

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
им. А. Н. ЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

---

*На правах рукописи*

**Потоцкий Роман Александрович**

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛУСЭНДВИЧЕВЫХ  
ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ**

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Москва – 2021

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

Научный руководитель:

**Перекалин Дмитрий Сергеевич**

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

Официальные оппоненты:

**Мартынов Александр Германович**

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

**Шаповалов Сергей Сергеевич**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией химии обменных кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Защита диссертации состоится « 3 » июня 2021 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.250.01 по присуждению учёной степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИНЭОС РАН: <http://www.ineos.ac.ru>

Автореферат разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021 г.

Учёный секретарь

диссертационного совета Д 002.250.01

кандидат химических наук \_\_\_\_\_

Ольшевская В.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Комплексы переходных металлов с циклопентадиенильными лигандами занимают центральное место в металлоорганической химии. За счёт своих донорно-акцепторных свойств такие лиганды прочно связываются с металлом, устойчивы к действию нуклеофильных и электрофильных реагентов, окислителей и восстановителей (P.M. Maitlis, *Chem. Soc. Rev.* **1981**, *10*, 1). Благодаря этому циклопентадиенильные комплексы широко применяются в качестве эффективных катализаторов целого ряда значимых реакций органического синтеза. В то же время аналогичные комплексы с родственными циклопентадиеноновыми и циклогексадиенильными лигандами остаются значительно менее изученными. Принимая во внимание важную роль платиновых металлов в современном катализе, можно утверждать, что исследование комплексов родия с такими лигандами является актуальной задачей металлоорганической химии.

**Цель работы.** Целью настоящей работы является синтез и исследование свойств галогенидных комплексов родия с циклопентадиеноновыми, циклогексадиенильными и хиральными циклопентадиенильными лигандами.

**Научная новизна и практическая значимость.** В результате проведённых исследований предложено несколько неизвестных ранее методов синтеза полусэндвичевых галогенидных комплексов родия. В частности, разработан метод синтеза циклопентадиеноновых комплексов из доступного предшественника [(циклооктадиен)RhCl]<sub>2</sub> и 1,6-диина в присутствии газообразного СО. Реализовано два новых подхода к синтезу полусэндвичевых тетраметил- и гептаметил-циклогексадиенильных комплексов родия из [(циклооктен)<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub> и соответствующих полиенов с последующим окислением бромом или присоединением HCl. Разработан метод синтеза хирального циклопентадиена и его родиевых комплексов на основе природного терпена (1*R*)-(-)-миртеналя.

Показана высокая каталитическая активность циклопентадиеноновых комплексов в реакции восстановительного аминирования альдегидов и циклопентадиенильных комплексов в реакциях аннелирования производных гидроксамовой кислоты с алкенами.

Разработанные методы синтеза комплексов родия дают возможность исследователям использовать их для решения практических задач в металлокомплексном синтезе и катализе.

**Личный вклад автора** состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования, от постановки задачи и выполнения синтетической работы, до анализа полученных данных и публикации результатов.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018»; конференции молодых учёных «Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней»; международной конференции по металлоорганической химии «17th Ferrocene Colloquium».

**Публикации.** Результаты работы изложены в 4 статьях в рецензируемых научных журналах и 3 тезисах докладов.

**Объём и структура работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, выводов, экспериментальной части и списка литературы. Работа изложена на 105 страницах, содержит 18 рисунков, 61 схему и 1 таблицу. Библиографический список включает 85 ссылок.

Исследование кристаллических структур синтезированных соединений было выполнено в Центре исследования строения молекул ИНЭОС РАН д.х.н. Ю.В. Нелюбиной. Элементные анализы были получены в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН, спектры ЯМР были зарегистрированы в лаборатории ядерного магнитного резонанса ИНЭОС РАН. Квантово-химические расчёты были выполнены д.х.н. Д. С. Перекалиным. Исследование каталитических свойств циклопентадиеновых комплексов родия было выполнено к.х.н. О.И. Афанасьевым в группе эффективного катализа ИНЭОС РАН. Исследование каталитических свойств хиральных циклопентадиенильных комплексов родия было выполнено А.В. Колосом в лаборатории функциональных элементоорганических соединений ИНЭОС РАН.

Автор выражает искреннюю благодарность перечисленным выше сотрудникам, а также всем сотрудникам лаборатории  $\pi$ -комплексов переходных металлов и лаборатории функциональных элементоорганических соединений за помощь в работе и полезные советы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Циклопентадиеноновые комплексы родия (I)

Циклопентадиеноновые комплексы переходных металлов привлекают широкое внимание учёных благодаря их способности выступать в качестве бифункциональных катализаторов в реакциях восстановления кетонов и родственных субстратов (L. Pignataro, C. Gennari, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 3192). Такие комплексы, как правило, получают реакциями замещения лабильных лигандов на свободный циклопентадиенон, однако этот подход затрудняет варьирование заместителей из-за труднодоступности и низкой стабильности исходных диенонов. Поэтому нами была поставлена задача разработать альтернативный метод синтеза циклопентадиеноновых комплексов родия на основе циклизации 1,6-диинов и монооксида углерода.

В качестве предшественника органического лиганда нами был выбран диин **2**, который можно легко получить в две стадии из пропаргилбромиды, тозиламида и *n*-йодтолуола (Схема 1). Выбор такой структуры был обусловлен доступностью исходных реагентов, высокими выходами реакций на обеих стадиях синтеза (95% и 58%), а также наличием метильных групп в ароматических кольцах, которые увеличивают информативность протонных спектров ЯМР.

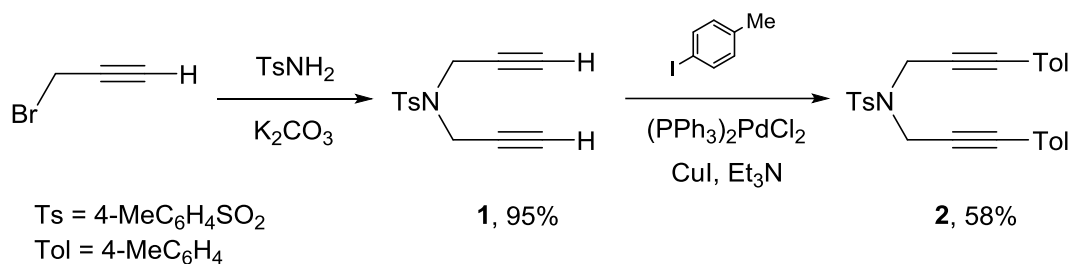


Схема 1

Взаимодействие диена **2** с металлоорганическим предшественником [(циклооктадиен)RhCl]<sub>2</sub> приводит к замещению циклооктадиена, а присоединение молекулы CO даёт целевой циклопентадиеноновый комплекс родия [(η<sup>4</sup>-Cpd)Rh(CO)Cl]<sub>n</sub> (**3**) (здесь и далее Cpd = TsN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>Tol<sub>2</sub>CO) (Схема 2). Таким образом, циклический лиганд «собирается» в координационной сфере металла. Возможность варьирования заместителей в исходном диине позволяет получать различные комплексы данной структуры. При этом следует заметить, что терминальные алкины (например, дипропаргил-тозиламид **1**), а также интернальные моно-алкины (например, гексин-3) не вступают в аналогичные реакции.

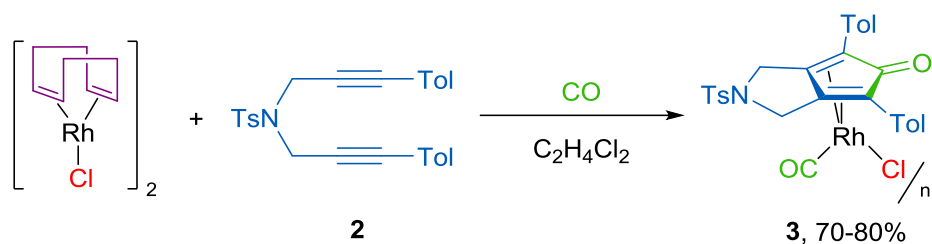


Схема 2

На основании растворимости и химических свойств мы предполагаем, что продукт **3** имеет олигомерную структуру, в которой 16-электронные фрагменты  $[(\eta^4\text{-Cpd})\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$  связаны между собой за счёт образования мостиковых связей  $\text{Rh}-\text{Cl}-\text{Rh}$  и  $\text{Rh}-\text{O}\equiv\text{C}-\text{Rh}$ . Поэтому нами было изучено взаимодействие **3** с лигандами различной природы. Было обнаружено, что при реакции **3** с 2-х электронными лигандами (ДМСО или пиридин) происходит разрыв мостиковых связей и вытеснение молекулы CO, что подтверждалось исчезновением в ИК-спектре характерной полосы поглощения при  $2060\text{ см}^{-1}$ . В результате были получены нейтральные 18-электронные комплексы (**4a-b**) с высокими выходами (Схема 3).

