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

На правах рукописи

ХАРИТОНОВ

Владимир Борисович

Инденильные комплексы родия: синтез и каталитическая активность

1.4.8. – Химия элементоорганических соединений

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) в Лаборатории *π*комплексов переходных металлов (№102).

Научный руководитель:

Логинов Дмитрий Александрович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории *π*-комплексов переходных металлов №102 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Благодарность

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.х.н. Логинову Дмитрию Александровичу за наставничество, неоценимую помощь и поддержку в ходе выполнения работы, а также коллективу Лаборатории пи-комплексов переходных металлов (№102) ИНЭОС РАН за создание дружеской, рабочей атмосферы. Кроме того, автор благодарит сотрудников Лаборатории эффективного катализа (№103) к.х.н. Рунихину Сергеевну и Макарову Марию Валерьевну Софью за тестирование катализаторов в реакции восстановительного аминирования, а также к.х.н. Подъячеву Евгению Сергеевну и д.х.н. Чусова Дениса Александровича за определение энантиомерных избытков для хиральных соединений. Зa проведение аналитических исследований автор благодарит сотрудников Центра коллективного пользования ИНЭОС РАН (№209). Особую благодарность автор выражает д.х.н. Нелюбиной Юлии Владимировне и к.х.н Смольякову Александру Федоровичу за проведение рентгеноструктурных исследований.

Оглавление

1.	Список сокращений5
2.	Введение7
3.	Литературный обзор11
	3.1.Методы синтеза функционализированных инденов11
	3.2.Подходы к синтезу инденильных комплексов родия
	3.3. Применение инденильных комплексов родия в каталитических
	реакциях
4.	Обсуждение результатов53
	4.1.Комплексы родия с незамещенным инденильным лигандом53
	4.2.Комплексы родия с тетрагидрофлуоренильным лигандом71
	4.3.Комплексы родия с тризамещенным инденильным лигандом84
	4.4.Комплексы родия с циклопента[<i>l</i>]фенантренильным лигандом89
	4.5.Комплексы родия с хиральным инденильным лигандом
5.	Экспериментальная часть109
	5.1.Методики синтеза металлоорганических соединений110
	5.2. Методики синтеза продуктов каталитических реакций137
	5.3.Методики синтеза лигандов и их прекурсоров155
	5.4.Квантово-механические расчеты166
	5.5. Данные рентгеноструктурного анализа166
6.	Заключение и выводы168
7.	Список литературы170
8.	Публикации по теме диссертационного исследования

1. Список сокращений

- bipy 2,2'-бипиридин
- COD 1,5-циклооктадиен
- Ср циклопентадиенил-анион
- Ind инденил-анион
- Ср* пентаметилциклопентадиенил-анион
- Ind* гептаметилинденил-анион
- Ind' пентаметилинденил-анион
- DDQ 2,3-дихлор-5,6-дициано-п-бензохинон
- DFT теория функционала плотности
- EDG электронодонорная группа
- ее энантиомерный избыток
- EWG электроноакцепторная группа
- HRMS масс-спектрометрия высокого разрешения
- ТНF тетрагидрофуран
- RT проведение реакции при комнатной температуре
- ВЭЖХ высокоэффективная жидкостная хроматография
- DMF диметилформамид
- DCM- дихлорметан
- Вос тетр-бутилоксикарбонил
- Piv пивалоил
- t-BuXPhos 2-ди-терт-бутилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенил
- DCE 1,2-дихлорэтан
- DMSO диметилсульфоксид
- THFlu 1,2,3,4 тетрагидрофлуоренил-анион
- TfOH трифторметансульфокислота

- TsOH пара-толуолсульфоновая кислота
- LDA лития диизопропиламид
- en этилендиамин
- TFE трифторэтанол
- РМР пара-метоксифенил
- РМВ пара-метоксибензил
- DMAD диметилацетилендикарбоксилат
- MsCl метансульфонилхлорид
- EDA анализ разложения энергии

2. Введение

Актуальность работы

Сэндвичевые и полусэндвичевые соединения переходных металлов известны со второй половины 20-го века. Начиная с момента открытия и до сегодняшних дней, они приковывают к себе интерес мирового химического сообщества. Помимо фундаментального интереса, данные соединения представляют большую ценность в качестве катализаторов органических реакций. В металлокомплексном катализе наиболее распространены комплексы поздних переходных металлов, среди которых особое место занимают полусэндвичевые комплексы родия с циклопентадиенильным лигандом. Спектр катализируемых ими реакций широк, но одним из наиболее важных направлений являются реакции С-Н активации.

Реакции C-H активации класс процессов, позволяющих _ функционализировать атом углерода, не содержащий классических уходящих групп. Данный класс процессов отличается высокой атом-экономичностью, селективностью и минимальным количеством стадий, что делает его все более востребованным инструментом органического синтеза. Циклопентадиенильные комплексы родия являются наиболее активными катализаторами реакций С-Н активации среди родственных соединений на основе других металлов. Роль циклопентадиенильного лиганда (Ср) заключается в стабилизации атома родия в ходе каталитического цикла (именно поэтому Ср называют поддерживающим лигандом), это значит, что Ср, за счет своих стереоэлектронных параметров, может влиять на течение каждой стадии каталитического процесса. Варьируя заместители в Ср кольце возможно изменять региохимию реакции, проводить ее стереоселективно, ускорять ее протекание. Помимо перебора заместителей, возможно заменять Ср лиганд на изолобальные фрагменты, например, индениланион (Ind). Подобная замена поддерживающего лиганда может коренным образом изменить поведение комплексов, что часто приводит к открытию новых реакций, новых путей протекания уже известных реакций, а также повышению

эффективности известных каталитических процессов. В связи с этим актуальными являются исследования родиевых катализаторов, основанных на лигандах, изолобальных циклопентадиенил-аниону.

Степень разработанности темы исследования

Химия инденильных комплексов поздних переходных металлов, в частности родия, была достаточно полно исследована еще в 20-м веке, когда основной акцент исследований делался на фундаментальные аспекты их синтеза и химического поведения. С годами интерес к данному классу соединений был утерян и стал возрождаться в последние 10 лет, когда было обнаружено, что инденильные комплексы родия являются крайне активными катализаторами реакций С-Н активации. На момент начала работы над диссертационным исследованием их каталитическая активность была изучена преимущественно для комплексов с труднодоступным перметилированным инденильным лигандом, в то время как комплексы с инденильными лигандами, содержащими меньшее число заместителей, оставались неизученными. Помимо этого, на основе инденильных комплексов родия практически не было известно эффективных систем для асимметрической С-Н активации.

Цель и задачи работы

1. Разработать синтетические подходы к комплексам родия с инденильными лигандами, содержащими от 0 до 4 заместителей в минимальное число стадий.

2. Протестировать каталитическую активность полученных комплексов в реакциях С-Н активации.

3. Разработать хиральные катализаторы на основе инденильных комплексов родия для реакций асимметрической С-Н активации.

Научная новизна работы

1. Разработаны простые методы синтеза новых инденильных комплексов родия из легкодоступных исходных соединений.

2. Впервые инденильные комплексы родия были применены в каталитических реакциях С-Н активации карбоновых кислот, анилинов, оснований Шиффа, гидроксамовых кислот. На их основе были созданы эффективные каталитические системы.

3. Для асимметрических процессов С-Н активации был предложен первый пример хирального катализатора на основе инденильного лиганда, синтез которого не требует трудоемких операций по разделению энантиомеров.

Теоретическая значимость обусловлена выявлением закономерности между количеством заместителей в инденильном лиганде и уровнем каталитической активности комплексов родия на его основе. Также было показано, что квантово-механические расчеты, проводимые на «экономичном» уровне теории, позволяют предсказывать каталитическую активность комплексов.

Практическая значимость заключается в том, что были синтезированы легкодоступные и высокоэффективные катализаторы для широкого спектра реакций С-Н активации. Продукты каталитических реакций, например, нафталины, изокумарины и изохинолиниевые катионы представляют интерес с органической точки зрения применения В фотонике. Хиральные быть востребованы дигидроизохинолоны могут биохимических В исследованиях.

Методология и методы диссертационного исследования

Методология основана на анализе литературных данных об имеющихся способах получения функционализированных инденов, методов создания связи инденил-родий, применения комплексов инденил-родий в каталитических реакциях. После выявления оптимальных синтетических подходов был осуществлен синтез и исследование химического поведения инденильных комплексов, содержащих от 0 до 4 алкильных заместителей. На заключительном этапе была исследована каталитическая активность полученных комплексов в

реакциях С-Н активации ароматических соединений. Для проведения исследования использовались различные методы: ЯМР на ядрах ¹H, ¹¹B, ¹³C, ¹⁹F, ³¹P, высокоэффективная жидкостная хроматография на хиральных стационарных фазах, масс-спектрометрия высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ и квантово-химические расчеты.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Синтез серии комплексов родия с инденильными лигандами, содержащими от 0 до 4 заместителей;

- Изучение каталитической активности полученных комплексов в реакциях С-Н активации ароматических соединений;

Личный вклад автора состоит в постановке задачи, проведении синтетической и расчетной частей работы, в анализе и публикации полученных результатов.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась за счет использования сертифицированного научного оборудования и применения комплекса различных физико-химических методов анализа. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с проведенными квантовохимическими расчетами.

Апробация работы. По материалам диссертации опубликовано 12 статей (в международных научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах Scopus и Web of Science) и 6 тезисах докладов. Результаты работы были представлены на международных конференциях «5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference» (Москва, 2019), «7th Razuvaev Lectures» (Нижний Новгород, 2019), «INEOS-65» (Москва, 2019), «28th Chugaev Conference» (Туапсе, 2021), «New Emerging Trends in Chemistry» (Ереван, 2023), «30th International conference on Organometallic Chemistry» (Агра, 2024).

