

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

---

*На правах рукописи*

Колос

Андрей Владимирович

**РЕАКЦИЯ ЦИКЛИЗАЦИИ АЛКИНОВ КАК ОБЩИЙ МЕТОД СИНТЕЗА  
ПИ-КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ**

1.4.8. Химия элементоорганических соединений

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2025

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

**Научный  
руководитель:**

**Перекалин Дмитрий Сергеевич**

доктор химических наук, заведующий лабораторией металлоорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

**Официальные  
оппоненты:**

**Нифантьев Илья Эдуардович**

доктор химических наук, профессор кафедры органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова"

**Ромашов Леонид Владимирович**

кандидат химических наук, научный сотрудник Лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

**Ведущая  
организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Защита диссертации состоится «05» февраля 2026 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 ИНЭОС РАН, адрес сайта <https://ineos.ac.ru/>.

Автореферат разослан «    » декабря 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.161.01

кандидат химических наук

Ольшевская В.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Металлокомплексный катализ является одним из ключевых методов селективной функционализации органических соединений. Он позволяет превращать доступные исходные вещества в продукты со сложной структурой в минимальное количество стадий, не затрагивая многочисленные функциональные группы. Несмотря на огромный прогресс в этой области, проведение каталитических реакций с высокой регио- и стереоселективностью остается трудной задачей. Одним из наиболее эффективных катализаторов для активации С-Н связей является соединение родия  $[(C_5Me_5)RhCl_2]_2$ , однако для оптимизации его селективности часто требуется вариация заместителей в лиганде. Поэтому разработка удобных методов синтеза комплексов родия с замещёнными цикlopентадиенильными лигандами является актуальной задачей.

**Степень разработанности темы исследования.** Открытие возможности функционализации С-Н связей с использованием комплексов родия с цикlopентадиенильными лигандами вызвало взрывной рост работ. Несмотря на большой интерес многих ведущих ученых потенциал темы ещё не раскрыт до конца, а круг исследованных катализаторов и реакций остается ограниченным. Это связано с тем, что исследователи чаще всего получают модифицированные цикlopентадиенильные комплексы родия путем многостадийного органического синтеза. Известны единичные (но при этом успешные) примеры использования реакций циклизации алкинов в координационной сфере переходных металлов для синтеза цикlopентадиенильных лигандов. Такой подход позволяет за 1-2 стадии получить комплексы с функционализированными цикlopентадиенилами.

**Целью работы** является исследование реакций циклизации алкинов в координационной сфере родия для получения каталитически активных цикlopентадиенильных комплексов.

Для достижения этой общей цели в диссертационной работе решались следующие взаимосвязанные задачи:

1. Изучение реакций олефиновых комплексов родия (I) с алкинами для получения цикlopентадиенильных производных;
2. Разделение рацемических смесей планарно-хиральных цикlopентадиенильных комплексов для получения хиральных катализаторов;

3. Исследование активности и селективности полученных циклопентадиенильных комплексов в модельных реакциях каталитической C-H активации;

**Научная новизна.** В результате работы предложены неизвестные ранее подходы, позволяющие в 1-2 стадии получать из доступных алкинов разнообразные родиевые катализаторы с циклическими пи-лигандами. Также разработан новый метод разделения планарно-хиральных циклопентадиенильных комплексов родия на энантиомеры с использованием коммерчески доступных аминоспиртов.

**Теоретическая значимость.** Определены закономерности взаимодействия олефиновых комплексов родия с терминальными и интернальными алкинами. Предложены схемы превращений, которые можно использовать для объяснения и предсказания строения образующихся продуктов.

**Практическая значимость.** Предложены методы синтеза родиевых катализаторов для широкого спектра реакций C-H активации. Разработан хроматографический метод разделения планарно-хиральных катализаторов, через образование диастереомерных аддуктов, который может быть использован для получения хиральных полусэндвичевых комплексов переходных металлов.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Методология основана на анализе литературных данных об имеющихся способах получения циклопентадиенильных комплексов родия путем циклизации алкинов в координационной сфере металла, методов создания связи циклопентадиенил-родий, применения комплексов циклопентадиенил-родий в каталитических реакциях. После выявления оптимальных синтетических подходов был осуществлен синтез и исследование химического поведения циклопентадиенильных комплексов. На заключительном этапе была исследована каталитическая активность полученных комплексов в реакциях C-H активации ароматических соединений. Для проведения исследования использовались различные физико-химические методы анализа: ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ , высокоэффективная жидкостная хроматография на хиральных стационарных фазах, масс-спектрометрия высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- Синтез комплексов родия с замещенными циклопентадиенильными лигандами из алкинов;
- Каталитическая активность и селективность полученных комплексов в реакциях C-H активации арилгидроксоматов.

**Личный вклад автора** состоит в анализе литературных данных, постановке задач, в планировании и проведении экспериментов, интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций и представлении докладов по теме диссертации на конференциях.

**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.** Результаты работы изложены в 5 статьях в рецензируемых научных журналах и 12 тезисах докладов. Результаты были также представлены автором на следующих конференциях: VII Международная конференция по химии для молодых ученых «Mendeleev 2021» (Санкт Петербург, 2021), III Научная конференция с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященной 145-летию со дня рождения академика А.Е. Арбузова (Казань, 2022), VI Международная научная конференция “Успехи синтеза и комплексообразования” (Москва, 2022), IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022» (Нижний Новгород, 2022), Всероссийская научная конференция «Современные проблемы органической химии 2023» (Новосибирск, 2023). Всероссийская конференция с международным участием «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической химии» (Санкт-Петербург, 2023), XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (Нижний Новгород, 2024), «Химия непредельных соединений: алкинов, алкенов, аренов и гетероаренов» (Санкт-Петербург, 2024), «30th International conference on Organometallic Chemistry» (Агра, Индия, 2024), VIII международная конференция по химии для молодых ученых «Mendeleev 2024» (Санкт-Петербург, 2024), XV конференция молодых учёных по общей и неорганической химии (Москва, 2025), Научная конференция-школа «Новые горизонты катализа и органической химии» (Москва, 2025).

**Объём и структура работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и библиографии. Работа изложена на 208 страницах, содержит 109 схем, 20 рисунков и 1 таблицу. Библиографический список включает 213 наименований.

Автор выражает особую благодарность Д.В. Муратову, Д.А. Чусову, Е.С. Подъячевой, А.А. Даньшиной, коллективу лабораторий МОС, пи-КПМ, а также лабораториям ЯМР и микроанализа ИНЭОС РАН за помощь в работе и дискуссии.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Реакции бис-этиленового комплекса родия (I) с алкинами.

Изучение реакций взаимодействия алкинов с производными родия мы начали с родоначалного соединения **1** с этиленовыми лигандами –  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ . Этот комплекс широко используется в качестве исходного для металлоорганического синтеза, однако его реакции с алкинами на удивление не были ранее описаны.

Было обнаружено, что *терминальные* алкины в присутствии каталитических количеств комплекса **1** тримеризуются в арены **2** уже при комнатной температуре (Схема 1). Реакция проходит более полно при нагревании, при этом наблюдается преимущественное образование 1,2,4-замещённых аренов. В случае *интернальных* алкинов тримеризация начинается только при нагревании до 80 °С, при этом гексазамещенные арены **3** образуются с хорошим выходом, а снижение выхода **3a**, можно связать с высокой летучестью 2-бутина. Толан и объемный бис(триметилсилил)ацетилен не тримеризуются в этих условиях.

