**Чижевский, Игорь Тимофеевич.**

## Пи-Циклопентадиенильные и Пи-дикарболлильные комплексы платиновых металлов с циклическими диеновыми и диенильными лигандами : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.08. - Москва, 1999. - 305 с. : ил.

## Оглавление диссертациидоктор химических наук Чижевский, Игорь Тимофеевич

ВВЕДЕНИЕ

Структура диссертации

Глава I. Синтез, строение, реакционная способность и стереохимия нейтральных т^ЧЮпДИКлопентадиенильных моно- и дизамещенных норборнадиеновых комплексов родия

1. Получение норборнадиеновых комплексов родия: а. Получение исходных норборнадиеновых лигандов 2-R-C7H7 и

2,3-R,R^-С7Щ, где R-R? - функциональные группы б. Получение исходных /л-галоидных димерных и ацетилацетонатных я-комплексов родия с производными норборнадиена и другими лигандами

4 4 1 т в. Синтез (rj -2-R-норборнадиен)- и (r¡ -2,3-R ,/Г-норборнадиен)родийциклопентадиенильных я-комплексов методами лигандного обмена

2. Химические и специфические спектроскопические свойства нейтральных норборнадиеновых комплексов родия: а. Реакции по функциональным группам с образованием нейтральных комплексов б. Сравнительные данные об электронном эффекте CpRh- и

CpRhC7H7-2- групп и основных свойствах атома кислорода а-карбонильных и а-гидроксиметильных групп в ряду производных Rh(r¡ -CjH7-2-R)(t] -Ср) и некоторых родственных металлоценовых соединений в. Исследование водородных связей с участием функциональных групп и атома металла в (r¡ -2-К-норборнадиен)- и (r¡ -2,3-R ,R -норборнадиен)родийциклопентадиенильных п-комплексах в-1. Производные (Т] -R-норборнадиенХт) -циклопентадиенил)родия, где

R - гидроксмльные или гидроксизамещенные функциональные группы в-2. Производные (r¡ -норборнадиен)( r¡ -циклопентадиенил)родия с дикарбокси-, дикарбометокси и смешанными функциональными группами в диеновом лиганде

3. Алкоксиаллилолефиновые катионные тг-комплексы родия [Rh(r| ' -С7Н7-2-CIUOR1)(Ti5-Cp)]+An" (R=H, Alk, R!=Alk): а. Синтез катионов взаимодействием 2-ацилнорборнадиеновых я-комплексов родия со спиртами в присутствии сильных кислот и исследование механизма реакции О-алкилирования б. Исследование реакционной способности алкоксиаллилолефиновых катионов [Rh(T]2'3-C7H7-2-CR-^OR] )(ц5-Ср)]+An (R=H, Alk, R]=Alk).

Синтез оптически активных производных Rh(ц -CjHj-2-R){t] -Ср)

4. Гидроксиаллилолефиновые катионные я-комплексы родия [ (г\ ' -С7Н6-З-R-2-CR1=OH)Rh(^5-Cp)]+An" (R,R!=H, Alk; An=Cl, F2POO, BF4, PFö). Синтез, свойства и реакционная способность: а. Синтез гидроксиаллилолефиновых катионных комплексов реакцией

О-протонирования Rh(rj -CjHfri-R-l-CR =0)(г/ -Ср), их строение и природа связи металл-диенильный лиганд б. Исследование водородной связи в гидроксиаллилолефиновых катионах [Rh(if'^-C7H6-3-R-2-CR^OH)(7f\*-Cp)]+An-; межионные и внутримолекулярные водородные связи типа 0-Н.Ап и О-H.Rh в. Некоторые химические свойства гидроксиаллилолефиновых катионов [(Ti2'3-C7H6-3-R-2-CR1^OH)Rh(^5-Cp)]+An" (An=Cl, PFö)

Глава П. Синтез, строение и свойства r| -1,2-R,R -дикарболлильных клозо-комплексов родия с углеводородными циклическими тс-диен/диенильными лигандами

1. Юшзо-родакарбораны с г\ ' -норборнадиенильными лигандами, клозо-3,3-(rl3,2.C7H7CH2)-l-R1-2-R2-3,l,2-RhC2B9H9 и клозо-ЗМц3^-С1Н1СЯ2У^ЛЛ-RhC2B9Hn: а. Методы синтеза и строение клозо-родакарборанов с г] ' -норборнадиенильными лигандами б. Стереохимия и конфигурационное отнесение диастереомерных клозо-родакарборанов с 7] ' -норборнадиенильными лигандами в. Каталитическая активность клозо-родакарборанов с rj ' -норборнадиенильными лигандами в реакции кросс-сочетания бензальдегида и гидрирования метациклина до доксициклина в-1 Реакция димеризации фенилацетальдегида в присутствии син-газа 117 в-2 Стереоселективное гидрирования метациклина до доксициклина

2. Югозо-родакарбораны с циклическими диенами на основе 1,5-циклооктадиеиа и 2,5-норборнадиена а. Синтез анионных комплексов и их протонирование; цвиттер-ионные

