

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

**Ведущая
организация:**

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 катализических 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 циклопентадиенильными лигандами является актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования. Открытие возможности функционализации С-Н связей с использованием комплексов родия с циклопентадиенильными 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 циклопентадиенильные комплексы родия путем многостадийного органического синтеза. Известны единичные (но при этом успешные) примеры использования реакций циклизации алкинов в координационной сфере переходных металлов для синтеза циклопентадиенильных лигандов. Такой подход позволяет за 1-2 стадии получить комплексы с функционализированными циклопентадиенилами.

Целью работы является исследование реакций циклизации алкинов в координационной сфере родия для получения катализически активных циклопентадиенильных комплексов.

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

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

3. Исследование активности и селективности полученных цикlopентадиенильных комплексов в модельных реакциях каталитической С-Н 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 цикlopентадиенильных 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 С-Н 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 цикlopентадиенильных комплексов родия путем циклизации алкинов в координационной сфере металла, методов создания связи цикlopентадиенил-родий, применения комплексов цикlopентадиенил-родий в каталитических реакциях. После выявления оптимальных синтетических подходов был осуществлен синтез и исследование химического поведения цикlopентадиенильных комплексов. На заключительном этапе была исследована каталитическая активность полученных комплексов в реакциях С-Н активации ароматических соединений. Для проведения исследования использовались различные физико-химические методы анализа: ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}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 С-Н 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, алkenов, 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 родоначального соединения **1** с этиленовыми лигандами – $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$. Этот комплекс широко используется в качестве исходного для металлорганического синтеза, однако его реакции с алкинами на удивление не были ранее описаны.

Было обнаружено, что *терминальные* алкины в присутствии катализитических 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 °C, 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 металлациклы 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**.

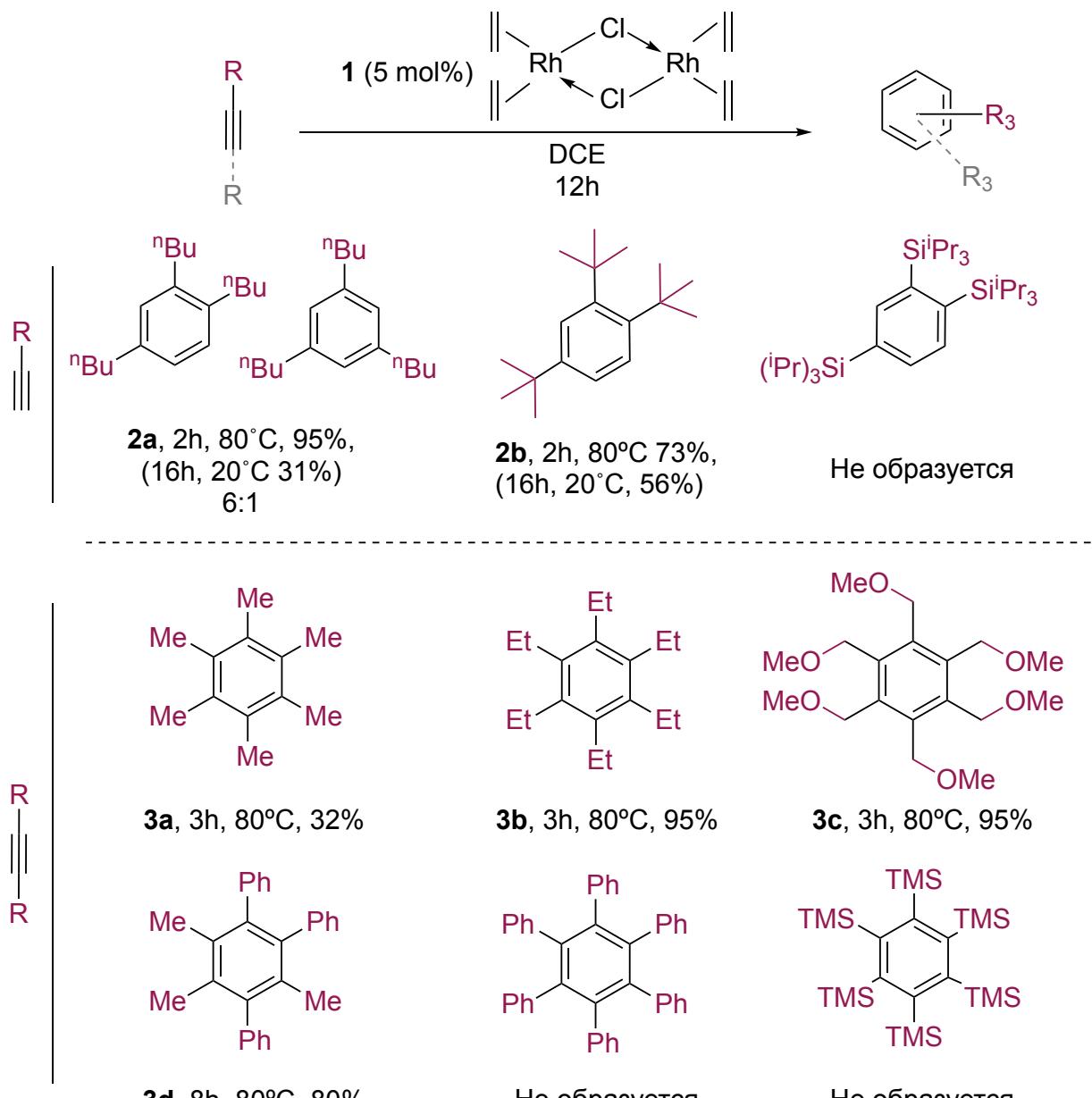


Схема 1.

