ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
им. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ДОКЛАД ОБ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ

РЕАКЦИЯ ЦИКЛИЗАЦИИ АЛКИНОВ КАК ОБЩИЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПИ-КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ

1.4.8. «Химия элементоорганических соединений».

Автор: Колос Андрей Владимирович
Научный руководитель: д.х.н. Перекалин Дмитрий Сергеевич

Москва – 2025

Введение

Металлокомплексный катализ является одним из ключевых методов селективной функционализации органических соединений. Он позволяет превращать доступные исходные вещества в продукты со сложной структурой в минимальное количество стадий, при этом являясь толерантным к функциональным группам. Несмотря на огромный прогресс в этой области, проведение каталитических реакций с высокой регио- и стереоселективностью остается трудной задачей. Одним из наиболее активных катализаторов активации C-H связей является соединение родия $[(C_5Me_5)RhCl_2]_2$, однако для оптимизации его селективности часто требуется вариация заместителей в лиганде. Поэтому разработка удобных методов синтеза комплексов родия с замещёнными циклопентадиенильными лигандами является актуальной задачей.

Целью работы является исследование реакций циклизации алкинов в координационной сфере родия для получения каталитически активных циклопентадиенильных комплексов.

1. Реакции бис-этиленового комплекса родия (I) с алкинами.

Изучение реакций взаимодействия алкинов с производными родия мы начали с родоначального соединения **1** с этиленовыми лигандами – $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$. Этот комплекс широко используется в качестве исходного для металлорганического синтеза [1], однако его реакции с алкинами на удивление не были ранее описаны.

Было обнаружено, что *терминальные* алкины в присутствии каталитических количеств комплекса **1** тримеризуются в арены **2** уже при комнатной температуре (Схема 1). Реакция проходит более полно при нагревании, при этом наблюдается преимущественное образование 1,2,4-замещённых аренов.

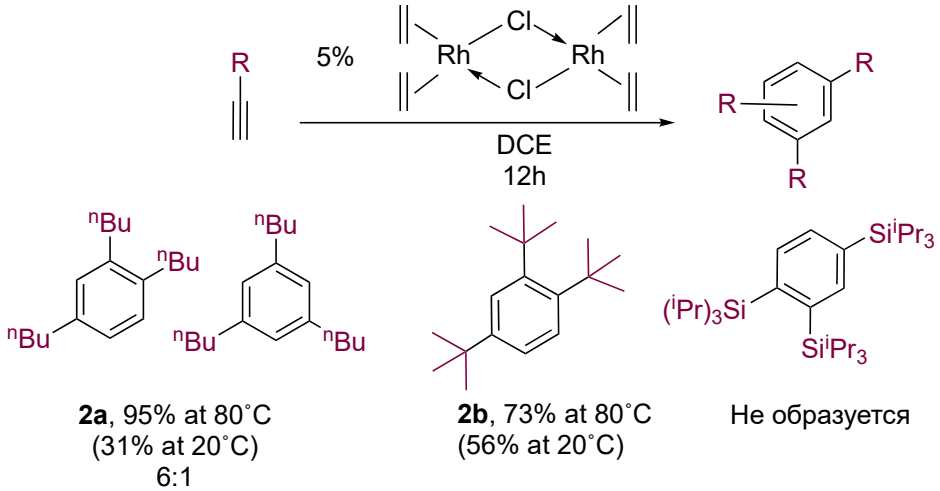


Схема 1.

В случае *интернальных* алкинов тримеризация начинается только при нагревании до 80 °C, при этом гексазамещенные арены **3** образуются с хорошим выходом, а снижение выхода **3a**, можно связать с высокой летучестью 2-бутина (Схема 2). Толан и объемный бис(триметилсилил)ацетилен не тримеризуются в этих условиях.

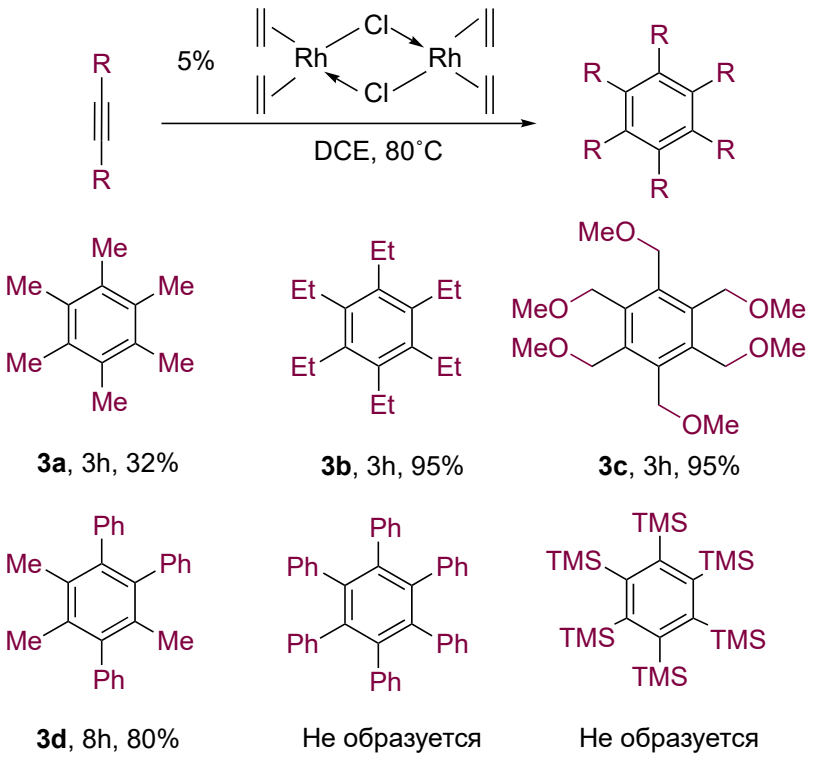


Схема 2.

Стехиометрические реакции **1** с *терминальными* алкинами протекают стремительно с образованием аренов; интермедиаты этого процесса выделить не удалось. Аналогичные реакции **1** с *интернальными* алкинами при комнатной температуре приводят к образованию фиолетовых комплексов $[(C_4Et_4)Rh_2Cl_2(C_2H_4)]_2$ (**4a–c**) с почти количественным выходом согласно ЯМР ^{1}H (Схема 3). Эти соединения неустойчивы и медленно теряют этиленовые лиганды, образуя нерастворимые черные продукты. Тем не менее, нам удалось выделить комплексы **4a–c** (выходы 50–70%) и установить строение этильного производного **4b** методом рентгеноструктурного анализа (Рисунок 1). Нагревание комплексов **4** с алкинами приводит к образованию аренов **3**, что подтверждает предположение о возможной роли таких металлоциклических соединений в качестве интермедиатов тримеризации.