Стехиометрические реакции **1** с *терминальными* алкинами протекают стремительно с образованием аренов; интермедиаты этого процесса выделить не удалось. Аналогичные реакции **1** с *интернальными* алкинами при комнатной температуре приводят к образованию фиолетовых комплексов  $[(C_4Et_4)Rh_2Cl_2(C_2H_4)]_2$  (**4a–c**) с почти количественным выходом согласно ЯМР  $^1H$  (Схема 2). Эти соединения неустойчивы и медленно теряют этиленовые лиганды, образуя нерастворимые черные продукты. Тем не менее, нам удалось выделить комплексы **4a–c** (выходы 50–70%) и установить строение этильного производного **4b** методом рентгеноструктурного анализа (Рисунок 1). Эти комплексы можно описать как пятичленные металациклы  $C_4R_4Rh$ ,

координированные с хлоридом родия. Фрагменты  $C_4R_4Rh_2$  собраны в димеры с мостиками  $Rh-Cl-Rh$  для заполнения электронной оболочки атома родия. Нагревание комплексов **4** с алкинами приводит к образованию аренов **3**.

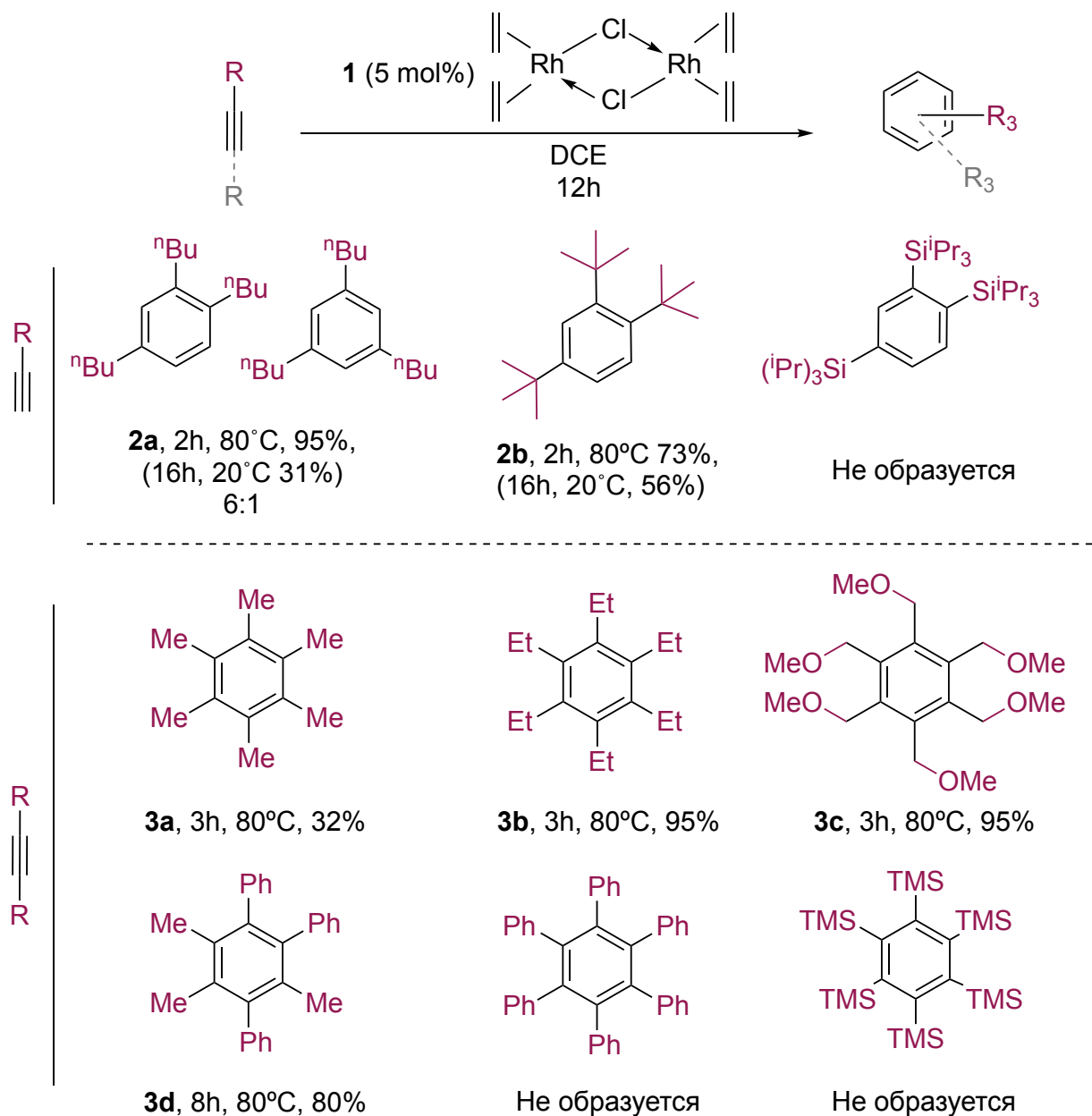


Схема 1.

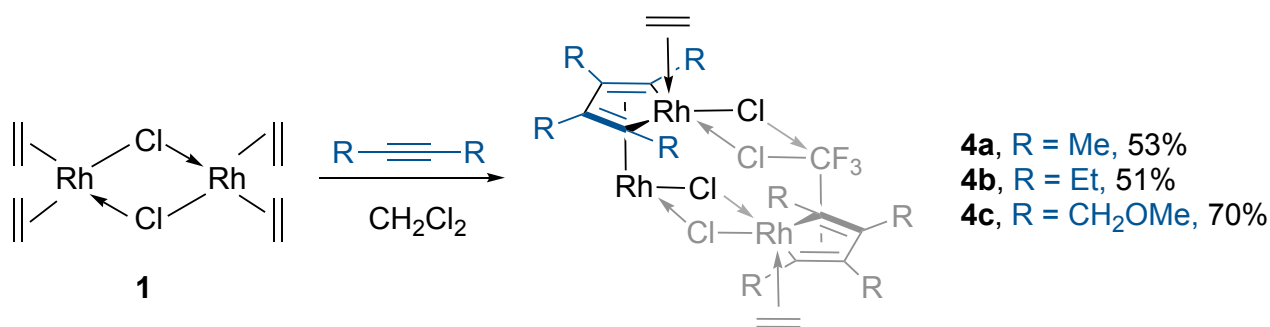


Схема 2.

Реакции металлоциклов **4a–d** (полученных *in situ* из **1**) с  $\text{CpTiI}$  привели к образованию темно-красных металлоценов  $\text{CpRh}(\text{C}_4\text{R}_4\text{RhCp})$  (**5a–d**, выходы 67–92%) (схема 3). Структура тетраметил-замещенного комплекса **5a** была установлена методом РСА (Рисунок 1). Комплексы **5a–d** оказались значительно менее реакционноспособными, чем **4a–d**, благодаря заполненным электронным оболочкам металлов и прочно связанным циклопентадиенильным лигандам. Например, комплекс **5b**, в отличие от **4b**, не реагирует с дополнительной молекулой алкина и донорными лигандами, такими как  $\text{CO}$  и  $^t\text{BuNC}$ . Металлоценовые соединения **5** также были умеренно стабильны в растворе на воздухе, хотя легко окислялись на силикагеле. В случае наиболее стабильного тетрафенил-замещенного производного **5d** такое окисление привело к образованию необычного «эпоксидного» комплекса  $\text{CpRh}(\text{C}_4\text{Ph}_4\text{ORhCp})$  (**6**, 56%) (Схема 3). Окисление тетраметил-замещенного аналога **5a** иодом привело к разложению металла цикла с образованием иодида  $[\text{CpRhI}_2]_x$  (**7**, 23%).