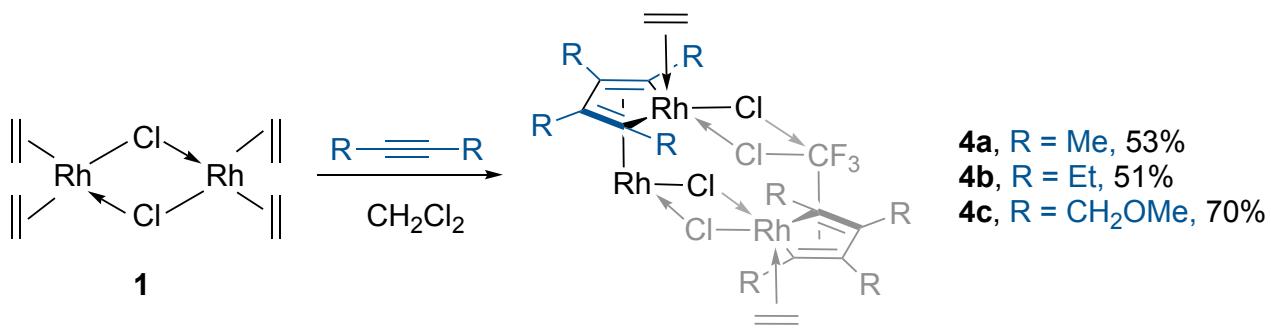


Схема 2.

Реакции металлоциклов **4a–d** (полученных *in situ* из **1**) с CpTl 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 PCA (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 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 металлацикла с образованием иодида $[\text{CpRhI}_2]_x$ (**7**, 23%).

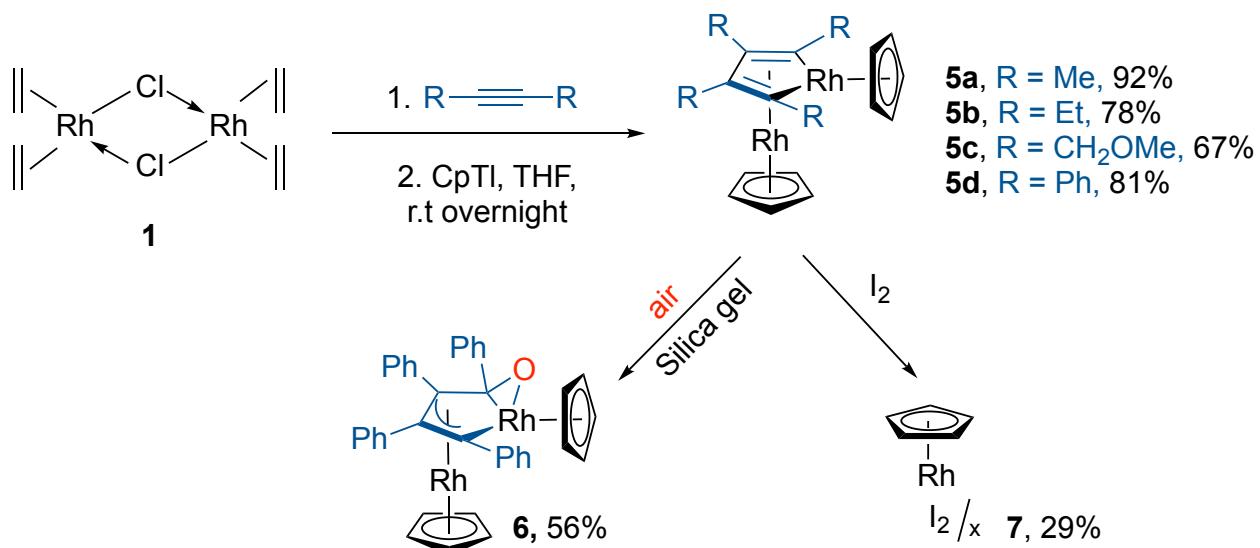


Схема 3.

Стекинг-реакции металлоценов **5a–d** с дикатионным фрагментом $[\text{CpRh}]^{2+}$ (полученным из $[\text{CpRhI}_2]_x$ и AgBF_4 в CH_3NO_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 RhC_4 , а не к цикlopентадиенильным кольцам **5a–c** или фенильным кольцам **5d**. Структура комплекса **8b**- 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 трехпалубных комплексов, дикатионы **8** достаточно устойчивы к нуклеофильной атаке, например не реагируют с MeCN или DMSO . Это можно объяснить делокализацией положительного заряда по трем атомам металла, а также стерической защитой, обеспечиваемой заместителями в центральном кольце.