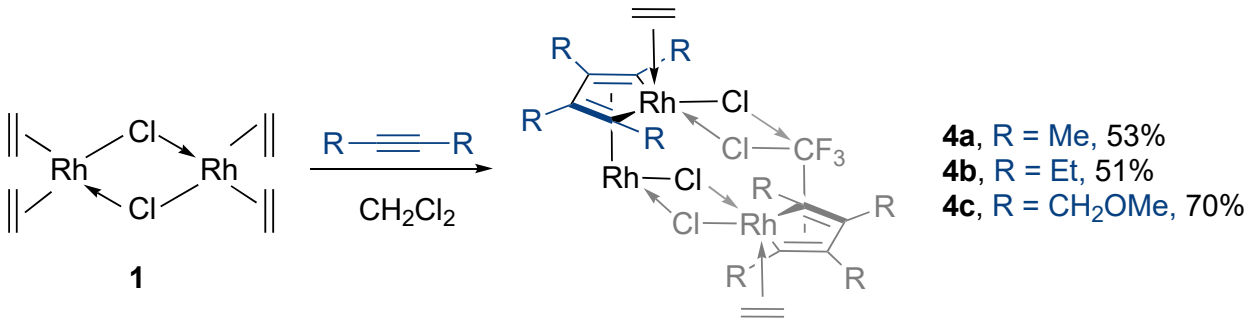


Схема 3.

Реакции металлоциклов **4a–d** (полученных *in situ* из **1**) с CpTl привели к образованию темно-красных металлоценов $CpRh(C_4R_4RhCp)$ (**5a–d**, выходы 67–92%) (схема 4). Структура тетраметил-замещенного комплекса **5a** была установлена методом РСА (Рисунок 1). Комплексы **5a–d** оказались значительно менее реакционноспособными, чем

4a–d, благодаря заполненным электронным оболочкам металлов и прочно связанным циклопентадиенильным лигандам. Например, комплекс **5b**, в отличие от **4b**, не реагирует с дополнительной молекулой алкина и донорными лигандами, такими как CO и ^{t}BuNC. Металлоценовые соединения **5** также были умеренно стабильны в растворе на воздухе, хотя легко окислялись на силикагеле. В случае наиболее стабильного тетрафенил-замещенного производного **5d** такое окисление привело к образованию необычного «эпоксидного» комплекса CpRh(C_4Ph_4ORhCp) (**6**, 56%) (Схема 3). Окисление тетраметил-замещенного аналога **5a** иодом привело к разложению металлацикла с образованием иодида $[CpRhI_2]_x$ (**7**, 23%).

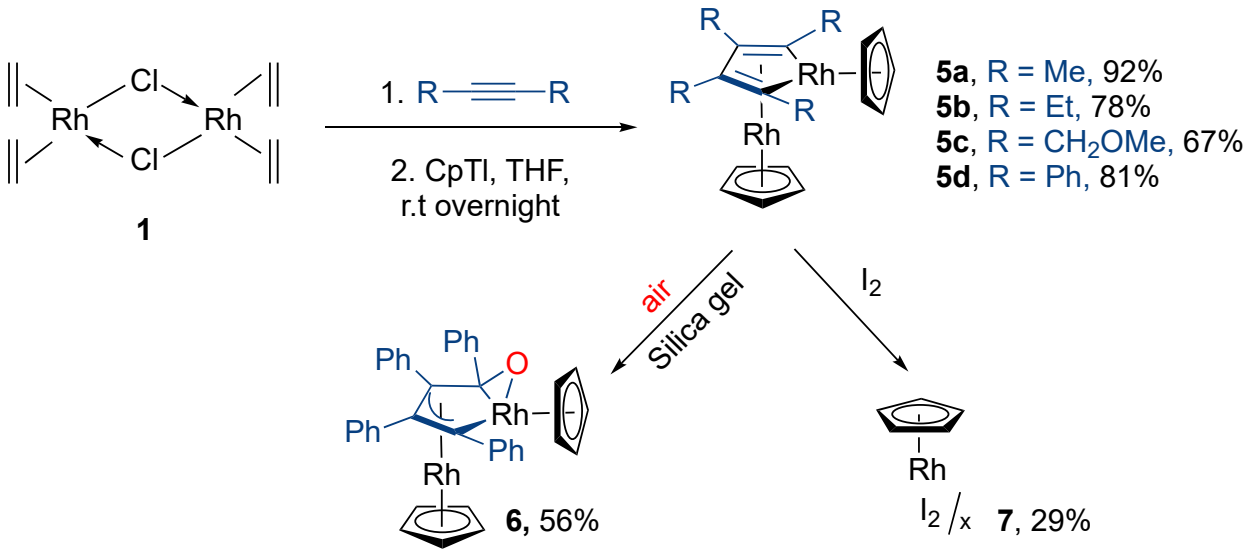


Схема 4.

Стекинг-реакции [2] металлоценов **5a–d** с дикатионным фрагментом $[CpRh]^{2+}$ (полученным из $[CpRhI_2]_x$ и $AgBF_4$ в CH_3NO_2) позволяют получить уникальные трёхпалубные комплексы $[CpRh(\mu\text{-}C_4R_4RhCp)RhCp](BF_4)_2$ (**8a–d**; Схема 5). Важно отметить, что фрагмент $[CpRh]^{2+}$ координируется к наиболее электроно-донорному циклу RhC_4, а не к циклопентадиенильным кольцам **5a–c** или фенильным кольцам **5d**. Структура комплекса **8b**-PF_6 была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (рисунок 1). Соединения **8** являются редкими примерами трёхпалубных комплексов с переходным металлом в центральном кольце. В отличие от многих других трехпалубных комплексов, дикатионы **8** достаточно устойчивы к нуклеофильной атаке, например не реагируют с MeCN или ДМСО. Это можно объяснить делокализацией положительного заряда по трем атомам металла, а также стерической защитой, обеспечиваемой заместителями в центральном кольце.

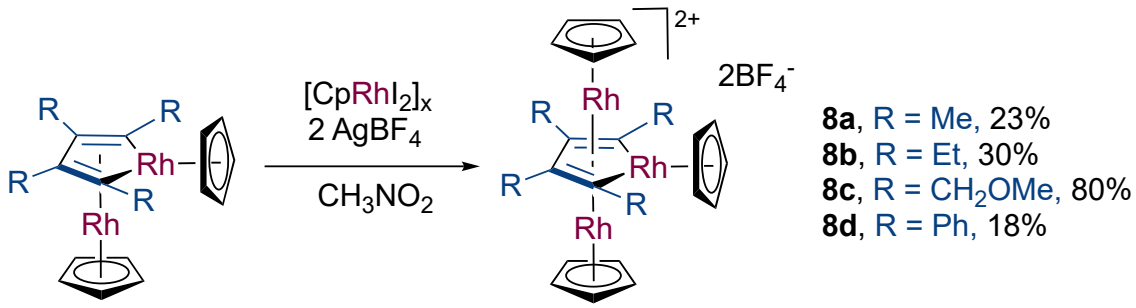


Схема 5.

