, $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ селективно дает изокумарины при проведении реакции метаноле при 80°C или *o*-ксилоле при 120°C (опыты 10, 11), но никогда не позволяет получать нафталины, а $[\text{CrRhI}_2]_n$ позволяет получать только нафталины вне зависимости от условий (опыты 8, 9). Катализаторы **C9b** был введен в реакцию в обоих типах условий с использованием разных интернальных алкинов и продемонстрировал практически полное переключение селективности в зависимости от условий реакции, что является первым примером такого поведения для комплексов родия (опыты 1, 2, 4, 5). Исключением является опыт 14, где изокумарин **P2** образуется даже в жестких условиях. Причина этого подробно описана в основном тексте работы. Бромид **C9a** продемонстрировал меньшую активность (опыт 13).

Таблица 5. Результаты каталитических испытаний комплексов **C9a** и **C9b**, а также их сравнения с известными катализаторами

						
№	Комплекс	Окис-тель	Условия	R и R ₁	Изокумарин	Нафталин
1	C9b	AgOAc	MeOH, 80°C, 24ч	Ph;Ph	60 (P1)	следы
2	C9b	AgOAc	MeOH, 80°C, 24ч	Ph;Me	82 (P12)	2 (P13)
3	C9b	Cu(OAc) ₂	MeOH, 80°C, 24ч	Ph;Ph	3	20 (P3)
4	C9b	Cu(OAc) ₂	<i>о</i> -ксил, 150°C, 10ч	Ph;Ph	следы	57
5	C9b	Cu(OAc) ₂	<i>о</i> -ксил, 150°C, 10ч	Ph;Me	следы	99
6	C9b	AgOAc	<i>о</i> -ксил, 150°C, 10ч	Ph;Ph	11	19
7	C9b	Cu(OAc) ₂	<i>о</i> -ксил, 100°C, 17ч	Ph;Ph	следы	37
8	[CpRhI ₂] _n	Cu(OAc) ₂	<i>о</i> -ксил, 150°C, 6ч	Ph;Ph	-	91
9	[CpRhI ₂] _n	AgOAc	MeOH, 80°C, 24ч	Ph;Ph	-	следы
10	[Cp [*] RhCl ₂] ₂	Cu(OAc) ₂	<i>о</i> -ксил, 120°C, 6ч	Ph;Me	86	-
11	[Cp [*] RhCl ₂] ₂	AgOAc	MeOH, 80°C, 24ч	Ph;Ph	91	-
12	C3c	Cu(OAc) ₂	<i>о</i> -ксил, 150°C, 6ч	Ph;Ph	-	17
13	C9a	Cu(OAc) ₂	<i>о</i> -ксил, 150°C, 10ч	Ph;Me	следы	72
14	C9b	Cu(OAc) ₂	<i>о</i> -ксил, 150°C, 10ч	Et;Et	31	65 (P4)
15	C9b	AgOAc	MeOH, 80°C, 24ч	Et;Et	91 (P2)	-

Иодид **C9b**, был также протестирован в реакции синтеза изохинолиниевых катионов из *in situ* генерируемых оснований Шиффа (Схема 12). Была получена серия изохинолиниевых солей **P8**, **P14**, **P15** с хорошими выходами, а также было обнаружено, что при введении в реакцию оснований Шиффа с акцепторными заместителями в альдегидном фрагменте, образуется значительное количество имина инденона **P17**.

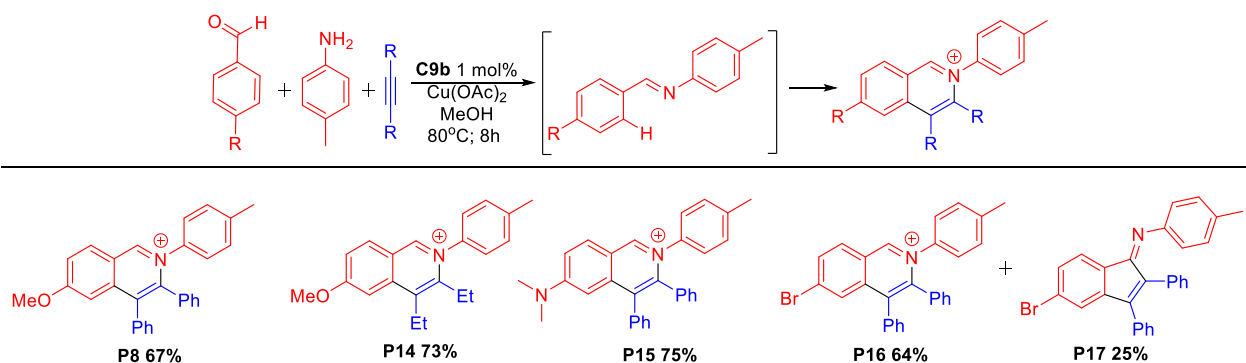


Схема 12. Аннелирование *in situ* генерированных оснований Шиффа.

