

DOI: 10.17516/1998-2836-0306

EDN: KGTRGY

УДК 547.1'13: 542.06

New Carbonyl β -diketonate Rhodium (I) Complexes Containing 1-adamantyl Isocyanide

Anastasia A. Patrusheva^a, Oleg S. Chudin^a,
Victor V. Verpekin^{*a}, Tatyana S. Nedelina^a,
Alexander A. Kondrasenko^a and Anatoly I. Rubaylo^{a, b}

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^b*Siberian Federal University*

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 29.03.2022, received in revised form 29.06.2022, accepted 01.08.2022

Abstract. A series of new β -diketonate rhodium (I) complexes (acac)Rh(CO)(CNAd) (**1a**), (dbm)Rh(CO)(CNAd) (**2a**) and (hfac)Rh(CO)(CNAd) (**3a**) (acac = acetylacetonate, dbm = dibenzoyl methane, hfac = hexafluoroacetylacetonate, Ad = 1-adamantyl) containing adamantyl isocyanide ligand were synthesized. The new complexes were characterized by IR- and NMR-spectroscopy. These spectroscopy data allow us to propose their molecular structures. The reactions between the new complexes and diethylamine were studied.

Keywords: rhodium, isocyanide ligands, β -diketonate complexes, transition metals.

Acknowledgements. This work was conducted within the framework of the budget project 0287–2021–0012 for Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS.

Physical-chemical characteristics were obtained in the Krasnoyarsk Regional Centre of Research Equipment, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences..

Citation: Patrusheva, A.A., Chudin, O.S., Verpekin, V.V., Nedelina, T.S., Kondrasenko, A.A., Rubaylo, A.I. New carbonyl β -diketonate rhodium (I) complexes containing 1-adamantyl isocyanide. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(3), 431–439. DOI: 10.17516/1998-2836-0306



Новые карбонил β-дикетонатные комплексы родия (I), содержащие 1-адамантилизоцианид

А. А. Патрушева^а, О. С. Чудин^а, В. В. Верпекин^а,
Т. С. Неделина^а, А. А. Кондрасенко^а, А. И. Рубайло^{а, б}

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН,
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

^бСибирский федеральный университет

Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Синтезирована серия новых β-дикетонатных комплексов родия (I), содержащих 1-адамантилизоцианидный лиганд (acac)Rh(CO)(CNAAd) (**1a**), (dbm)Rh(CO)(CNAAd) (**2a**) и (hfac)Rh(CO)(CNAAd) (**3a**) (acac = ацетилацетонат, dbm = дибензоилметан, hfac = гексафторацетилацетон, Ad = 1-адамантил). Строение полученных соединений предложено на основании данных ИК- и ЯМР-спектров. Исследованы реакции новых комплексов с диэтиламино.

Ключевые слова: родий, изоцианидные лиганды, β-дикетонатные комплексы, переходные металлы.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (Проект 0287–2021–0012).

Работа выполнена с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Патрушева, А. А. Новые карбонил β-дикетонатные комплексы родия (I), содержащие 1-адамантилизоцианид / А. А. Патрушева, О. С. Чудин, В. В. Верпекин и др. // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(3). С. 431–439. DOI:10.17516/1998-2836-0306

Введение

Изоцианиды и их комплексы с переходными металлами находят широкое применение в химии. Они служат исходными реагентами для синтеза гетероциклических соединений [1–3], являются мономерами для получения перспективных функционализированных полимеров [4, 5], выступают стабилизаторами наночастиц [6]. Одним из важных свойств изоцианидов, координированных атомами переходных металлов, является способность селективно присоединять молекулы нуклеофилов, образуя различные карбеновые лиганды [7–9]. Благодаря этому изоцианидные комплексы являются важными прекурсорами ациклических и в некоторых случаях гетероциклических аминокарбеновых комплексов, представляющих особый интерес в качестве предшественников функциональных материалов и катализаторов [10], а также супромолекулярных систем, обладающих ценными свойствами светопоглощающих и излучающих оптических материалов [10, 11].

Однако сведения об β -дикетонатных комплексах родия (I) с изоцианидными лигандами ограничены только одной публикацией по синтезу и изучению комплексов типа $(\text{acac})\text{Rh}(\text{CN-R})_2$ и $(\text{acac})\text{Rh}(\text{CN-R})(\text{PPh}_3)$ [12]. Таким образом, синтез, установление физико-химических свойств и перспектив практического применения карбонил-изоцианидных и диизоцианидных β -дикетонатных комплексов родия (I) представляет фундаментальный интерес. Настоящая работа посвящена разработке методики синтеза и исследованию свойств новых изоцианидных комплексов карбонил(β -дикетонатов) родия (I), изучению их строения, химических и электрохимических свойств.