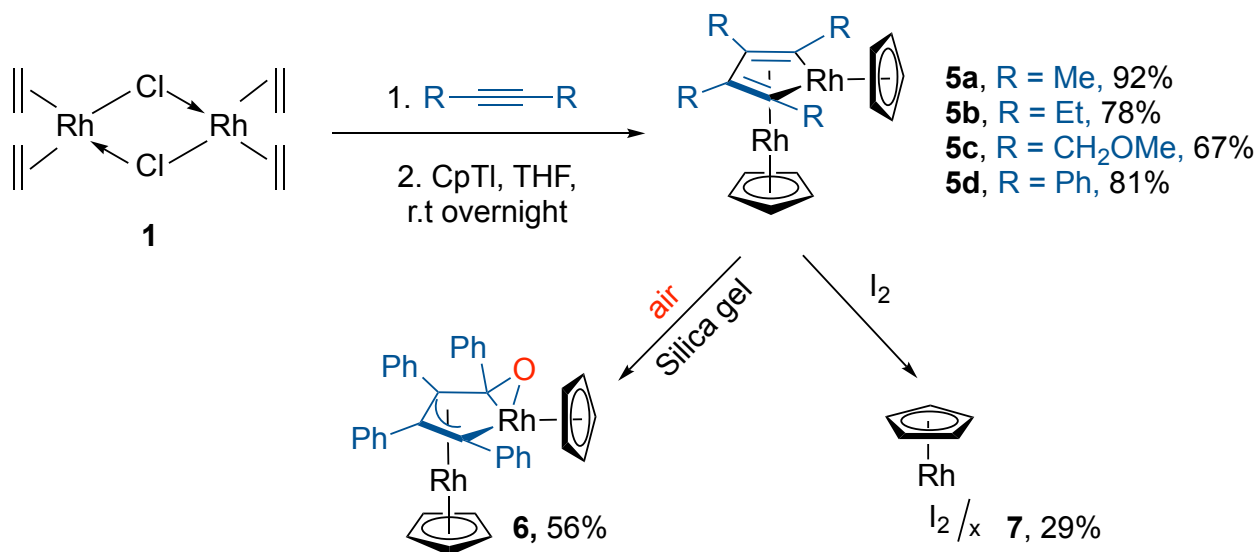


Схема 3.

Стекинг-реакции металлоценов **5a–d** с дикатионным фрагментом  $[\text{CpRh}]^{2+}$  (полученным из  $[\text{CpRhI}_2]_x$  и  $\text{AgBF}_4$  в  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) позволяют получить уникальные



трёхпалубные комплексы  $[\text{CpRh}(\mu\text{-C}_4\text{R}_4\text{RhCp})\text{RhCp}](\text{BF}_4)_2$  (**8a–d**; Схема 4). Важно отметить, что фрагмент  $[\text{CpRh}]^{2+}$  координируется к наиболее электронодонорному циклу  $\text{RhC}_4$ , а не к цикlopентадиенильным кольцам **5a–c** или фенильным кольцам **5d**. Структура комплекса **8b**- $\text{PF}_6$  была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (рисунок 1). Соединения **8** являются редкими примерами трёхпалубных комплексов с переходным металлом в центральном кольце. В отличие от многих других трёхпалубных комплексов, дикатионы **8** достаточно устойчивы к нуклеофильной атаке, например не реагируют с  $\text{MeCN}$  или  $\text{DMCO}$ . Это можно объяснить делокализацией положительного заряда по трем атомам металла, а также стерической защитой, обеспечиваемой заместителями в центральном кольце.

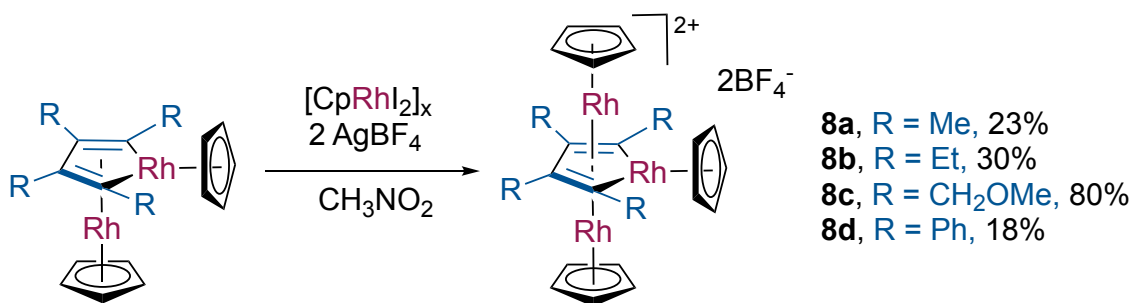


Схема 4.

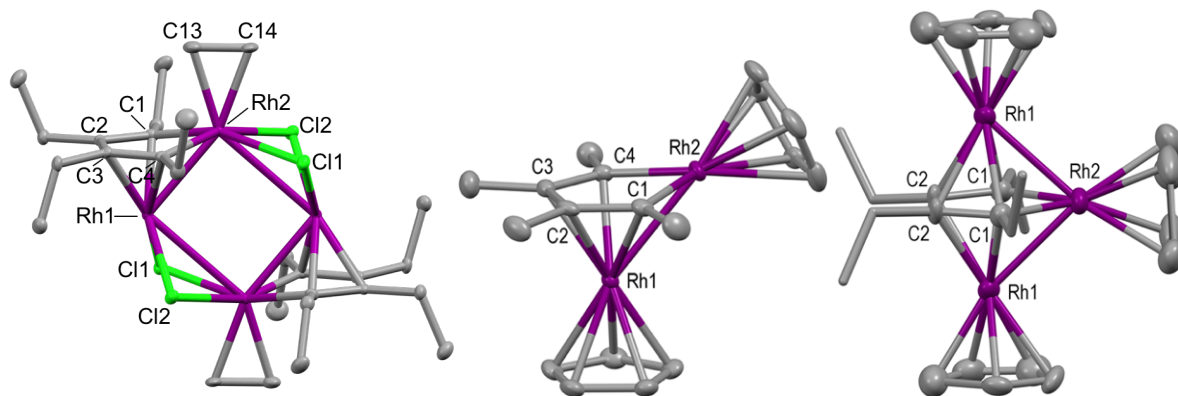


Рисунок 1. Кристаллическая структура соединений **4b** (слева), **5a** (в центре), **8b** (справа).

## 2. Реакция циклооктадиенового комплекса родия (I) с алкинами.

Столкнувшись с невозможностью получения цикlopентадиенильных производных из алкинов и бисэтиленового комплекса  $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$  (**1**), мы решили использовать прекурсор  $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$  (**9**) содержащий циклооктадиеновый лиганд (Схема 5). В отличие от этилена, такой бидентатный лиганд прочно связывается с атомом родия и не вытесняется алкинами. Для того, чтобы

комплекс  $[(cod)RhCl]_2$  мог взаимодействовать с алкинами необходимо сначала удалить хлоридный лиганд.

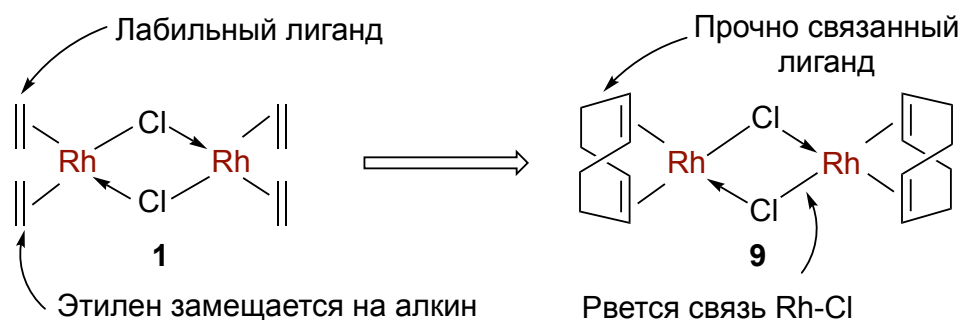


Схема 5.

Мы обнаружили, что реакция  $[(cod)RhCl]_2$  с трет-бутилацетиленом в присутствии  $AlCl_3$  (для связывания хлорида) позволяет получить целевой циклопентадиенильный комплекс  $[(\eta^5-C_5H_2^tBu_2CH_2^tBu)RhCl_2]_2$  (**10**) в одну стадию с выходом 95% (Схема 6).