Комплекс **C9b** был также использован в реакции синтеза дигидроизохинолинонов **P7** и **P18**, протекающей при комнатной температуре, где продемонстрировал высокую активность и региоселективность (Схема 13).

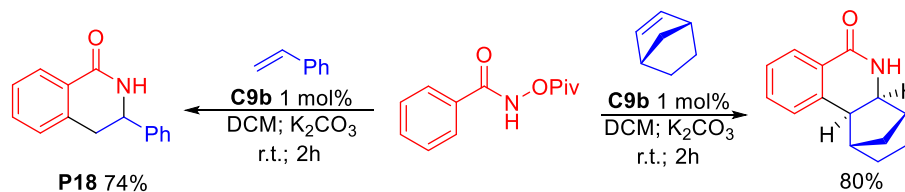


Схема 13. Реакция синтеза дигидроизохинолонов.

В заключении, комплексы **C9b** и **C12** были протестированы в реакции восстановительного аминирования. Наибольшую активность продемонстрировал комплекс **C9b** в условиях близких к подобранным ранее для комплекса **C3c**. Съемка масс-спектра с реакционной смеси модельной реакции при эквимолярной загрузке комплекса **C9b**, показала наличие тех же частиц, что были ранее зарегистрированы для незамещенного комплекса **C3c**. Данный факт свидетельствует о том, что тетрагидрофлуоренильный лиганд в условиях реакции восстановительного аминирования также является уходящим. В оптимизированных условиях было синтезировано несколько модельных аминов для демонстрации эффективности каталитической системы (Схема 14)

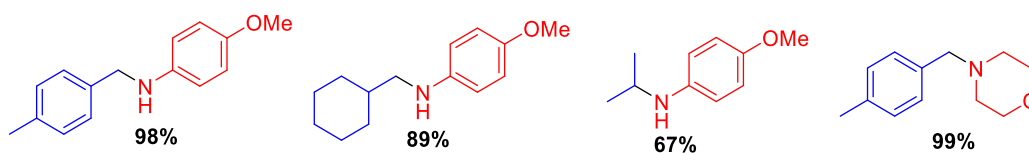


Схема 14. Продукты реакции восстановительного аминирования для комплекса **C9b**

3. Комплексы родия с тризамещенным инденильным лигандом

Обнаруженный скачок каталитической эффективности при алкилировании индена привел нас к выводу о необходимости увеличения числа заместителей в инденильном лиганде. Нами была проведена реакция Кневенагеля между анисовым альдегидом и тетрагидрофлуореном с образованием бензофульвена **L3**. Бензофульвен при кипячении с $RhCl_3$ дает хлоридный комплекс **C14a** ($[THFlu^{PMB}RhCl_2]_2$) (Схема 15). Для оценки структурных параметров лиганда **L3** был получен родациениевый комплекс **C15** (Схема 15), для которого был выполнен PCA (Рисунок 5).