Экспериментальная часть

Все операции по синтезу и выделению проводили в атмосфере аргона. В работе использовали растворители (хлористый метилен, гексан, петролейный эфир, диэтиловый эфир), предварительно очищенные от примесей, следов воды и кислорода перегонкой в инертной атмосфере над соответствующими осушителями. Исходные соединения $(\text{acac})\text{Rh}(\text{CO})_2$, $(\text{dbm})\text{Rh}(\text{CO})_2$, $(\text{hfac})\text{Rh}(\text{CO})_2$, CNAd синтезированы по известным методикам [13, 14, 15].

Измерение спектров ИК проводили на ИК-Фурье-спектрометре Simex ФТ-801 (Новосибирск, РФ). Регистрация спектров ЯМР ^1H и ^{13}C выполняли на Фурье-спектрометре ЯМР AVANCE III 600 (Bruker, Германия). Химические сдвиги определены относительно остаточных протонов дейтерированных растворителей и приведены в миллионных долях (м.д.). Константы спин-спиновых взаимодействий указаны в герцах (Гц).

Синтез комплексов (β -diketonato) $\text{Rh}(\text{CO})(\text{CNAd})$

К раствору комплекса (β -diketonato) $\text{Rh}(\text{CO})_2$ (0.105 ммоль) в 4 мл хлористого метилена добавляли 20 мг (0.124 ммоль, 1.2 экв.) 1-адамантилаизоцианида (CNAd). В процессе добавления CNAd наблюдали изменение цвета раствора реакционной смеси и выделение пузырьков газа. Полученную смесь перемешивали в атмосфере аргона в течение 15 мин. Смесь упаривали. После кристаллизации из петролейного эфира в течение 12 часов и при 18 °C получали мелкие кристаллы, которые после удаления маточного раствора промывали гексаном и высушивали в вакууме.

(acac) $\text{Rh}(\text{CO})(\text{CNAd})$ (1a) – кристаллы зелено-коричневого цвета. Выход: 37 мг (0.095 ммоль, 90 %). ^1H ЯМР (CDCl_3 , 25°C), δ , м.д., J , Гц: 5.49 (с, 1H, $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$); 2.14 (с, 3H, $\text{H}_\gamma\text{-Ad}$); 2.11 (с, 6H, $\text{H}_\beta\text{-Ad}$); 2.03 (с, 3H, H_3C); 1.99 (с, 3H, H_3C); 1.69 (с, 6H, $\text{H}_\delta\text{-Ad}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , 25°C), δ , м.д., J , Гц: 187.3 (с, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}$); 186.9 (д, $J_{\text{RhC}}=74.91$, $\text{Rh}-\text{CO}$); 186.3 (с, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}$); 136.6 (д, $J_{\text{RhC}}=67.63$, $\text{Rh}-\text{CN}$); 100.1 (с, HC); 57.8 (с, $\text{C}_\alpha\text{-Ad}$); 43.5 (с, $\text{C}_\gamma\text{-Ad}$); 35.4 (с, $\text{C}_\beta\text{-Ad}$); 28.9 (с, $\text{C}_\delta\text{-Ad}$), 27.3 (с, H_3C); 27.1 (с, H_3C). ИК-спектр (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2168 ($\nu(\text{CN})$); 1996 ($\nu(\text{CO})$). Найдено (%): C, 52.56; H, 5.94; N, 3.90. $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{Rh}$. Вычислено (%): C, 52.19; H, 5.67; N, 3.58.