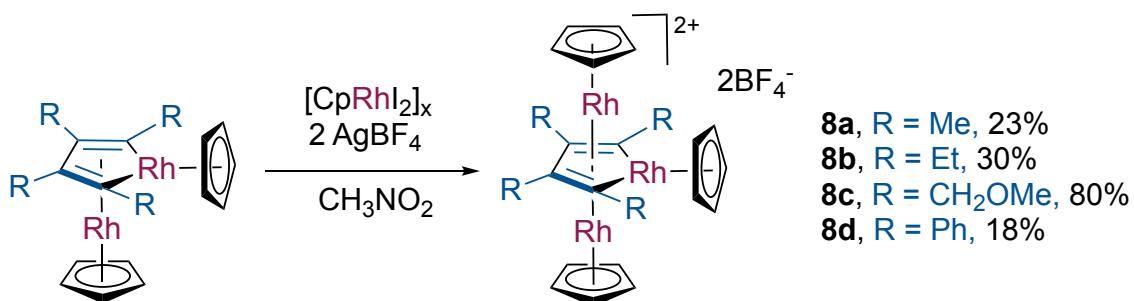
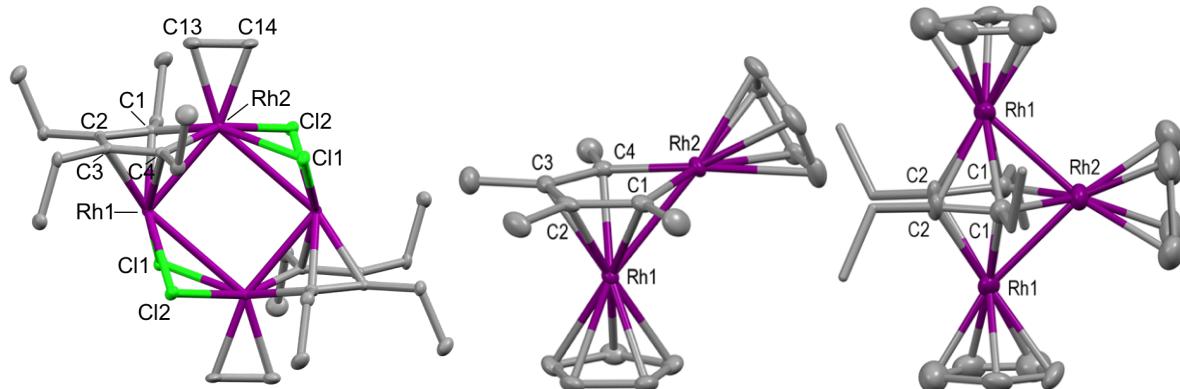


Схема 4.



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 $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ мог взаимодействовать с алкинами необходимо сначала удалить хлоридный лиганд.

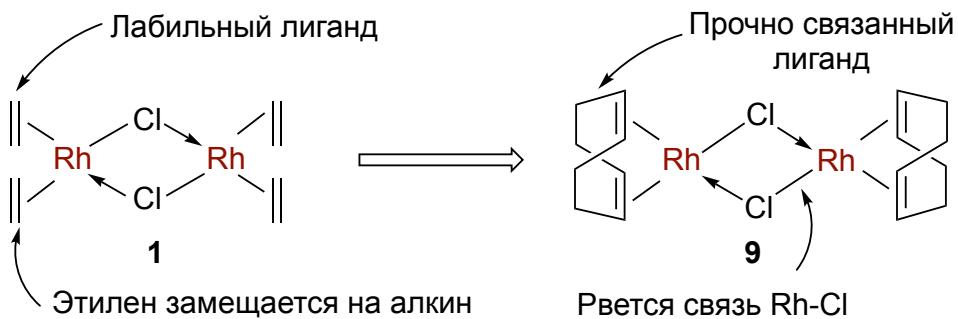


Схема 5.

Мы обнаружили, что реакция $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ с трет-бутилацетиленом в присутствии AlCl_3 (для связывания хлорида) позволяет получить целевой циклопентадиенильный комплекс $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{'}\text{Bu}_2\text{CH}_2\text{'}\text{Bu})\text{RhCl}_2]_2$ (**10**) в одну стадию с выходом 95% (Схема 6).

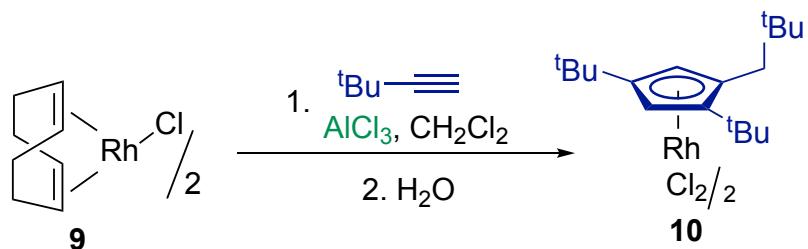


Схема 6.

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 $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ 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 $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$. 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%.