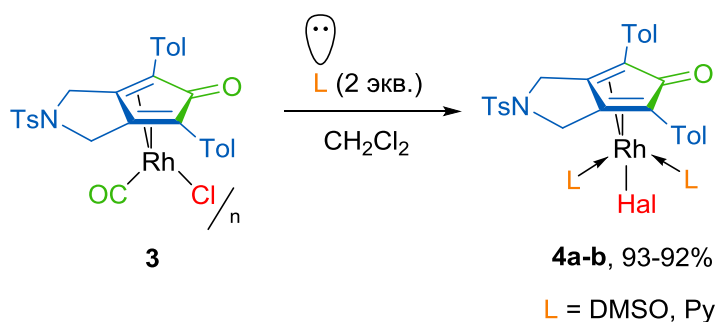
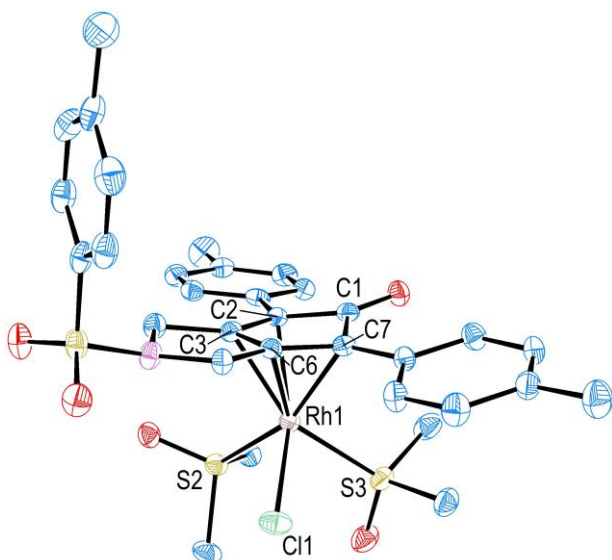
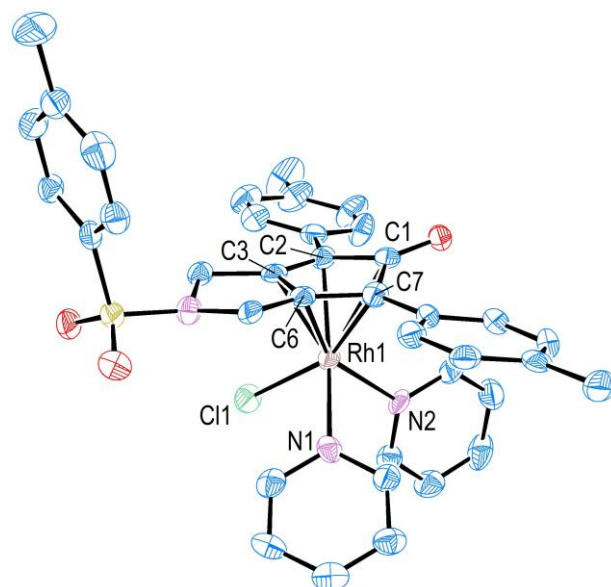


Схема 3

Строение обоих комплексов было исследовано с помощью рентгеноструктурного анализа (Рисунки 1 и 2). В кристаллических структурах хорошо видно, что CO фрагмент  $\pi$ -лиганда отклонён в противоположную сторону от атома родия и в координации с металлом участвует слабо, что в целом характерно для комплексов циклопентадиенонов. *Транс*-эффект хлорид-иона, DMSO и пиридина слабо отражается на координации родия с двойными связями, так как удлинение связи  $\text{Rh1}-\text{C7}$  ( $2,225\text{ \AA}$ ) по сравнению с формально эквивалентной связью  $\text{Rh1}-\text{C2}$  ( $2,181\text{ \AA}$ ) в **4a** невелико.

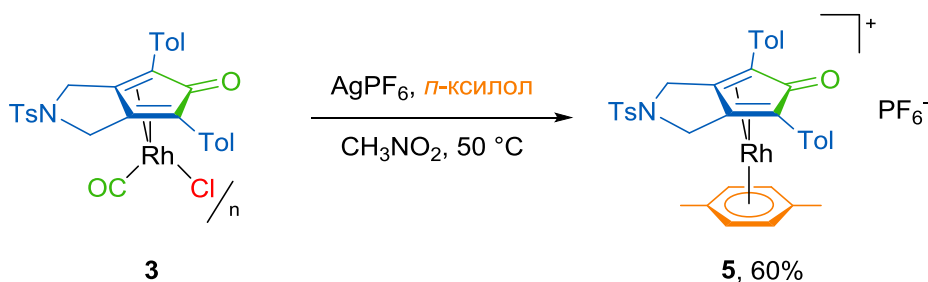


**Рисунок 1.** Кристаллическая структура комплекса  $(\eta^4\text{-Cpd})\text{RhCl}(\text{DMSO})_2$  (**4a**); атомы водорода не показаны для упрощения восприятия.



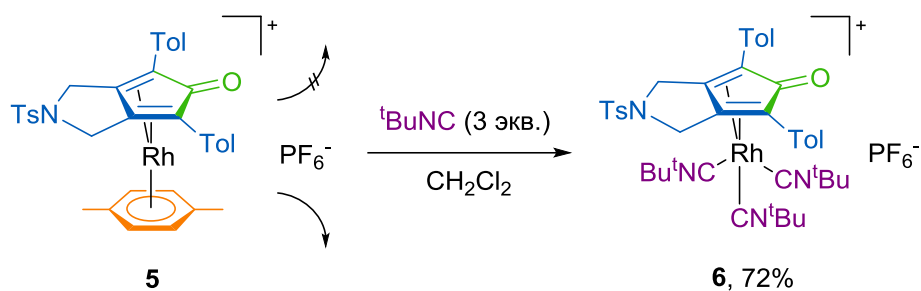
**Рисунок 2.** Кристаллическая структура комплекса  $(\eta^4\text{-Cpd})\text{RhCl}(\text{Py})_2$  (**4b**); атомы водорода не показаны для упрощения восприятия.

Взаимодействие **3** с *n*-ксилолом в присутствии  $\text{AgPF}_6$  позволяет получить катионный 18-электронный сэндвичевый комплекс **5**. В этой реакции хлорид-анион отщепляется под действием соли серебра, а диссоциация связи  $\text{Rh}-\text{CO}$  осуществляется термически при небольшом нагревании (Схема 4). Строение комплекса **5** было также подтверждено рентгеноструктурным анализом.



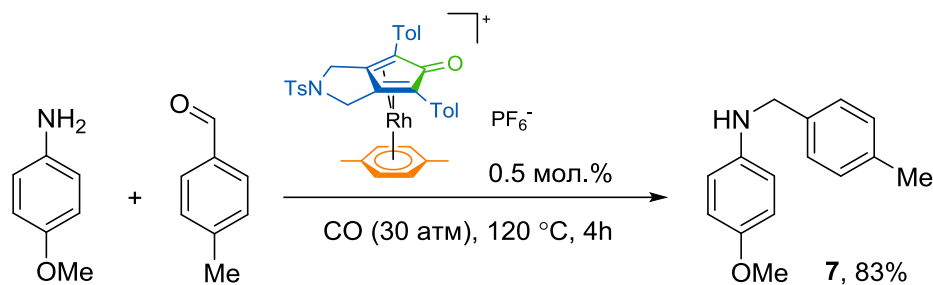
**Схема 4**

Для сравнения прочности связи двух различных  $\pi$ -лигандов с родием в комплексе **5** мы исследовали его взаимодействие с *трет*-бутилизонитрилом и более донорным ареном – *n*-анизидином. В обоих случаях наблюдалось замещение *n*-ксилола (а не цикlopentadiенона) на соответствующий лиганд с образованием 18-электронных катионных соединений  $[(\eta^4\text{-Cpd})\text{Rh}(\text{CN}^i\text{Bu})_3]\text{PF}_6$  (**6**, 72%) и  $[(\eta^4\text{-Cpd})\text{Rh}(n\text{-анизидин})]\text{PF}_6$ , однако производное *n*-анизидина не удается выделить в чистом виде (Схема 5).



**Схема 5**

В рамках сотрудничества с группой эффективного катализа ИНЭОС РАН под руководством д.х.н. Д.А. Чусова была исследована каталитическая активность полученных нами циклопентадиеноновых комплексов родия в процессе восстановительного аминирования альдегидов. Наибольшая каталитическая активность в модельной реакции анизидина с *n*-метилбензальдегидом в присутствии CO наблюдалась для катионного сэндвичевого комплекса  $[(\eta^4\text{-Cpd})\text{Rh}(\eta^6\text{-}n\text{-ксилол})]\text{PF}_6$  (**5**): выход целевого продукта **7** при использовании 0,5 мол. % катализатора составил 83% (Схема 6). Напротив, полусэндвичевые комплексы **3**, **4a-b** и **6** оказались малоактивны и при их использовании выход продукта **7** находился в пределах 2–26%.



**Схема 6**

## 2. Циклогексадиенильные комплексы родия (III)

Родиевые комплексы с циклогексадиенильными лигандами нашли широкое применение в металлоорганическом синтезе и катализе благодаря их высокой стабильности и доступности. В последние годы были открыты и исследованы множество реакций, катализируемых такими соединениями: активация C–H связей ароматических соединений, гидрирование кетонов и другие (X. Li et al., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 3651). В то же время в литературе практически отсутствует информация об аналогичных циклогексадиенильных комплексах (Схема 7).



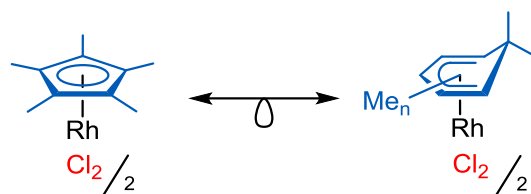


Схема 7

Классическим методом синтеза циклопентадиенильных комплексов родия является нагревание соответствующего диена и гидрата хлорида родия (III) в спирте (A.V. Kolos, D.S. Perekalin, *Mendeleev Commun.* **2021**, *31*, 1). Однако использование этого метода для тетраметилциклогексадиена не дало целевого продукта, поэтому нами был разработан альтернативный синтетический подход. В качестве исходного соединения был выбран доступный комплекс родия [(циклооктен)<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub> (**8**) с лабильными олефиновыми лигандами. Реакция **8** с тетраметилциклогексадиеном приводит к обмену олефинов на диен (с образованием промежуточного комплекса **9**), а дальнейшее окисление избытком брома в присутствии слабого основания NaHCO<sub>3</sub> даёт трибромид [(η<sup>5</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>4</sub>)RhBr<sub>3</sub>]<sub>n</sub> (**10**) (Схема 8). Связывание избытка брома этиленом позволяет получить целевой циклогексадиенильный комплекс [(η<sup>5</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>4</sub>)RhBr<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**11**). Примечательно, что целевой бромид **11** можно получить из **8** без выделения промежуточных продуктов с общим выходом 66%. Использование больших количеств основания (10 эквивалентов) в ходе синтеза необходимо, чтобы избежать реакции образующегося HBr с промежуточным диеновым комплексом **9**. Интересно отметить, что комплекс **11** легко присоединяет молекулу брома с образованием трибромида **10**. При использовании вместо Br<sub>2</sub> других окислителей, таких как Cl<sub>2</sub> и NBS происходило полное разрушение комплекса с образованием смеси трудно разделяемых продуктов.