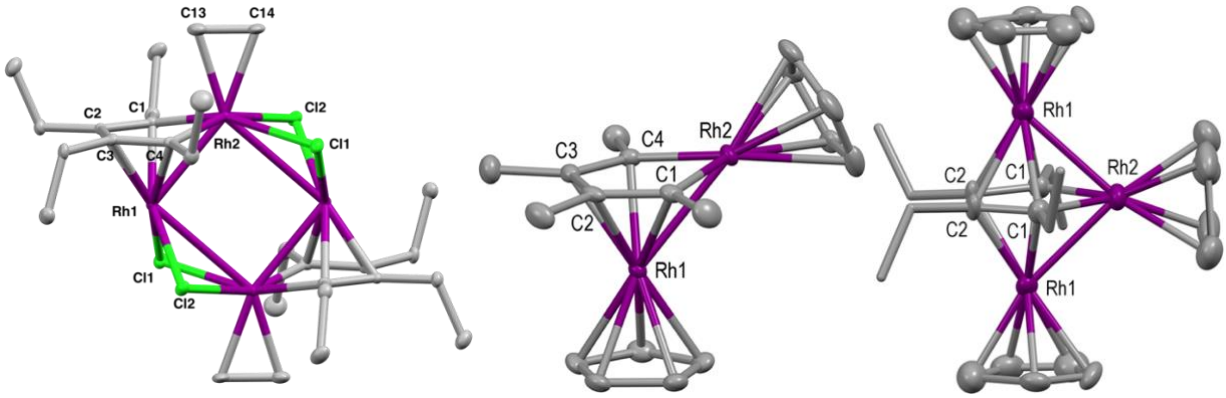


Рисунок 1. Кристаллическая структура соединений **4b** (слева), **5a** (в центре), **8b** (справа).

2. Реакция циклооктадиенового комплекса родия (I) с алкинами.

Столкнувшись с невозможностью получения циклопентадиенильных производных из алкинов и бисэтиленового комплекса $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ (**1**), мы решили использовать прекурсор $[(cod)RhCl]_2$ (**9**) содержащий циклооктадиеновый лиганд (Схема 6). В отличие от этилена, такой бидентатный лиганд прочно связывается с атомом родия и не вытесняется алкинами. Для того, чтобы комплекс $[(cod)RhCl]_2$ мог взаимодействовать с алкинами необходимо сначала удалить хлоридный лиганд.

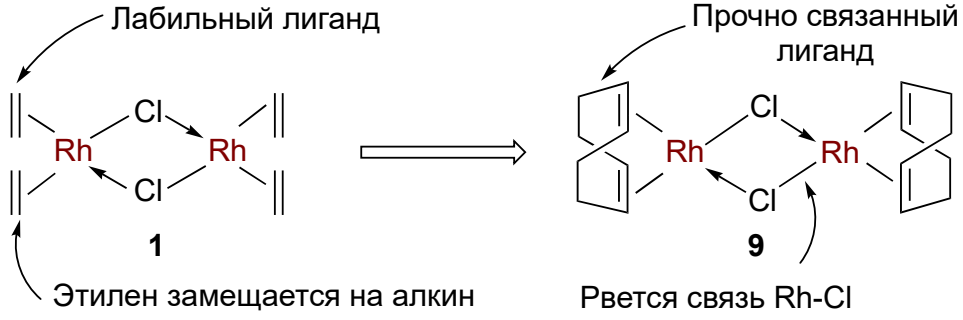


Схема 6.

Мы обнаружили, что реакция $[(cod)RhCl]_2$ с *трет*-бутилацетиленом в присутствии $AlCl_3$ (для связывания хлорида) позволяет получить целевой циклопентадиенильный комплекс $[(\eta^5\text{-}C_5H_2{}^t\!Bu_2CH_2{}^t\!Bu)RhCl_2]_2$ (**10**) в одну стадию с выходом 95% (Схема 7).

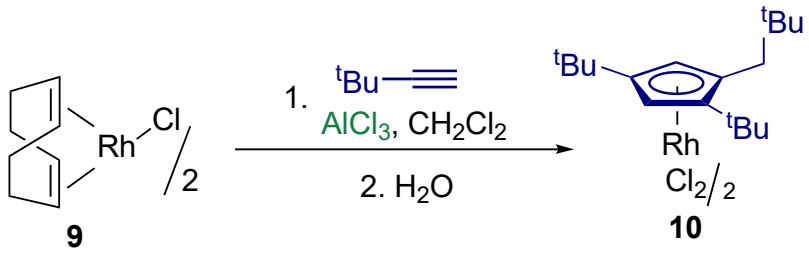


Схема 7.

Интересно, что использование других распространённых кислот Льюиса, таких как BF_3, $TiCl_4$ или $FeCl_3$, не дает продукт **10**. Однако, применение устойчивого к гидролизу $InBr_3$ привело к образованию фульвенового соединения **11** с выходом 70% (Схема 8). По-видимому, реакция $[(cod)RhCl]_2$ с *трет*-бутилацетиленом в присутствии $AlCl_3$ также первоначально дает катион **11**, который далее превращается в **10** под действием HCl, образующейся при гидролизе $AlCl_3$. Это предположение мы подтвердили модельной реакцией – фульвеновый комплекс **11** взаимодействует с HCl (полученной *in situ* из TMSCl и MeOH) с образованием **10** практически с количественным выходом. При этом реакция **11** с хлорид-анионом в отсутствие источника протонов не дает **10**, а приводит к замещению фульвенового лиганда и образованию исходного $[(cod)RhCl]_2$. С другой стороны, протонирование катиона **11** с помощью HBF_4 в MeCN и последующая обработка реакционной смеси источником хлорид аниона приводит к образованию хлоридного комплекса **10** с выходом 80%.