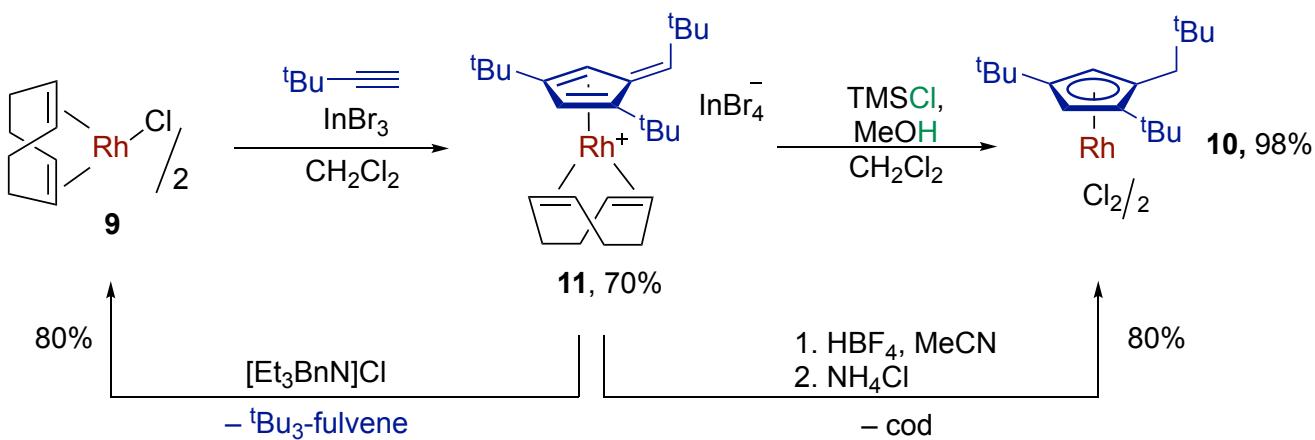


Схема 7.

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 InBr_3 или 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 $(\text{C}_5\text{H}_2\text{tBu}_2\text{CH}(\text{OR})\text{tBu})\text{Rh}(\text{cod})$ (**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 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.

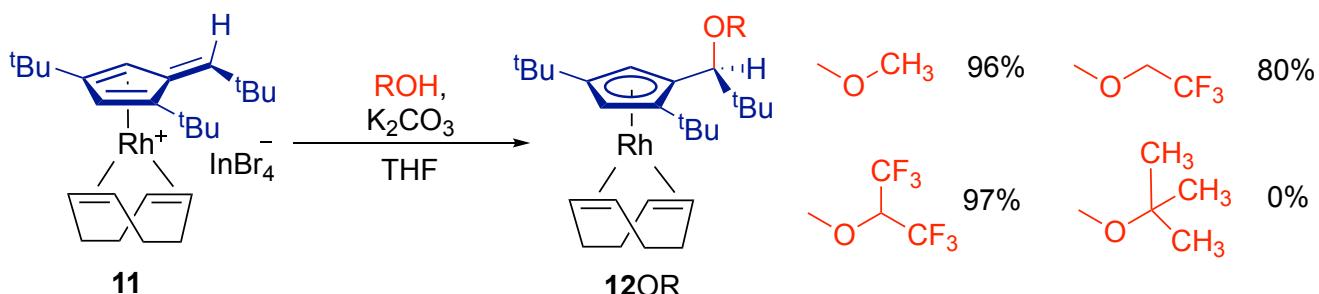


Схема 8.

Структура комплексов **12OMe**, **12OCH₂CF₃** и **12OCH(CF₃)₂** была установлена методом PCA. Введение группы $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ смещает в сторону атома родия tBu заместитель и блокирует вращение связи $\text{Cp}=\text{CH}^{\text{tBu}}\text{OR}$ ($\text{C}5\text{-C}6$),

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

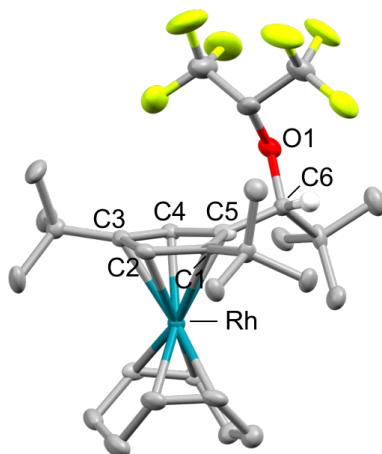


Рисунок 2. Кристаллическая структура соединений $\mathbf{12OCH(CF_3)_2}$.

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

Исходный циклооктадиеновый комплекс родия **9** реагирует с *трем*-бутилацетиленом иначе, если вместо кислоты Льюиса использовать основание – Et_3N (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 *трем*-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 триметилсилилацетиlena приводит к образованию родственного циклопентадиенильного комплекса родия **14** с выходом 79%. Лицанд в комплексе **14** так же построен из четырех молекул ацетиlena, 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.