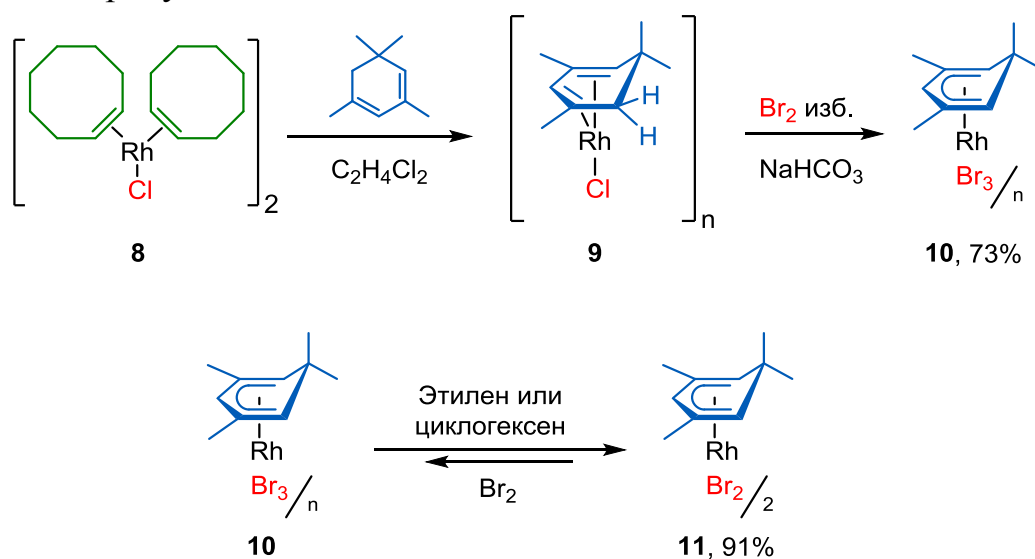


Схема 8

Кроме указанного выше тетраметилциклогексадиена нами был получен лиганд сходной структуры – *бис*-триметилсильный эфир димедона. Однако попытка получения его родиевого комплекса аналогичным методом не привела к успеху, по-видимому, из-за расщепления лабильных связей Si–O под действием выделяющегося HBr (Схема 9). В то же время, разработанный метод был успешно использован для синтеза циклопентадиенильного комплекса  $[\text{Cp}^*\text{RhBr}_2]_2$  (**12**).

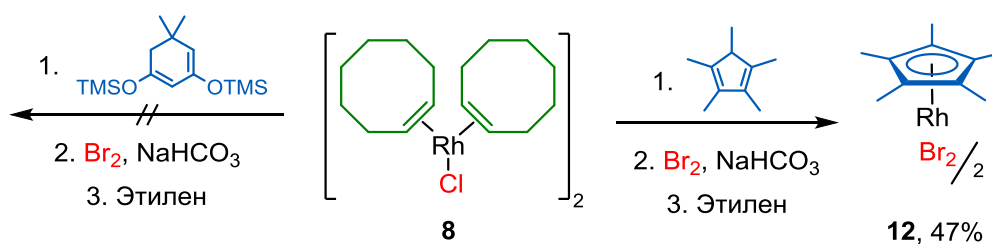


Схема 9

Дальнейшие усилия мы сосредоточили на синтезе комплексов с полностью метилированным циклогексадиенильным лигандом  $\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_7$ , который прочнее связывается с атомом родия за счёт электронодонорного эффекта метильных групп. В литературе нами был найден подходящий источник гептаметилциклогексадиенила – триен  $\text{C}_6\text{Me}_6=\text{CH}_2$  (**15**; G. Laber et al., *Tetrahedron* **1958**, 4, 178). Мы получили триен **15** с высоким выходом с помощью исчерпывающего метилирования мезитилена до стабильной соли **14** и последующего депротонирования раствором щёлочи (Схема 10). Строение триена **15** было исследовано методом рентгеноструктурного анализа (Рисунок 3). Длины двойных (1,35 Å) и одинарных (1,47 Å) связей в цикле близки к таковым в молекуле бутадиена (1,34 Å и 1,47 Å, соответственно).

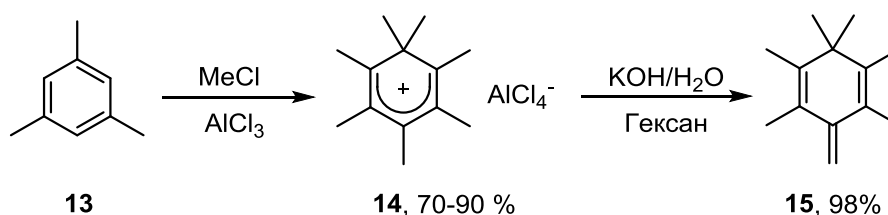
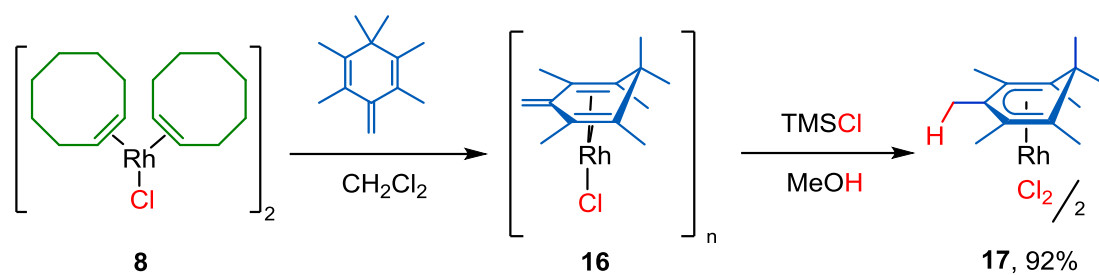


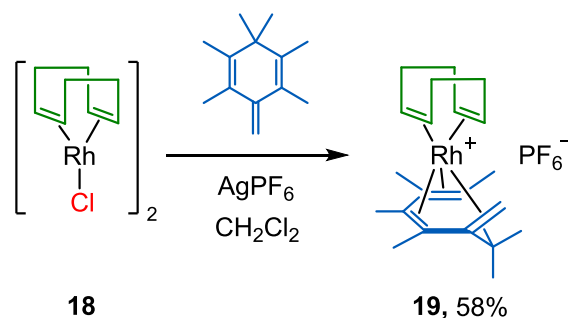
Схема 10

Целевой циклогексадиенильный комплекс родия  $[(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_7)\text{RhCl}_2]_2$  (**17**) был получен с выходом 92% при помощи замещения циклооктенового лиганда в  $[(\text{циклооктен})_2\text{RhCl}]_2$  (**8**) на триен **15** и последующего присоединения HCl (образованного из TMSCl и MeOH) к промежуточному комплексу **16** (Схема 11).

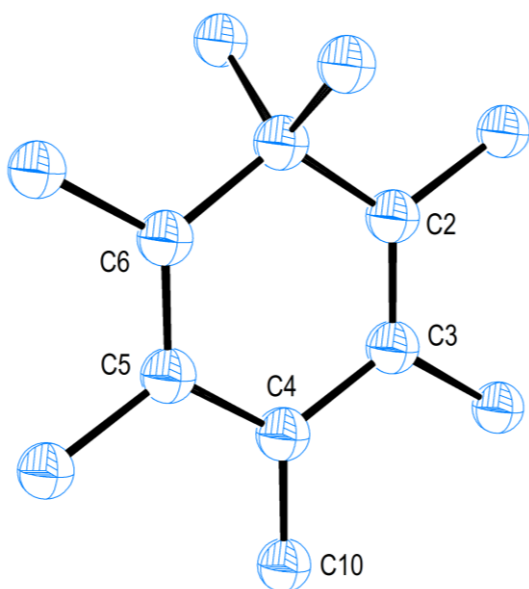


**Схема 11**

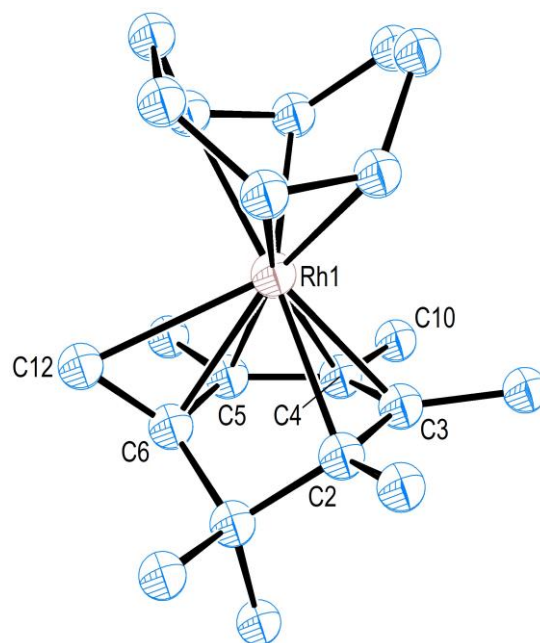
Нам также удалось получить комплекс **19**, содержащий  $\eta^6$ -координированный триен, по реакции хлоридного комплекса  $[(\text{циклооктадиен})\text{RhCl}]_2$  с  $\text{C}_6\text{Me}_6=\text{CH}_2$  в присутствии  $\text{AgPF}_6$  (Схема 12). Рентгеноструктурный анализ соединения **19** (Рисунок 4) показал, что экзоциклическая двойная связь мигрирует относительно своего исходного положения и отклоняется от плоскости цикла в сторону атома родия.