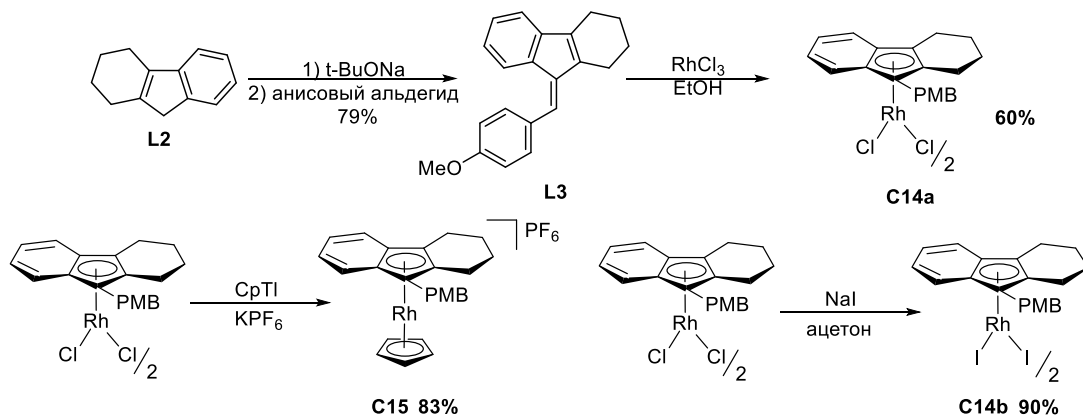
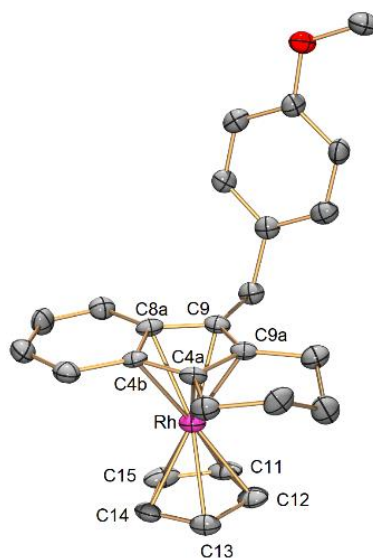


Схема 15. Синтез тризамещенных инденильных комплексов

Рисунок 5. Структура катиона **C15** в кристалле.

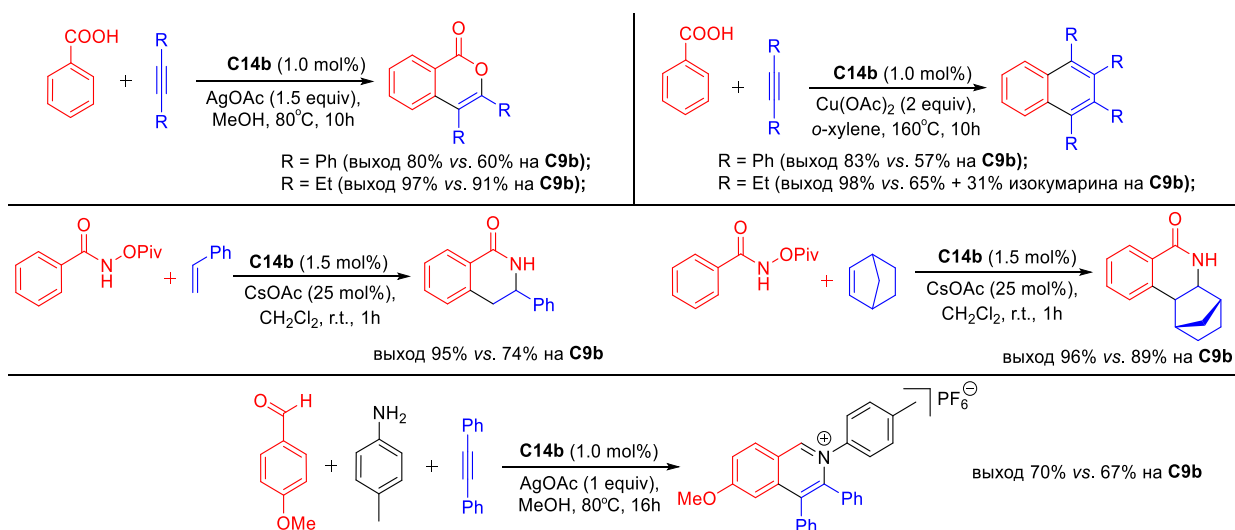
В данном соединении расстояние инденил-Rh составило 1.819 Å, что незначительно короче, чем в ранее изученных инденильных комплексах **C10** и **C4**. Малое изменение длин связей инденил-родий в серии комплексов **C4**, **C10**, **C15** по данным PCA побудило нас проверить изменение прочности связывания инденильных лигандов с атомом родия методом EDA (Таблица 6). Несмотря на незначительное изменение ΔE_{int} и D_e в серии комплексов, эти значения коррелируют с экспериментальными данными.