(dbm) $\text{Rh}(\text{CO})(\text{CNAd})$ (2a) – кристаллы черно-зеленого цвета. Выход: 48 мг (0.093 ммоль, 89 %). ^1H ЯМР (CDCl_3 , 25°C) δ , м.д., J , Гц: 7.95 (д, $^3J_{\text{HH}}=11.06$, 2H, $\text{H}_{\text{орто}}\text{-Ph}$); 7.94 (д, $^3J_{\text{HH}}=11.23$, 2H, $\text{H}_{\text{орто}}\text{-Ph}$); 7.49 (с, 1H, $\text{H}_{\text{пара}}\text{-Ph}$); 7.48 (с, 1H, $\text{H}_{\text{пара}}\text{-Ph}$); 7.44 (т, 4H, $\text{H}_{\text{мета}}\text{-Ph}$); 6.85 (с, 1H, $\text{HC}(\text{Ph})_2$); 2.18 (с, 9H, $\text{H}_\gamma\text{-Ad}$, $\text{H}_\beta\text{-Ad}$); 1.73 (с, 6H, $\text{H}_\delta\text{-Ad}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3), δ , м.д., J , Гц: 186.8 (д, $J_{\text{RhC}}=75.3$, $\text{Rh}-\text{CO}$); 182.1 (с, $\text{Ph}-\text{C}(=\text{O})$); 180.8 (с, $\text{Ph}-\text{C}(=\text{O})$); 139.6 (с, $\text{C}_{\text{кл}}\text{-Ph}$); 139.5 (с, $\text{C}_{\text{кл}}\text{-Ph}$); 137.1 (д, $J_{\text{RhC}}=73.9$, $\text{Rh}-\text{CNAd}$); 130.9 (с, $\text{C}_{\text{пара}}\text{-Ph}$); 130.8 (с, $\text{C}_{\text{пара}}\text{-Ph}$); 128.3 (с, 2C, $\text{C}_{\text{орто}}\text{-Ph}$); 128.2 (с, 2C, $\text{C}_{\text{орто}}\text{-Ph}$); 127.4

(с, 2C, $C_{\text{мета}}\text{-Ph}$); 127.3 (с, 2C, $C_{\text{мета}}\text{-Ph}$); 95.1 (с, HC); 57.9 (с, $C_{\alpha}\text{-Ad}$); 43.6 (с, $C_{\gamma}\text{-Ad}$); 35.5 (с, $C_{\beta}\text{-Ad}$); 28.9 (с, $C_{\delta}\text{-Ad}$). ИК-спектр (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2170 ($\nu(\text{CN})$); 1998 ($\nu(\text{CO})$).

(hfac)Rh(CO)(CNAd) (3a) – кристаллы черно-зеленого цвета. Выход: 49 мг (0.098 ммоль, 93 %). ^1H ЯМР (CDCl_3 , 25°C) δ , м.д., J , Гц: 6.29 (с, 1H, $\text{HC}(\text{CF}_3)_2$); 2.19 (с, 3H, $\text{H}_{\gamma}\text{-Ad}$); 2.13 (с, 6H, $\text{H}_{\beta}\text{-Ad}$); 1.72 (с, 6H, $\text{H}_{\delta}\text{-Ad}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3), δ , м.д., J , Гц: 184.4 (д, $J_{\text{RhC}}=78.06$, Rh-CO); 175.1 (к, $^2J_{\text{RhC}}=35.56$, $\text{F}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}$); 174.2 (к, $^2J_{\text{RhC}}=35.15$, $\text{F}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{Rh}(\text{CNAd})$); 132.0 (д, $J_{\text{RhC}}=73.16$, Rh-CN); 117.6 (к, $J_{\text{CF}}=283.65$, CF_3); 117.6 (к, $J_{\text{CF}}=284.05$, CF_3); 91.5 (с, HC); 58.6 (с, $C_{\alpha}\text{-Ad}$); 43.3 (с, $C_{\gamma}\text{-Ad}$); 35.3 (с, $C_{\beta}\text{-Ad}$); 28.8 (с, $C_{\delta}\text{-Ad}$). ИК-спектр (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2178 ($\nu(\text{CN})$); 2020 ($\nu(\text{CO})$). Найдено (%): C, 41.22; H, 3.62; N, 3.24. $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{Rh}$. Вычислено (%): C, 40.90; H, 3.23; N, 2.81.

Результаты и обсуждение

Установлено, что при взаимодействии соединений $(\beta\text{-diketonato})\text{Rh}(\text{CO})_2$ с 1-адамантилизоцианидом происходит замещение одного CO-лиганда при атоме родия, что приводит к образованию новых комплексов типа $(\beta\text{-diketonato})\text{Rh}(\text{CO})(\text{CNAd})$ [$\beta\text{-diketonato}$ = ацетилацетонат – асac (**1a**), дибензоилметан – dbm (**2a**), гексафторацетилацетонат – hfac (**3a**)] с выходами 90, 93 и 89 % соответственно (рис. 1).

Мониторинг реакций осуществляли с помощью ИК-спектроскопии. В табл. 1 приведены частоты валентных колебаний в области $\nu(\text{C}=\text{O})$ и $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ полученных изоцианидных комплексов **1a-3a**, а также для сравнительного анализа приведены данные спектров исходных дикарбонильных комплексов **1-3**, 1-адамантилизоцианидного лиганда и трифенилфосфиновых производных **1b-3b**.

