



БАЛТИЙСКИЙ НАУЧНО-ИНЖЕНЕРНЫЙ КОНКУРС 2018

Санкт-Петербург, 5 - 8 февраля 2018

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

«Химия»

Совдагарова Елизавета Родионовна, Харитонов Владимир Борисович, Логинов Дмитрий Александрович (научный руководитель, н.с.), место выполнения работы: Институт Элементоорганических Соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

Термины: Cp – циклопентадиенил анион, Cp^* – пентаметилциклопентадиенил анион, Ind – инденил анион, Carb – карборановый анион. Соединения Rh , как и других переходных металлов, широко известны своей каталитической активностью. Они активны в широком спектре реакций, а также стали решением проблемы C-H активации и применяются в развитии такого прогрессивного направления, как синтез изокумаринов, в связи с чем представляют особый интерес. Например, полусэндвичевые соединения CpRhHal_2 в сочетании с солями серебра позволяют получать изокумарины, обладающие фунгицидной и фотоактивностью. Кроме того, в сочетании с солями меди этот катализатор дает тетразамещенные конденсированные соединения. Основываясь на исследовании галогенидов Rh с Cp , а также на изучении комплексов $(\text{Ind})\text{Co}(\text{Hal}_2)$ (так же металл иридиевой группы), мы поставили задачу выработать метод получения, а также изучить химическую и каталитическую активность $(\text{Ind})\text{Rh}(\text{Hal}_2)$. Известно, что инденильные комплексы обладают повышенной реакционной способностью по сравнению с циклопентадиенильными аналогами.

Проект выполнен в лаборатории пи-комплексов переходных металлов ИНЭОС РАН. Получение веществ осуществлялось стандартными методами в атмосфере аргона. Очистка производилась промывкой и центрифугированием осадка, переосаждением, колоночной хроматографией. Оборудование: базовое лабораторное, вакуумный насос, роторный испаритель, вакуумная установка, снабженная аргоном, центрифуга. Анализ: элементный, ядерный магнитный резонанс, рентгеноструктурный.

Исследованы реакции $(\text{Ind})\text{Rh}(\text{I}_2)$ с различными классами соединений. Разработан метод получения родственных комплексов. Описаны структурные особенности соединений $[(\text{Ind})\text{Rh}(\text{Carb})]$. Численно определена разница в активности Cp^* и Ind комплексов. Выделена группа соединений - хороших синтонов IndRh_2^+ -частицы, а именно комплексы $(\text{Ind})\text{Rh}(\text{I}_2)$ и $[(\text{Ind})\text{Rh}(\text{mesitylene})](\text{SbF}_6)_2$, которые повысили выход в реакции восстановительного аминирования в воде, что может потенциально иметь большое значение в промышленном применении

В дальнейшей работе возможно улучшение каталитических свойств комплексов для промышленного применения в получении аминов, а их изучение на более широком спектре реакций. Необходимо довести до конца исследование катализа в реакции окислительно-восстановительной рекомбинации бензойной кислоты с толаном. В будущем возможно исследование гетеробиметаллических инденильных комплексов Cr-Rh , а также получение IndRh -соединений с другими классами веществ.

Список литературы:

1. K. Ueura, T. Satoh, M. Miura, J. Org. Chem. 2007, 72, 5362-5367;
2. Russ Chem Bull (Int. Ed.) 2014, Vol. 63, No. 4, 983–986;
3. J. Org. Chem. 2015, 4950–4955;
4. Chem. Eur. J. 2002, Vol. 8, No. 4, 868-875;
5. Angew. Chem. Int. Ed., 2017, 56, 2862–2879.