Таблица 6. Анализ энергии разложения (EDA) для связи инденил-родий в комплексах **C4**, **C10**, **C15**

Комплекс	ΔE_{int}	ΔE_{elstat}	ΔE_{Pauli}	ΔE_{orb}	ΔE_{prep}	D_e
C4	-393.77	-283.13	158.15	-217.90	3.99	389.78
C10	-402.27	-280.24	165.99	-236.62	5.65	396.62
C15	-409.94	-274.22	173.45	-251.52	6.40	403.54

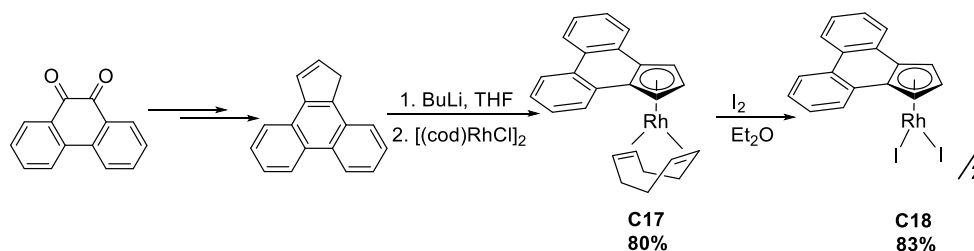
Для корректного сравнения каталитической активности тризамещенных инденильных комплексов с иодидом **C9b**, был синтезирован иодидный комплекс **C14b** по реакции обмена

галогена (Схема 15). Сравнение комплексов **C9b** и **C14b** проводилось на модельных реакциях образования изокумаринов, нафталинов, дигидроизохинолонов и изохинолиниевых солей (Схема 16). Во всех реакциях комплекс **C14b** позволяет получать целевые продукты с более высокими выходами чем **C9b**, что, вероятно, связано с более прочной связью инденил-родий. Комплекс демонстрирует исключительную селективность в реакции бензойной кислоты с интернальными алкинами, не давая примеси изокумарина **P2** даже в жестких условиях в отличие от **C9b**.



4. Комплексы родия с циклопента[*l*]фенантренильным лигандом

Циклопента[*l*]фенантренильный лиганд содержит два дополнительных сопряженных бензольных цикла при шестичленном кольце инденильного остова, и по своим электронным свойствам должен занимать промежуточное положение между Ind и Ср. Однако, нами было установлено, что комплекс родия **C18** на его основе (Схема 17) хотя и демонстрирует более высокую каталитическую эффективность в реакциях C-H активации по сравнению с незамещенными инденильными комплексами, значительно уступает по этому показателю тетрагидрофлуореновым производным. Синтез и каталитическая активность комплексов с циклопента[*l*]фенантренильным лигандом подробно описаны в основном тексте диссертации.



5. Комплексы родия с хиральным инденильным лигандом

Ставя своей целью создать максимально доступный и эффективный хиральный инденильный катализатор, мы решили сосредоточить свое внимание на тетрагидрофлуореновом каркасе, как наиболее простом поддерживающем лиганде, обеспечивающим высокую каталитическую активность. Так, основываясь на природном терпене (*S*)-вербеноне (или его предшественнике α -пинене) нами были синтезированы индены **L5'** и **L5**, имеющие тетрагидрофлуореновый каркас (Схема 18).

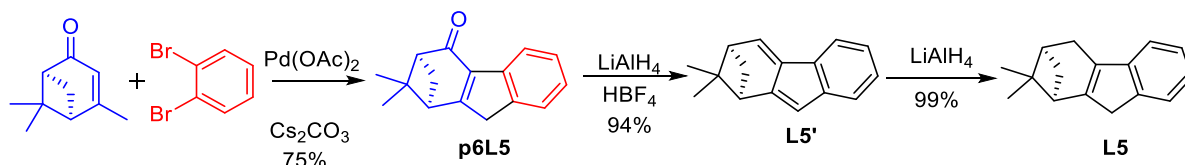


Схема 18. Синтез прекурсоров хирального инденильного лиганда.

Лучшим подходом к синтезу галогенидных комплексов оказалась прямая реакция между бензофульвеном **L5'** и RhCl_3 с образованием хлоридного комплекса **C22a** (Схема 19). При образовании комплекса **C22a**, координация родия на **L5'** происходит селективно с менее стерически нагруженной стороны лиганда и не сопровождается раскрытием мостиковой структуры, что позволяет получать комплекс **C22a** в виде единственного изомера.