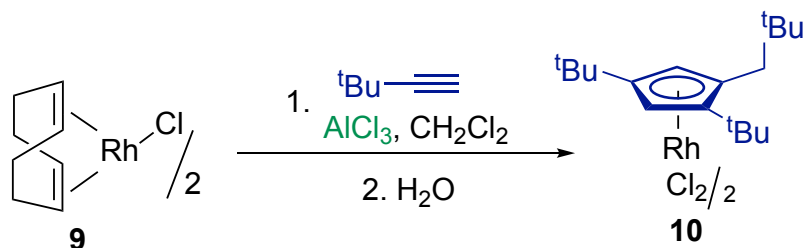


Схема 6.

Интересно, что использование других распространённых кислот Льюиса, таких как  $BF_3$ ,  $TiCl_4$  или  $FeCl_3$ , не дает продукт **10**. Однако, применение устойчивого к гидролизу  $InBr_3$  привело к образованию фульвенового соединения **11** с выходом 70% (Схема 7). По-видимому, реакция  $[(cod)RhCl]_2$  с трет-бутилацетиленом в присутствии  $AlCl_3$  также первоначально дает катион **11**, который далее превращается в **10** под действием  $HCl$ , образующейся при гидролизе  $AlCl_3$ . Это предположение мы подтвердили модельной реакцией – фульвеновый комплекс **11** взаимодействует с  $HCl$  (полученной *in situ* из  $TMSCl$  и  $MeOH$ ) с образованием **10** практически с количественным выходом. При этом реакция **11** с хлорид-анионом в отсутствие источника протонов не дает **10**, а приводит к замещению фульвенового лиганда и образованию исходного  $[(cod)RhCl]_2$ . С другой стороны, протонирование катиона **11** с помощью  $HBF_4$  в  $MeCN$  и последующая обработка реакционной смеси источником хлорид аниона приводит к образованию хлоридного комплекса **10** с выходом 80%.

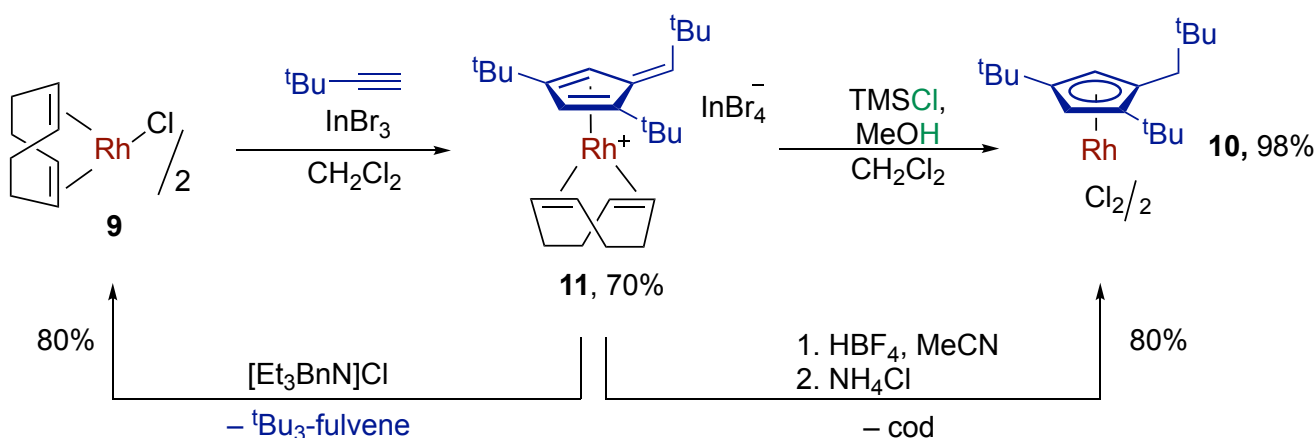


Схема 7.

Разработанный одностадийный синтез значительно упрощает получение катализатора **10**, однако этот метод не позволяет варьировать структуру комплекса. Так реакции  $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$  с другими терминальными алкинами, такими как 1-гексин или фенилацетилен, в присутствии  $\text{InBr}_3$  или  $\text{AlCl}_3$  не привели к образованию подобных циклопентадиенильных комплексов. Поэтому мы исследовали возможность модификации структуры катализатора путем добавления нуклеофилов к фульвеновому комплексу **11**. Было обнаружено, что катион **11** диастереоселективно реагирует со спиртами в присутствии основания с образованием алкокси-замещенных комплексов  $(\text{C}_5\text{H}_2t\text{Bu}_2\text{CH}(\text{OR})t\text{Bu})\text{Rh}(\text{cod})$  (**12OR**) с выходами 80–97% (схема 8). Нуклеофильное присоединение происходит только с менее затрудненной стороны фульвеновой двойной связи (противоположной от атома родия). Первичные спирты, такие как  $\text{MeOH}$  и  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , реагируют заметно быстрее, чем вторичный  $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ , по-видимому, из-за меньшего стерического отталкивания, а третичные спирты не вступают в реакцию.

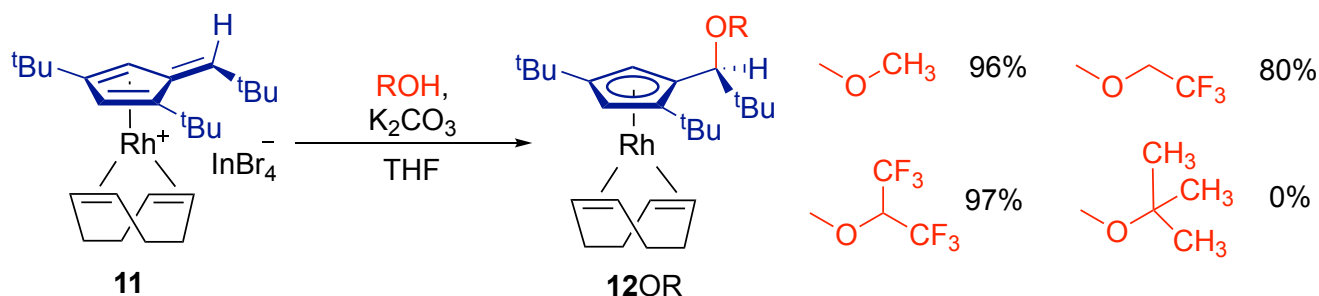


Схема 8.

Структура комплексов **12OMe**, **12OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>** и **12OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** была установлена методом РСА. Введение группы  $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$  смещает в сторону атома родия  $t\text{Bu}$  заместитель и блокирует вращение связи  $\text{Cr-CH}^t\text{BuOR}$  ( $\text{C5-C6}$ ),

что значительно увеличивает экранирование координационной сферы металла (Рисунок 2).

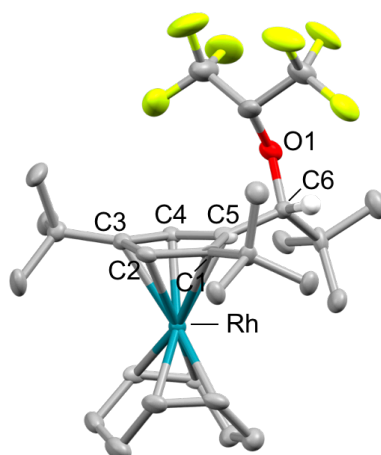


Рисунок 2. Кристаллическая структура соединений  $12\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ .

### 3. Тетрамеризация терминальных алкинов в координационной сфере родия в присутствии основания.

Исходный циклооктадиеновый комплекс родия **9** реагирует с *трет*-бутилацетиленом иначе, если вместо кислоты Льюиса использовать основание –  $\text{Et}_3\text{N}$  (Схема 9). Вместо продукта тримеризации **10** образуется комплекс **13** (выход 65%) с бициклическим лигандом, построенным из четырёх молекул алкина. Примечательно, что в структуре комплекса две *трет*-бутильные группы оказываются при одном атоме углерода из-за миграции в процессе циклизации. Такое близкое расположение двух объемных заместителей делает комплекс **13** чрезвычайно стерически загруженным. Введение в эту реакцию триметилсилилацетилена приводит к образованию родственного циклопентадиенильного комплекса родия **14** с выходом 79%. Лиганд в комплексе **14** так же построен из четырех молекул ацетилена, но порядок расположения заместителей отличается от **13**. Нам не удалось получить циклопентадиенильные комплексы родия при использовании в циклизации других терминальных алкинов таких как фенилацетилен, циклопропилацетилен, 1-гексин и TIPS-ацетилен.