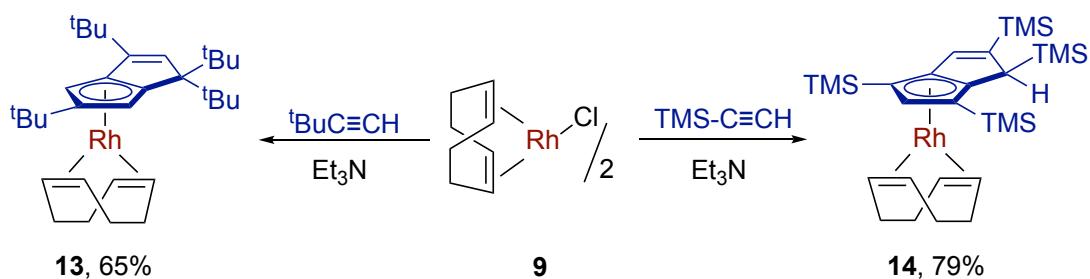


Схема 9.

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*-бутилацетиленена, 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 алкооксидной 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 CH_2OMe в формильную.

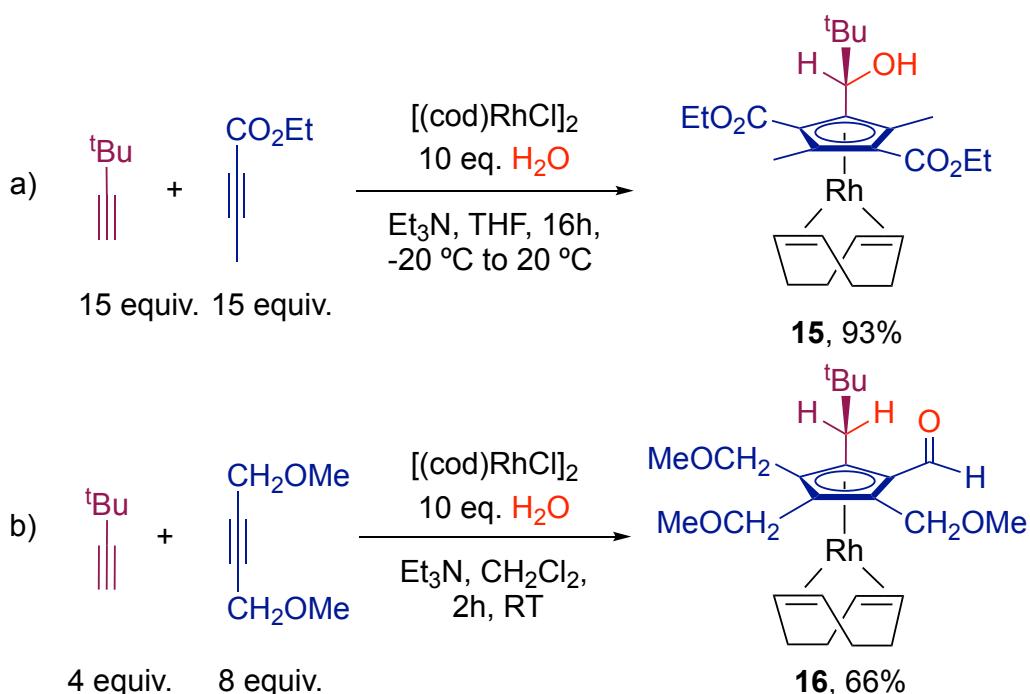


Схема 10.

Кросс-циклизацию можно успешно провести и с участием триметилсилил-ацетиленена 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 11а). При этом происходит миграция заместителя и сложноэфирная группа оказывается при одном атоме углерода с метильной группой. Структура комплекса подтверждена рентгеноструктурным анализом (Рисунок 3). Циклизация триметилсилил-ацетилены 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 11б). Циклопентадиенильный лиганд в **18** построен из двух молекул терминального алкина и двух молекул интернального алкина. Примечательно, что одна из сложноэфирных групп трансформируется во внутримолекулярный C–O–C мостик. Аналогичный комплекс **18^{tBu}** образуется и в реакции ДМАД с *трет*-бутилацетиленом и $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$, хотя и с более низким выходом – 29%.