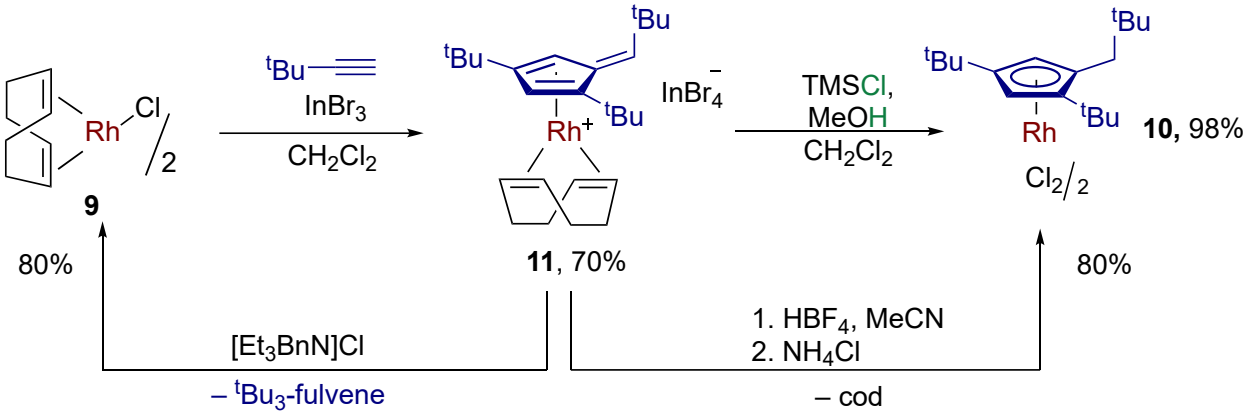
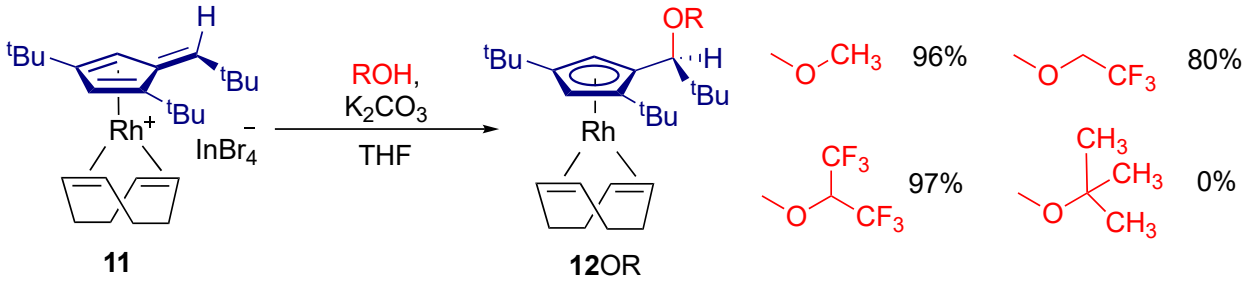


Схема 8.

Разработанный одностадийный синтез значительно упрощает получение катализатора **10**, однако этот метод не позволяет варьировать структуру комплекса. Так реакции $[(cod)RhCl]_2$ с другими терминальными алкинами, такими как 1-гексин или фенилацетилен, в присутствии $InBr_3$ или $AlCl_3$ не привели к образованию подобных циклопентадиенильных комплексов. Поэтому мы исследовали возможность модификации структуры катализатора путем добавления нуклеофилов к фульвеновому комплексу **11**. Было обнаружено, что катион **11** диастереоселективно реагирует со спиртами в присутствии основания с образованием алкокси-замещенных комплексов $(C_5H_2{}^tBu_2CH(OR){}^tBu)Rh(cod)$ (**12**OR) с выходами 80–97% (схема 9). Нуклеофильное присоединение происходит только с менее затрудненной стороны фульвеновой двойной связи (противоположной от атома родия).

Первичные спирты, такие как MeOH и CF_3CH_2OH, реагируют заметно быстрее, чем вторичный $(CF_3)_2CHOH$, по-видимому, из-за меньшего стерического отталкивания, а третичные спирты не вступают в реакцию.



11 **12**OR

Схема 9.

Структура комплексов **12**OMe, **12**OCH_2CF_3 и **12**$OCH(CF_3)_2$ была установлена методом РСА. Введение группы $OCH(CF_3)_2$ смещает в сторону атома родия ^{t}Bu заместитель и блокирует вращение связи Cp−CH^{t}BuOR (C5-C6), что значительно увеличивает экранирование координационной сферы метала (Рисунок 2).

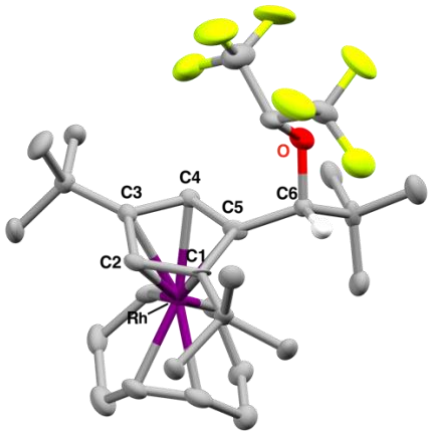
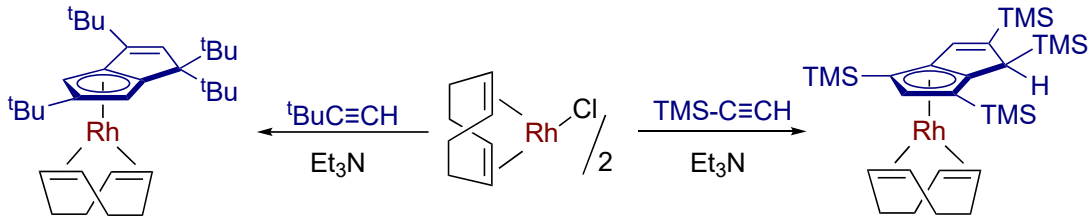


Рисунок 2. Кристаллическая структура соединений **12**$OCH(CF_3)_2$.

3. Тетрамеризация терминальных алкинов в координационной сфере родия в присутствии основания.

Исходный циклооктадиеновый комплекс родия **9** реагирует с *трет*-бутилацетиленом иначе, если вместо кислоты Льюиса использовать основание – Et_3N (Схема 10). Вместо продукта тримеризации **10** образуется комплекс **13** (выход 65%) с бициклическим лигандом, построенным из четырёх молекул алкина. Примечательно, что в структуре комплекса две *трет*-бутильные группы оказываются при одном атоме углерода из-за миграции в процессе циклизации. Такое близкое расположение двух объемных заместителей делает комплекс **13** чрезвычайно стерически загруженным. Введение в эту реакцию триметилсилилацетилена приводит к образованию родственного циклопентадиенильного комплекса родия **14** с выходом 79% [3]. Лиганд в комплексе **14** так же построен из четырех молекул ацетилена, но порядок расположения заместителей отличается от **13**. Нам не удалось получить циклопентадиенильные комплексы родия при использовании в циклизации других терминальных алкинов таких как фенилацетилен, циклопропилацетилен, 1-гексин и TIPS-ацетилен.



13, 65% **9** **14**, 79%

Схема 10.

4. Перекрестная циклизация двух разных алкинов в координационной сфере циклооктадиенового комплекса родия (I).

Поскольку модификация структуры пенталенового комплекса **13** невозможна, было принято решение добавить в реакцию **9** с *трет*-бутил-ацетиленом активированный интернальный алкин − этил-2-бутиноат (Схема 11) [4]. Проведение такой перекрестной циклизации приводит к образованию циклопентадиенильного комплекса **15** с отличным выходом. Циклопентадиенильный лиганд в этом случае построен из двух молекул интернального алкина и одной молекулы *трет*-бутилацетилена, кроме того в структуру включается гидроксильная группа, которая вероятно помогает завершить циклизацию. Добавка воды в реакционную смесь повышает выход продукта. При этом добавление спиртов не приводит к включению алкоксидной группы в структуру комплекса, вероятно из-за пространственных препятствий. Циклизация 1,4-диметоксибут-2-ина с *трет*-бутилацетиленом так же приводит к образованию циклопентадиенильного комплекса **16** построенного из двух молекул интернального алкина и одной молекулы терминального алкина. Примечательно, что в процессе реакции наблюдается превращение группы CH_2OMe в формильную.