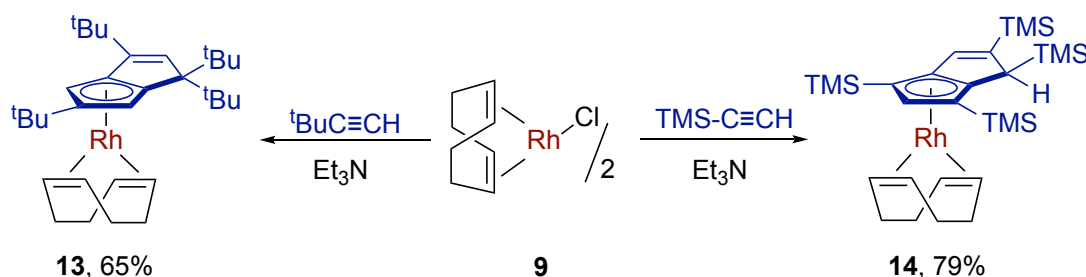


Схема 9.

#### 4. Перекрестная циклизация двух разных алкинов в координационной сфере циклооктадиенового комплекса родия (I).

Поскольку модификация структуры пенталенового комплекса **13** невозможна, было принято решение добавить в реакцию **9** с *трет*-бутилацетиленом активированный интернальный алкин – этил-2-бутиноат (Схема 10). Проведение такой перекрестной циклизации приводит к образованию циклопентадиенильного комплекса **15** с отличным выходом. Циклопентадиенильный лиганд в этом случае построен из двух молекул интернального алкина и одной молекулы *трет*-бутилацетилена, кроме того в структуру включается гидроксильная группа, которая вероятно помогает завершить циклизацию. Добавка воды в реакционную смесь повышает выход продукта. При этом добавление спиртов не приводит к включению алкоксидной группы в структуру комплекса, вероятно из-за пространственных препятствий. Циклизация 1,4-диметоксибут-2-ина с *трет*-бутилацетиленом так же приводит к образованию циклопентадиенильного комплекса **16** построенного из двух молекул интернального алкина и одной молекулы терминального алкина. Примечательно, что в процессе реакции наблюдается превращение группы  $\text{CH}_2\text{OMe}$  в формильную.

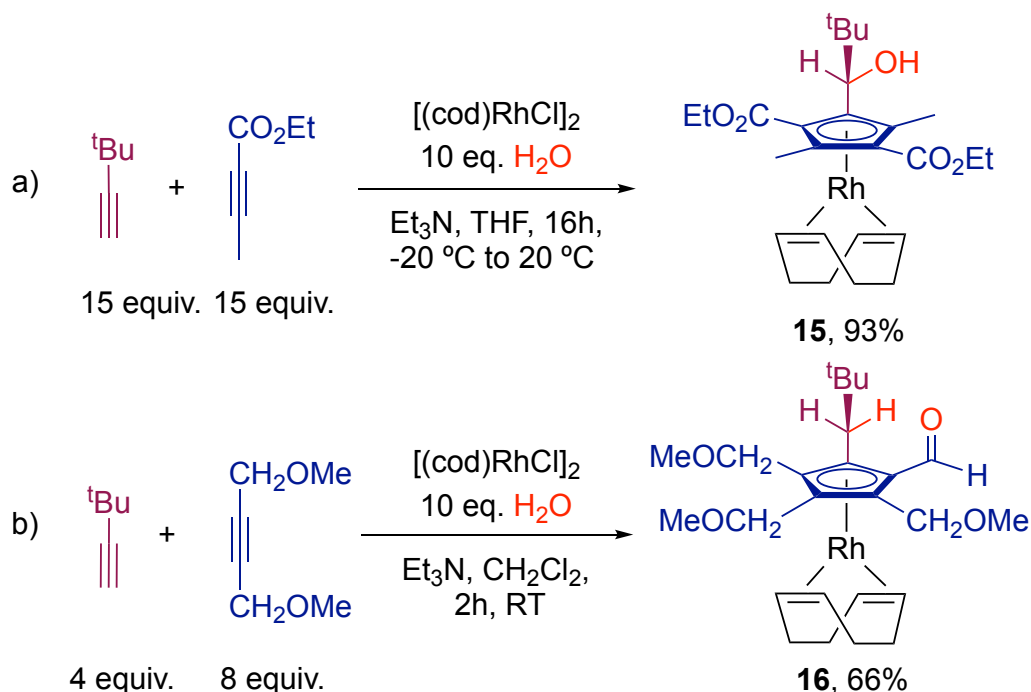


Схема 10.

Кросс-циклизацию можно успешно провести и с участием триметилсилилацетилена в качестве терминального алкина. Его реакция с комплексом **9** и этил-2-бутиноатом дает бициклический циклопентадиенильный комплекс **17**,

построенный из одной молекулы терминального алкина и трёх молекул интернального алкина (Схема 11a). При этом происходит миграция заместителя и сложноэфирная группа оказывается при одном атоме углерода с метильной группой. Структура комплекса подтверждена рентгеноструктурным анализом (Рисунок 3). Циклизация триметилсиллил-ацетилен с 1,4-диметоксибут-2-ином приводит к смеси двух пенталеновых комплексов с низким выходом и не представляет синтетического интереса. Аналогичная реакция с более активным метиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты (ДМАД) селективно дает необычный продукт **18** (61%; Схема 11b). Циклопентадиенильный лиганд в **18** построен из двух молекул терминального алкина и двух молекул интернального алкина. Примечательно, что одна из сложноэфирных групп трансформируется во внутримолекулярный С–О–С мостик. Аналогичный комплекс **18**<sup>*t*</sup>Bu образуется и в реакции ДМАД с *трет*-бутилацетиленом и [(cod)RhCl]<sub>2</sub>, хотя и с более низким выходом – 29%.

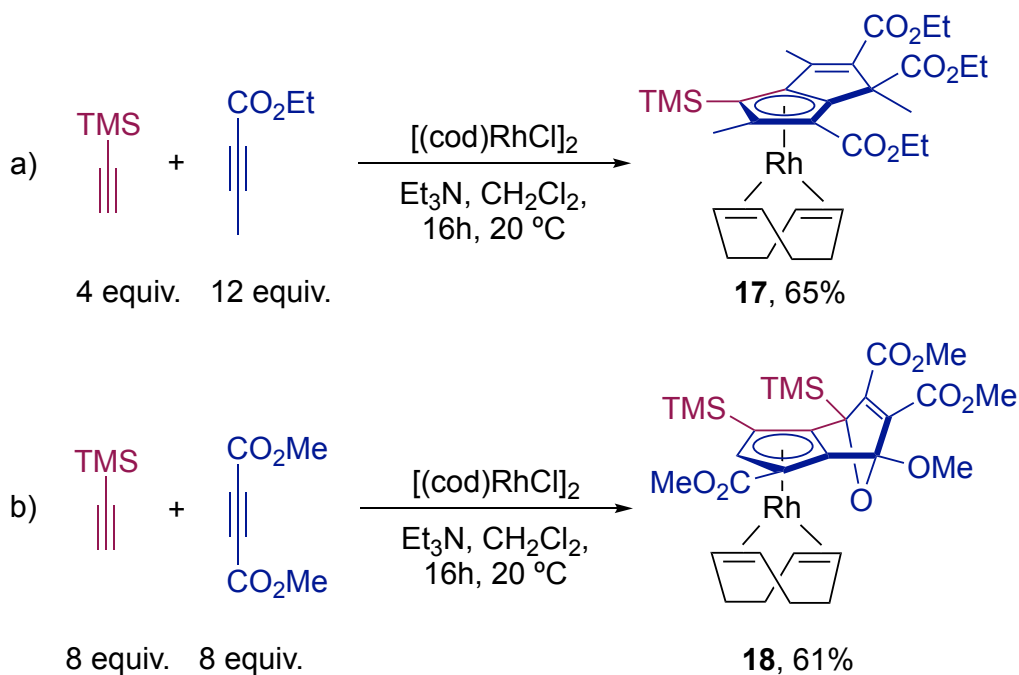


Схема 11.