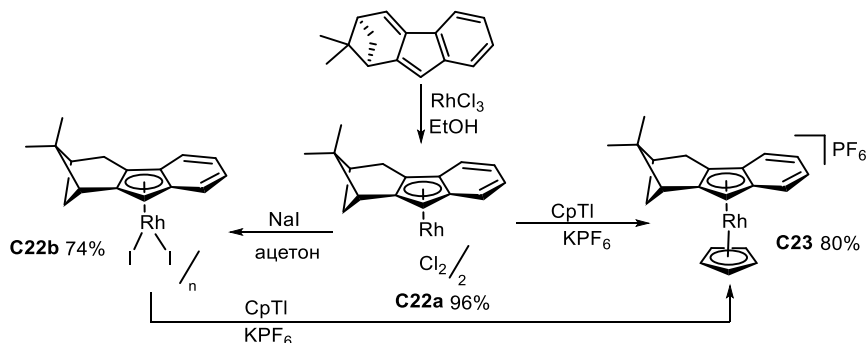


Схема 19. Синтез хирального комплекса **C22a** и его производных.

При действии NaI в ацетоне на **C22a** был синтезирован иодидный комплекс **C22b** (Схема 19). Из **C22a** и **C22b** был получен родацениевый катион **C23**, структура которого была установлена РСА (Рисунок 6).

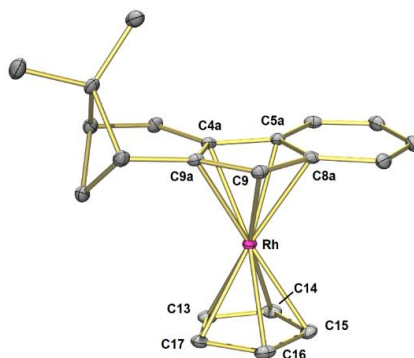


Рисунок 6. Строение катиона **C23**.

Расстояние инденил-Rh в комплексе **C23** составило 1.817 Å, что очень близко к аналогичному расстоянию в тетрагидрофлуоренильном аналоге **C10**. Расчет энергии диссоциации D_e связи инденил-родий (Таблица 7) показал, что она лишь немного уступает по прочности аналогичной связи в комплексе **C10** из-за большей энергии отталкивания ΔE_{Pauli} , что позволяло надеяться на наличие достаточно высокой каталитической активности у полученных комплексов.

Таблица 7. Анализ энергии разложения (EDA) для связи инденил-родий в комплексе **C23**.

Комплекс	ΔE_{int}	ΔE_{elstat}	ΔE_{Pauli}	ΔE_{orb}	ΔE_{prep}	D_e
C23	-400.19	-277.44	166.54	-238.87	5.64	394.55

В качестве модельной реакции для исследования активности катализаторов **C22a** и **C22b** была выбрана реакция образования дигидроизохинолонов (Схема 20). Комплексы **C22a** и **C22b** показали идентичную активность, однако в случае **C22b** в реакционную смесь необходимо добавлять каталитическое количество солей серебра, так как связь Rh-I не разрывается в стандартных условиях проведения реакции. Нами была получена серия из 14 дигидроизохинолонов с различными функциональными группами в бензольном кольце и алкенах. В подавляющем большинстве случаев были получены высокие значения энантиомерного избытка (до 91%).