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 188 страницах. Работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов,

экспериментальной части и заключения, содержит 104 схемы, 21 рисунок, 11 таблиц. Список литературы содержит 131 наименование.

3. Литературный обзор

В данном обзоре обобщены синтетические подходы как к инденильным комплексам родия, так и к образующим их инденильным лигандам. В случае последних основное внимание уделено простым подходам, основанным на коммерчески доступных исходных соединениях. Реакции, требующие использования сложных катализаторов или специфичного оборудования (например, печь для флэш-вакуумного пиролиза) не рассматривались. Также в обзор не вошли синтетические подходы к таким прекурсорам индена, как инданы, инданоны, инденоны и т.д., хотя общие пути их преобразования в индены будут рассмотрены. В заключительной главе дана оценка современных направлений использования инденильных комплексов родия в катализе.

3.1. Методы синтеза функционализированных инденов

Стратегии синтеза инденового каркаса

С точки зрения путей образования бициклической системы, методы синтеза инденов могут быть разделены на 4 стратегии (схема 1).



Схема 1. Стратегии сборки инденового каркаса

Стратегия 1.

Данный путь синтеза заключается в наращивании шестичленного кольца А на циклопентадиеновом фрагменте. В наиболее простом варианте данное превращение осуществляется за счет двойной реакции Кневенагеля между циклопентадиеном и 1,4-дионом (Схема 2а). Основной прогресс в развитии данной реакции был достигнут в процессе поиска новых катализаторов полимеризации олефинов [1]. Тем не менее, данный подход также сильно ограничен в количестве изученных субстратов, что, возможно, связано с меньшей доступностью 1,4-дионов, как соединений с обращенной полярностью. Скудный перебор заместителей в циклопентадиенах же связан с тем, что заместители вводились в лиганд уже после образования инденильного фрагмента для исключения риска образования изомеров (схема 2b).



Схема 2. Синтез инденов через двойную реакцию Кневенагеля

Аналогично шестичленный цикл наращивается в реакции, изображенной на схеме 3. В данном случае также используется высокая С-Н кислотность циклопентадиена, который может за счет последовательных реакций депротонирования, нуклеофильного замещения и изомеризации замыкать шестичленный цикл с образованием 5,6-бензиндена.[2] Однако, данная реакция протекает лишь с выходом 25% несмотря на все попытки авторов увеличить выход путем перебора оснований и растворителя. Тем не менее, данный метод является самым простым из немногих способов получения бензинденовой структуры.



Схема 3. Наращивание шестичленного цикла через реакцию СрН с тетрабром-*о*-ксилолом

Более экзотичным вариантом создания **А**-цикла является [6+3] циклоприсоединение между фульвенами и карбеновыми комплексами Фишера, изображенное на схеме 4.[3] Хотя данный метод и является специфичным, он позволяет создавать редкие трициклические производные индена, труднодоступные иными способами. Метод оказался толерантным к широкому кругу функциональных групп в карбеновом комплексе, включая фурильный заместитель и иод-содержащие производные.



Схема 4. Наращивание цикла через [6+3] циклоприсоединение

Стратегия 2.

Данная стратегия создания А-кольца очень похожа на стратегию 1, но замыкание цикла осуществляется в функционализированном циклопентадиене, что, фактически, является промежуточной стадией всех реакций, выполненных по схемам 2-4. Тем не менее, в реакциях, отнесенных к стратегии 2, функционализированный циклопентадиен требует выделения для последующего замыкания цикла, по этому признаку подходы были разделены. Процесс, представленный на схеме 5, является циклизацией арил-фульвена индуцируемой водородным сдвигом.[4] Соответствующий интермедиат был предложен авторами, как вероятный путь протекания реакции на основе данных DFT-расчетов. Подход позволяет получать конденсированные индены с выходами от 30 до 57 % по ключевой стадии.



Схема 5. Получение симм-индацена через циклизацию функционализированного фульвена

К этой же стратегии можно отнести получение бензо[*a*]азуленов через иридий-катализируемое формальное [2+2+2] циклоприсоединение. Метод основан на реакции С-Н активации с удалением направляющей группы. Азуленкарбоновые кислоты, вступая в реакцию аннелирования с двумя эквивалентами дизамещенного ацетилена, подвергаются декарбоксилированию, в результате чего наращивается тетразамещенный шестичленный цикл (схема 6).[5]



Схема 6. Синтез бенз[*a*]азуленов через формальное [2+2+2] циклообразование

Стратегия 3

Стратегия 3 предусматривает наращивание **В**-цикла на шестичленном фрагменте без предварительной функционализации последнего. Данный подход к созданию цикла не отличается разнообразием механизмов, так как большинство литературных методик основаны на атаке карбокатиона по арену, то есть относятся к реакциям Фриделя-Крафтса. Отличаются методы лишь природой карбокатионов и путями их генерирования. В реакции на схеме 7 катион генерируется за счет разрыва связи С-F под воздействием сильной кислоты Льюиса.[6] В результате электрофильной атаки в орто-положение пксилола, образуется выделяемый моноциклический интермедиат. При дальнейшем воздействии кислоты Льюиса он циклизуется и атакует вторую молекулу пара-ксилола, давая тризамещенный инден с высоким выходом.



Схема 7. Синтез тризамещенного индена через двойную реакцию Фриделя-Крафтса

В следующей подгруппе реакций активная частица генерируется из дигалогенциклопропанов при действии кислоты Льюиса, которая промотирует дегалогенирование и раскрытие цикла с образованием карбокатиона (схема 8а).[7,8] В случае синтеза обычных инденов, данный метод позволяет достигать выходов до 65%. При синтезе инденов с конденсированным циклоалкановым фрагментом, как в случае реакции на схеме 8b, выход не превышает 27%.



Схема 8. Синтез инденов через электрофильную атаку дигалогенциклопропанов

Карбокатионы также генерируют из соединений, содержащих карбонильную или гидроксильную группы (коричных кислот, кетонов, альдегидов и пропаргиловых спиртов) под действием сильных кислот Льюиса или Бренстеда (схема 9).[9,10,11,12,13,14] Основными недостатками реакций данного типа являются низкая регио- и хемоселективность. Образование региоизомеров связано с наличием заместителей в атакуемом арене для всех реакций данной группы (кроме реакции со схемы 9b, где исследовался только бензол). Хемоселективность снижается в реакциях, изображенных на схемах 9a,c,d, где бифуркация пути реакции возникает относительно аренового фрагмента, который становится шестичленным циклом инденового каркаса. Таким образом, почти всегда в результате подобного синтеза образуется сложная смесь продуктов, компоненты которой плохо поддаются разделению. Наиболее чистой с препаративной точки зрения можно считать реакцию со схемы 9d (в случае CCl₃ заместителя), хотя выход индена не превышает 47%, а также реакцию со схемы 9e, где выход гидроксиинденов составляет около 90%.



Схема 9. Создание В-цикла из моноциклического прекурсора

Говоря о методах, которые не относятся к вариациям реакции Фриделя-Крафтса, необходимо упомянуть о подходе, разработанном группой Миуры.[15] Данная методика позволяет синтезировать индены, конденсированные с циклоалкановыми фрагментами (схема 10), что невозможно сделать столь же быстро и эффективно иными методами. Основной стадией данной реакции является енолизация 1,3-енона, что приводит к появлению экзоциклической двойной связи, по которой в дальнейшем идет первая атака палладий-органического интермедиата.



Схема 10. Синтез тетрагидрофлуоренонов из дибромбензола и циклогенсенона

Стратегия 4.

Данная группа стратегий также основана на модификациях реакции Фриделя-Крафтса, однако в данном случае, реакция идет внутримолекулярно, что позволяет процессам протекать селективнее И с большими выходами.[16,17,18,19] Некоторые продукты со схемы 9, относимые к побочным продуктам в рамках стратегии 3, являются целевыми с точки зрения стратегии 4, а именно, вторичные продукты в реакциях на схемах 9а,с. Наиболее популярными исходными соединениями для циклизации являются производные бензиловых спиртов (схема 11). В условиях реакций из спирта образуется бензильный катион, который после перегруппировки атакует бензольное кольцо, образуя В-цикл индена. Важно обратить внимание на реакции на схеме 11с, которые не являются внутримолекулярными, однако отнесены к стратегии 4 из-за того, что пятичленный цикл в данном случае также создается из заместителя при бензольном кольце. С помощью этих реакций возможно получать с высокими выходами как тризамещенный инден, так и его тетразамещенный аналог, варьируя соотношение спирта И алкина. Преимуществом данной реакции перед остальными процессами также является высокая доступность исходных соединений.



Схема 11. Циклизации производных бензилового спирта

Другим примером генерирования бензильного катиона для запуска циклизации является реакция 2,3-диарил-1,3-бутадиенов (схема 12).[20] В данном случае, на первой стадии под действием сильной кислоты образуется бензильный катион, который запускает процесс циклизации, родственный реакции Назарова. Если исходный бутадиен замещен разными арильными фрагментами, то протонируется связь, находящаяся ближе к более донорному арену.



Схема 12. Катионная циклизация 2,3-диарил-1,3-бутадиенов

Еще одним вариантом катионной циклизации является реакция эфиров коричной кислоты.[21] Эта реакция также инициируется сильными бренстедовыми кислотами и протекает с удалением молекулы этилацетата. Данный подход обеспечивает высокие выходы целевых инденов, однако низкая доступность исходных производных коричной кислоты (β-арилциннаматов) делает его менее привлекательным с препаративной точки зрения (схема 13).