**Схема 12**

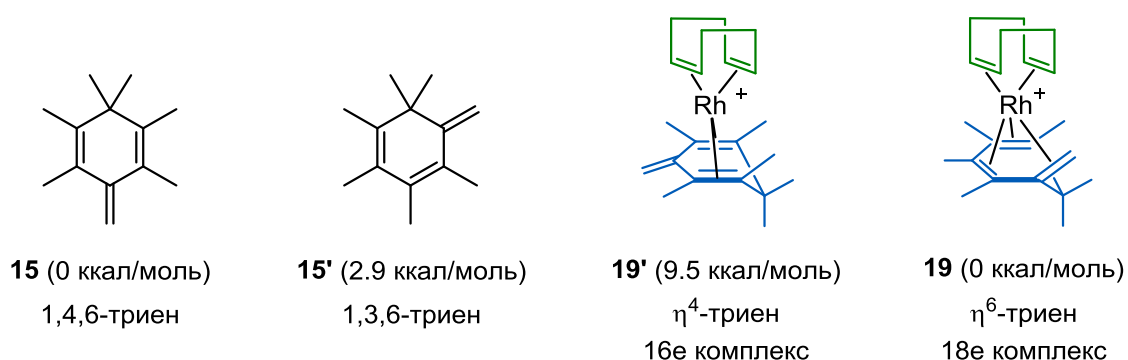


**Рисунок 3.** Кристаллическая структура триена  $\text{C}_6\text{Me}_6=\text{CH}_2$  (**15**). Атомы водорода не показаны для упрощения восприятия.



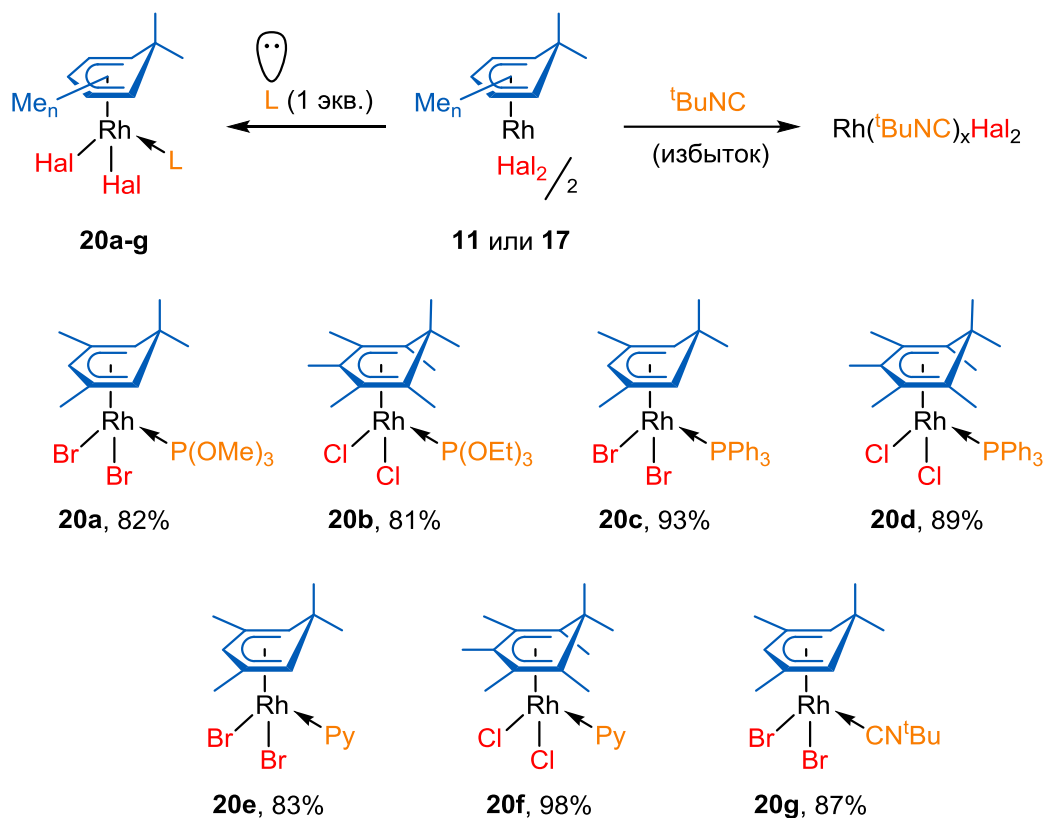
**Рисунок 4.** Кристаллическая структура катиона  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6=\text{CH}_2)\text{Rh}(\text{циклооктадиен})]^+$  (**19**). Противоион и атомы водорода не показаны для упрощения восприятия.

Для установления причины миграции двойной связи нами был произведён расчёт термодинамической устойчивости свободных триенов и их комплексов с фрагментом [(циклооктадиен)Rh]<sup>+</sup> методом DFT (Схема 13). Было обнаружено, что в отсутствие координации металла триен **15** с 1,4,6-расположением двойных связей на 2,9 ккал·моль<sup>-1</sup> более устойчив, чем его изомер 1,3,6-триен **15'**. Напротив, родиевый комплекс **19** с 1,3,6-триеном на 9,5 ккал·моль<sup>-1</sup> более стабилен, чем его гипотетический изомер **19'** с 1,4,6-триеном. Следует отметить, что экзоциклическая двойная связь в комплексе **19** координирована с атомом родия, в то время как в изомере **19'** она отклонена в противоположную сторону от металла. По-видимому, эффективная координация с тремя связями 1,4,6-триена в **19'** невыгодна по геометрическим причинам.

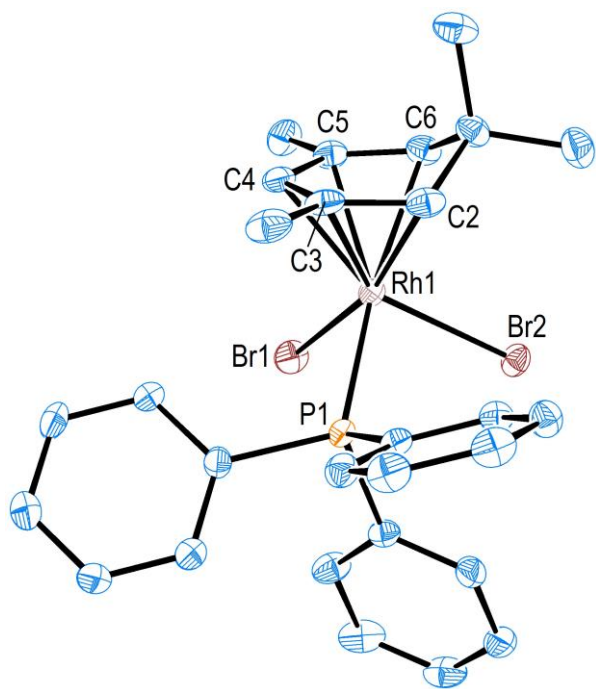


**Схема 13**

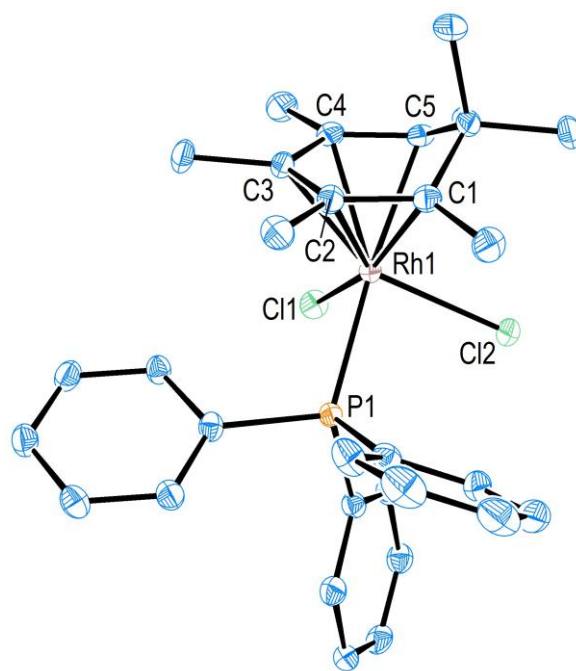
Исходя из совокупности химических и физических свойств циклогексадиенильные комплексы **11** и **17** (подобно своему циклопентадиенильному аналогу [Cp\*RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>) имеют димерную структуру, обусловленную образованием мостиковых связей Rh–Hal–Rh между 16-электронными фрагментами [(циклогексадиенил)RhHal<sub>2</sub>]. Нами было изучено взаимодействие **11** и **17** с лигандами различной природы. Было показано, что в реакции с 2-х электронными лигандами (триметил- или триэтилфосфит, трифенилфосфин, пиридин) происходит расщепление димерной структуры комплексов с образованием соответствующих нейтральных 18-электронных комплексов ( $\eta^5$ -C<sub>6</sub>R<sub>7</sub>)RhX<sub>2</sub>L (**20a–f**) с высокими выходами (Схема 14). Более сильный лиганд *tert*-бутилизонитрил расщепляет также связь металл-циклогексадиенил, что приводит к образованию смеси продуктов, хотя в случае использования строго 1 эквивалента *tert*-бутилизонитрила удалось выделить аддукт ( $\eta^5$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>4</sub>)RhBr<sub>2</sub>L (**20g**). Следует отметить, что расщепление связи металл– $\pi$ -лиганд не характерно для циклопентадиенильных комплексов родия.