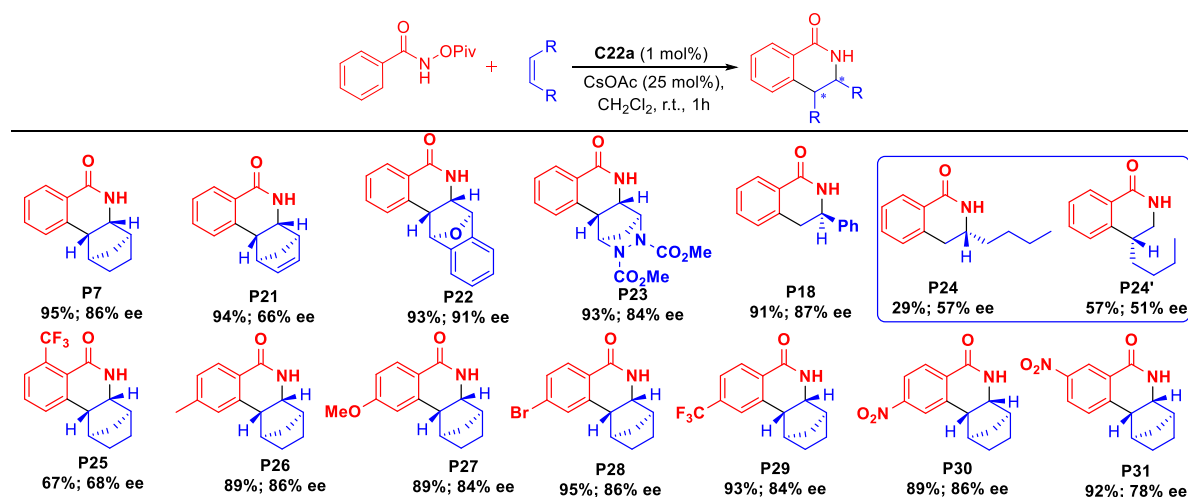


Схема 20. Продукты реакции синтеза дигидроизохинолонов.

На примере субстрата **P29** мы провели сравнение скоростей протекания каталитической реакции на нашем катализаторе **C22a** и комплексе $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$. Мониторинг показал, что за 12 минут на катализаторе **C22a** реакция протекает на 60%, в то время как на $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ лишь на 12%. На этом же субстрате была проверена возможность понижения загрузки родия. При снижении загрузки катализатора до рекордно низких для данной

реакции 0.4 моль%, процесс протекает с таким же выходом и без потери энантиоселективности (Схема 21).

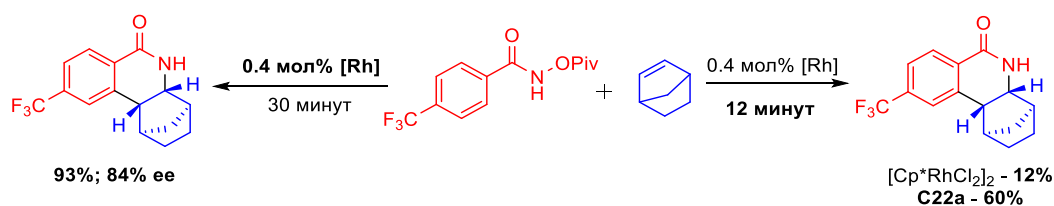


Схема 21. Изучение активности **C22a**.

Для объяснения причины достижения высоких значений *ee* для комплекса **C22a** была смоделирована стерическая карта (Рисунок 7). Для сравнения была смоделирована карта для родственного ранее известного циклопентаденильного комплекса $[\text{Cp}^{\text{myr}}\text{RhBr}_2]_2$, который показал плохие значения *ee* в реакции образования дигидроизохинолонов. Анализ карт показал, что инденильный лиганд занимает больший объем (V_{buried}), а также, что помимо CH_2 -группы вербенонового фрагмента конденсированное бензольное кольцо также вносит существенный вклад в стерическую нагрузку. Важным качеством нового лиганда является его высокая асимметричность, вызванная отсутствием объемных заместителей в верхнем левом квадранте (V_{buried} составляет лишь 35%). Более того, высокие значения V_{buried} в верхнем и нижнем правом квадранте (48 и 45%, соответственно) могут вызывать дополнительное асимметрическое наведение в результате специфической ориентации алкена.

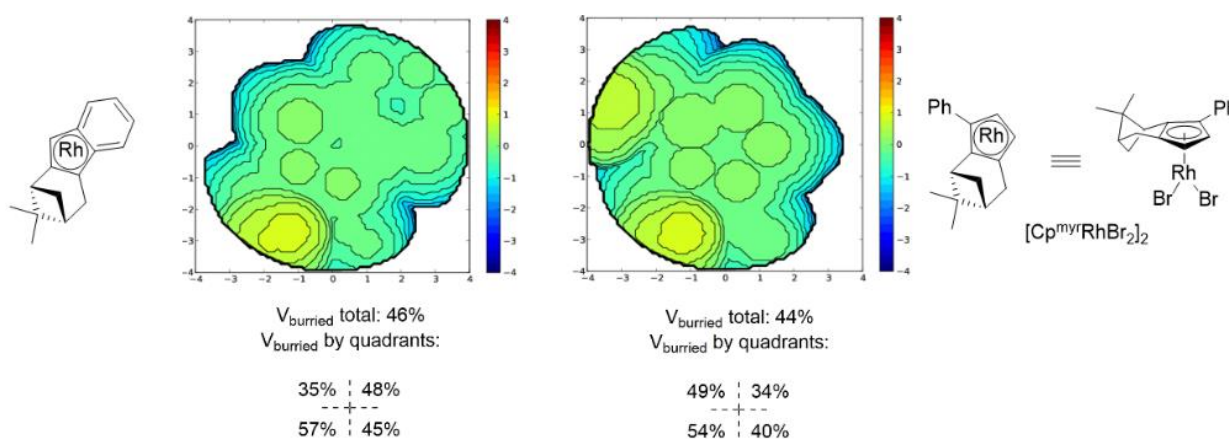


Рисунок 7. Стерические карты для комплексов **C22a** и $[\text{Cp}^{\text{myr}}\text{RhBr}_2]_2$.