Схема 13. Катионная циклизация циннаматов

Катионная циклизация также может запускаться при обработке кислотами Бренстеда или Льюиса фенилпропановых кетонов.[22,23] Описываемый тип аннелирования также протекает с высокими выходами, однако, возможно образование смесей изомеров при наличии мета-заместителя в фенильном кольце (схема 14).



Схема 14. Циклизация фенилпропановых кетонов

Следующий подход, представленный на схеме 15, во многом схож с реакциями со схемы 8 в стратегии 3. В данном случае также раскрывается дигалогенциклопропан,[24] однако один из атомов галогена остается в продукте реакции и может служить для дальнейшей функционализации продукта. Недостатком метода является полная потеря селективности при использовании циклопропана, замещенного разными арильными заместителями.



Схема 15. Внутримолекулярная катионная циклизация, инициируемая раскрытием циклопропана

Отдельно от группы катионных циклизаций в данном разделе стоит реакция метатезиса, которая также позволяет эффективно замыкать

диолефинзамещенные арены до инденового каркаса.[25] Несмотря на то, что этот подход можно назвать очевидным, его применение ограничивается необходимостью синтеза сложного по своей структуре исходного арена. Тем не менее, описываемый метод был применен для циклизации нескольких простейших аллил-стиролов (схема 16), но имеет низкую практическую значимость, так как не ведет к уникальным по структуре инденам.



Схема 16. Алкеновый метатезис в синтезе инденов

Помимо вышеперечисленных методов существует огромное количество вариантов синтеза инденового каркаса при помощи реакций С-Н активации, катализируемых π -комплексами поздних переходных металлов. На схеме 17 изображены реакции, относящиеся к данному классу процессов, описанные в последние 10 лет и осуществленные на коммерчески доступных комплексах на основе родия, иридия, рутения.[26] В зависимости от типа направляющей группы, она может входить в продукт реакции или же удаляться на одной из стадий каталитического цикла. Важным преимуществом описанных методов является высокая толерантность к широкому спектру функциональных групп. В среднем во всех реакциях выход продуктов варьируется от 50 до 90%.



Схема 17. Синтез инденов через металл-катализируемую С-Н активацию

В заключении этого подраздела необходимо упомянуть еще об одном методе, основанном на катализе общедоступными соединениями переходных металлов. Речь идет о реакции Нозаки-Хиямы-Киши. Метод был разработан группой Хальтермана[27] для синтеза инденов из природных соединений: нопинона, камфоры и ментона (схема 18). Недостатком метода является низкая устойчивость к окислению хлорида хрома(II), тем не менее, метод открывает короткий путь к синтезу сложных структур, содержащих инденильный фрагмент.



Схема 18. Применение реакции Нозаки-Хиямы-Киши для синтеза тетрагидрофлуоренов из природных соединений.

Методы синтез инденов из их ближайших бициклических производных

Помимо методов прямой сборки непосредственно инденового каркаса, существует широкий круг синтетических подходов, основанных на трансформациях таких ближайших структурных аналогов индена, как бензофульвены, инданоны, инданы, инденоны (схема 19).



Схема 19. Синтез инденов из родственных бициклических структур

Инданоны превращают в инден путем восстановления до спирта и последующей дегидратацией. [28] Стадию восстановления кетона часто заменяют атакой литий- или магнийорганического соединения, что позволяет получать функционализированные индены. [29] Также для получения более замещенных инденов, инданон может быть подвергнут предварительной енолизации с последующей атакой С-электрофилом (схема 20). [30]



Схема 20. Преобразование инданонов в индены

Превращение инденонов в индены может быть осуществлено большим количеством способов (схема 21). Первый способ – реакция Кижнера-Вольфа, основанная на восстановлении кето-группы гидразином.[31] Альтернативным подходом является обработка инденона С-нуклеофилом[32] с возможной последующей дегидратацией полученного спирта.[33] Данная реакция будет приводить к образованию бензофульвенов, которые могут быть легко переведены в индены (см. далее). Образующиеся в результате атаки нуклеофила спирты могут быть переведены в функционализированные инданы при восстановлении спирта водородом в присутствии палладия на угле.[22]



Схема 21. Пути превращения инденонов в индены и их ближайшие производные

С химической точки зрения бензофульвены не отличаются от обычных фульвенов. Они также присоединяют нуклеофилы по экзоциклической двойной связи, давая инденильный анион, который затем превращается в инден при кислотной обработке реакции. В качестве нуклеофила могут выступать как Снуклеофилы, так и Н-нуклеофилы (схема 22).[34]



Схема 22. Превращение бензофульвенов в индены

В свою очередь инданы, которые не содержат в пятичленном цикле уходящих групп, преобразуются в индены под действием общеизвестных ароматизирующих агентов, например, DDQ (схема 23).[35] В периодической литературе также описаны методы введения в инданы уходящих групп: гидроксильной и галогенов, которые могут быть удалены с образованием двойной связи под действием кислот или оснований.



Схема 23. Ароматизация инданов в индены

Синтез инденов путем сужения или расширения циклов в других бициклических структурах

В литературе насчитывается порядка десятка методов синтеза инденов через перегруппировки с сжатием и расширением циклов. Тем не менее, зачастую исходные соединения, вступающие в такие реакции, синтезируются сложнее, чем образующийся инден. На схеме 24 изображено два процесса, основанных на реакциях расширения и сужения циклов в бициклической системе, исходные соединения для которых могут быть легко синтезированы в небольшое количество стадий.



Схема 24. Синтез инденового каркаса через реакции сужения и расширения цикла.

Первая стадия реакции на схеме 24а состоит из атаки енамина по фульвену с последующим [6+2] циклоприсоединением и потерей амина.[36] После выделения образовавшегося дигидропенталена, его обрабатывают мезил хлоридом и *in situ* проводят изомеризацию с количественным образованием индена. Реакция на схеме 24b основана на перегруппировке Вольфа с последующим присоединением к кетену амина и альдегида, что ведет к образованию гидроксииндена, который в условиях реакции превращается в фульвен.[37]

Синтез инденов из флуоренов

Данный подход основан восстановлении полиароматических на углеводородов с образованием инденильной системы. К сожалению, согласно литературным данным, список полиароматических соединений ограничивается производными флуорена. В реакциях со схем 25а, b флуорен восстанавливается по реакции Берча [38], реакция со схемы 25с проводится в условиях модифицированной реакции Берча и получила название реакции Бенкезера [39]. Основным преимуществом модификации является использование жидкого амина (этилендиамина) вместо сжиженного аммиака. Реакция со схемы 25d – классическое гидрирование водородом с использованием Pd/C, которое, однако, не затрагивает олефиновые двойные связи образующегося циклопентадиена и индена. Все методы данной группы обеспечивают высокие выходы продуктов от 80 до 90%. [40]



Схема 25. Синтез инденов путем восстановления флуоренов

Методы функционализации индена

Помимо методов синтеза функционализированных инденов из бензофульвенов и инданонов (см. раздел 3) следует рассмотреть также методы функционализации незамещенного индена (схема 26).



Схема 26. Методы функционализации индена

Инден обладает относительно высокой С-Н кислотностью, на чем основано большинство методов его функционализации (схема 27). Из сгенерированного сильным основанием инденил-аниона при действии электрофила могут быть получены ди- и монозамещенные производные.[41] Важно заметить, что электрофильный центр может быть углеродным или гетероатомным (обычно Si,[42] P[43]). Из индена также могут быть получены бензофульвены по реакции Кневенагеля.[15]



Схема 27. Синтез производных индена через образование инденид-аниона

Так как инден имеет в своей структуре шестичленное кольцо, необходимо осветить возможности его алкилирования и ацилирования по Фриделю-Крафтсу.[44] К сожалению, инден (как циклический стирол) склонен к полимеризации, что не позволяет применять данную реакцию к незамещенному субстрату. Однако, при наличии в пятичленном кольце нескольких заместителей, алкилирование и ацилирование может быть успешно проведено. К этому превращению относится реакция, изображенная на схеме 28, а также реакция со схемы 11с, где при наличии избытка исходного спирта полученный тризамещенный инден может быть дополнительно проалкилирован.



Схема 28. Ацилирование дизамещенного индена по реакции Фриделя-

Крафтса

Единственным методом функционализации индена, который уже координирован с атомом металла по η-типу, является внутримолекулярное внедрение карбенового лиганда. Карбеновый комплекс родия со схемы 29 при обработке угарным газом претерпевает миграцию карбенового фрагмента с образованием монозамещенного инденильного лиганда.[45]



Схема 29. Функционализации индена в составе π-комплекса.

Наиболее экзотичным типом модификации индена является синтез его хромтрикарбонильных производных (схема 30). Разумеется, существуют и другие комплексы переходных металлов, где инден координирован по η⁶-типу, тем не менее только с производными хрома были получены гетерометаллические комплексы родия, для которых была исследована каталитическая активность.[46]



Схема 30. Синтез хром-трикарбонильных производных индена.

3.2. Подходы к синтезу инденильных комплексов родия

На схеме 31 изображены 5 подходов к синтезу инденильных комплексов родия(I) и (III).



Схема 31. Подходы к синтезу инденильных комплексов родия

Подход 1.