**Схема 14**



**Рисунок 5.** Кристаллическая структура комплекса  $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{RhBr}_2(\text{PPh}_3)$  (**20c**). Атомы водорода не показаны для упрощения восприятия.

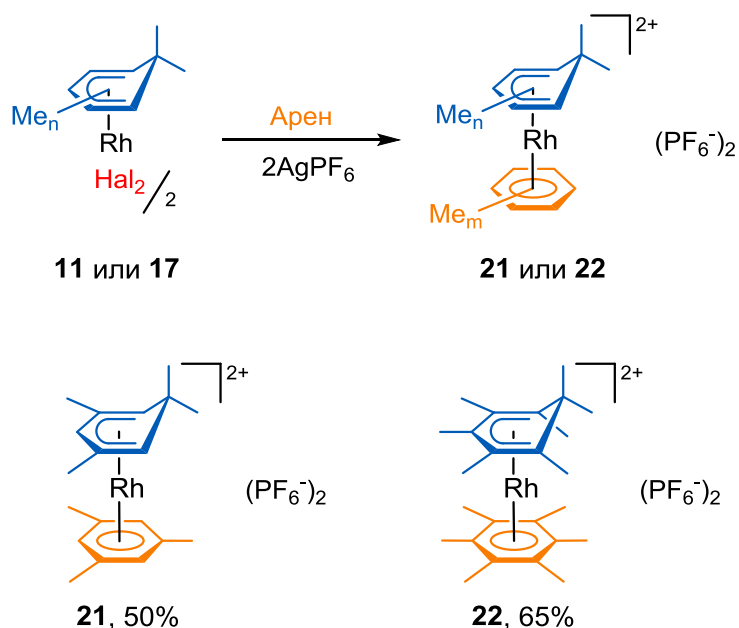


**Рисунок 6.** Кристаллическая структура комплекса  $(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_7)\text{RhCl}_2(\text{PPh}_3)$  (**20d**). Атомы водорода не показаны для упрощения восприятия.

Строение аддуктов **20c** и **20d** было подтверждено с помощью рентгеноструктурного анализа (Рисунок 5 и 6). Необходимо отметить наличие сильного *транс*-эффекта фосфорного лиганда в этих структурах: связи Rh1–C6

(2,329 Å) в **20c** и Rh1–C5 (2,277 Å) в **20d**, расположенные в *транс*-положении к связи Rh–P, имеют заметно большую длину по сравнению с остальными связями Rh–C (в среднем 2,198 Å в **20c** и 2,217 Å в **20d**). Напротив, в сходном комплексе  $\text{Cp}^*\text{RhCl}_2(\text{PPh}_3)$  длины связей Rh–C имеют близкую длину (2,193–2,217 Å) в независимости от лиганда, расположенного в *транс*-положении.

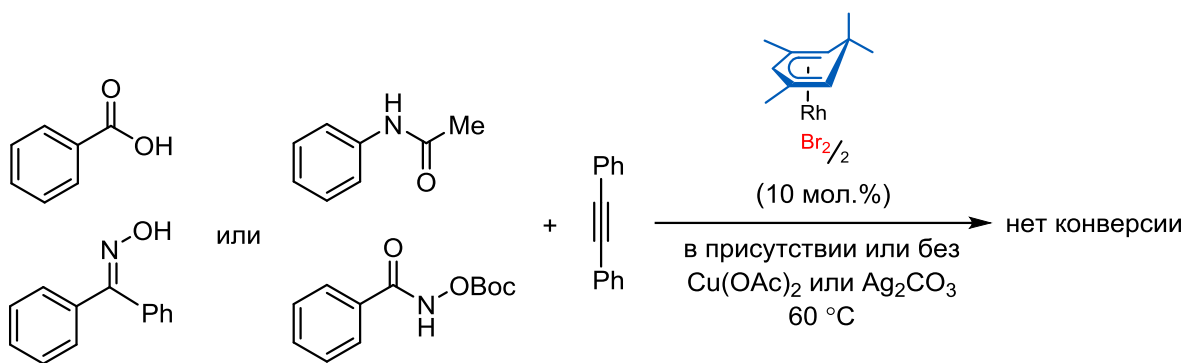
Реакции галогенидных комплексов **11** и **17** с аренами в присутствии  $\text{AgPF}_6$  приводят к образованию сэндвичевых дикатионных 18-электронных комплексов **21** и **22** с умеренными выходами (Схема 15).



**Схема 15**

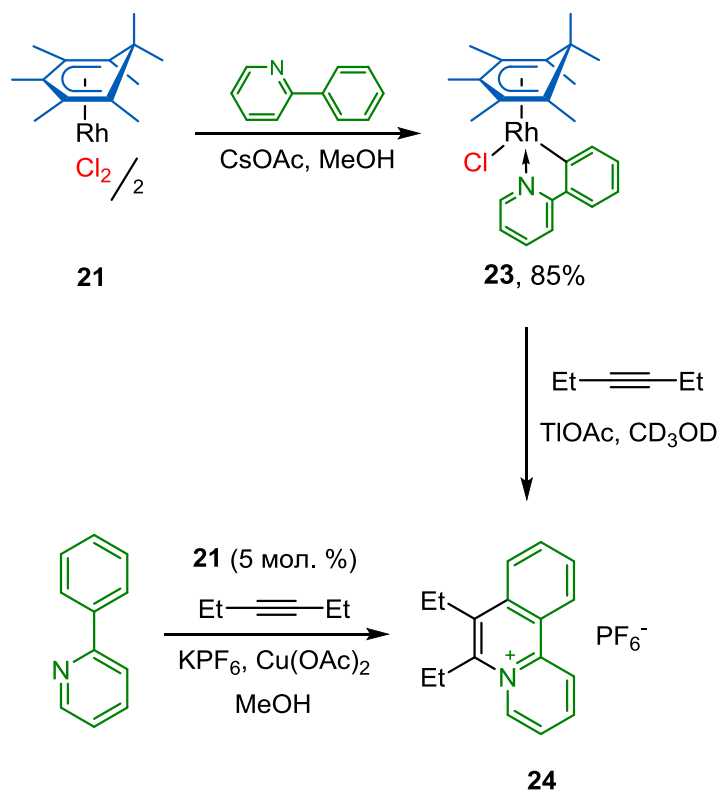
Мы изучили каталитическую активность циклогексаденильных комплексов **11** и **17** в различных реакциях активации C–H связей ароматических соединений, содержащих координирующие («направляющие») группы. Было установлено, что в отличие от классического катализатора  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  даже при загрузке в 10 мол. % они не катализируют реакции дифенилацетилена с бензойной кислотой, ацетанилидом, *O*-Вос-фенилгидроксамовой кислотой или бензофеноноксимом (Схема 16).

Так как функционализация C–H связей является многостадийным процессом, мы предприняли попытку синтеза ключевого интермедиата – металлоцикла. Для этого была проведена стехиометрическая реакция **17** с 2-фенилпиридином в присутствии  $\text{CsOAc}$ , которая привела к образованию циклометаллированного комплекса  $(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_7)\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-Py})$  (**23**) с высоким выходом 85% (Схема 17).



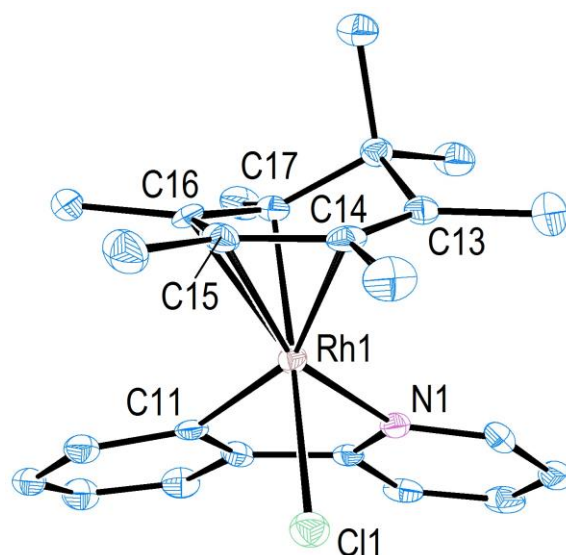
### Схема 16

Дальнейшее взаимодействие **23** с 3-гексином в присутствии  $\text{TlOAc}$  (в качестве агента для связывания хлорид-иона) даёт целевой органический продукт – катион азафенантрена **24**. При воспроизведении этой реакции в каталитическом варианте (5 мол. % катализатора **17**, 1 эквивалент  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  в качестве источника ацетат-иона и окислителя) азафенантрен **24** был получен с выходом 61%. Однако при более низкой загрузке комплекса **17** (0,5 мол. %) продукт **24** образуется только в следовых количествах, что указывает на небольшое число каталитических циклов, в которых успевает участвовать молекула катализатора до инактивации. Для сравнения, классический катализатор  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  (0,5 мол. %) даёт продукт **24** с выходом 55% в тех же условиях, а  $\text{RhCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1 мол. %) – с выходом 33%.



### Схема 17

Мы предполагаем, что низкая каталитическая активность комплекса **17** объясняется лёгким вытеснением циклогексадиенильного лиганда в ходе реакции. Это предположение подтверждается особенностью строения промежуточного металлоцикла **23**, которое было установлено с помощью метода РСА (Рисунок 7). Сильный *транс*-эффект фенильного лиганда приводит к тому, что координация циклогексадиенильного лиганда в **23** может быть описана как промежуточная между  $\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_7$  и  $\eta^3\text{-C}_6\text{Me}_7$ . Действительно связи Rh–C13 (2,479 Å) и Rh–C14 (2,313 Å), расположенные в *транс*-положении к фенильному заместителю, значительно длиннее трёх других связей родия с циклогексадиенилом (в среднем 2,165 Å). Из-за слабого взаимодействия с металлом связь C13–C14 в лиганде  $\text{C}_6\text{Me}_7$  (1,375 Å) близка по длине к двойной связи C=C в исходном триене  $\text{C}_6\text{Me}_6=\text{CH}_2$  (в среднем 1,35 Å).