Изучение ИК и ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопических характеристик полученных соединений позволяет сделать вывод о строении новых комплексов **1a-3a**. Как видно из данных табл. 1, введение изоцианидного лиганда приводит к смещению частот колебаний карбонильного лиганда $\nu(\text{CO})$ в изоцианидных комплексах **1a-3a** в низкочастотную область на $48\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ по сравнению с исходными соединениями **1-3**. При этом подобная замена карбонильного лиганда в комплексах **1-3** на трифенилфосфин приводит к более сильному сдвигу $\nu(\text{CO})$ в низкочастотную область ($69\text{--}72\text{ cm}^{-1}$) в комплексах **1b-3b**. Таким образом, на основании полученных данных по частотам валентных колебаний карбонильных групп в комплексах $(\beta\text{-diketonato})\text{Rh}(\text{CO})(\text{L})$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{CNAd}, \text{PPh}_3$) можно предположить, что электронодонорная способность 1-адамантилизоцианида больше чем у CO лиганда, но меньше чем у PPh_3 .

Дополнительным свидетельством наличия в новых β -дикетонатных комплексах **1a-3a** координированных изоцианидного и карбонильного лигандов являются данные спектров ЯМР ^1H

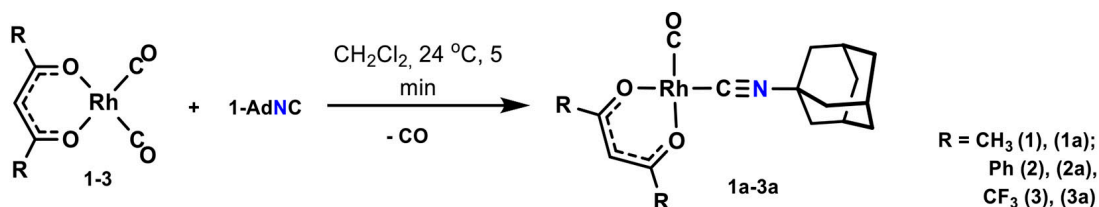


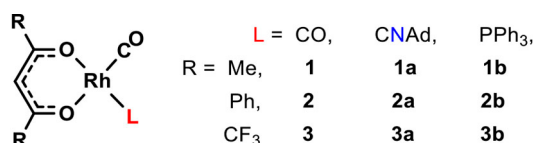
Рис. 1

Fig. 1

и ^{13}C (табл. 2). Так, в спектре ЯМР ^{13}C комплекса **1a** сигналы ядер углерода при δ 186.9 карбонильной группы (CO) и 136.6 м.д. изоцианидного лиганда (CN-) за счет координации с атомом родия имеют вид дублетов с близкими характерными значениями констант спин-спинового взаимодействия $J_{\text{RhC}}=74.9$ (CO) и 67.6 Гц (CN-). Комплекс **3a** содержит подобные сигналы при δ 184.4 ($J_{\text{RhC}}=78.1$ Гц, CO) и δ 132.0 м.д. ($J_{\text{RhC}}=73.2$ Гц, CN).

Таблица 1. Данные ИК-спектров комплексов (β -diketonato)Rh(CO)(L) (L = CO (**1–3**), CNAd (**1a–3a**), PPh_3 (**1b–3b**)) и исходного 1-адамантилизоцианида

Table 1. IR data of (β -diketonato)Rh(CO)(L) complexes [L = CO (**1–3**), CNAd (**1a–3a**), PPh_3 (**1b–3b**)] and 1-adamantyl isocyanide



	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\Delta^*(\text{C}\equiv\text{N})$
Ad-N \equiv C	-	2133	-
1	2084, 2012	-	-
1a	1996	2168	35
1b**	1978	-	-
2	2084, 2014	-	-
2a	1998	2170	37
2b**	1980	-	-
3	2102, 2038	-	-
3a	2020	2178	45
3b**	1998	-	-

* – разность частот колебаний связи CN координированного и свободного AdNC.

* – The values of $\Delta(\text{C}\equiv\text{N}) = \nu(\text{C}\equiv\text{N})_{\text{coord}} - \nu(\text{C}\equiv\text{N})_{\text{free}}$.