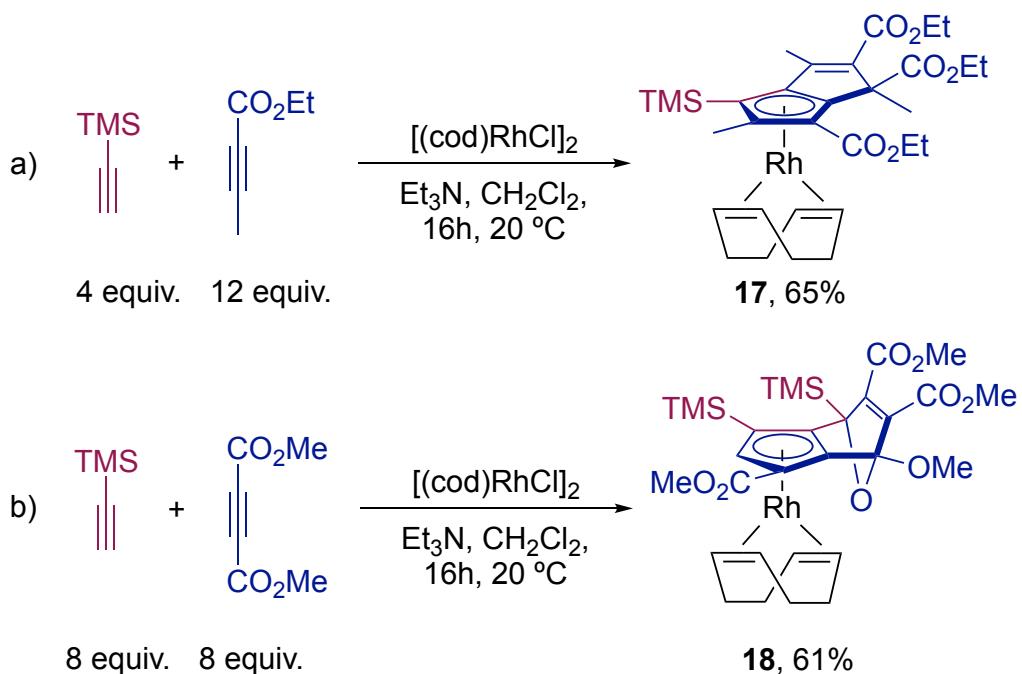


Схема 11.

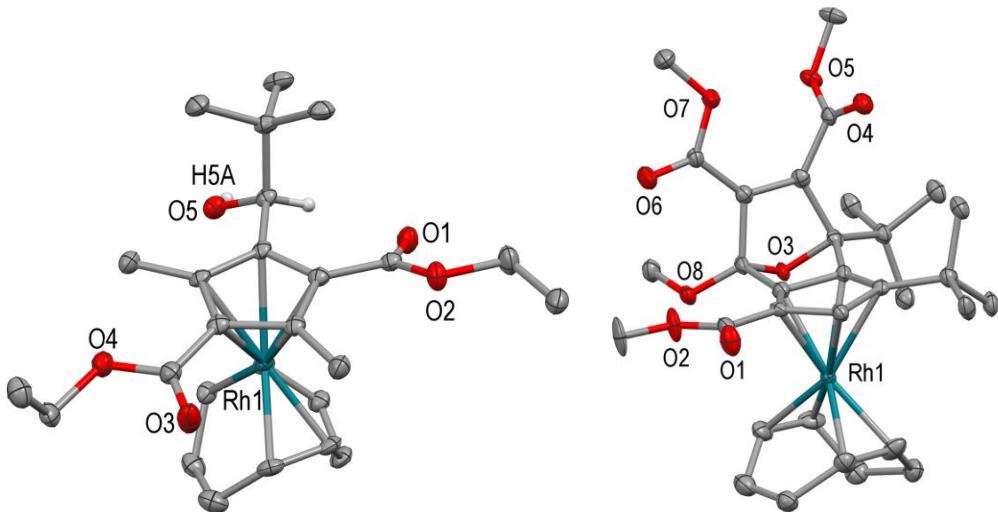


Рисунок 3. Кристаллическая структура соединений **15** и **18^tBu**

Исходный комплекс $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ не взаимодействует с интернальными алкинами в присутствии Et_3N . 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 в 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*-бутилацетиlena приводят к образованию преимущественно циклопентадиенильных комплексов построенных из трех молекул алкинов, а синтезы с участием TMS-ацетиlena приводят к образованию комплексов, построенных из четырех алкинов.

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

Для использования в катализических реакциях циклооктадиеновые комплексы родия (I), были окислены галогенами до комплексов родия (III). Такие реакции обычно приводят к образованию 18-электронных 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** -Cl_2 имеют мономерное строение, родий в этих комплексах обладает 16-электронной 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-I₂** был окрашен в зеленый цвет, вместо обычного фиолетового. Строение комплекса оказалось ионным: в катионе два атома родия были связаны тремя мостишковыми иодидными лигандами, а ещё один иодид-анион находится на внешней сфере.