**Рисунок 7.** Кристаллическая структура комплекса  $(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_7)\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-Py})$  (**23**). Атомы водорода не показаны для упрощения восприятия.

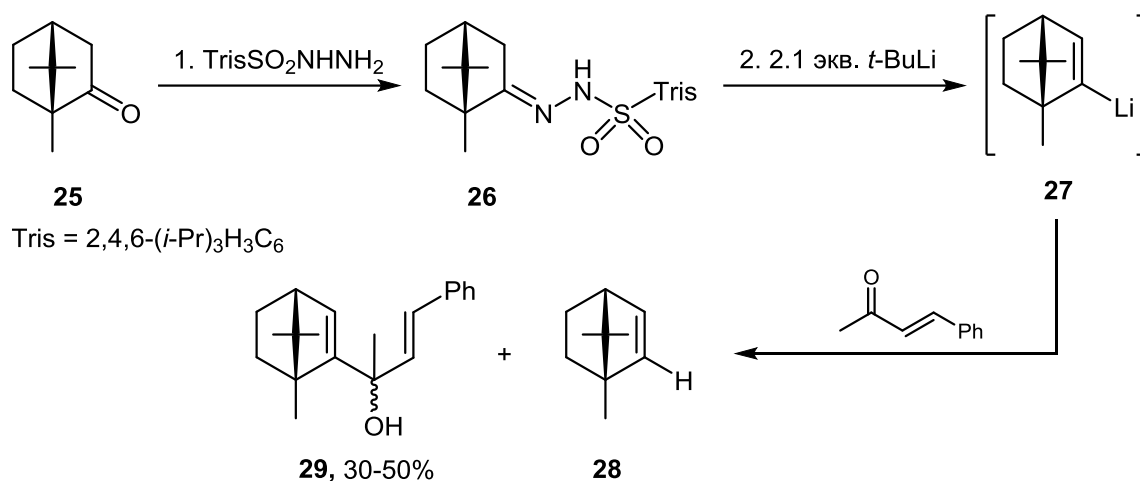
### 3. Хиральные циклопентадиенильные комплексы родия (III)

Катализаторы на основе комплексов родия с хиральными циклопентадиенильными лигандами нашли применение в синтезе различных оптически активных соединений (Н. Waldmann et al., *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 6512). Однако, сложность получения и высокая стоимость таких лигандов препятствует их широкому использованию. Поэтому мы исследовали возможность синтеза циклопентадиенильных лигандов на основе доступных и дешёвых хиральных природных соединений – терпенов.

Первоначально мы опирались на синтетическую последовательность, предложенную в работе Хальтермана (R. L. Halterman, A. Tret'yakov, *Tetrahedron* **1995**, 51, 4371) и модифицированную в соответствии с нашими

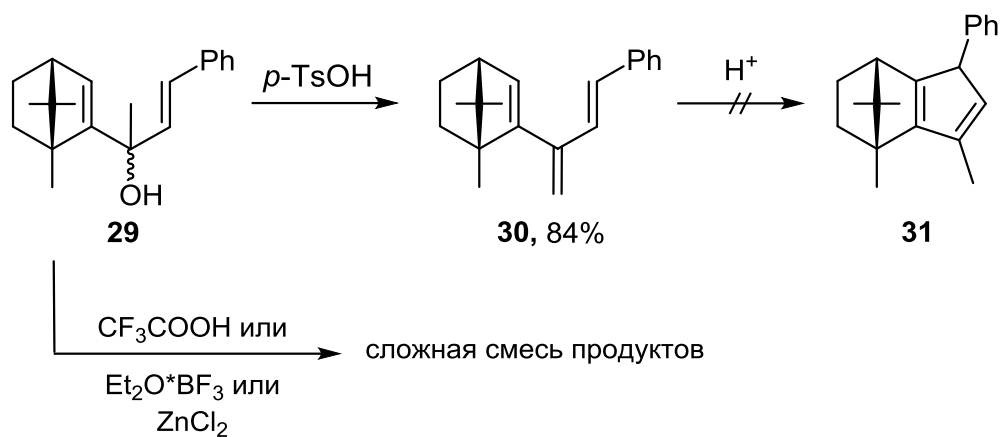


задачами. Из (1*R*)-(+)-камфоры (**25**) был получен гидразон **26**, который реагировал с 2,1 эквивалентом *t*-BuLi по реакции Шапиро с образованием борненил-лития **27** (Схема 18). Дальнейшее взаимодействие с бензилиденацетоном позволило получить *бис*-аллиловый спирт **29** с выходом 30–50%. Снижение выхода спирта **29** связано с побочным процессом депротонирования метильной группы исходного бензилиденацетона под действием сильно основного и стерически загруженного литиевого реагента **27**, на что указывало образование 2-борнена (**28**) в качестве побочного продукта. Полная очистка соединения **29** также вызывала трудности.



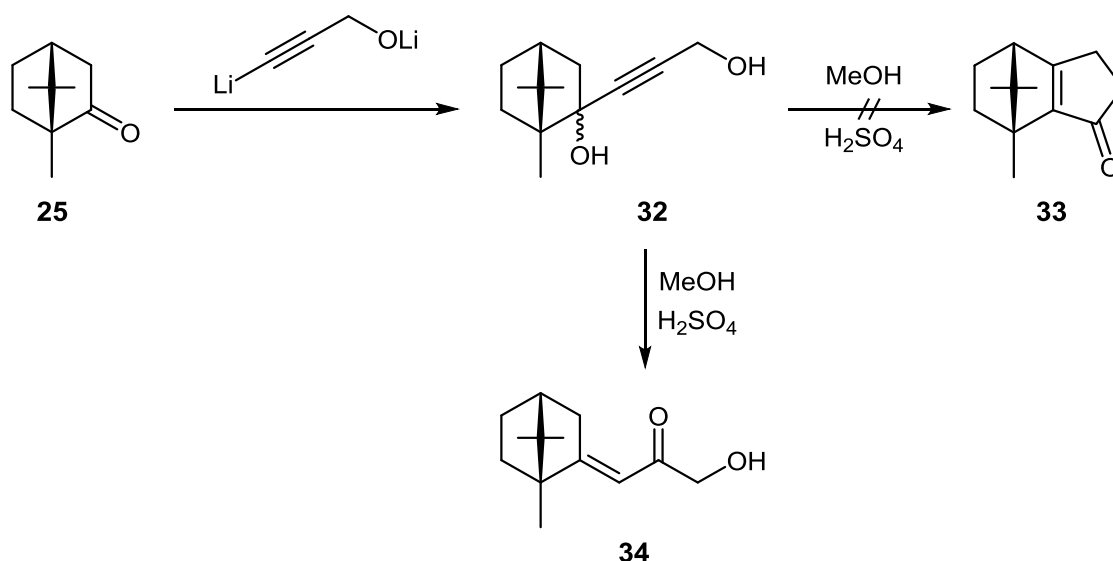
**Схема 18**

На следующей стадии *бис*-аллиловый спирт **29** вводили в реакцию Назарова – кислотнo-катализируемую циклизацию дивинолов в соответствующий циклопентадиен. Однако в случае использования CF<sub>3</sub>COOH, Et<sub>2</sub>O·BF<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub> была получена сложная смесь продуктов (Схема 19). В присутствии TsOH·H<sub>2</sub>O дивинол **29** превращался в триен **30** с выходом 84%, но попытки его дальнейшего превращения в целевой циклопентадиен **31** с помощью сильных кислот не увенчались успехом. Следует отметить, что сложности с циклизацией по Назарову аналогичных спиртов на основе камфоры также наблюдались ранее и работе Хальтермана.



**Схема 19**

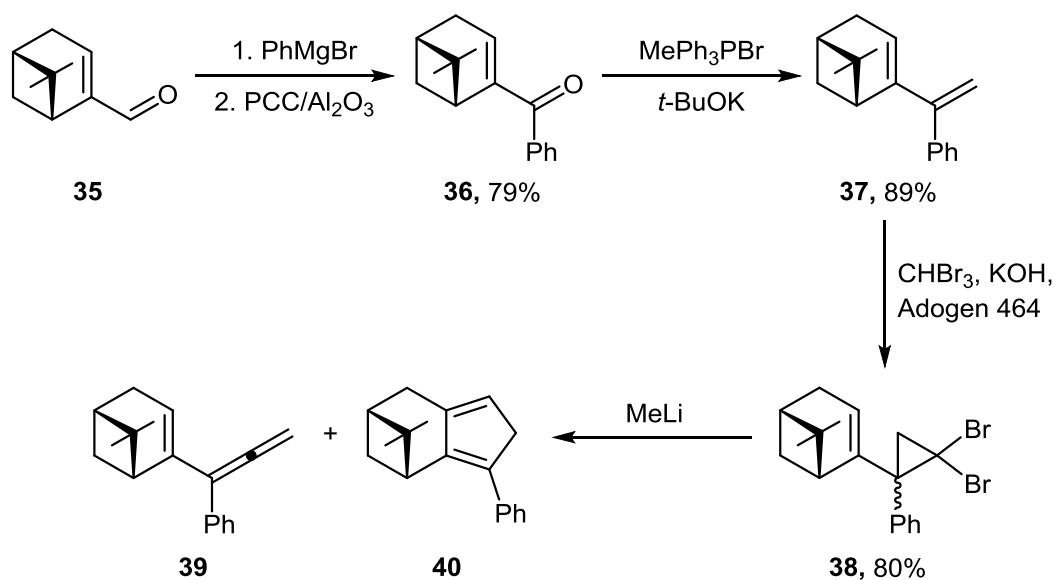
В ходе литературного поиска нами была обнаружена последовательность реакций, потенциально дающая возможность получать борненилциклопентеноны типа **33** из камфоры и пропаргилового спирта (Схема 20). Мы провели синтез бутиндиола **32** и подвергли его действию серной кислоты. Однако из-за жёсткости бициклического фрагмента камфоры в результате наблюдалось не необходимое отщепление воды, а перегруппировка Мейера-Шустера, которая привела к непредельному кетону **34**.