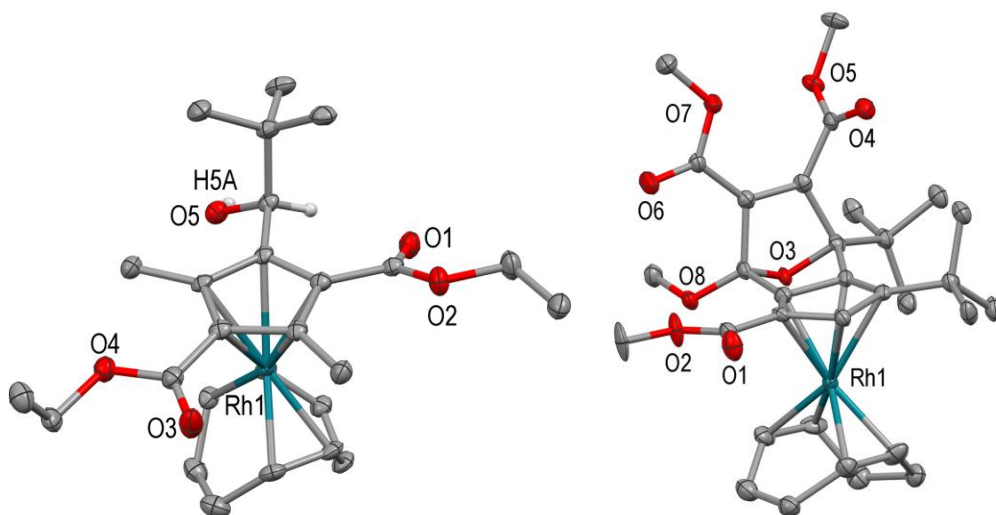


Рисунок 3. Кристаллическая структура соединений **15** и **18<sup>t</sup>Bu**

Исходный комплекс  $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$  не взаимодействует с интернальными алкинами в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$ . Реакция запускается только после добавления к смеси терминального алкина, что согласуется с нашей гипотезой об общем механизме процесса циклизации. На первой стадии терминальный алкин реагирует с  $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$  давая  $\pi$ -алкинильный комплекс родия типа  $[(\text{cod})\text{Rh}-\text{C}\equiv\text{CR}]$ . Далее происходит внедрение дополнительных молекул алкина (терминальных или интернальных) по связи  $\text{Rh}-\text{C}$ . Количество последовательно присоединенных ацетиленов и структура образующегося комплекса зависит от заместителя в первом алкине с которого началась циклизация. Реакции с использованием *трет*-бутилацетилена приводят к образованию преимущественно циклопентадиенильных комплексов построенных из трех молекул алкинов, а синтезы с участием TMS-ацетилена приводят к образованию комплексов, построенных из четырех алкинов.

## 5. Особенности реакций циклопентадиенильных комплексов родия(I) с галогенами.

Для использования в каталитических реакциях циклооктадиеновые комплексы родия (I), были окислены галогенами до комплексов родия (III). Такие реакция обычно приводят к образованию 18 $\bar{e}$  димерных комплексов типа  $[(\eta^5-\text{C}_5\text{R}_5)\text{RhHal}_2]_2$ , содержащих мостики  $\text{Rh}-\text{Hal}-\text{Rh}$ . Однако при хлорировании комплексов **12** $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$  и **13** наблюдается образование продуктов необычного малинового цвета, вместо привычного оранжевого. Рентгеноструктурный анализ показал, что полученные продукты **10** $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\text{-Cl}_2$  и **19** $\text{-Cl}_2$  имеют мономерное строение, родий в этих комплексах обладает 16 $\bar{e}$  оболочкой (Рисунок 4). Невозможность образования классической димерной структуры объясняется



чрезвычайно большой стерической нагрузкой, создаваемой циклопентадиенильными лигандами. Другой необычный результат был получен при йодировании комплекса **13** – полученный продукт **19-I<sub>2</sub>** был окрашен в зеленый цвет, вместо обычного фиолетового. Строение комплекса оказалось ионным: в катионе два атома родия были связаны тремя мостиковыми иодидными лигандами, а ещё один иодид-анион находится на внешней сфере.

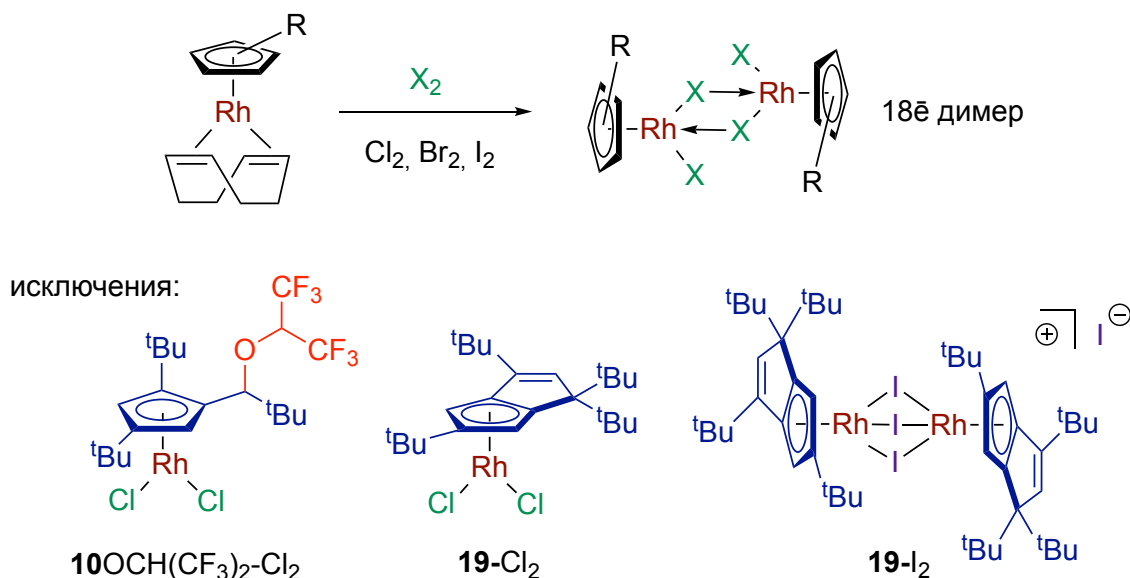


Схема 12.

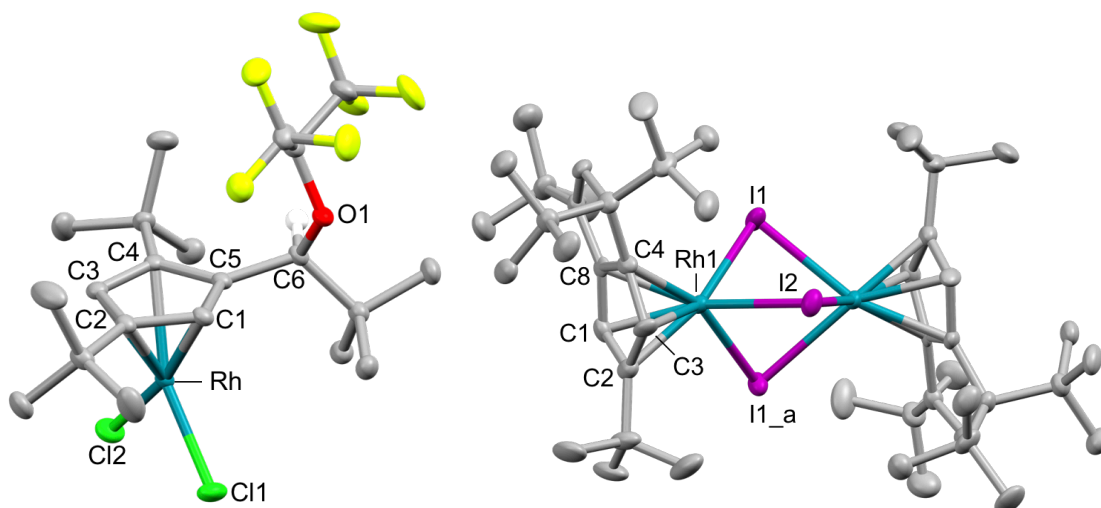


Рисунок 4. Кристаллическая структура соединений **10OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub>** и **19-I<sub>2</sub>**