** – данные для комплексов **1b–3b** (синтезированных по известным методикам) получены нами и соответствуют литературным [13, 14, 16, 17]

** – data of compounds **1b–3b** (synthesized by known methods) was obtained by us and corresponds to literature data [13, 14, 16, 17]

Таблица 2. Данные спектров ЯМР* ^1H и ^{13}C комплексов **1a–3a**

Table 2. ^1H and ^{13}C NMR* data of complexes **1a–3a**

№ соединения	^1H	^{13}C		
	(RCO) $_2$ CH	(RCO) $_2$ CH	[Rh]-CO	[Rh]-CNR'
1a	5.49 c	100.1 c	186.6 д, $J_{\text{RhC}}=74.9$	136.6 д, $J_{\text{RhC}}= 67.6$
2a	6.85 c	95.1 c	186.8 д, $J_{\text{RhC}}=75.3$	137.1 д, $J_{\text{RhC}}= 73.9$
3a	6.29 c	91.5 c	184.4 д, $J_{\text{RhC}}=78.1$	132.0 д, $J_{\text{RhC}}= 73.2$

* – регистрация спектров осуществлялась при 25°C в растворе CDCl_3 .

* – registered at 25°C in CDCl_3 solution.

При координации изоцианидного лиганда с атомом родия исходная симметрия молекул соединений **1–3** нарушается и в результате терминальные заместители **R** симметричного β -дикетонатного лиганда $[\mathbf{R}-\text{C}(=\text{O})]_2\text{CH}$ в образовавшихся комплексах **1a–3a** [**R** = CH_3 (**1a**), Ph (**2a**), CF_3 (**3a**)] имеют различное химическое окружение, что приводит к обнаружению отдельных характерных сигналов неэквивалентных **R**-групп лиганда в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C . При этом сигналы двух неэквивалентных трифторметильных заместителей комплекса **3a** в спектре ЯМР ^{13}C при δ 117.64 и 117.59 м.д. имеют вид кватретов за счет расщепления на ядрах атомов фтора (рис. 2).

Известно, что при координации изоцианидов с переходными металлами в высоких степенях окисления возможно протекание реакции присоединения различных нуклеофилов к углеродному атому $\text{C}\equiv\text{N}$ -группы с образованием соответствующих аминокарбеновых комплексов [6–10]. Электрофильным центром в данных реакциях является атом углерода, координированного изоцианида. Ранее было показано, что хорошим показателем электрофильного характера (и, следовательно, способности подвергаться нуклеофильной атаке) изоцианидного лиганда в его металлокомплексах является разность частот колебаний координированного и свободного изоцианида, которая коррелирует с величиной относительного положительного заряда на атоме углерода. При этом чем выше разность частот колебаний, тем больше δ^+ на атоме углерода, координированного с металлом. Поэтому считается, что атаке должен подвергаться комплекс, в котором $\Delta\nu = \nu(\text{CN})_{\text{коорд.}} - \nu(\text{CN})_{\text{свободн.}} \geq 40 \text{ см}^{-1}$ [6–10].

Рассчитанная таким образом величина $\Delta(\text{C}\equiv\text{N}) = 35 \text{ см}^{-1}$ и 37 см^{-1} для комплексов **1a** и **2a** (табл. 1), соответственно, указывает на недостаточный электрофильный характер атома углерода координированного лиганда CNAAd . Действительно, комплексы **1a** и **2a** не реагируют с диэтиламином, о чем свидетельствуют ИК- и ЯМР-спектры соответствующих реакционных смесей, содержащих только сигналы исходных комплексов **1a** или **2a**. При этом в литературе отсутствуют какие-либо данные о превращениях координированных изоцианидов в аминокарбеновые на металлическом центре Rh(I), а известные немногочисленные случаи подобного превращения изучены на примерах изоцианидных комплексов родия (III) [18].