**Схема 20**

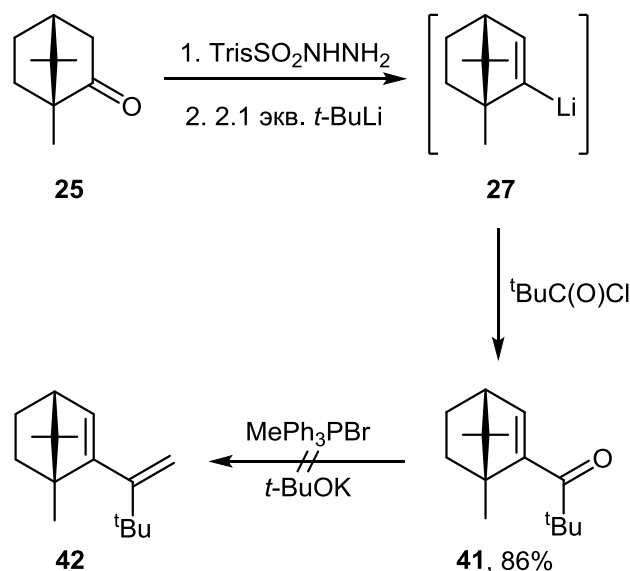
Сложности с получением целевых циклопентадиенов с помощью циклизации Назарова заставили нас использовать альтернативный путь синтеза – перегруппировку Скаттебола. В этом случае в качестве стартового реагента был использован природный (1*R*)-(-)-миртеналь (**35**). Разработанный нами метод синтеза представлен на Схеме 21. На первой стадии проводили присоединение фенилмагнийбромида к миртеналю с последующим окислением пиридиний хлорхроматом нанесённым на оксид алюминия, что дало кетон **36** с

хорошим общим выходом 79%. Дальнейшее олефинирование по Виттигу кетона **36** и циклопропанирование в системе  $\text{CHBr}_3/\text{KOH}$  привело к получению дибромциклопропана **38** в виде смеси двух диастереомеров в соотношении ~ 4:1. Эту смесь можно разделить кристаллизацией из петролейного эфира, однако это не требуется для дальнейшего синтеза. На заключительной стадии дибромвинилциклопропан **38** под действием избытка метиллития образовывал карбен, который перегруппировывался в целевой продукт **40** (перегруппировка Скатеболла) и в побочный винилаллен **39** (перегруппировка Доэринга-ЛаФлямма) с общим выходом 91% и соотношением **40:39** от 3:1 до 8:1. Суммарный выход целевого циклопентадиена **40** по сумме всех стадий составил около 35–40%. Разделение смеси продуктов **40** и **39** не увенчалось успехом, однако это не вызвало проблем с дальнейшим получением родиевых комплексов. Диен **40** медленно полимеризуется при комнатной температуре, но может храниться в течение нескольких месяцев в растворе гексана при  $-25\text{ }^\circ\text{C}$ .



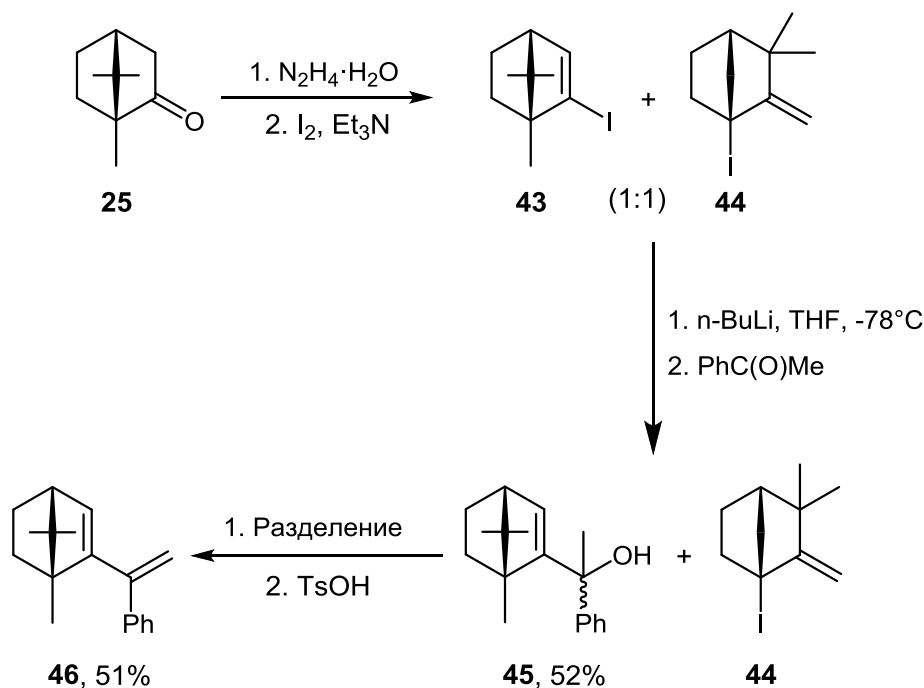
**Схема 21**

Попытка использовать разработанную синтетическую последовательность для синтеза циклопентадиенов из (+)-камфоры (**25**) оказалась неудачной (Схема 22): полученный на первой стадии кетон **41** не вступил в реакцию Виттига, вероятно, из-за большой стерической нагрузки фрагментов камфоры и *трет*-бутила, которые препятствуют атаке иллида фосфора на карбонильную группу.



**Схема 22**

Дополнительно была исследована возможность введения фрагмента камфоры через её йодпроизводное (Схема 23). Так, при взаимодействии гидразона камфоры с  $\text{I}_2$  в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$  образуется смесь борненил- (**43**) и камфенил-йодидов (**44**) в соотношении 1:1 и общим выходом 67%. Дальнейшее литирование смеси **43** и **44** проходило селективно с образованием только борненил-лития, однако его нуклеофильное присоединение к ацетофенону протекало с достаточно низким выходом целевого продукта **45** (51%) и было осложнено побочными процессами, наблюдавшимися ранее для бензальацетона (Схема 18).

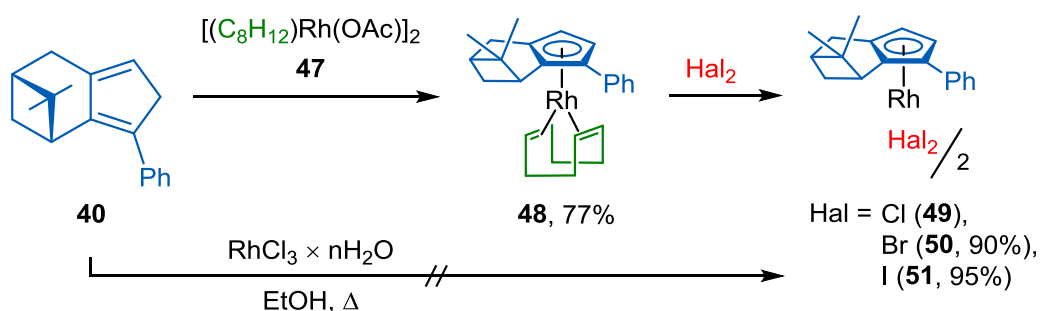


**Схема 23**

Таким образом, из исследованных нами подходов к получению хиральных циклопентадиенов наиболее эффективным оказался синтез из миртеналя на основе перегруппировки Скатеболла (Схема 21).

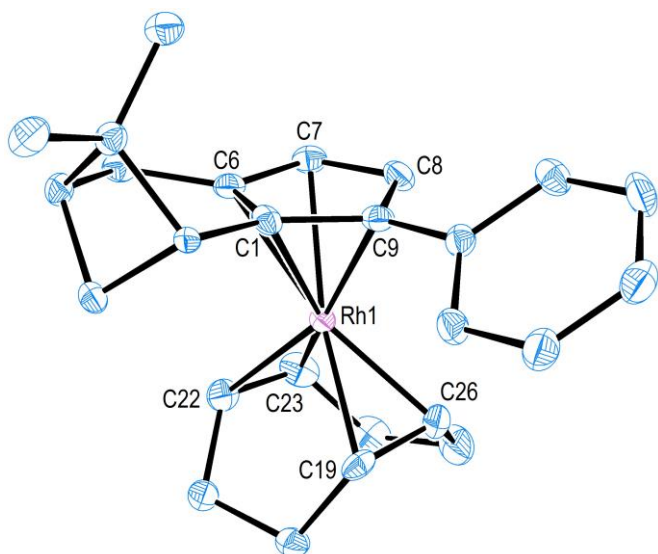
Основным методом синтеза циклопентадиенильных комплексов родия является нагревание хлорида родия (III) с диенами в кипящем спирте. Однако полученный нами хиральный циклопентадиен **40** в этих условиях не дал ожидаемого комплекса  $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Myr}})\text{RhCl}_2]_2$  (**60**), вероятно, из-за низкой устойчивости исходного диена **40** в присутствии выделяющегося HCl (Схема 24). В то же время реакция диена **40** с ацетатным комплексом [(циклооктадиен)Rh(OAc)]<sub>2</sub> по методу Крамера (N. Cramer et al. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 781) позволяет получить целевое соединение  $(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Myr}})\text{Rh}(\text{циклооктадиен})$  (**48**) с высоким выходом 77%, поскольку побочным продуктом в этом синтезе является слабая уксусная кислота. Примечательно, что координация металла происходила селективно с менее затруднённой стороны лиганда Cp<sup>Myr</sup> и в спектре ЯМР <sup>1</sup>H реакционной смеси наблюдался только один диастереомерный комплекс.

