

Комплексы инденил-родий: синтез, реакционная способность и каталитическая активность

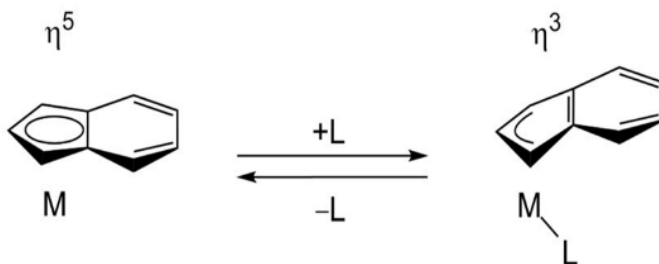
Харитонов Владимир Борисович², Совдагарова Елизавета Родионовна²
Научный руководитель: д.х.н. Логинов Дмитрий Александрович^{1*}

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

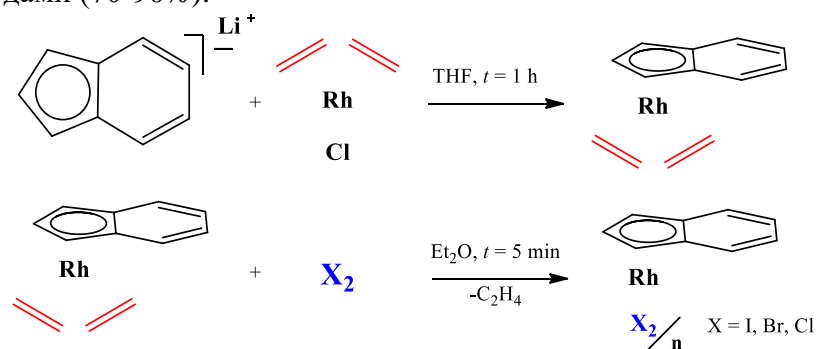
² ГБОУ Школа имени Маршала В.И. Чуйкова, 11 класс

Обозначения: Cp – циклопентадиенил анион, Ind – инденил анион.

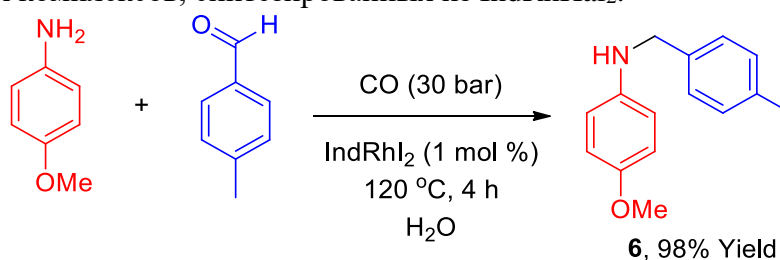
Комплексные соединения переходных металлов широко известны своей каталитической активностью, которая обусловлена их уникальной электронной конфигурацией. В частности, комплексы на основе Rh (металл иридиевой группы) активны в широком спектре реакций, а также стали решением проблемы C-H активации [1] и применяются в развитии такого прогрессивного направления, как синтез изокумаринов, в связи с чем представляют особый интерес. К примеру, полусэндвичевые соединения CpRhHal_2 в сочетании с солями серебра позволяют получать изокумарины, обладающие фунгицидной и фотоактивностью [2]. Кроме того, в сочетании с солями меди этот катализатор дает тетразамещенные конденсированные соединения. Основываясь на исследовании соединений Rh с Cp, мы приняли решение синтезировать и изучить свойства комплексов с инденильным фрагментом, который изоэлектронен Cp, однако обладает некоторыми преимуществами: благодаря способности переходить из конфигурации η^5 в η^3 , комплексы с этим лигандом обладают повышенной реакционной способностью по сравнению с Cp [3].



В данной работе представлена методика двухстадийного синтеза соединений $[\text{IndRh}]\text{Hal}_2$, где $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Реакции протекают в мягких условиях и обладают высокими выходами (70-90%).



Основным субстратом для дальнейшего исследования химических и каталитических свойств группы катализаторов был выбран IndRhI_2 в связи с его высокой устойчивостью. Реакционная способность комплекса была исследована на его взаимодействиях с карборанами таллия, метилпроизводными бензола, а также на других соединениях аренового типа. В результате данных экспериментов были получены различные группы соединений с IndRh частицей, что характеризует исходный комплекс IndRhI_2 как хороший синтон этого фрагмента. Каталитические свойства комплекса были изучены в реакции окислительного соединения бензойной кислоты с толаном, а также в перспективной реакции восстановительного аминирования, в которой CO используется в качестве восстановителя. В последней реакции удалось достигнуть выход в 90% с использованием воды в качестве растворителя, что может сыграть большую роль в промышленном синтезе. В работе так же представлены исследования каталитических свойств и других комплексов, синтезированных из IndRhHal_2 .



Литература:

- 1.** Irina E. Iagafarova, Daria V. Vorobyeva, Alexander S. Peregudov, and Sergey N. Osipov, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 4950–4955.
- 2.** K. Ueura, T. Satoh, M. Miura, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 5362-5367.
- 3.** Maria Jose Calhorda, Carlos C. Romao and Luis F. Veiros *Chem. Eur. J.* 2002, Vol. 8, No. 4, 868-875.