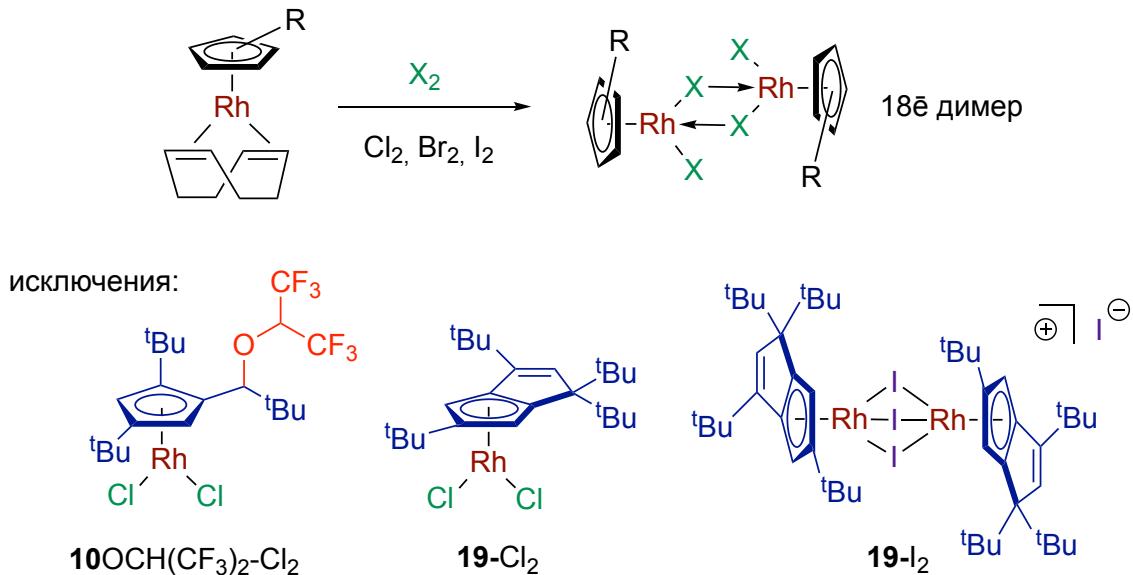


Схема 12.

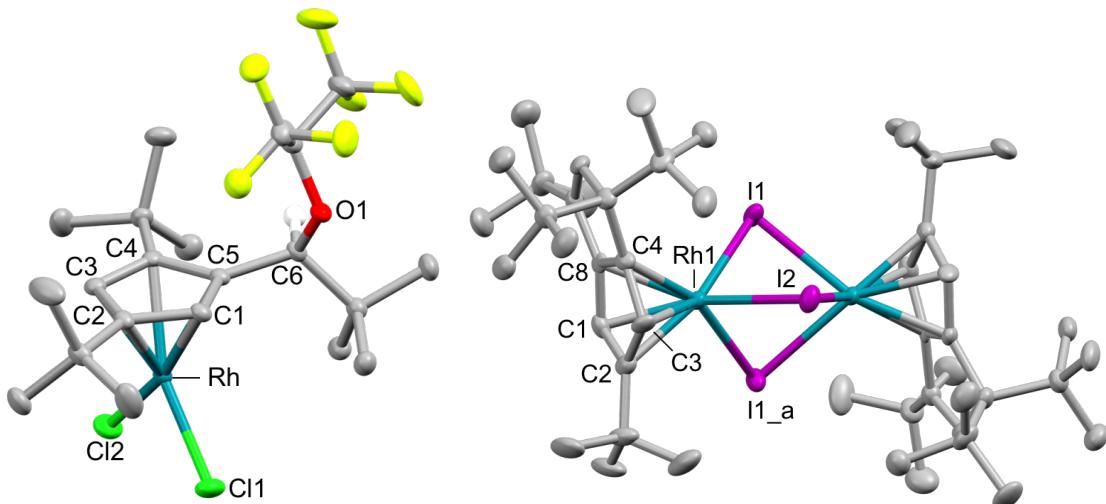


Рисунок 4. Кристаллическая структура соединений **10OCH(CF₃)₂-Cl₂** и **19-I₂**

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 **10OCH₂CF₃-Cl**

и **10CH(CF₃)₂-Cl** и **19-Cl₂** можно разделить методом препаративной тонкослойной хроматографии в присутствии L-фенилглициниола, 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 ¹H в присутствии доступного L-фенилэтиламина, который также образует диастереомерные аддукты.

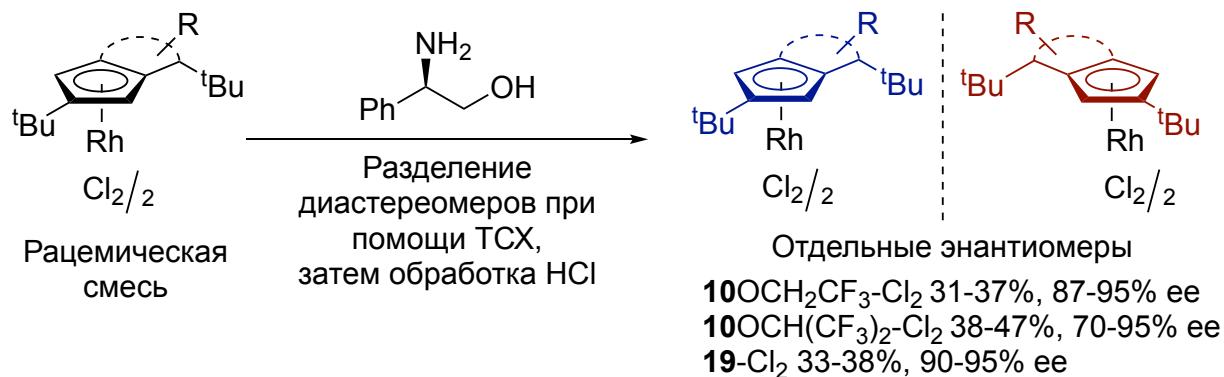


Схема 13.