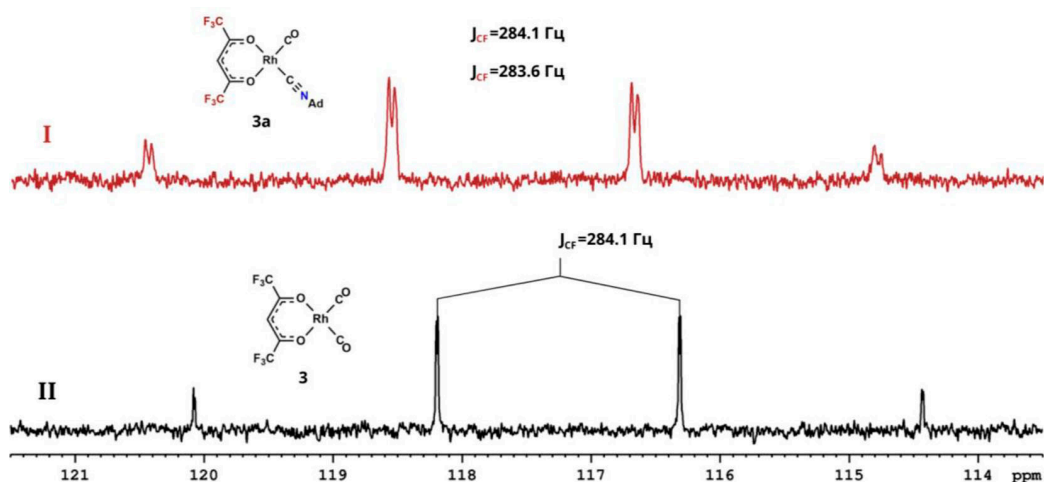


Рис. 2. Сигналы CF_3 -групп в комплексах **3a** – (I) и **3** – (II) в спектрах ЯМР ^{13}C

Fig. 1. CF_3 -groups signals area in the ^{13}C NMR spectra of complexes **3a** – (I) and **3** – (II)

В отличие от комплексов **1a** и **2a**, присутствие сильных электроноакцепторных CF_3 -заместителей в комплексе **3a** способствует увеличению относительного положительного заряда на атоме Rh(I) за счет уменьшения обратного донирования электронной плотности с атома родия на атом углерода изоцианида, что приводит к увеличению электрофильного характера атома углерода CNAd лиганда. При этом величина $\Delta(\text{C}\equiv\text{N}) = 45 \text{ см}^{-1}$ комплекса **3a** предполагает возможность нуклеофильной атаки изоцианидного лиганда. Действительно, реакция диэтиламина с комплексом **3a** протекает. Однако образование аминокарбенового лиганда, координированного с атомом родия, предполагало бы исчезновение в ИК-спектрах нового соединения полосы валентных колебаний связи $\text{C}\equiv\text{N}$ и значительное смещение полосы $\nu(\text{CO})$ в низкочастотную область. Вместо этого через пять минут после добавления двух эквивалентов диэтиламина к раствору **3a** ИК-спектр содержит новые полосы $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ при 2166 см^{-1} и $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ при 1999 см^{-1} , незначительно смвинутые в низкочастотную область относительно полос исходного соединения **3a** (рис. 3).

Наблюдаемые изменения в ИК-спектре позволяют предположить, что в результате взаимодействия происходит координация молекулы диэтиламина по атому родия в изоцианидном комплексе $(\text{hfac})\text{Rh}(\text{CO})(\text{CNAd})$ (**3a**) с образованием необычного 18e-соединения $(\text{hfac})\text{Rh}(\text{CO})(\text{CNAd})\cdot\text{Et}_2\text{NH}$ (**3в**). Способность плоскокватратных шестнадцатилэктронных комплексов родия (I) дополнительно координировать двухэлектронные лиганды в аксиальное положение с образованием восемнадцатилэктронных интермедиатов была изучена в ряде работ [12, 19, 20].

Изучение реакции комплекса **3a** с Et_2NH методом спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C также показало наличие новых характерных сигналов протона дикетонатного лиганда, протона NH-группировки,