Реакции инденид-анионов щелочных металлов с солями или комплексами переходных металлов являются основным методом синтеза инденильных комплексов. Помимо производных щелочных металлов в качестве прекурсора инденильного лиганда могут выступать ковалентные соединения с группой SnR₃. Для синтеза родственных циклопентадиенильных комплексов также может быть использован SiR_3 фрагмент, однако применение данного метода на инденах описано не было. Помимо этого, в литературе описаны индениды таллия, однако, сложность их получения и токсичность, вероятно, явились причиной отсутствия свидетельств их применения для синтеза инденильных комплексов родия. Для получения соединений щелочных металлов с инденом, последний смешивают коммерчески доступными алкил-литиевыми с производными, гидридом натрия или металлическим калием. Для получения оловянного производного сперва синтезируется инденид щелочного металла, который затем переметаллируют при взаимодействии с R₃SnCl. Для успешного протекания реакции инденидов щелочных металлов или олова с комплексами родия, в последних должна содержаться уходящая группа, например, хлориданион (Схема 32). Важно заметить, что инденил-оловянные соединения возможно выделять в энантиомерно чистой форме и присоединение к ним комплекса родия будет протекать по формальному S_N2 механизму с обращением

стереоцентра. Однако ввиду токсичности соединений олова, в современных работах их стараются не использовать для синтеза инденильных комплексов родия [47]. Следует также отметить, что несмотря на то, что **подход 1** широко используется для получения комплексов родия(I), в литературе нет свидетельств удачного его применения для синтеза комплексов родия(II).



Схема 32. Синтез комплексов родия (I) из инденидов щелочных металлов и олова.

Подход 2.

Недостатки использования производных щелочных металлов в синтезе очевидны: нестабильность на воздухе, отсутствие толерантности по отношению функциональным группам, необходимость абсолютирования ко многим растворителей для проведения реакции. Все эти факторы повлияли на разработку более мягких методов комплексообразования. В 2017 году группой Крамера был разработан метод создания связи Cp-Rh, основанный на реакции βуглеродного элиминирования [48]. Реакция β-углеродного элиминирования широко применяется для синтеза аллильных или арильных комплексов, однако только В последние годы ee применение было расширено для циклопентадиенильных и инденильных комплексов (Схема 33). Исходным соединением для реакции служит инденил-замещенный метиловый спирт. Авторами было отмечено, что скорость элиминирования кетона на стадии комплексообразования максимальна если уходящий кетон содержит фенильную группу. К сожалению, несмотря на то, что метод демонстрирует высокую эффективность, давая соответствующие инденильные комплексы с выходом более 90%, он был выполнен только на двух примерах. Данный подход также позволяет получать только комплексы родия (I). Также большим недостатком метода является то, что инденил-замещенные спирты синтезируются через упомянутые выше инденил-литиевые производные, что накладывает те же ограничения на функциональные группы в инденильном фрагменте, что и подход 1.



Схема 33 Синтез инденильных комплексов родия(I) по реакции β-углеродного элиминирования из инденил-замещенных метиловых спиртов.

Подход 3.

Важным методом синтеза инденильных комплексов без использования уходящих групп, является их синтез из бензофульвенов. При смешении бензофульвенов с хлоридом родия в одну стадию образуются дигалогенидные комплексы родия(III). Впервые синтез комплексов родия (III) из фульвенов был осуществлен группой Танаки в 2011 году [49]. Позднее этой же группой была синтезирована серия инденильных комплексов родия из бензофульвеновых прекурсоров [50] (Схема 34). Важно заметить, что данный метод лучше всего работает на наиболее замещенных бензофульвенах. При рассмотрении схемы 34 видно, что для ряда комплексов выходы не приведены, а нижний индекс п, обозначающий количество фрагментов [IndRhCl₂]_n в молекуле, не равен конкретному числу. Известно, что комплексы вида CpM(Hal)₂, где М-металл 9ой группы, а Hal-галоген, имеют (кроме редких случаев [120]) димерную структуру. Однако инденильные комплексы склонны и к образованию олигомерных структур, точное строение которых очень сложно установить, и чем меньше инденильный лиганд содержит заместителей, тем больше вероятность, что его комплексы будут иметь олигомерную структуру.



Схема 34. Синтез комплексов родия(III) из бензофульвенов.

46%

50%

Подход 4.

В некоторых случаях инден сам по себе может реагировать с хлоридом родия с образованием дигалогенидных комплексов родия(III). К сожалению, данный метод сильно зависит от условий проведения реакции. Как видно из схемы, разница в выходах может быть значительной даже при замене растворителя с метанола на этанол (Схема 35). Помимо этого, метод крайне чувствителен к количеству заместителей в инденильном лиганде. Так, например, три и ди- замещенные индены в данной реакции дают лишь сложные, неделимые смеси родий-содержащих продуктов. На схеме 35 также представлен синтез гептаметилиндена, важного лиганда для химии инденильных комплексов родия [51].



Схема 35. Синтез гептаметилиндена и комплекса родия на его основе.

Также свободный инден может реагировать с комплексами родия (I), что было сделано группой Ванга. Осуществление такой реакции позволило решить важную задачу разделения оптических изомеров для хиральных комплексов родия. При присоединении родия к прохиральному индену возникает планарная хиральность. Разделение энантиомеров металлокомплексов является сложной задачей, однако добавление хирального диена (диена Хаяши) позволило авторам получить пару диастереомеров, которые удалось разделить хроматографически [52] (Схема 36). Реакция протекает через первичную координацию родия по двойной связи индена с последующим образованием инденид-аниона через внутримолекулярное депротонирование ацетат-ионом. После индена депротонирования отщепляется уксусная кислота, а родий координируется по η^5 -типу.



Схема 36. Синтез инденильных комплексов родия (I) через реакцию внутримолекулярного депротонирования.

Еще одним способом образования связи инденил-Rh из неактивированного индена можно считать образование аналогов родацениевых катионов через гаптотропный сдвиг. При смешении полусэндвичевого сольватного комплекса родия с инденом промежуточно образуется дикатионный ареновый комплекс [53]. Данный интермедиат спонтанно с отщеплением протона превращается в более стабильный монокатион, где инден уже координирован по η^5 -типу (Схема 37).



Схема 37. Синтез родацениевых катионов через гаптотропный сдвиг.

Подход 5.

Два наиболее экзотичных примера синтеза инденильных комплексов были объединены в один подход. Группой Будзелаара была изучена возможность синтеза инденильных комплексов из фосфорных илидов индена [54]. Синтез прекурсора инденильного фрагмента и реакция образования комплекса изображены на схеме 38.



Схема 38. Присоединение фосфорных илидов индена к катионному комплексу родия(I).

Общеизвестно, что комплексы родия эффективно катализируют реакции карбенового переноса [55], где прекурсором карбена является диазоалкан. Группой Джиа было изучено стехиометрическое взаимодействие комплекса родия (I) с различными диазоциклопентадиенами, в том числе и диазоинденами (Схема 39). Было обнаружено, что образующийся на первой стадии карбеновый комплекс перегруппировывается в η⁵-координированный, позволяя получить комплексы с галоген-замещенным инденильным лигандом [56]. К сожалению, синтез диазоинденов протекает с низкими выходами, что понижает препаративную значимость данной реакции.



Схема 39. Синтез комплексов родия(I) из диазоинденов.

Из данного раздела видно, что описанные 5 подходов к созданию связи инденил-Rh позволяют синтезировать инденильные комплексы родия(I) и (III) с разным количеством заместителей в инденильном фрагменте. При этом процесс комплексообразования может протекать в широком диапазоне условий, что важно с точки зрения введения функциональных групп в инденильный фрагмент.

3.3. Применение инденильных комплексов родия в каталитических реакциях

В текущем разделе будут рассмотрены примеры использования комплексов родия в качестве катализаторов, а также будут приведены методы синтеза комплексов, использованных в катализе, если метод их синтеза не был рассмотрен в предыдущих разделах.

Основной причиной интереса к инденильным комплексам является инденильный эффект. Суть этого эффекта заключается в повышенной координационной лабильности инденильного фрагмента по сравнению другими лигандами, например, циклопентадиенильным. За счет изменения типа координации с η^5 на η^3 , на атоме родия возникает координационная вакансия, что позволяет ему принимать в координационную сферу дополнительный двухэлектронный лиганд (Схема 40). Таким образом, инденильные комплексы гораздо быстрее обменивают лиганды, делая это по ассоциативному, а не диссоциативному механизму, что значительно увеличивает скорость реакций.



Схема 40. Инденильный эффект

При рассмотрении каталитической активности родиевых комплексов необходимо разделить промотируемые процессы на содержащие и, соответственно, не содержащие стадию С-Н активации в каталитическом цикле.

Исторически первыми были исследованы процессы без С-Н активации, а именно, реакция тримеризации (или [2+2+2] циклообразования) непредельных соединений.

Реакция [2+2+2] циклообразования

Впервые каталитическая активность инденильных комплексов родия была исследована в работах группы Вудворда, посвященных реакции тримеризации алкинов, а также алкинов с алкенами (Схема 41). Катализатором данных реакций выступал комплекс родия(I) с двумя этиленовыми лигандами и незамещенным инденильным лигандом [57,58]. К сожалению, в своей статье авторы не привели конкретных выходов продуктов. Тем не менее, было показано, что инденильные комплексы промотируют такие реакции при комнатной температуре, чего не могли сделать их циклопентадиенильные аналоги, что вызвало большой интерес.