## 6. Разделение рацемических циклопентадиенильных комплексов Rh(III).

Полученные нами комплексы имеют планарную хиральность, однако в ходе синтеза они образуются в виде рацемической смеси. Разделение таких смесей является сложной и актуальной задачей. В результате детального поиска мы обнаружили, что энантиомеры планарно-хиральных комплексов **10OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>-Cl**



и  $10\text{CH}(\text{CF}_3)_2\text{-Cl}$  и  $19\text{-Cl}_2$  можно разделить методом препаративной тонкослойной хроматографии в присутствии L-фенилглицинола, который, по-видимому, образует слабые диастереомерные аддукты (Схема 13). Такой метод разделения позволяет избежать использования дорогостоящего оборудования и направленного энантиоселективного синтеза. Энантиомерная чистота полученных комплексов ( $>95\%$  ee для основного энантиомера) была оценена с помощью спектров ЯМР  $^1\text{H}$  в присутствии доступного L-фенилэтиламина, который также образует диастереомерные аддукты.

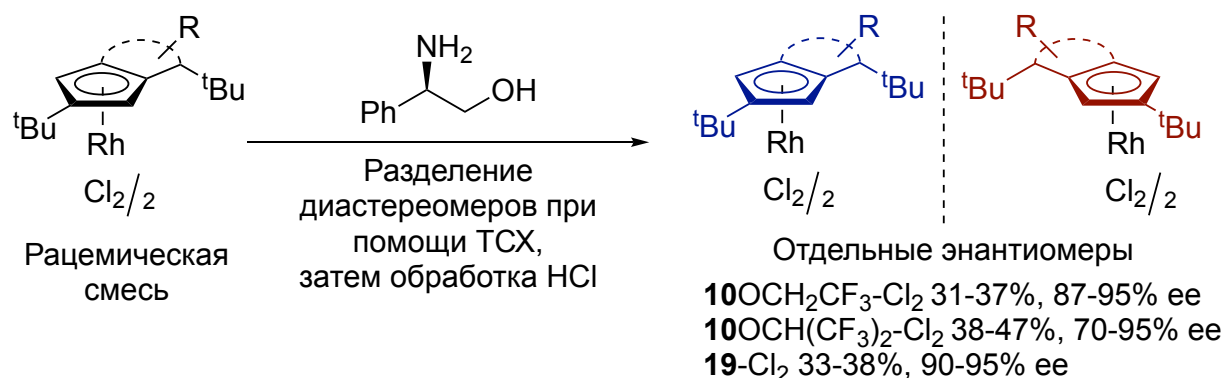


Схема 13.

## 7. Каталитическая активность полученных комплексов родия.

Каталитическая активность новых родиевых комплексов была протестирована в модельной реакции C–H активации, а именно в реакции О-пивалоил-фенилгидроксамовой кислоты **20** с алкенами (Схема 14). Было обнаружено, что родоначальный комплекс  $[(\text{C}_5\text{H}_2\text{tBu}_2\text{CH}_2\text{tBu})\text{RhCl}_2]_2$  (**10**) и его замещенные производные  $10\text{OCH}_2\text{CF}_3\text{-Cl}_2$  и  $10\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\text{-Cl}_2$  обладают схожей активностью и позволяют получить целевые дигидроизохинолины **21** и **22** с выходами 80-90%. Важно отметить, что реакция **20** с 1-гексеном селективно дает только 4-замещенный продукт **21** без примеси 3-замещенного изомера, образование которого наблюдается в реакциях с классическим катализатором  $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ . Вопреки нашим ожиданиям, максимальная энантиоселективность наблюдалась для комплекса **10**, тогда как более загруженные катализаторы  $10\text{OCH}_2\text{CF}_3\text{-Cl}_2$  и  $10\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\text{-Cl}_2$  оказались менее селективны. Комплекс с  $19\text{-Cl}_2$  с наиболее объемным лигандом содержащим четыре tBu-группы проявляет низкую активность и стереоселективность.

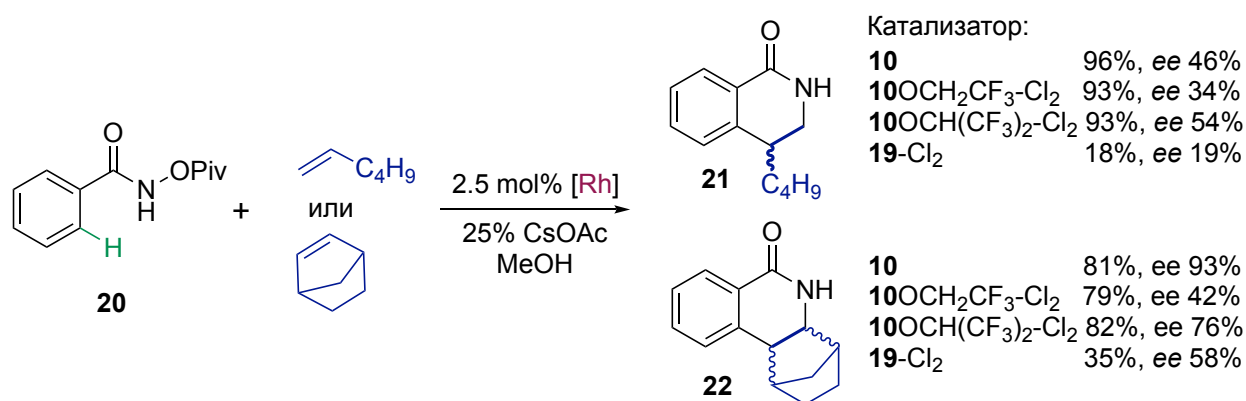


Схема 14.

Интересно, что аналогичная каталитическая реакция производного индол-гидроксамовой кислоты **23** со стиролом дала два изомерных продукта **24a** и **24b**, соотношение которых коррелировало со стерической нагрузкой цикlopentadiенильного лиганда в катализаторе (таблица 1). Так, наименее объемный классический катализатор [Cp\*RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> дал только 3-замещенный изомер **24a**, хотя и с довольно низким выходом 27%. Более объемные катализаторы **10** и **10**OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>-Cl<sub>2</sub> дают смесь **24a** и **24b** в соотношениях 3:2 и 1:3. Катализатор **10**OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub> с ещё более крупным лигандом позволяет получить 4-фенил производное **24b** с хорошей региоселективностью 1:10 и общим выходом 80%. Наиболее загруженный комплекс **19**-Cl<sub>2</sub> не катализировал эту реакцию.

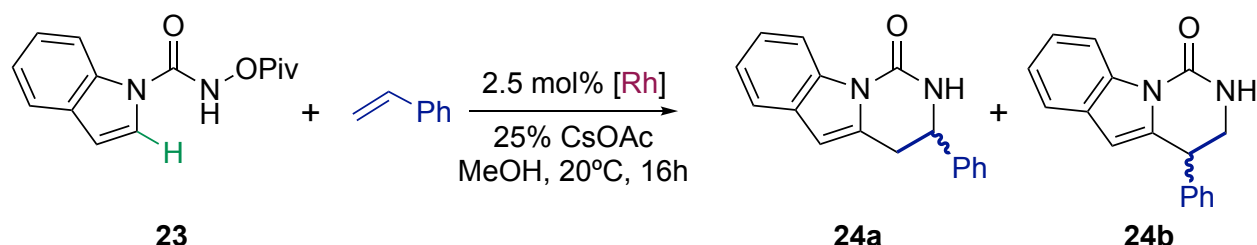


Схема 15.