Комплекс **48** хорошо растворяется в неполярных растворителях, поэтому его можно отделить от избытка исходного циклопентадиена **40** только с помощью колоночной хроматографии в атмосфере аргона. Чтобы избежать этих осложнений, комплекс **48** можно превратить в стабильные на воздухе и менее растворимые галогенидные комплексы родия (III)  $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Myr}})\text{RhHal}_2]_2$  (**50** и **51**; Hal = Br, I; 90–95%) путём окисления молекулярным бромом или йодом. Примечательно, что эти соединения можно также получить непосредственно из циклопентадиена **40** без выделения промежуточного комплекса **48**.

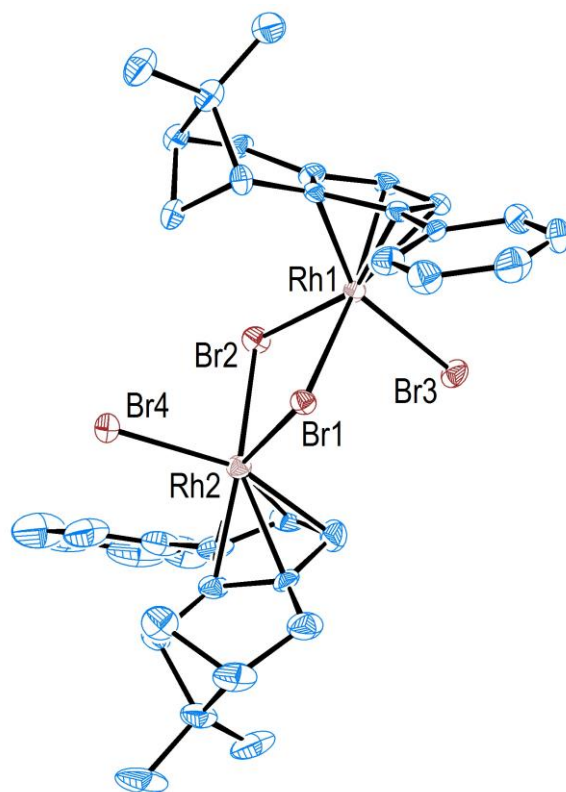


**Схема 24**

Строение соединений **50** (Рисунок 8) и **51** (Рисунок 9) было исследовано методом рентгеноструктурного анализа, который подтвердил координацию металла с наименее затруднённой стороной лиганда (со стороны противоположной группе CMe<sub>2</sub>).

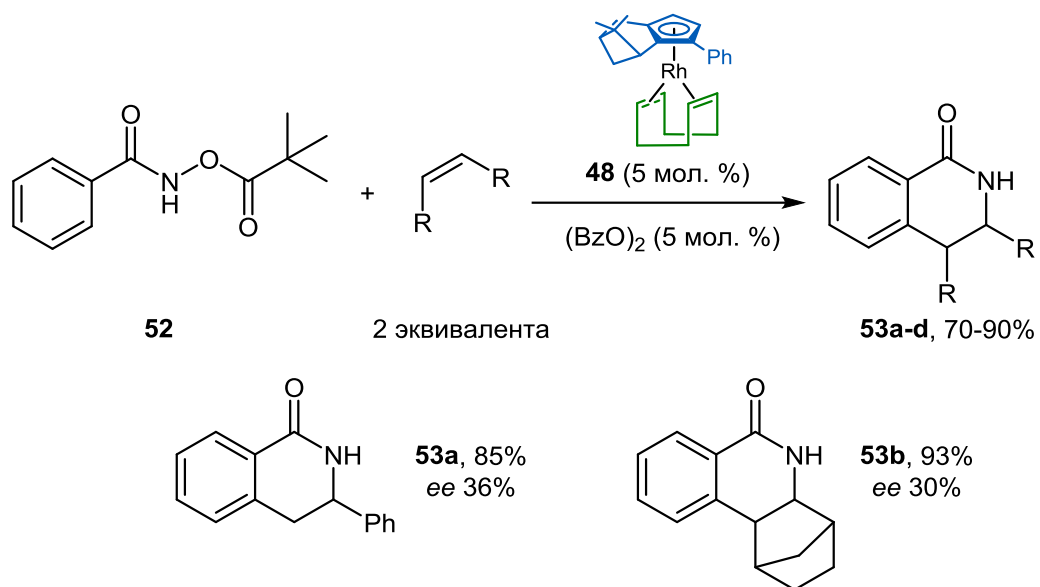


**Рисунок 8** Кристаллическая структура комплекса  $(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Myr}})\text{Rh}(\text{циклооктадиен})$  (**50**). Атомы водорода не показаны для упрощения восприятия.



**Рисунок 9.** Кристаллическая структура комплекса  $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Myr}})\text{RhBr}_2]_2$  (**51**). Атомы водорода не показаны для упрощения восприятия.

Сотрудником лаборатории  $\pi$ -комплексов переходных металлов ИХЭОС РАН А.В. Колосом была исследована каталитическая активность полученных хиральных циклопентадиеновых комплексов родия (III) в модельной реакции аннелирования *O*-пивалоил-фенилгидроксамовой кислоты **52** с различными алкенами: стирол, децен-1 и норборнен (Схема 25). Образование активной формы катализатора проводили путём окисления исходного комплекса родия (I) **48** *in situ* пероксидом бензоила. В присутствии комплекса **48** (5 мол. %) исследованные реакции дали целевые дигидроизохинолины **53a–b** с высокими выходами 70–90%, но умеренной энантиоселективностью (16–36% *ee*). По-видимому, метиленовая группа миртенального фрагмента оказывает недостаточное стерическое влияние на координационную сферу металла, а более крупный фенильный заместитель находится практически в плоскости циклопентадиенильного кольца.



**Схема 25**

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза новых циклопентадиеновых комплексов родия ( $\eta^4\text{-C}_4\text{R}_4\text{CO}$ )RhL<sub>n</sub> из замещённого дипропаргил-тозиламида и монооксида углерода. Обнаружена высокая каталитическая активность комплекса  $[(\eta^4\text{-C}_4\text{R}_4\text{CO})\text{Rh}(n\text{-ксилол})]\text{PF}_6$  в реакции восстановительного аминирования альдегидов.
2. Разработаны новые общие методы синтеза замещённых циклогексадиенильных комплексов родия ( $\eta^5\text{-C}_6\text{R}_7$ )RhL<sub>n</sub> из тетраметил-1,3-циклогексадиена и гексаметил-метилен-1,4-циклогексадиена. Установлено, что циклогексадиенильный лиганд легко вытесняется из таких соединений, вероятно, вследствие перехода между  $\eta^5$ - и  $\eta^3$ -координированными состояниями. Это свойство снижает каталитическую активность комплексов в реакциях активации C–H связей в фенилпиридине.
3. Разработан метод синтеза нового хирального циклопентадиена на основе природного (1*R*)-(–)-миртеналя и показана его стереоселективная координация с комплексами родия. Полученные соединения катализируют аннелирование производных гидроксамовой кислоты с алкенами.
4. Исследованы химические свойства полученных галогенидных комплексов родия. Показано, что для них характерно образование мостиковых связей Rh–Cl–Rh, которые разрываются при взаимодействии с 2-электронными лигандами с образованием полусэндвичевых 18-электронных аддуктов.



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

1. R.A. Pototskiy, O.I. Afanasyev, Y.V. Nelyubina, D.A. Chusov, A.R. Kudinov, D.S. Perekalin. Synthesis of the cyclopentadienone rhodium complexes and investigation of their catalytic activity in the reductive amination of aldehydes in the presence of carbon monoxide. // *J. Organomet. Chem.* – **2017**. – Vol. 835. – pp. 6-11.
2. R.A. Pototskiy, A.A. Lisov, Y.V. Nelyubina, D.S. Perekalin. Synthesis and reactivity of the cyclohexadienyl rhodium complexes. // *J. Organomet. Chem.* – **2018**. – Vol. 862. – pp. 71-75.
3. R.A. Pototskiy, Y.V. Nelyubina, D.S. Perekalin. Synthesis and reactivity of heptamethylcyclohexadienyl rhodium (III) complexes. // *Organometallics*. – **2019**. – Vol. 38. – pp. 4607-4614.
4. R.A. Pototskiy, A.V. Kolos, Y.V. Nelyubina, D.S. Perekalin. Rhodium catalysts with a chiral cyclopentadienyl ligand derived from natural R-myrtanal. // *Eur. J. Org. Chem.* – **2020**. – Vol. 2020. – pp. 6019-6025.
5. Р.А. Потоцкий, А.А. Лисов. Синтез и реакционная способность циклогексадиенильных комплексов родия. Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2018» / Тезисы конференции [Электронный ресурс]. ISBN 978-5-317-05800-5.
6. Р.А. Потоцкий, Д.С. Перекалин. Синтез и свойства циклогексадиенильных комплексов родия. Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней, **2019**, Красновидово, 18-21 января. Тезисы конференции, с. 38.
7. Р.А. Потоцкий, Д.С. Перекалин. Synthesis and reactivity of cyclohexadienyl rhodium complexes. 17th Ferrocene Colloquium, **2019**, Росток, Германия, 24-26 февраля. Тезисы конференции, с. 100.