Схема 41. Первые примеры тримеризации непредельных соединений на инденильных комплексах родия

В дальнейшем, группой Бута было проведено сравнение инденильных и циклопентадиенильных комплексов родия в реакции высокотемпературной тримеризации ацетиленов: диметилацетилендикарбоксилата (далее DMAD) и этилпропиолата (Схема 42). В обоих случая использовалась загрузка катализатора в 0.8 мольных процента [59]. Инденильные комплексы позволили получить замещенные бензолы с бо́льшими выходами, чем циклопентадиенильные аналоги, при том что реакция с ними протекала за 2 часа, в то время как в случае Ср аналогов время реакции составляло 24 часа. Подобное

кратное превосходство в активности инденильных катализаторов было объяснено *инденильным эффектом*, который уже был описан к тому моменту. Тем не менее, идентичность региоселективности реакции тримеризации этилпропиолата для инденильного и циклопентадиенильного комплексов может указывать на то, что Ср и Ind лиганды являются уходящими группами в данных условиях и преимущество инденильного комплекса обусловлено меньшей прочностью связи инденил-родий.



Схема 42. Сравнение инденильных и циклопентадиенильных комплексов родия в реакции тримеризации алкинов

Важным дополнением к исследованию реакций тримеризации является серия работ группы Чекона [60], которая синтезировала несколько гетеробиметаллических комплексов родия и хрома с замещенным и незамещенным инденильным лигандом (Схема 43).



Схема 43. Гетеробиметаллические хром-родиевые инденильные комплексы

Полученные комплексы оказались на порядок активнее аналогичных моноядерных комплексов родия с незамещенным инденильным лигандом в реакции тримеризации DMAD. Авторы предположили, что эффект Cr(CO)₃ группы в меньшей степени зависит от повышения электрофильности родиевого
центра, а в большей степени - в понижении барьера гаптотропного сдвига за счет равновесия, изображенного на схеме 44. В пользу данного предположения свидетельствует повышенная химическая активность Cr(CO)₃ фрагмента.



Схема 44. Предполагаемое равновесие гаптотропных форм гетеробиметаллических комплексов

Результаты реакций тримеризации изображены на схеме 45. Помимо этого группой Чекона [61] после проведения реакции тримеризации из реакционной смеси был выделен продукт превращения катализатора - комплекс состава транс- $Cr(CO)_3Ind^*Rh(CO)(\eta^2$ -диметилфумаровая кислота). Этот факт косвенно указывает на то, что инденильный лиганд удерживается на атоме родия в каталитическом цикле, хотя мог бы выступать только как уходящая группа и роль инденил-аниона заключалась бы только в максимально быстром отрыве от родия. Другой интересной находкой является факт восстановления кратной связи DMAD, посредством дегидрирования циклогексана, выступающим в роли растворителя, что демонстрирует новую грань химии инденильных комплексов, освещенную в следующем подразделе.



Схема 45. Реакция тримеризации на биметаллических хром-родиевых инденильных комплексах.

Реакции гидрирования, дегидрирования, гидрофункционализации

Способность инденильных комплексов дегидрировать и гидрировать кратные связи была исследована в работах Смоленского [62] и Хальтермана [63] соответственно. Смоленским был синтезирован незамещенный инденильный комплекс с триазафосфадамантановым лигандом, который придавал соединению растворимость в воде. Катализатор показал высокие выходы при дегидрировании циклооктана, изопропанола и н-октана при крайне низкой загрузке (Схема 46), превзойдя показатели циклопентадиенильного аналога.



Схема 46. Реакции дегидрирования алканов и изопропилового спирта

В свою очередь, в работе группы Хальтермана был проведен синтез серии ментил-замещенных хиральных инденильных лигандов, которые были протестированы в реакции гидрирования итаконовой кислоты. Несмотря на достижение высоких выходов, соотношение энантиомеров не превышало 59:41 (Схема 47, реакция **a**). Авторы связывают низкое наведение хиральности с сильным отдалением ментильного заместителя от реакционного центра.



Схема 47. Исследование реакции гидрирования и гидроформилирования на хиральных инденильных комплексах родия.

В рамках исследования этих же комплексов группой Хальтермана было проведено изучение гидроформилирования двойных связей (схема 47, реакция **b**). Было обнаружено, синтезированные способны что комплексы гидроформилировать циклогексен, а также стирол при температуре выше 100°С. Гидроформилирование стирола протекает с преобладанием альфафункционализированного продукта. Соотношение альфа и бета изомеров варьируется в зависимости от используемого комплекса, что позволяет сделать вывод о сохранении инденильного лиганда на металле в каталитическом цикле. Для продукта альфа-формилирования соотношение энантиомеров составляет 51.5:48.5, которое было достигнуто только после понижения температуры реакции до 60°С, при том, что выход реакции снизился до 30%.

Изучение реакции гидроформилирования было также проведено группой Гамильтона [64], которая синтезировала инденильные комплексы с Nгетероциклическим карбеном, выполнявшим роль хелатирующего фрагмента. Несмотря на высокую электронную плотность, сосредоточенную на атоме родия, что считается важным фактором для успешного протекания данного типа реакций, выход реакций оказался ниже, чем для ранее описанных комплексов (схема 48). Тем не менее, было замечено, что родиевый комплекс также катализирует процесс изомеризации двойной связи с образованием альдегидов нелинейного строения.



Схема 48. Реакция гидроформилирования и изомеризации двойной связи в 1-децене.

Родственной реакции ацилирования двойной связи была посвящена работа группы Мардера [65]. Было обнаружено, что комплексы родия эффективно присоединяют альдегиды к этилену (Схема 49). Так, бис(этиленовый) комплекс

родия с незамещенным инденильным лигандом позволяет внедрять бензальдегид в этилен с количественным выходом. Было установлено, что комплекс не разрушается в процессе катализа. Важно заметить, что циклопентадиенильные комплексы демонстрируют в этой реакции меньшую активность.



Схема 49. Ацилирование этилена под действием комплекса родия(I).

Также в данном подразделе необходимо осветить исследование реакции гидросилилирования, изученной на индаценильных комплексах родия группой Чавеза [66]. Моноядерные комплексы индацена можно рассматривать как конденсированные производные инденильных комплексов. Циклооктадиеновый комплекс родия(I) был введен в реакцию триэтилсилана со стиролом (Схема 50). В результате реакции образуется смесь продуктов, включающая в себя изомерные продукты гидросилилирования с преобладанием бетасилилированного этилбензола. Основным же продуктом реакции является бетатриэтилсилилстирол, образующийся в результате процесса дегидрирования.



Схема 50. Силилирование стирола.

Важным типом процессов гидрофунционализации, катализируемыми инденильными комплексами, является гидроборирование. Особенность данного процесса в том, что реакция может протекать как с отщеплением инденильного фрагмента, так и с его сохранением. Так, например, гидроборирование винилдифенилфосфина катехолбораном происходит с высоким выходом в

присутствии инденильных комплексов родия [67]. При помощи ЯМР спектроскопии было обнаружено, что инденил ион в процессе реакции борилируется и отщепляется, а родий существует в виде аренового комплекса с катехолом (Схема 51)



Схема 51. Гидроборирование винил-дифенилфосфина.

В другом исследовании была изучена реакция гидроборирования Обензилциклогекс-3-енола при помощи катехолборана. Авторами публикаций были перебраны инденильные комплексы, изображенные на схеме 52. При переходе от комплекса с незамещенным лигандом к замещенным производным, селективность реакции меняется, что наводит на мысль о присутствии инденильного лиганда в составе интермедиатов каталитического цикла [68].



Схема 52. Гидроборирование циклогексенов.

Реакции С-Н функционализации

Среди инденил-родий катализируемых реакций борилирования, протекающих через стадию С-Н активации, важно отдельно выделить борилирование аренов. На инденильных комплексах оно представлено лишь одним примером, описанным в работе группы Танаки [69]. Работа

примечательна также оригинальным методом синтеза спироциклического инденильного лиганда (Схема 53).



Схема 53. Синтез спироциклических дизамещенных инденильных комплексов родия(I).

В структуре спирокаркаса были проварьированы донорные и акцепторные заместители, на основе которых авторы получили серию инденильных комплексов родия, используя классический подход с применением сильного основания. Особенность спиро-структуры инденильных лигандов оказалась в том, что синтезированные комплексы стали способны поглощать видимый свет намного лучше своих незамещенных аналогов, например, IndRhCOD. Полученные комплексы были протестированы в реакции фото-индуцируемого борилирования аренов в присутствии направляющей группы. (Схема 54).



Схема 54. Борилирование арена с направляющей группой под действием видимого света.

Реакция протекает с высокими выходами при облучении синими диодами, однако совершенно не идет в темноте. Авторы связывают это со слишком высоким барьером активации С-Н связи. Согласно DFT расчетам, барьер С-Н активации для фотовозбужденного интермедиата вдвое меньше барьера для невозбужденного интермедиата.

Вышеописанная реакция борилирования аренов относится к классу реакций функционализации соединений через С-Н активацию, однако является наиболее современной формой развития данного типа процессов, так как использует энергию света. Переходя к описанию классических реакций функционализации, включающих стадию С-Н активации, необходимо рассмотреть общий механизм процесса (Схема 55 часть **a**)).



Схема 55. Обобщенный механизм С-Н активации аренов с направляющей группой.

Первая стадия каталитического цикла – отщепление уходящих лигандов в комплексе родия, например, галогенов, с образованием активной дикатионной частицы I. Следующая стадия - координация на субстрат, с последующим разрывом С-Н связи образованием металлоцикла II. Металлоцикл И координирует второй субстрат (алкин, алкен, карбен, нитрен и т.д.), давая интермедиат III. Затем происходит внедрение координированного субстрата в C-Rh с образованием интермедиата IV. На связь финальной стадии каталитического цикла происходит высвобождение родия с восстановлением его степени окисления 3+ за счет внутреннего окислителя или за счет внешнего окислителя (соли серебра или меди, кислорода, электрода) и цикл повторяется. Необходимо заметить, что вариантов функционализации существует очень много. Для примера на схеме 55 часть **b**) изображены варианты структурных

мотивов, доступных при проведении С-Н активации аренов с участием алкинов в качестве внедряемого субстрата. Направляющая группа может встраиваться или не встраиваться в наращиваемый цикл, может удаляться в процессе наращивания цикла или функционализация может происходить без наращивания цикла [70].