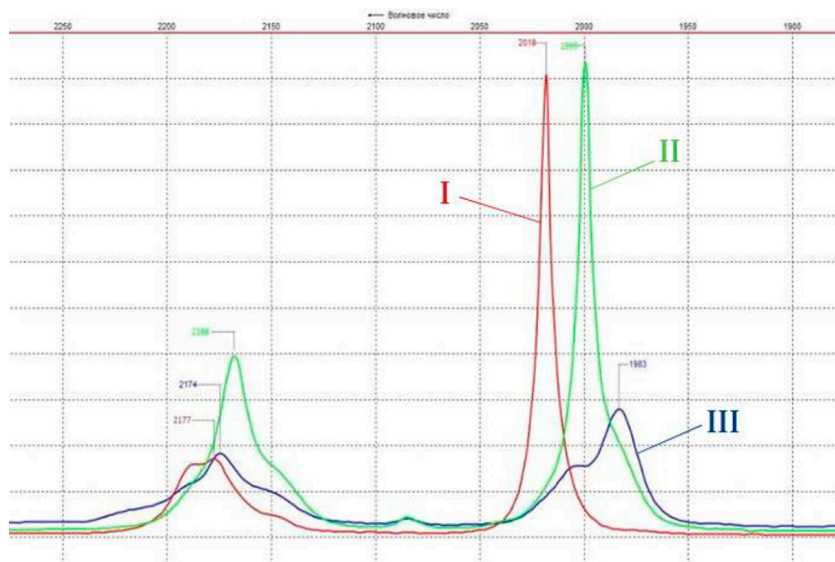


Рис. 3. ИК-спектры реакции взаимодействия комплекса **3a** с диэтиламином в дихлорметане. I – исходный комплекс **3a**, II – реакционная смесь после добавления Et_2NH и образования комплекса $(\text{hfac})\text{Rh}(\text{CO})(\text{CNAd})\cdot\text{Et}_2\text{NH}$ (**3в**), III – реакционная смесь через 48 часов, превращение комплекса **3в** в $(\text{hfac})\text{Rh}(\text{CO})[\text{C}-(\text{NEt}_2)\text{NHAd}]$ (**3r**)

Fig. 3. IR spectra of reaction between the complex **3a** and diethylamine in DCM solution. I – initial complex **3a**, II – reaction mixture after Et_2NH addition, formation of $(\text{hfac})\text{Rh}(\text{CO})(\text{CNAd})\cdot\text{Et}_2\text{NH}$ (**3в**), III – reaction mixture after 48 hours, transformation of **3в** into $(\text{hfac})\text{Rh}(\text{CO})[\text{C}-(\text{NEt}_2)\text{NHAd}]$ (**3r**)

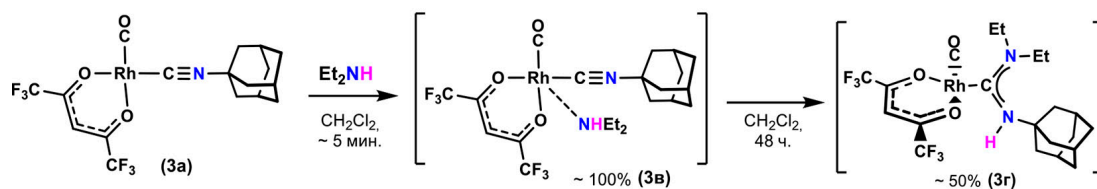


Рис. 4

Fig. 4

а также дублетных сигналов ядер углерода в характерной области, координированных с атомом родия CO и CNAд лигандов. Мониторинг реакции в течение 48 часов выявил дополнительные изменения в ИК- и ЯМР-спектрах. А именно, уменьшение интенсивности полос в ИК-спектре комплекса (3в) и одновременное появление новой низкочастотной полосы $\nu(\text{CO})$ при 1983 см^{-1} (рис. 3-III). В спектре ЯМР C^{13} наряду с сигналом CO группы комплекса 3в обнаружены два дублетных сигнала, характерных для ядер углерода CO группы при $\delta 183.2 \text{ м.д.}$ ($J_{\text{RhC}}=78.9 \text{ Гц}$) и диаминокарбеновой группировки при $\delta 186.0 \text{ м.д.}$ ($J_{\text{RhC}}=71.5$). Вероятная схема превращения комплекса 3а в результате реакции с Et_2NH , предложенная на основании наблюдаемых изменений в ИК- и ЯМР-спектрах, представлена на рис. 4.

Таким образом, в результате проведенного исследования разработан простой метод синтеза новых изоцианидных комплексов карбонил (β -дикетонатов) родия (I) ($\text{asacRh}(\text{CO})(\text{CNAд})$ (1а), $(\text{dbmRh}(\text{CO})(\text{CNAд})$ (2а) и $(\text{hfacRh}(\text{CO})(\text{CNAд})$ (3а) путем замещения карбонильных групп в известных комплексах $(\text{asacRh}(\text{CO})_2)$, $(\text{dbmRh}(\text{CO})_2)$ и $(\text{hfacRh}(\text{CO})_2)$ на 1-адамантилизоцианидный лиганд CNAд. Вывод о строении новых соединений сделан на основании данных ИК- и ЯМР-спектров. Установлено, что взаимодействие диэтиламина с карбонилизоцианидными комплексами родия (I) возможно только при наличии сильных электроноакцепторных CF_3 -заместителей в β -дикетонатном фрагменте комплекса 3а.