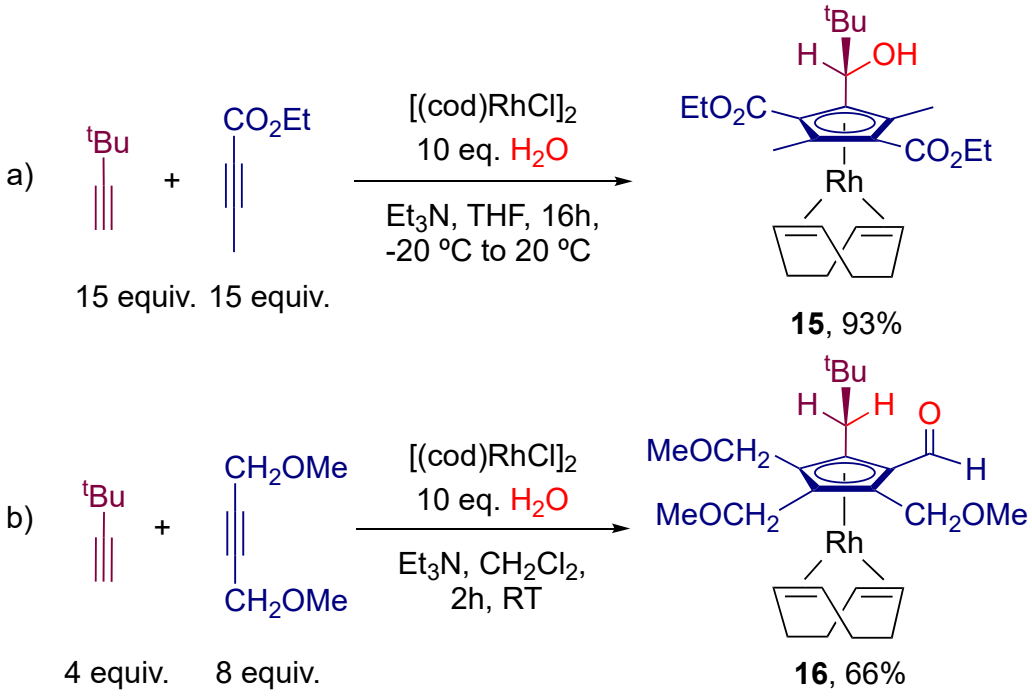


Схема 11.

Кросс-циклизацию можно успешно провести и с участием триметилсилил-ацетилена в качестве терминального алкина. Его реакция с комплексом **9** и этил-2-бутиноатом дает бициклический циклопентадиенильный комплекс **17**, построенный из одной молекулы терминального алкина и трёх молекул интернального алкина (Схема 12a). При этом происходит миграция заместителя и сложноэфирная группа оказывается при одном атоме углерода с метильной группой. Структура комплекса подтверждена рентгеноструктурным анализом (Рисунок 3). Циклизация триметилсилил-ацетилена с 1,4-диметоксибут-2-ином приводит к смеси двух пенталеновых комплексов с низким выходом и не представляет синтетического интереса. Аналогичная реакция с более активным метиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты (ДМАД) селективно дает необычный продукт **18** (61%; Схема 12b). Циклопентадиенильный лиганд в **18** построен из двух молекул терминального алкина и двух молекул интернального алкина. Примечательно, что одна из сложноэфирных групп трансформируется во внутримолекулярный C–O–C мостик. Аналогичный комплекс **18**^{t}Bu образуется и в реакции ДМАД с *трет*-бутилацетиленом и $[(cod)RhCl]_2$, хотя и с более низким выходом – 29%.

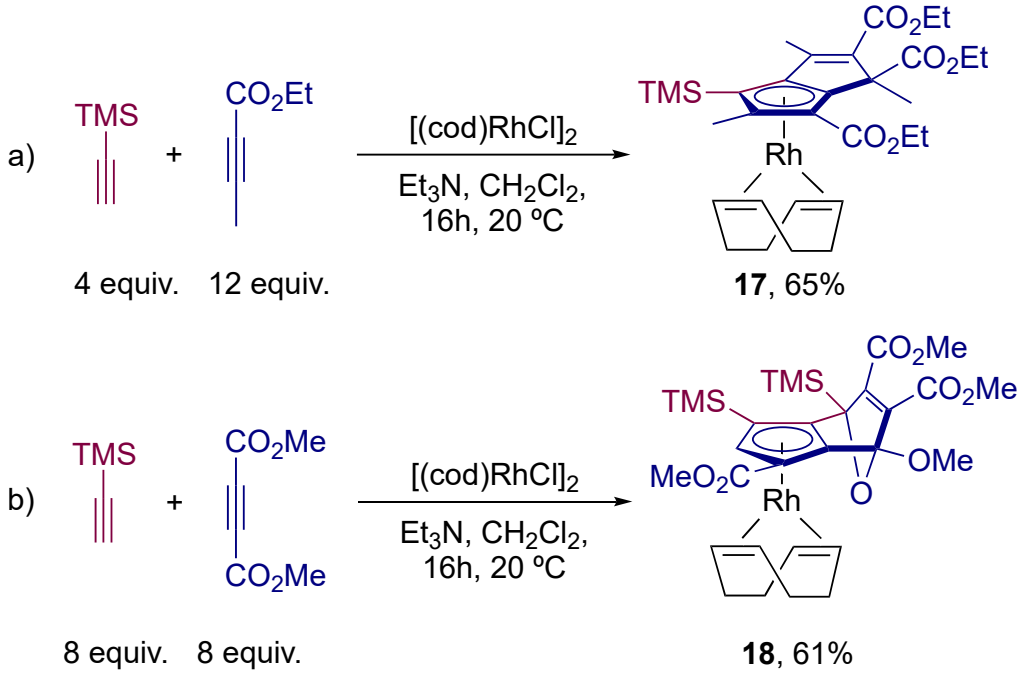


Схема 12.