Исторически, C-H впервые каталитическая функционализация на инденильном комплексе родия была осуществлена группой Ровиса на гептаметилинденильном (Ind*) катализаторе [71]. Авторами было изучено аннелирование производных гидроксамовых кислот с циклопропенами (Схема 56) при комнатной температуре. Продукты данной реакции образуются с большей диастереоселективностью и выходами по сравнению с серией циклопентадиенильных комплексов родия. В каталитической системе нет внешних окислителей, так как пивалатный фрагмент выступает в роли внутреннего окислителя. Также в реакцию добавляется пивалат цезия, который играет роль акцептора ионов хлора и одновременно является донором карбоксилат-иона, который участвует в стадии С-Н активации в качестве основания.



Схема 56. Внедрение циклопропенов в пивалаты гидроксамовых кислот.

Ранее, в разделе, посвященном методам синтеза инденильных комплексов, на схеме 34 была рассмотрена реакция бензофульвенов с хлоридом родия, приводящая к образованию комплексов родия(III), содержащих инденильный лиганд. Все эти комплексы были протестированы группой Танаки в реакции аннелирования ацетиланилидов с интернальными алкинами (Схема 57). Реакция протекает в атмосфере кислорода при добавлении каталитических количеств гексафтороантимоната серебра, который служит акцептором галогенов и источником ненуклеофильного противоиона. Также добавляется ацетат меди, являющийся донором ацетат-иона, который должен способствовать разрыву С-Н связи в арене. Помимо полученныя хороших выходов и соотношений региоизомеров (для несимметричных алкинов), было проведено сравнение кинетики реакции для инденильных и циклопентадиенильных комплексов. За первый час реакции инденильный катализатор обеспечил 60% конверсию, в то время как циклопентадиенильные аналоги за это же время дали не более 20% целевого продукта. После 18 часов протекания реакции выход на инденильном комплексе составил 89%, а на циклопентадиенильных катализаторах - не более 34%.



Схема 57. Синтез индолов по реакции С-Н активации.

Совсем был описан недавно энантиоселективного также пример аннелирования аренов с ненасыщенными соединениями посредством С-Н активации. Группа Ванга предложила оригинальный, но сложный способ создания асимметричного инденильного лиганда, собрав инденовую систему на основе парациклофана [72] (Схема 58). К сожалению, исходный хиральный парациклофан не доступен коммерчески и суммарно для синтеза одного комплекса родия требуется порядка 12 синтетических стадий. Тем не менее, в реакциях аннелирования Вос-замещенных гидроксамовых кислот с алкенами авторы получили высокие выходы и значения энантиомерного избытка до 98%. Также авторы описали синтез альфа-пиронов с аксиальной хиральностью из акриловых кислот и альфа-нафтил-замещенных ацетиленов, где были также достигнуты высокие выходы и высокие значения энантиомерного избытка (до 94%)



Схема 58. Синтез хиральных пиронов и дигидроизохинолонов

Как уже было сказано выше, помимо алкина в качестве внедряемого субстрата может быть использован нитрен. Существует множество соединений, являющихся прекурсорами нитренов, из которых наиболее популярными являются диоксазолоны. Данные соединения синтезируются из гидроксамовых кислот и при условии хранения в холодильнике не деградируют в течение долгого времени. С их использованием в качестве синтона нитрена группой Приббенау было осуществлено амидирование бензоил силанов [73]. В качестве инденильного катализатора авторами был выбран [Ind*RhCl₂]₂. По сравнению с аналогами, инденильный циклопентадиенильными катализатор ПОЗВОЛЯЛ добиваться больших выходов за меньшее время (Схема 59). При изучении кинетических кривых, построенных для реакции на модельных субстратах, инденильный катализатор демонстрирует активность, двукратно превышающую активность пентаметилциклопентадиенильного комплекса родия. Проведение моделирования стадий каталитического цикла методами DFT не выявило существенных различий в энергетических барьерах для комплексов с этими лигандами. В связи с этим, авторами было сделано предположение, что ускорение реакции на инденильном катализаторе связано с реализацией ассоциативного механизма присоединения нитрена за счет гаптотропной лабильности инденильного лиганда.



Схема 59 Амидирование бензоил силанов посредством внедрения нитрена.

Реакции С-Н активации не ограничены функционализацией аренов. В рамках модификация данного класса процессов возможна алкенов И даже алифатических атомов углерода. Группой Блэйки был разработан метод амидирования, катализируемый хиральными аллильного инденильными комплексами родия с применением диоксазолонов в качестве источника амидного фрагмент [30]. Для синтеза хирального катализатора авторами был получен прохиральный 1-фенил-2-метилинден, который при реакции с [CODRhCl]₂ в классических условиях дал пару энантиомерных олефиновых комплексов. которые были разделены препаративной хиральной высокоэффективной жидкостной хроматографией. Затем комплексы были обработаны иодом с получением соответствующих иодидных производных (Схема 60).



Схема 60. Синтез планарно хиральных дизамещенных инденильных комплексов родия(III)

При комнатной температуре полученные комплексы родия реагируют с алкенами путем С-Н активации sp³-гибридного аллильного атома углерода, давая соответсвующие аллильные комплексы. Далее, в координированный

аллильный фрагмент внедряется координированный на родий нитрен. Реакция на модельном субстрате изображена на схеме 61. Основным ограничением реакции является резкое снижение выхода при использовании арилдиоксазолонов, что связано с их самоамидированием.



Схема 61. Аллильное амидирование алкенов путем внедрения нитрена в аллильный комплекс родия.

Еще один пример энантиоселективной С-Н активации был реализован в 2024 году группой Стари [74]. В данном случае, лля последующего комплексообразования авторы синтезировали энантиомерно чистый инден со спиральной хиральностью (Схема 62). К сожалению, синтезировать инден такой топологии удалось только путем конвергентного синтеза, где самая длинная цепь заняла 9 стадий. Для комплексообразования авторы прибегли к той же методике, что и группа Блэйки. В качестве модельного процесса авторы выбрали реакцию внедрение диазо-соединения в С-Н связь бензохинолина. Для всех субстратов были также протестированы пентазамещенные циклопентадиенильные комплексы родии, которые показали себя менее активными по сравнению с инденильными. На модельном инденильном изображенном авторы катализаторе, на схеме, лостигли значений энантиомерного избытка до 92%.



Схема 62. Внедрение диазосоединений в С-Н связь

Нитреновый катализ

Несмотря на то, что в предыдущем разделе уже были представлены реакции внедрения нитренов в органические субстраты, они не были отнесены к данному разделу, так как их ключевой стадией является предварительный разрыв С-Н связи в органическом субстрате. Тем не менее, инденильные комплексы показали себя прекрасными катализаторами реакций внедрения нитренов в органические субстраты без С-Н активации. Так, например, группой Ровиса с использованием [Ind*RhCl₂]₂ в качестве катализатора была осуществлена функционализация алкенов через их азиридинирование [75] (Схема 63). Авторы отмечают, что реакция азиридинирования не протекает на циклопентадиенильных комплексах. При смешении алкена и источника нитрена в присутствии [Ind*RhCl₂]₂ с количественным выходом образуется азиридин. Азиридин может быть выделен в чистом виде или *in situ* раскрыт под действием кислоты. При раскрытии запускается каскад гидридных сдвигов, приводящий к итоговому замыканию пятичленного цикла. К сожалению, авторы не исследовали реакции алкенов, содержащих ароматические заместители.

Позднее этой же группой был разработан метод дифункционализации алкенов, в котором в реакционную смесь вместо кислоты после завершения металл-катализируемой реакции добавляют амин. Последний также раскрывает азиридиновый цикл, давая 1,2-диаминоалкан [76]. Авторы исследовали возможность введения как вторичных, так и первичных аминов, в частности анилинов.



Схема 63. Азиридинирование алкенов и их дальнейшая функционализация

Исследования реакции азиридинирования получили продолжение в публикации группы Блэйки [77]. В работе был осуществлен асимметрический синтез азиридинов с использованием условий реакции, подобранных группой Ровиса (Схема 64, часть **a**). В исследовании группы Блэйки была установлена зависимость реакционной способности инденильного комплекса от донорноакцепторных свойств инденильного лиганда. Было замечено, что реакция идет тем лучше, чем больше донорных заместителей содержит инденильный фрагмент (реакция **b**). Тем не менее, субстратный перебор был проведен на комплексе, разработанном ранее для реакции аллильного амидирования алкенов как на более доступном.



Схема 64. Асимметрическое азиридинирование алкенов

Ровиса Группой было продолжено исследование возможности дифункционализации связей при воздействии кратных комбинации нитрен/нуклеофил на серии 1,3-диенов [78]. В данном случае, аллильный комплекс, в который будет внедряться нитрен, образуется из-за атаки нуклеофила по координированной на родий диеновой системе. При переборе катализаторов данной реакции, циклопентадиенильные комплексы показали себя как абсолютно неэффективные катализаторы. При этом прослеживается тенденция к увеличению реакционной способности инденильных комплексов с увеличением донорности лиганда, так, например, при использовании 1,2,3триметилинденильного комплекса вместо гептаметилинденильного аналога каталитический процесс практически не протекает. Сделав [Ind*RhCl₂]₂ катализатором выбора, авторами была получена обширная библиотека алкенов, содержащих по два гетероатомных заместителя, введенных с высокой диастереоселективностью (Схема 65).