**Таблица 1.** Зависимость региоселективности реакции индолгидроксамата **23** со стиролом от катализатора.

Катализатор	Общий выход	Соотношение <b>24a</b> : <b>24b</b>	ee <b>24a</b>	ee <b>24b</b>
[Cp*RhCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	27%	>20:1	—	—
<b>10</b>	65%	3:2	32%	38%
<b>10</b> OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> -Cl <sub>2</sub>	76%	1:3	10%	10%
<b>10</b> OCH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub>	80%	1:10	30%	56%
<b>19</b> -Cl <sub>2</sub>	следы	—	—	—

## Выводы

1. Предложен одностадийный метод синтеза разнообразных родиевых катализаторов на основе сборки циклических пи-лигандов из алкинов в координационной сфере металла.
2. Установлено, что интернальные алкины реагируют с олефиновыми комплексами родия с образованием пятичленных металациклов, которые могут выступать в роли каталитических интермедиатов для процесса тримеризации ацетиленов.
3. Показано, что тримеризация трет-бутилацетилена в присутствии  $\text{AlCl}_3$  позволяет получить в одну стадию циклопентадиенильный комплекс родия (III)  $[(\text{C}_5\text{H}_2^t\text{Bu}_2\text{CH}_2^t\text{Bu})\text{RhCl}_2]_2$ . Использование в синтезе  $\text{InBr}_3$  позволяет остановить процесс на стадии образования фульвена и модифицировать структуру родиевого комплекса. Циклизация терминальных ацетиленов в присутствии оснований приводит к образованию комплексов с пенталеновыми лигандами.
4. Разработан новый метод разделения рацемических циклопентадиенильных комплексов на энантиомеры при помощи хроматографии в присутствии L-фенилглицинола.
5. Полученные комплексы родия катализируют C-H активацию и аннелирование ароматических гидроксамовых кислот, причем региоселективность процесса зависит от объема заместителей в циклопентадиенильном лиганде.

## Перспективы дальнейшей разработки темы.

Для дальнейшего развития данной научной темы можно предложить два направления. Первое направление заключается в реакции алкинов с хиральными диеновыми комплексами родия. Второе направление – исследование реакций циклизации хиральных алкинов. Оба направления нацелены на получения энантиомерно чистых каталитически активных комплексов родия в минимальное количество стадий.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

**Научные статьи:**

1. **Kolos A.V.** Synthesis of Overloaded Cyclopentadienyl Rhodium(III) Complexes via Cyclotetramerization of Tert-Butylacetylene / A. V. Kolos, Y. V. Nelyubina, B. Sundararaju, D. S. Perekalin // *Organometallics* – 2021. – Vol. 40. – P. 3712–3719.
2. **Kolos A.V.** Synthesis of Catalytically Active Diene and Cyclopentadienyl Rhodium Halide Complexes / A. V. Kolos, D. S. Perekalin // *Mendeleev Communication* – 2021. – Vol. 31 – P. 1–7.
3. **Kolos A.V.** Catalytic and Stoichiometric Reactions of the Parent Olefin Rhodium(I) Complex with Alkynes / A. V. Kolos, Y. V. Nelyubina, D. S. Perekalin // *Organometallics* – 2022. – Vol. 41. – P. 3038–3043.
4. **Kolos A.V.** Rhodium Complexes with Planar-Chiral Cyclopentadienyl Ligands: Synthesis from Tert -Butylacetylene and Catalytic Performance in C–H Activation of Arylhydroxamates / A. V. Kolos, Y. V. Nelyubina, E. S. Podyacheva, D. S. Perekalin // *Dalton Transactions* – 2023. – Vol. 52. – P. 17005–17010.
5. **Kolos A.V.** Synthesis of Cyclopentadienyl Rhodium Catalysts by Co-Cyclization of Two Different Alkynes / A. V. Kolos, Y. V. Nelyubina, M. I. Godovikova, D. S. Perekalin // *Chemistry – a European Journal* – 2025. – Vol. 31. – P. e202501793.

**Тезисы докладов:**

1. **Kolos A.V., Nelyubina Y.V., Perekalin D.S.** Extremely bulky rhodium(III) catalyst with cyclopentadienyl ligand assembled by cyclotetramerization of tert-butylacetylene // XII Международная конференция молодых ученых по химии «Менделеев 2021». – 06–10 сентября 2021. – Россия, Санкт-Петербург. – Тезисы докладов. – С. 258.
2. **Колос А.В.** Нелюбина Ю.В., Перекалин Д.С. Новые реакции комплексов родия с алкинами // III Научная конференция с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений». – 12–15 сентября 2022. – Россия, Казань. – Тезисы докладов. – С. 45.
3. **Kolos A.V., Nelyubina Y.V., Perekalin D.S.** New reactions of rhodium complexes with alkynes // Конференция «Успехи синтеза и комплексообразования». 26–30 сентября 2022. – Россия, Москва. – Тезисы докладов. – С. 302.
4. **Колос А.В., Нелюбина Ю.В., Перекалин Д.С.** Родиевые металлоциклы как пи-лиганды // IX Всероссийская конференция по химии полиядерных

- соединений и кластеров «Кластер-2022». 4-7 октября 2022. – Россия, Нижний-Новгород. – Тезисы докладов. – С. 105.
5. **Колос А.В.**, Нелюбина Ю.В., Перекалин Д.С. Циклизация алкинов вместо многостадийного синтеза циклопентадиенильных лигандов // Конференция «Современные проблемы органической химии». 26–30 июня 2023. Россия, Новосибирск. – Тезисы докладов. – С. 128.
  6. **Колос А.В.**, Нелюбина Ю.В., Перекалин Д.С. Циклизация алкинов вместо многостадийного синтеза циклопентадиенильных лигандов // Всероссийская конференция с международным участием "Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической химии». 03–06 июля 2023. Россия, Санкт-Петербург. – Тезисы докладов. – С. 56.
  7. **Колос А.В.**, Нелюбина Ю.В., Перекалин Д.С. Получение циклопентадиенильных комплексов родия из алкинов // XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков. 16–18 апреля 2024. Россия, Нижний-Новгород. – Тезисы докладов. – С. 128.
  8. **Колос А.В.**, Перекалин Д.С. Циклопентадиенильные комплексы родия, построенные из алкинов // Конференция «Химия неопределённых соединений: алкинов, алкенов, аренов и гетероаренов». 19–21 июня 2024. Россия, Санкт-Петербург. – Тезисы докладов. – С. 37.
  9. **Kolos A.V.**, Nelyubina Y.V., Perekalin D.S., Rhodium Complexes with Planar-chiral Cyclopentadienyl Ligands Assembled from Alkynes // 30<sup>th</sup> International conference on organometallic chemistry «ICOMC», Agra, India, July 14–18, 2024, P. 264.
  10. **Kolos A.V.**, Nelyubina Y.V., Perekalin D.S., Rhodium complexes with planar-chiral cyclopentadienyl ligands assembled from alkynes // XIII Международная конференция молодых ученых по химии «Менделеев 2024». 02–06 сентября 2024. – Россия, Санкт-Петербург. – Тезисы докладов. – С. 449.
  11. **Колос А.В.**, Нелюбина Ю.В., Перекалин Д.С. Циклопентадиенильные комплексы родия, построенные из алкинов // XV Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии. 08–11 апреля 2025. – Россия, Москва. – Тезисы докладов. – С. 180.
  12. **Колос А.В.**, Нелюбина Ю.В., Перекалин Д.С. Самосборные родиевые катализаторы для C–H активации // Научная конференция-школа «Новые горизонты катализа и органической химии». 28–30 апреля 2025. – Россия, Москва. – Тезисы докладов. – С. 91.