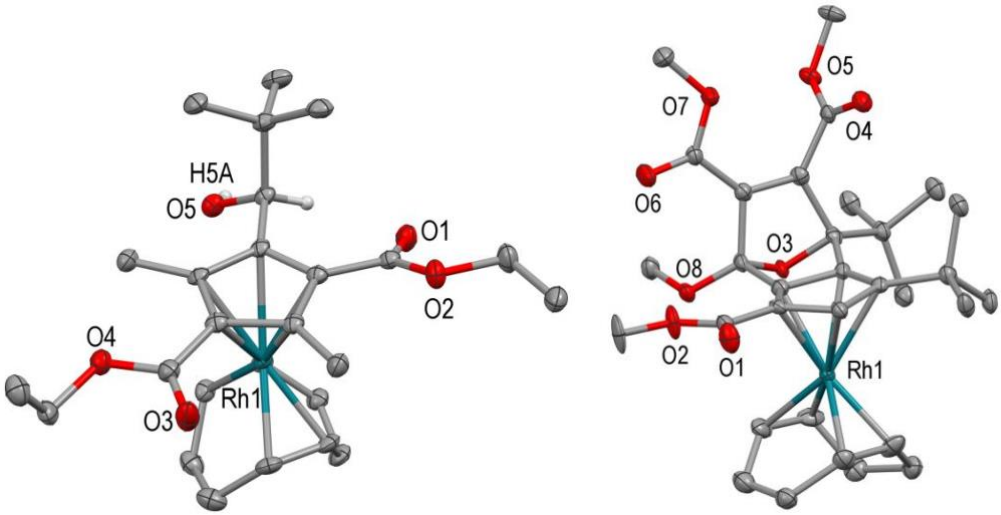


Рисунок 3. Кристаллическая структура соединений **15** и **18**^{t}Bu

Исходный комплекс $[(cod)RhCl]_2$ не взаимодействует с интернальными алкинами в присутствии Et_3N. Реакция запускается только после добавления к смеси терминального алкина, что согласуется с нашей гипотезой об общем механизме процесса циклизации. На первой стадии терминальный алкин реагирует с $[(cod)RhCl]_2$ давая в алкинильный комплекс родия типа [(cod)Rh−C≡CR]. Далее происходит внедрение дополнительных молекул алкина (терминальных или интернальных) по связи Rh−C. Количество последовательно присоединенных ацетиленов и структура образующегося комплекса зависит от заместителя в первом алкине с которого началась циклизация. Реакции с использованием *трет*-бутилацетилена приводят к образованию преимущественно циклопентадиенильных комплексов построенных из трех молекул алкинов, а синтезы с участием TMS-ацетилена приводят к образованию комплексов, построенных из четырех алкинов.

5. Особенности реакций циклопентадиенильных комплексов родия(I) с галогенами.

Для использования в каталитических реакциях циклооктадиеновые комплексы родия (I), были окислены галогенами до комплексов родия (III). Такие реакция обычно приводят к образованию 18ē димерных комплексов типа $[(\eta^5\text{-}C_5R_5)RhHal_2]_2$, содержащих мостики Rh−Hal−Rh (Схема 13). Однако при хлорировании комплексов **12**$OCH(CF_3)_2$ и **13** наблюдается образование продуктов необычного малинового цвета, вместо привычного оранжевого. Рентгеноструктурный анализ показал, что полученные продукты **10**$OCH(CF_3)_2$-Cl_2 и **19**-Cl_2 имеют мономерное строение, родий в этих комплексах обладает 16ē оболочкой (Рисунок 4). Невозможность образования классической димерной структуры объясняется чрезвычайно большой стерической нагрузкой, создаваемой циклопентадиенильными лигандами. Другой необычный результат был получен при йодировании комплекса **13** – полученный продукт **19**-I_2 был окрашен в зеленый цвет, вместо обычного фиолетового. Строение комплекса оказалось ионным: в катионе два атома родия

были связаны тремя мостиковыми иодидными лигандами, а ещё один иодид-анион находится на внешней сфере.

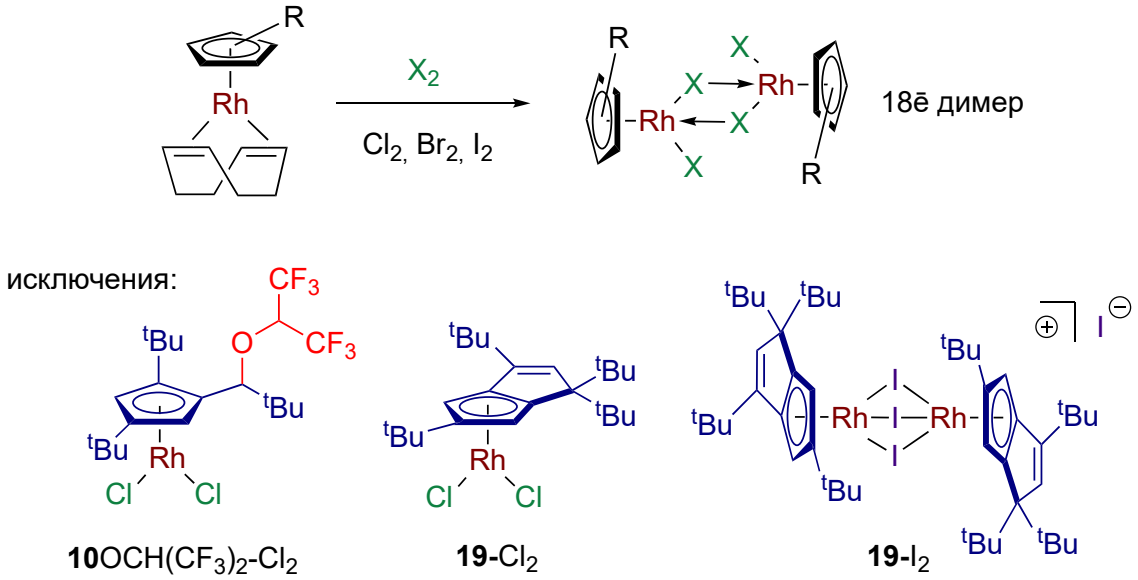


Схема 13.

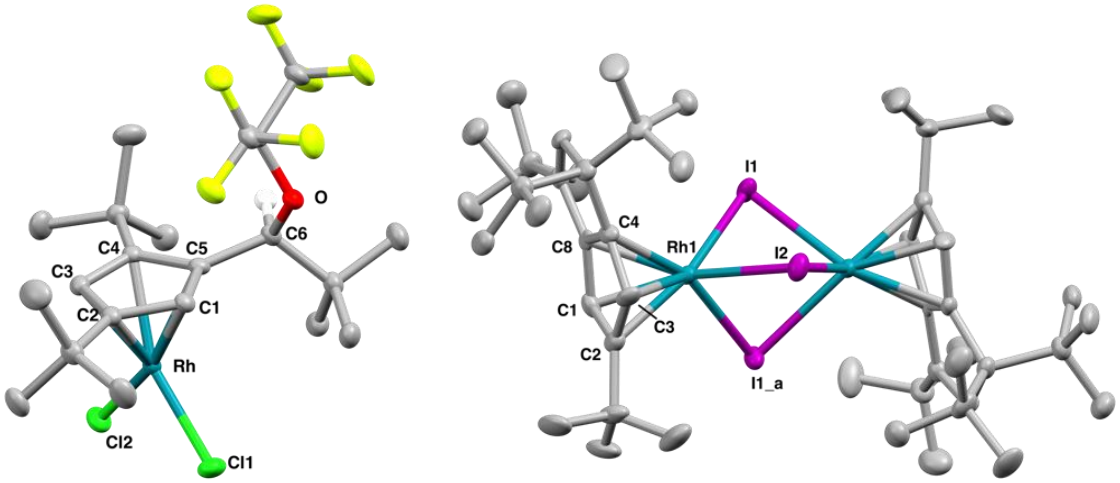


Рисунок 4. Кристаллическая структура соединений **10**OCH$(CF_3)_2$-Cl_2 и **19**-I_2

6. Разделение рацемических циклопентадиенильных комплексов Rh(III).