Список литературы / References

1. Lygin A.V., de Meijere A. Isocyanides in the Synthesis of Nitrogen Heterocycles. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. 49, 9094–9124.
2. Collet J.W., Roose Th.R., Ruijter E., Maes B.U.W., Orru R.V.A. Base Metal Catalyzed Isocyanide Insertions. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020.59, 540–558.
3. Massarotti A., Brunelli F., Aprile S., Giustiniano M., Tron G.C. Medicinal Chemistry of Isocyanides. *Chem. Rev.* 2021. 121(17), 10742–10788.
4. Suginome M., Ito Y. Transition Metal-Mediated Polymerization of Isocyanides. *Polymer Synthesis. Advances in Polymer Science*2004. 171, 77–136.
5. Cai Zh., Ren Y., Li X., Shi J., Tong B., Dong Y. Functional Isocyanide-Based Polymers. *Acc. Chem. Res.* 2020. 53(12), 2879–2891.
6. Angelici R.J., Lazar M. Isocyanide Ligands Adsorbed on Metal Surfaces: Applications in Catalysis, Nanochemistry, and Molecular Electronics. *Inorg. Chem.* 2008. 47, 9155–9165.
7. Michelin R.A., Pombeiro A.J.L., Guedes da Silva M.F.C. Aminocarbene complexes derived from nucleophilic addition to isocyanide ligands. *Coord. Chem. Rev.* 2001. 218, 75–112.

8. Boyarskiy V.P., Bokach N. A., Luzyanin K. V., Kukushkin V. Yu. Metal-Mediated and Metal-Catalyzed Reactions of Isocyanides. *Chem. Rev.* 2015. 115(7), 2698–2779.
9. Kinzhalov M.A., Boyarskii V.P. Structure of isocyanide palladium (II) complexes and their reactivity toward nitrogen nucleophiles. *Russ. J. Gen. Chem.* 2015/85, 2313–2333.
10. Kinzhalov M.A., Luzyanin K. V. Synthesis and Contemporary Applications of Platinum Group Metals Complexes with Acyclic Diaminocarbene Ligands (Review). *Rus. J. Inorg. Chem.* 2022. 67(1), 48–90.
11. Sutton G.D., Olumba M. E., Nguyen Y.H., Teets Th.S. The diverse functions of isocyanides in phosphorescent metal complexes. *Dalton Trans.* 2021. **50**, 17851–17863.
12. Kaneshima T., Kawakami K., Tanaka T. Acetylacetonatobis (isocyanide)-(tetracyanoethylene) rhodium and related complexes. Rotation of tetracyanoethylene. *Inorg. Chim. Acta.* 1975. 15, 161–166.
13. Варшавский Ю.С., Черкасова Т.Г., Пашкевич К.И. Способ получения дикарбонильных комплексов родия (I) с бидентатными лигандами. *Журнал неорганической химии.* 1967. 12, 1709.
14. Bonati F., Wilkinson G. Dicarboxyl- β -diketonato- and Related Complexes of Rhodium (I). *J. Chem. Soc.* 1964. 600, 3156–3161.
15. Zakrzewski J., Huras B., Kielczewska A. Synthesis of Isoselenocyanates. *Synthesis.* 2016. 48(01), 85–96.
16. Lamprecht D., Lamprecht G.J., Botha J.M., Umakoshi K., Sasaki Y. Carbonyl(1,3-diphenyl-1,3-propanedionato-*O*, *O'*)(triphenylphosphine-*P*)rhodium(I). *Acta Cryst. Sec.* 1997. 53, 1403–1405.
17. Brink A., Roodt A., Steyl G., Visser H. G. Steric vs. electronic anomaly observed from iodomethane oxidative addition to tertiary phosphine modified rhodium(I) acetylacetonato complexes following progressive phenyl replacement by cyclohexyl [$PR_3 = PPh_3, PPh_2Cy, PPhCy_2$ and PCy_3]. *Dalton Trans.* 2010.**39**, 5572–5578.
18. Boschi T., Licoccia S., Paolesse R., Tagliatesta P., Pelizzi G., Vitali F. Synthesis and reactivity toward nucleophiles of bis(isocyanide)(porphyrinato)rhodium(III) complexes. Crystal and molecular structure of a novel carbene complex: $\{(TPP)Rh(PhCH_2NC)[C(NHCH_2Ph)_2]PF_6\}$. *Organometallics.* 1989. 8(2), 330–336.
19. Hopmann K.H., Stuurman N.F., Muller A., Conradie J. Substitution and Isomerization of Asymmetric β -Diketonato Rhodium(I) Complexes: A Crystallographic and Computational Study. *Organometallics.* 2010. 29, 2446–2458.
20. Erasmusa J.C., Conradie J. Chemical and electrochemical oxidation of $[Rh(\beta\text{-diketonato})(CO)(P(OCH_2)_3CCH_3)]$: an experimental and DFT study. *Dalton Trans.* 2013. 42, 8655–8666.