Основные результаты и выводы

1. Разработаны методы синтеза комплексов родия с инденильными лигандами, содержащими 2, 3, или 4 алкильных заместителя в инденильном лиганде. Установлено, что введение алкильных заместителей стабилизирует связь родия с инденильным лигандом.
2. На основе полученных комплексов родия были предложены эффективные каталитические системы для синтеза изокумаринов, нафталинов и изохинолиниевых солей

посредством реакций С-Н активации ароматических соединений в присутствии ацетиленов. Установлено, что наибольшую каталитическую эффективность демонстрируют более стабильные комплексы с замещенными инденильными лигандами.

3. На основе природного соединения α -пинена разработан эффективный хиральный катализатор для асимметрического синтеза дигидроизохинолонов путем сочетания арилгидроксаматов с алкенами. Основным преимуществом новой каталитической системы является то, что синтез катализатора и выделение органических продуктов не требует использования таких трудоемких процедур, как хиральная ВЭЖХ или диастереомерное разделение. Ключ к успеху заключается в селективной координации родия со стерически затрудненным хиральным лигандом лишь с одной стороны, обеспечивая образование только одного диастереомерного комплекса.

4. Комплексы родия со слабосвязанным незамещенным инденильным лигандом показали себя эффективными катализаторами восстановительного аминирования карбонильных соединений в присутствии монооксида углерода. Установлено, что в этом случае, образование эффективной каталитической частицы происходит через полное отщепление инденильного лиганда.

5. Показано, что на основе данных анализа энергии связывания фрагментов (EDA) методом DFT для связи родий-инденил возможно предсказывать каталитическую активность инденильных комплексов родия.

Перспективы дальнейшей разработки темы заключаются в поиске максимально простых и коротких путей синтеза функционализированных хиральных инденов для получения более стабильных катализаторов. Другим важным направлением должно стать расширение спектра каталитических реакций, катализируемых хиральными комплексами родия.

Основные результаты работы изложены в публикациях:

Статьи в рецензируемых журналах

1. Arsenov M. A. (Indenyl) rhodacarboranes. Electronic versus steric effects on the conformation of cyclic ligands / M. A. Arsenov, **Kharitonov V. B.**, Sovdagarova E. R., Smol'yakov A. F., Loginov D. A. // J. Organomet. Chem. – 2018. – Vol. 865. – P. 45-50.
2. Runikhina S. A. Indenyl rhodium complexes. Synthesis and catalytic activity in reductive amination using carbon monoxide as a reducing agent / Runikhina S. A., Arsenov M. A., **Kharitonov V. B.**, Sovdagarova E. R., Chusova O., Nelyubina Y. V., Denisov G. L., Usanov D. L., Chusov D., Loginov D. A. // J. Organomet. Chem. – 2018. – Vol. 867. – P. 106-112.
3. **Kharitonov V. B.** Indenyl rhodium complexes with arene ligands: synthesis and application for reductive amination/ **Kharitonov V. B.**, Makarova M., Arsenov M. A., Nelyubina Y. V., Chusova