Полученные нами комплексы имеют планарную хиральность, однако в ходе синтеза они образуются в виде рацемической смеси. Разделение таких смесей является сложной и актуальной задачей [5,6]. В результате детального поиска мы обнаружили, что энантиомеры планарно-хиральных комплексов **10**OCH_2CF_3-Cl и **10**$CH(CF_3)_2$-Cl и **19**-Cl_2 можно разделить методом препаративной тонкослойной хроматографии в присутствии L-фенилглицинола, который, по-видимому, образует слабые диастереомерные аддукты (Схема 14). Такой метод разделения позволяет избежать использования дорогостоящего оборудования и направленного энантиоселективного синтеза. Энантиомерная чистота полученных комплексов (>95% *ee* для основного энантиомера) была оценена с помощью спектров ЯМР ^{1}H в присутствии доступного L-фенилэтиламина, который также образует диастереомерные аддукты.

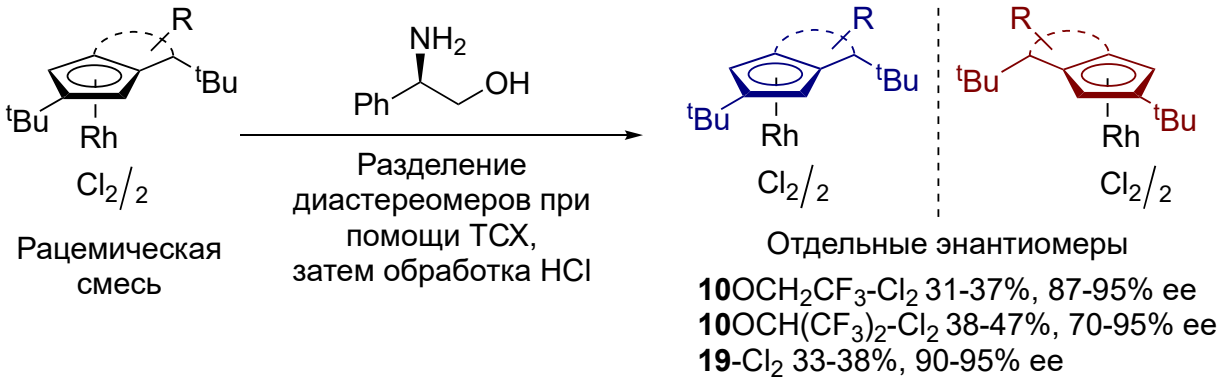


Схема 14.

7. Каталитическая активность полученных комплексов родия.

Каталитическая активность новых родиевых комплексов была протестирована в модельной реакции С–Н активации, а именно в реакции О-пивалоил-фенилгидроксамовой кислоты **20** с алкенами (Схема 15) [7,8]. Было обнаружено, что родоначальный комплекс $[(C_5H_2{}^tBu_2CH_2{}^tBu)RhCl_2]_2$ (**10**) и его замещенные производные **10**OCH_2CF_3-Cl_2 и **10**$OCH(CF_3)_2$-Cl_2 обладают схожей активностью и позволяют получить целевые дигидроизохинолины **21** и **22** с выходами 80-90%. Важно отметить, что реакция **20** с 1-гексеном селективно дает только 4-замещенный продукт **21** без примеси 3-замещенного изомера, образование которого наблюдается в реакциях с классическим катализатором $[Cp^*RhCl_2]_2$. Вопреки нашим ожиданиям максимальная энантиоселективность наблюдалась для комплекса **10**, тогда как более загруженные катализаторы **10**OCH_2CF_3-Cl_2 и **10**$OCH(CF_3)_2$-Cl_2 оказались менее селективны. Комплекс с **19**-Cl_2 с наиболее объемным лигандом содержащим четыре ^{t}Bu-группы проявляет низкую активность и стереоселективность.

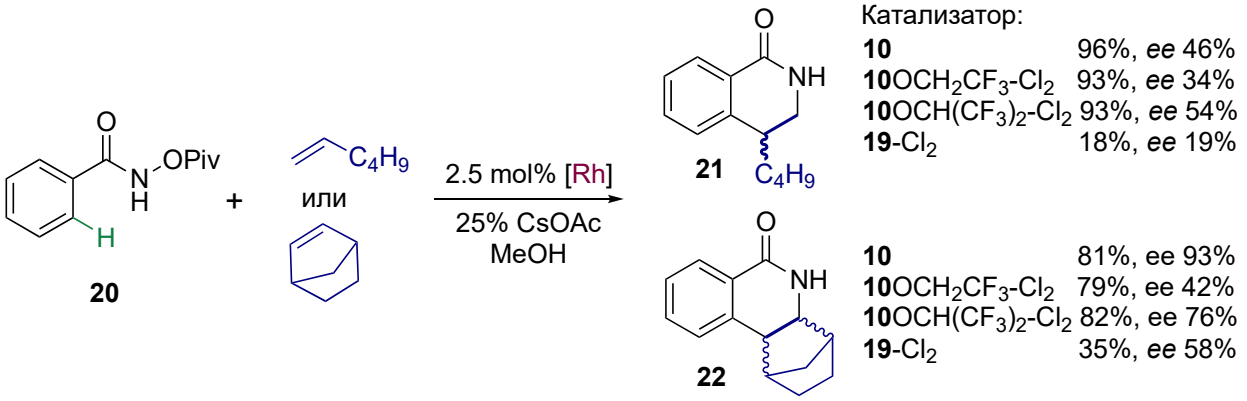
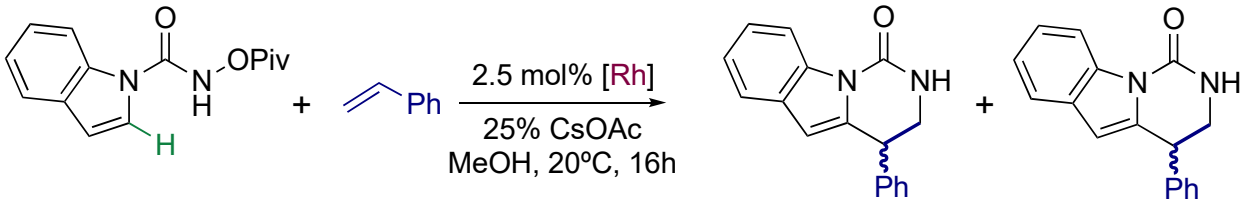


Схема 15.