4 3 клозо-родакарбораны с rj -диеновыми (ЦОД, НБН) и ц -циклооктенильным лигандами

3. К/юзо-родакарбораны с т) -дициклопентадиеновым лигандом и его производными: а. Синтез, строение и стереохимия клозо-родакарборанов с агостической С-H.Rh и а-связыо металл-rj ' -дициклопентенильный лиганд б. Синтез клозо-комплексов с внутрициклической ц , г/ -аллилолефиновой связью металл-дициклопентенилъный лиганд в. Синтез оптически активных клозо-родакарборанов с rj -дициклопентадиеновым и î] ' -дщиклопентенилъным лигандами

Глава Ш. Экзо-иидо-металлакарборановые комплексы платиновых металлов (Ru, Os) на основе производных [7,8-С2В9Щ2] и [7,9-С2В9Щ2]\ их строение, свойства и использование в синтезе биядерных /слозо- и клозо-М-экзо-М -метал-лакарборанов с диеновыми лигандами

1. Синтез, строение и изомерия жзо-нидо-рутенакарборанов и экзо-нидо-осмакарборанов, экзо-нидо-5,6,10-[Cl(Ph3Р)2М]-5,6,10-|>(Н)з-10-H-7-R-8-R1 -7,8-С2В9Нб (M=Ru, Os)

2. Исследование экзо-нидо -» клозо перегруппировок в ряду экзо-нидо-мстаяла-карборанов рутения и осмия. Синтез оозо-бис(фосфин)гидридоосмакарборанов

3. Синтез и строение экзо-нш)о-осмакарборанов на основе производных [7-R-7,9-C2B9H i if (R=H, Ph)

4. Синтез биядерных Ru-Rh и Ru-Ir клозо-металлакарборанов, /слозо-рода-экзо-рутена- и клозо-рода-экзо-осмаметаллакарборанов с использованием в качестве исходных соединений экзо-нидо комплексов

5. Каталитические свойства клозо- и экзо-нидо-Ш)ыипск.соъ и некоторых предшествующих им соединений в реакции циклопропанирования олефинов

Глава IV. Экспериментальная часть

1. Синтез замещенных норборнадиеновых лигандов и исходных (i-галоидных димерных и ацетилацетонатных тс-комплексов родия с производными норборнадиена

2. Синтез норборнадиеновых ^-комплексов родия с г|~\*-^)пциклопента-диенильными лигандами методами лигандного обмена

3. Синтез моно- и дизамещенных норборнадиеновых ît-комплексов родия с rl5-(R)nДиклoпeнтaдиeнильными лигандами реакциями по функциональным группам

4. Синтез и реакции гидрокси- и алкоксиаллилолефиновых катионов [Rh(^2'3-C7H7-3-R-2-CR=iOR1)(^5-Cp)]+An" (R, rWi, Alk)

5. Синтез анионных и нейтральных кяшо-родакарборановых комплексов с циклическими тс-диен/диенильными лигандами: а. Синтез исходных производных орто-карборана и некоторых клозо-родакарборановых комплексов б. Синтез анионных клозо-( г^-циклодиен)родакарборанов методами лигандного обмена в. Синтез нейтральных клозо-rp, гр-(2-метиленнорборнадиенил)-клозо-родакарборанов в-1. метод протонирования анионных клозо-[ т^-2-(гидрокси-метил )норборнадиен ]родакарборанов в-2. реакция бис(трифенилфосфин)гидридородакарборанов с норборнади-ен-2-карбинолами г. Синтез нейтральных клозо-( г^-циклооктадиен)- и клозо-( rfî-норборна-диен)родакарборанов с зарлдкомпенсирующими п-дикарболлшьнъили лигандами д. Синтез нейтральных клозо-(г]1>2-дициклопентенил)родакарборанов с агостической связью С-H.Rh д-1. Синтез хиральных клозо-родакарбораиов с rj -дициклопентадиеновым и rj ' -дициклопентенильным лигандами е. Синтез клозо-( rfi, гр-дициклопентадиенил)родакарборанов

6. Синтез и реакции экзо-нидо-металлакарборанов и родственных клозо-комплексов платиновых металлов на основе производных [7.8-С2В9Н12]" и [7,9-С2В9Н12]": а. Синтез экзо-нидо-рутена- и экзо-нидо-осмакарборановых комплексов прямым методом б. Синтез гидридных клозо-осма- и клозо-рутенакарборановых комплексов прямым методом и путем экзо-нидо-жлозо перегруппировки в. Синтез моноядерных (анионных) и биядерных (нейтральных) металлакарборановых комплексов рутения и осмия в-1. Синтез анионных клозо-рутенакарборанов в-2. Синтез клозо-биметаллакарборановых комплексов из экзо-нидоили нейтральных/анионных клозо-металлаакарборанов

7. Каталитические исследования с использованием клозо- и экзо-нидо-мстгт-лакарборанов в качестве катализаторов

ВЫВОДЫ