- O., Peregudov A. S., Zlotskii S. S., Chusov D., Loginov D. A. // *Organometallics*. – 2018. – Vol. 37. – № 15. – P. 2553-2562.
4. **Kharitonov V. B.** Synthesis and structure of bis (indenyl)-rhodium and-iridium complexes / **Kharitonov V. B.**, Nelyubina Y. V., Kosenko I. D., Loginov D. A. // *J. Organomet. Chem.* – 2019. – Vol. 880. – P. 312-316.
 5. **Kharitonov V. B.** Fluorene complexes of group 9 metals: fluorene effect and application for reductive amination / **Kharitonov V. B.**, Podyacheva E., Nelyubina Y. V., Muratov D. V., Peregudov A. S., Denisov G., Chusov D., Loginov D. A. // *Organometallics*. – 2019. – Vol. 38. – № 16. – P. 3151-3158.
 6. **Kharitonov V. B.** Indenyl complexes of Group 9 metals: Synthetic and catalytic chemistry / **Kharitonov V. B.**, Muratov D. V., Loginov D. A. // *Coord. Chem. Rev.*. – 2019. – Vol. 399. – P. 213027.
 7. **Kharitonov V. B.** Easy Access to Versatile Catalytic Systems for C–H Activation and Reductive Amination Based on Tetrahydrofluorenyl Rhodium (III) Complexes / **Kharitonov V. B.**, Runikhina S. A., Nelyubina Y. V., Muratov D. V., Chusov D., Loginov D. A. // *Chem. Eur. J.* – 2021. – Vol. 27. – № 42. – P. 10903-10912.
 8. Losev M. A. Reductive coupling of nitroarenes with carboxylic acids—a direct route to amide synthesis / Losev M. A., Kozlov A. S., **Kharitonov V. B.**, Afanasyev O. I., Kliuev F. S., Bulygina L. A., Khrushcheva N. S., Loginov D. A., Chusov D. // *Org. Biomol. Chem.* – 2023. – Vol. 21. – № 42. – P. 8477-8481.
 9. **Kharitonov V. B.** Planar Chiral Rhodium Complex Based on the Tetrahydrofluorenyl Core for Enantioselective Catalysis / **Kharitonov V. B.**, Podyacheva, E., Chusov D., Nelyubina Y. V., Muratov D. V., Loginov D. A. // *Org. Lett.* – 2023. – Vol. 25. – № 49. – P. 8906-8911.
 10. **Kharitonov V. B.** Tetrahydrofluorenyl rhodium complexes: positive impact of p-methoxybenzyl substituent on catalytic annulation reactions/ **Kharitonov V. B.**, Nelyubina Y. V., Muratov D. V., Loginov D. A. // *Mend. Commun.* – 2024. – Vol. 34. – № 1. – P. 57-60.
 11. **Kharitonov V. B.** Rhodium Catalysts Based on Phenyl Substituted Cp Ligands for Indole Synthesis via Oxidative Coupling of Acetanilides and Alkynes / **Kharitonov V. B.**, Muratov D. V., Rodionov A. N., Nelyubina Y. V., Navasardyan M. A., Nechaev M. S., Loginov D. A. // *Adv. Synth. & Catal.* – 2024. – Vol. 366. – № 22. – P. 4729-4736.
 12. **Харитонов В. Б.** Доступные стратегии синтеза инденов для металлокомплексного катализа / **Харитонов В. Б.**, Логинов Д.А. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2024. – Т. 73. – № 10. – С. 2787-2800.

Тезисы конференций

1. **Kharitonov V. B.**, Loginov D.A., Indenyl rhodium(III) complexes: Synthetic and catalytic chemistry // 5th European Inorganic Chemistry Conference (5-EICC); Moscow, Russia, June 24-28 2019, P. 141.
2. **Kharitonov V. B.**, Loginov D. A., Fluorene complexes of 9 group metals: synthesis and catalytic application // Organometallic Chemistry Around the World (7th Razuvaev Lectures), Nizhny Novgorod, Russia, September 16-21, 2019, P. 31.
3. **Kharitonov V. B.**, Chusov D., Loginov D.A., Fluorene effect on metal complex-catalyzed reductive amination of carbonyl compounds // Chemistry of Organoelement compounds and polymers 2019 (INEOS 65); Moscow, Russia, November 19-22, 2019, P. 69.
4. **Kharitonov V. B.**, Loginov D. A., Versatile Catalytic Systems for C–H Activation and Reductive Amination Based on Tetrahydrofluorenyl Rhodium Complexes // XXVIII International Chugaev conference on coordination chemistry, Tuapse, Russia, October 3-8, 2021, P. 214.
5. **Kharitonov V. B.**, Loginov D. A., Tetrahydrofluorenyl skeleton as a promising platform for catalyst design // «New Emerging Trends in Chemistry» Conference, Erevan, Armenia, September 24-28, 2023, P. 84.
6. **Kharitonov V. B.**, Loginov D. A., Indenyl complexes of rhodium: from fundamental aspects to efficient catalysis // 30th International conference on organometallic chemistry «ICOMC», Agra, India, July 14-18, 2024, P. 335.