Продолжением данной работы стало расширение круга функционализирующих агентов. Помимо варьирования спиртов, авторы также внедряли амины, в том числе и внутримолекулярно [79].

Анализируя приведенные литературные данные, становится очевидным, что потенциал инденильных комплексов родия в катализе очень высок. Тем не менее, в настоящий момент остаются пробелы в исследовании инденильных комплексов с малым количеством заместителей в инденильным фрагменте в реакциях С-Н активации. Кроме того, очевидно, что применение инденильных комплексов в асимметрическом катализе находится пока на начальном этапе развития и является важной и актуальной задачей металлокомплексного катализа на ближайшее десятилетие.

4. Обсуждение результатов

Целями настоящей работы являлись синтез и исследование химических свойств инденильных комплексов родия с последующим их применением в качестве катализаторов для реакций С-Н активации. Как уже было показано в литературном обзоре, применение инденильных комплексов родия в катализе ограничивается сравнительно небольшим числом примеров, в то время как на основе родственных циклопентадиенильных производных создано более тысячи каталитических систем. Более того, практически во всех немногочисленных инденильный лиганд требует описанных случаях множества стадий органического синтеза для своего создания. В последние годы в органической химии интенсивно развиваются синтетические подходы к широкому кругу карбо- и гетероциклических соединений через реакции С-Н активации. Одной из важных задач в этой области является создание доступных для химиковсинтетиков катализаторов этих процессов. В соответствии с этим, в настоящей работе при исследовании инденильных комплексов родия наши усилия были направлены на сохранение баланса между синтетической доступностью комплексов и их каталитической эффективностью.

4.1. Комплексы родия с незамещенным инденильным лигандом

В качестве отправной точки исследования нами был выбран незамещенный инден L1, как наиболее простой и коммерчески доступный прекурсор инденильного лиганда (Схема 66). Инден был депротонирован нбутиллитием. Образовавшийся инденил литий был введен в реакции с олефиновыми комплексами $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ и $[(cod)RhCl]_2$, что привело к образованию с высокими выходами комплексов Rh(I) C2a И **C2b**. соответственно. В силу того, что для реакций С-Н активации преимущественно используются галогенидные комплексы Rh(III), нами была предпринята попытка окислить комплексы С2 галогенами. Однако, оказалось, что циклооктадиеновый комплекс C2b при обработке хлором, бромом или иодом дает неразделимую смесь продуктов, что, вероятно, связано с высокой прочностью связывания циклооктадиенового лиганда. Также не приводит к образованию целевых галогенидных комплексов обработка соединения **C2b** галогеноводородными кислотами в уксусном ангидриде или эфире, хотя этот метод был ранее с успехом использован в синтезе карборан-содержащих галогенидных комплексов родия и иридия [80]. Тем не менее, нам все же удалось получить целевые галогенидные комплексы **C3a-C3c** с хорошими выходами при обработке галогенами в диэтиловом эфире комплекса **C2a**, содержащего более лабильные этиленовые лиганды.





Схема 66. Синтез олефиновых и галогенидных комплексов родия с незамещенным инденильным лигандом.

Полученные комплексы представляют из себя окрашенные в красный, или черный цвета красно-коричневый порошки. Они практически не растворяются некоординирующихся растворителях, В что позволяет полимерную олигомерную предположить ИЛИ структуру полученных соединений. Тем не менее, в растворителях, обладающих значительной Льюисовской основностью, например, дмсо, происходит моментальное полное растворение. Однако комплексы быстро деградируют в растворе, теряя инденильный лиганд, что было зафиксировано методом ¹Н ЯМР спектроскопии. При использовании же эквивалентного количества дмсо по отношению к комплексу, образуются аддукты без разрушения связи инденил-Rh. Структуру аддукта C3b dmso удалось подтвердить методом PCA (Рисунок 1), однако низкое качество кристалла не позволило выполнить точный анализ.



Рисунок 1. Данные РСА для комплекса C3b dmso.

Для полученных галогенидных комплексов была изучена возможность [(инденил)Rh]²⁺ генерации частицы на примере синтеза сэндвичевых комплексов с циклопентадиенильным С4 и дикарболлидными анионами С5а-С5с (Схема 67). В качестве исходных реагентов были использованы таллиевые соли соответствующих анионов для содействия в отрыве галогенидных лигандов от атома родия. Все комплексы были синтезированы с хорошими или умеренными выходами (56-70%). Интересно заметить, что при реакции комплекса C3c с заряд-компенсированным дикарболлидом таллия T1[9-SMe₂- $7,8-C_2B_9H_{10}$], содержащим только один катион таллия, происходит селективное монодеметилирование SMe₂ группы, что может быть связано с нуклеофильной атакой иодид-аниона, который остается несвязанным в иодид таллия [81]. Для родакарборанов С5b и С5c были также получены данные РСА (Рисунок 2). Мы обнаружили, что в структуре C5b шестичленный цикл инденильного лиганда располагается строго над углеродными атомами карборанового фрагмента, что удивительно, так как подобная конформация сопряжена с большим стерическим отталкиванием лигандами. Предположительно, между повышенная стабильность наблюдаемого конформера связана с транс-эффектом, который вызван более слабым связыванием родия с углеродными атомами карборанового лиганда по сравнению с атомами бора, а также слабой связью с мостиковыми атомами инденильного лиганда. Структура циклопентадиенильного комплекса С4 была дополнительно подтверждена методом РСА (Рисунок 3). В данном соединении расстояние от атома родия до инденильного лиганда составляет

1.822 Å, в то время как аналогичное расстояние до циклопентадиенильного лиганда составляет 1.798 Å, что говорит о существенно более слабом связывании атома родия с инденильным лигандом по сравнению с циклопентадиенильным. Интересно отметить, расстояние Rh-Cp в C4 даже немного короче, чем в бис(циклопентадиенильном) комплексе $[Cp_2Rh]^+$ (1.808 Å). [82]



Схема 67. Синтез комплексов С4 и С5а-с.



Рисунок 2. Данные РСА для комплексов **C5b** и **C5c**. Атомы водорода исключены из рассмотрения. Избранные длины связей **C5b**: Rh-C1 2.1530(18), Rh-C2 2.1602(19), Rh-C3 2.3300(19), Rh-C4 2.174(2), Rh-C5 2.149(3), Rh-C6 2.172(2), Rh-C7 2.334(2), Rh-B4 2.168(2), Rh-B7 2.157(2), Rh-B8 2.164(2), C1-C2 1.696(3), C3-C4 1.431(3), C4-C5 1.374(5), C5-C6 1.406(5), C6-C7 1.472(4), C3-C7 1.422(3). Избранные длины связей **C5c**: Rh-C1 2.147(6), Rh-C2 2.154(6), Rh-C3 2.272(6), Rh-C4 2.172(6), Rh-C5 2.163(6), Rh-C6 2.182(6), Rh-C7 2.276(5), Rh-B4 2.177(7), Rh-B7 2.178(6), Rh-B8 2.176(7), C1-C2 1.659(8), C3-C4 1.444(9), C4-C5 1.423(10), C5-C6 1.425(10), C6-C7 1.441(8), C3-C7 1.437(8), B4-S11.864(7).



Рисунок 3. Данные РСА для катиона **C4**. Атомы водорода исключены из рассмотрения. Избранные длины связи: Rh1-C1 2.2242(19), Rh1-C2 2.1576(19), Rh1-C3 2.1635(19), Rh1-C4 2.1737(19), Rh1-C5 2.2445(18), Rh1-C10 2.1685(19), Rh1-C11 2.1700(18), Rh1-C12 2.1555(19), Rh1-C13 2.1708(19), Rh1-C14 2.1750(19), C1-C2 1.441(3), C1-C5 1.443(3), C2-C3 1.428(3), C3-C4 1.417(3), C4-C5 1.435(3).

Также из иодидного производного СЗс, как наиболее доступного прекурсора фрагмента $[(инденил)Rh]^{2+}$, была синтезирована серия комплексов с ареновыми лигандами Сба-е (Схема 68). л-Координированные арены могут выступать в качестве лабильных уходящих лигандов в катализе [83], что придает дополнительный интерес к таким соединениям. Изначально, в качестве источника противоионов и акцептора галогенов нами были выбраны соли серебра $AgBF_4$ и $AgPF_6$, однако дикатионная природа получаемых комплексов делает их крайне уязвимыми к нуклеофильным атакам даже со стороны таких слабокоординирующихся противоионов как BF₄⁻ и PF₆⁻, в результате чего, выходы целевых продуктов оказывались низкими и средними, а комплексы представляли собой коричневую смолу. Использование AgSbF₆ позволило получать ареновые комплексы с высокими выходами, а сами соединения стали выделяться в виде желтых порошков. Структура комплекса Сбе была PCA. В подтверждена методом данном комплексе расстояние Rhгексаметилбензол составляет 1.78 Å, в то время как в аналогичном циклопентадиенильном комплексе $[CpRh(C_6Me_6)](BF_4)_2$ эта же связь составляет 1.69 Å [84], что говорит о значительно более слабой связи родий-арен в инденильном комплексе. Также важно обратить внимание на различие в длинах связи координированного и некоординированного гексаметилбензола: в составе комплекса **Сбе** длина связи С-С в цикле составляет 1.45 Å, в то время как в свободном гексаметилбензоле это расстояние составляет 1.39 Å, что свидетельствует о разрыхлении связей внутри аренового лиганда за счет координации с атомом металла.



Схема 68. Синтез ареновых комплексов Сба-е.