Интересно, что аналогичная каталитическая реакция производного индол-гидроксамовой кислоты **23** со стиролом дала два изомерных продукта **24a** и **24b**, соотношение которых коррелировало со стерической нагрузкой циклопентадиенильного лиганда в катализаторе (Схема 16, таблица 1) [9]. Так, наименее объемный классический катализатор $[Cp^*RhCl_2]_2$ дал только 3-замещенный изомер **24a**, хотя и с довольно низким выходом 27%. Более объемные катализаторы **10** и **10**OCH_2CF_3-Cl_2 дают смесь **24a** и **24b** в

соотношениях 3:2 и 1:3. Катализатор **10**OCH$(CF_3)_2$-Cl_2 с ещё более крупным лигандом позволяет получить 4-фенил производное **24b** с хорошей региоселективностью 1:10 и общим выходом 80%. Наиболее загруженный комплекс **19**-Cl_2 не катализировал эту реакцию.



23 **24a** **24b**

Схема 16

Таблица 1. Зависимость региоселективности реакции индолгидроксамата **23** со стиролом от катализатора.

Катализатор	Общий выход	Соотношение **24a**:**24b**	ee **24a**	*ee* **24b**
$[Cp^*RhCl_2]_2$	27%	>20:1	–	–
10	65%	3:2	32%	38%
10OCH_2CF_3-Cl_2	76%	1:3	10%	10%
10$OCH(CF_3)_2$-Cl_2	80%	1:10	30%	56%
19-Cl_2	следы	–	–	–

8. Выводы

1. Предложен одностадийный метод синтеза разнообразных родиевых катализаторов на основе сборки циклических пи-лигандов из алкинов в координационной сфере металла.
2. Установлено, что интернальные алкины реагируют с олефиновыми комплексами родия с образованием пятичленных металлациклов, которые могут выступать в роли каталитических интермедиатов для процесса тримеризации ацетиленов.
3. Показано, что тримеризация трет-бутилацетилена в присутствии $AlCl_3$ позволяет получить в одну стадию циклопентадиенильный комплекс родия (III) $[(C_5H_2{}^tBu_2CH_2{}^tBu)RhCl_2]_2$. Использование в синтезе $InBr_3$ позволяет остановить процесс на стадии образования фульвена и модифицировать структуру родиевого комплекса. Циклизация терминальных ацетиленов в присутствии оснований приводит к образованию комплексов с пенталеновыми лигандами.
4. Разработан новый метод разделения рацемических циклопентадиенильных комплексов на энантиомеры при помощи хроматографии в присутствии L-фенилглицинола.
5. Полученные комплексы родия катализируют C-H активацию и аннелирование ароматических гидроксамовых кислот, причем региоселективность процесса зависит от объема заместителей в циклопентадиенильном лиганде.

Список публикаций

1. **Kolos A.V.** Synthesis of Overloaded Cyclopentadienyl Rhodium(III) Complexes via Cyclotetramerization of Tert-Butylacetylene / Kolos, A. V., Nelyubina, Y. V., Sundararaju, B., Perekalin, D. S. // Organometallics – 2021. – Т. 40 – С. 3712–3719.
2. **Kolos A.V.** Synthesis of Catalytically Active Diene and Cyclopentadienyl Rhodium Halide Complexes / Kolos, A. V., Perekalin, D. S. // Mendeleev Communication – 2021. – Т. 31 – С. 1–7.
3. **Kolos A.V.** Catalytic and Stoichiometric Reactions of the Parent Olefin Rhodium(I) Complex with Alkynes / Kolos, A. V., Nelyubina, Y. V., Perekalin, D. S. // Organometallics – 2022. – Т. 41 – С. 3038–3043.
4. **Kolos A.V.** Rhodium Complexes with Planar-Chiral Cyclopentadienyl Ligands: Synthesis from Tert -Butylacetylene and Catalytic Performance in C–H Activation of Arylhydroxamates / Kolos, A. V., Nelyubina, Y. V., Podyacheva, E. S., Perekalin, D. S. // Dalton Transactions – 2023. – Т. 52 – С. 17005–17010.
5. **Kolos A.V.** Synthesis of Cyclopentadienyl Rhodium Catalysts by Co-Cyclization of Two Different Alkynes / Kolos, A. V., Nelyubina, Y. V., Godovikova, M. I., Perekalin, D. S. // Chemistry – a European Journal – 2025. – Т. 31 – № – С. e202501793.

Список литературы

1. Neely J.M. Chlorobis(ethylene)rhodium(I) Dimer // Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. 2014. С. 1–6.
2. Kudinov A.R., Rybinskaya M.I. New triple-decker complexes prepared by the stacking reactions of cationic metallofragments with sandwich compounds // Russ Chem Bull. 1999. Т. 48, № 9. С. 1615–1621.
3. Komatsu H., Suzuki Y., Yamazaki H. Unprecedented Rhodium-Mediated Tetramerization of Bulky Terminal Alkynes Leading to Hydropentalenylrhodium Complexes // Chemistry Letters. 2001. Т. 30, № 10. С. 998–999.
4. Shibata Y., Tanaka K. Catalytic [2+2+1] Cross-Cyclotrimerization of Silylacetylenes and Two Alkynyl Esters To Produce Substituted Silylfulvenes // Angew. Chem., Int. Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. Т. 50, № Copyright © 2025 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.; Copyright © 2025 U.S. National Library of Medicine. С. 10917.
5. Zhang C. и др. Planar-Chiral Cyclopentadienyl Rhodium Catalysts: Design Concept, Chiral Resolution Strategy, and Applications // ACS Catal. 2023. Т. 13, № 15. С. 10468–10473.
6. Yan X., Jiang J., Wang J. A Class of Readily Tunable Planar-Chiral Cyclopentadienyl Rhodium(III) Catalysts for Asymmetric C–H Activation // Angew Chem Int Ed. 2022. Т. 61, № 23. С. e202201522.
7. Piou T. и др. Correlating Reactivity and Selectivity to Cyclopentadienyl Ligand Properties in Rh(III)-Catalyzed C–H Activation Reactions: An Experimental and Computational Study // J. Am. Chem. Soc. 2017. Т. 139, № 3. С. 1296–1310.
8. Guimond N., Gorelsky S.I., Fagnou K. Rhodium(III)-Catalyzed Heterocycle Synthesis Using an Internal Oxidant: Improved Reactivity and Mechanistic Studies // J. Am. Chem. Soc. 2011. Т. 133, № 16. С. 6449–6457.
9. Zhang Y., Zheng J., Cui S. Rh(III)-Catalyzed C–H Activation/Cyclization of Indoles and Pyrroles: Divergent Synthesis of Heterocycles // J. Org. Chem. 2014. Т. 79, № 14. С. 6490–6500.