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 $[(C_5H_2^t\text{Bu}_2\text{CH}_2^t\text{Bu})\text{RhCl}_2]_2$ (**10**) и его замещенные производные **10OCH₂CF₃-Cl₂** и **10OCH(CF₃)₂-Cl₂** 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 $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$. Вопреки нашим ожиданиям, максимальная энантиоселективность наблюдалась для комплекса **10**, тогда как более загруженные катализаторы **10OCH₂CF₃-Cl₂** и **10OCH(CF₃)₂-Cl₂** оказались менее селективны. Комплекс с **19-Cl₂** с наиболее объемным лигандом содержащим четыре ^tBu-группы проявляет низкую активность и стереоселективность.

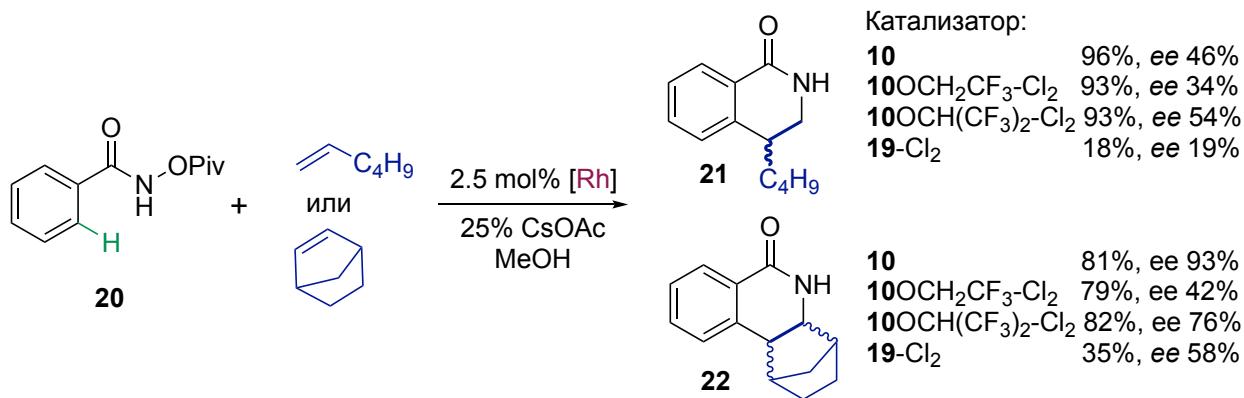


Схема 14.

Интересно, что аналогичная катализитическая реакция производного индолгидроксамовой кислоты **23** со стиролом дала два изомерных продукта **24a** и **24b**, соотношение которых коррелировало со стерической нагрузкой циклопентадиенильного лиганда в катализаторе (таблица 1). Так, наименее объемный классический катализатор $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ дал только 3-замещенный изомер **24a**, хотя и с довольно низким выходом 27%. Более объемные катализаторы **10** и **10OCH₂CF₃-Cl₂** дают смесь **24a** и **24b** в соотношениях 3:2 и 1:3. Катализатор **10OCH(CF₃)₂-Cl₂** с ещё более крупным лигандром позволяет получить 4-фенил производное **24b** с хорошей региоселективностью 1:10 и общим выходом 80%. Наиболее загруженный комплекс **19-Cl₂** не катализировал эту реакцию.

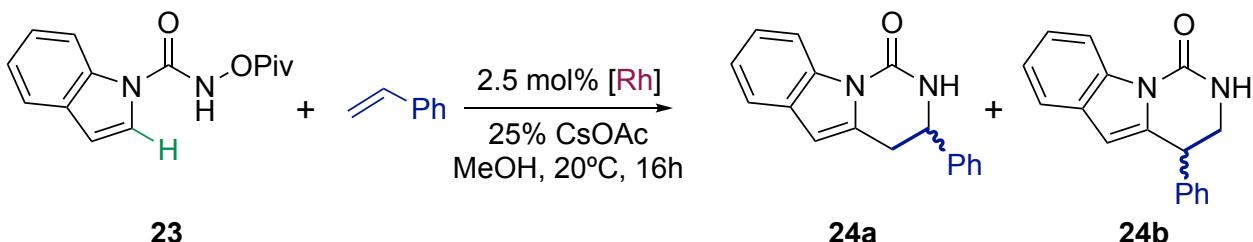


Схема 15.

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

Катализатор	Общий выход	Соотношение 24a : 24b	ee 24a	ee 24b
$[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$	27%	>20:1	—	—
10	65%	3:2	32%	38%
10OCH₂CF₃-Cl₂	76%	1:3	10%	10%
10OCH(CF₃)₂-Cl₂	80%	1:10	30%	56%
19-Cl₂	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 металлациклов, которые могут выступать в роли катализических интермедиатов для процесса тримеризации ацетиленов.
3. Показано, что тримеризация трет-бутилацетилен в присутствии 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 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-фенилглициниола.
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. Extremly 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 пилиганды // 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 цикlopентадиенильных 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 цикlopентадиенильных 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 цикlopентадиенильных 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 Цикlopентадиенильные комплексы родия, построенные из алкинов // Конференция «Химия непредельных соединений: алкинов, алkenов, 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 // 30th 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. Цикlopентадиенильные 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 С-Н активации // Научная конференция-школа «Новые горизонты катализа и органической химии». 28–30 апреля 2025. – Россия, Москва. – Тезисы докладов. – С. 91.