Рисунок 4. Строение катиона **Сбе.** Атомы водорода исключены из рассмотрения. Избранные длины связей: Rh1–C1 2.230(7), Rh1–C2 2.131(8), Rh1–C3 2.047(9), Rh1–C4 2.082(8), Rh1–C5 2.207(8), Rh1–C10 2.285(7), Rh1–C11 2.317(7), Rh1–C12 2.333(8), Rh1–C13 2.314(7), Rh1–C14 2.284(7), Rh1–C15 2.238(7), C1–C21.408(12), C1–C5 1.506(11), C2–C3 1.407(11), C3–C4 1.418(11), C4–C5 1.406(13).

Для биарильных соединений: флуорена, 1,3-димезитилпропана и 2,2парациклофана были предприняты попытки получить биметаллические тетракатионные комплексы (Схемы 69 и 70).



C6g-65%

Схема 69. Реакция комплекса СЗс с биарилами



Схема 70. Синтез биядерного аренового комплекса С6h

В случае парациклофана при любых соотношениях исходных реагентов С3с:арен в результате реакции выделялся только моноядерный комплекс С6g (Схема 69). Это связано с близким расположением ареновых фрагментов, что в случае образования биметаллического комплекса привело бы к сильному электростатическому отталкиванию. Структура комплекса C6g была подтверждена методом РСА (Рисунок 5). В данном соединении длина связи родий-арен также составила 1.78 Å, но оказалась значительно короче по сравнению с расстояниями в ранее описанных комплексах [Cp*Rh([2,2]парациклофан)(BF₄)₂ (1.805)Å) [85] И $[(\eta - 7, 8 - C_2 B_9 H_{11}) Rh([2.2]$ парациклофан)]BF₄ (1.817 Å) [86]. Оба бензольных кольца координированного парациклофана находятся в ванна-подобной конформации, как и в свободном [2,2]-парациклофане. Аналогичным образом реагировал и флуорен, давая только моноядерный комплекс C6f. В то же время, для 1,3-димезитилпропана, наоборот, оказалось невозможным получить моноядерный комплекс даже при

использовании большого избытка арена, так как в качестве примеси всегда образовывался биядерный тетракатион C6h (Схема 70). Селективно тетракатион C6h удалось получить при соотношении C3c и димезитилпропана 2:1. Структура тетракатиона C6h была также подтверждена методом РСА (Рисунок 6). Как видно из Рисунка 6, в кристалле комплекс находится в конформации, при которой шестичленные циклы инденильных фрагментов направлены к алифатическому мостику между мезитильными фрагментами. Это приводит к сильному смещению атома родия, связь Rh1-C15 составляет 2.57 Å, в то время как Rh1-C12 2.46 Å. Тем не менее, мы полагаем, что данная конформация обусловлена лишь эффектами упаковки, так как на спектре ROESY не было выявлено пиков, соответствующих взаимодействию инденильного лиганда с алифатическим мостиком.



Рисунок 5. Строение катиона **С6h.** Атомы водорода исключены из рассмотрения. Избранные длины связей: Rh1–C1 2.233(9), Rh1–C2 2.169(9), Rh1–C3 2.167(9), Rh1–C4 2.145(9), Rh1–C5 2.221(9), Rh1–C10 2.411(10), Rh1–C11 2.209(9), Rh1–C12 2.227(9), Rh1– C13 2.359(11), Rh1–C14 2.220(9), Rh1–C15 2.213(9), C1–C2 1.434(14), C1–C5 1.460(14), C2–C3 1.412(14), C3–C4 1.503(13), C4–C5 1.410(14), C10–C11 1.405(13), C10–C15 1.426(13), C11–C12 1.443(14), C12–C13 1.437(12), C13–C14 1.394(15), C14–C15 1.407(15), C20–C21 1.409(15), C20–C25 1.407(14), C21–C22 1.365(15), C22–C23 1.394(15), C23–C24 1.448(15), C24–C25 1.359(16).



Рисунки 6. Строение катиона **C6g**. Атомы водорода исключены из рассмотрения. Избранные длины связей: Rh1–C1 2.232(9), Rh1–C22.158(9), Rh1–C3 2.158(9), Rh1–C4 2.176(8), Rh1–C5 2.232(9), Rh1–C10 2.278(8), Rh1–C11 2.250(9), Rh1–C12 2.246(10), Rh1–C13 2.226(9), Rh1–C14 2.286(8), Rh1–C15 2.254(8), C1–C21.427(13), C1–C5 1.446(13), C2–C3 1.418(14), C3–C4 1.431(14), C4–C5 1.450(13)

При попытке синтезировать ареновые комплексы с η^6 -координированным инденом было обнаружено, что условиях реакции происходит В последовательные депротонирование входящего индена и гаптотропный сдвиг $\eta^6 \rightarrow \eta^5$ в результате чего образуются более стабильные бис(инденильные) катионы С7а и С7b (Схема 71). Структура комплекса С7а была изучена методом РСА (Рисунок 7). Интересно заметить, что инденильные лиганды в данном комплексе находятся в полностью заслоненной конформации, в то время как в аналогичном комплексе кобальта, инденильные фрагменты находятся в заторможенной конформации [87]. Предположительно это связано с меньшим расстоянием между инденильными фрагментами в комплексе кобальта (3.33 Å) по сравнению с С7а (3.66 Å).



Схема 71. Синтез комплексов С7а и С7ь



Рисунок 7. Данные РСА для катиона **С7а**. Атомы водорода исключены из рассмотрения. Избранные длины связей: Rh1–C1 2.187(6), Rh1–C2 2.161(6), Rh1–C3 2.163(6), Rh1–C8 2.211(6), Rh1–C9 2.217(5), Rh1–C10 2.219(6), Rh1–C15 2.209(6), Rh1–C16 2.172(6), Rh1–C17 2.169(6), Rh1–C18 2.176(6), C1–C2 1.429(9), C2–C3 1.417(9), C1–C8 1.425(9), C3–C9 1.438(9), C8–C9 1.446(9), C16–C17 1.419(10), C17–C18 1.424(9), C10–C18 1.422(9), C15–C16 1.433(10), C10–C15 1.441(9).

Так как от инденильных комплексов за счет *инденильного эффекта* ожидалась повышенная химическая активность, мы решили проверить ее наличие, исследовав реакцию обмена арена на примере комплекса **Сба**. В дейтеронитрометане комплекс **Сба** смешивался с избытком мезитилена (1,3,5-триметилбензол), и протекание процесса обмена отслеживалось по спектрам ¹Н ЯМР (Схема 72). Полученные результаты представлены в таблице 1.



Схема 72. Реакция обмена арена.

Таблица 1. Результаты реакции обмена арена

N⁰	Исходный комплекс	Время реакции	Конверсия
1	$[IndRh(C_{6}H_{6})](SbF_{6})_{2}(C6a)$	5ч	17%

2	$[IndRh(C_6H_6)](SbF_6)_2$ (C6a)	24 ч	74%
3	$[IndRh(C_6H_6)](BF_4)_2 (C6aBF_4)$	5ч	32%
4	$[IndRh(C_6H_6)](BF_4)_2 (C6aBF_4)$	24 ч	92%
5	$[Cp*Rh(C_6H_6)](SbF_6)_2$	5ч	8%
6	$[Cp*Rh(C_6H_6)](SbF_6)_2$	48 ч	61%
7	$[Cp*Rh(C_6H_6)](BF_4)_2$	5ч	53%
8	$[CpRh(C_6H_6)](BF_4)_2$	5ч	9%
9	$[CpRh(C_6H_6)](SbF_6)_2$	168 ч	9%
10	$[(C_9H_2Me_5)Rh(C_6H_6)](BF_4)_2$	5ч	62%
11	$[(7,8-C_2B_9H_{11})Rh(C_6H_6)]BF_4$	5ч	44%
12	$[(9-SMe_2-7,8-C_2B_9H_{10})Rh(C_6H_6)](BF_4)_2$	5ч	62%
13	[IndRh(флуорен)](SbF ₆) ₂ (С6f)	168 ч	28%
14	[CpRh(флуорен)](SbF ₆) ₂	168 ч	59%

В результате серии экспериментов было установлено, что комплекс **С6а** обменивает бензол быстрее чем циклопентадиенильные аналоги (опыты 1 и 2 против опытов 5, 6, 9). Также было показано, что комплексы, стабилизирующий лиганд которых содержит метильные группы, активнее обменивают арен по сравнению с неметилированными аналогами (опыты 3, 10 и опыты 7,8). Было также отмечено большое влияние природы противоиона на скорость протекания процесса. В частности, комплексы с тетрафторборат-анионом оказались намного активнее комплексов с гексафторантимонат-анионом (опыты 1,3 и 5,7). Ранее, при моделировании реакции обмена арена в комплексах [IndFe(apeн)]⁺, было установлено, что обмен происходит по ассоциативному механизму и

сопровождается изменением типа координации арена с η^6 на η^3 , при этом тип координации инденильного лиганда не меняется. Можно предположить, что в случае инденильных комплексов родия имеет место аналогичный механизм. В противном случае, метильные группы, подавляющие гаптотропную лабильность инденильного лиганда, приводили бы к понижению активности комплексов, в то время как опыты 3 и 10 продемонстрировали положительное влияние метильных групп.

К нашему удивлению, в опытах 13 и 14 циклопентадиенильный комплекс оказался активнее аналогичного инденильного комплекса **C6f**, что скорее всего связано с большой стерической нагруженностью комплекса **C6f**.

Для установления природы связи Rh-C₆H₆ нами был проведен анализ EDA (energy decomposition analysis), разработанный Френкингом [88]. Результаты вычислений представлены в таблице 2. Согласно данному методу, энергия взаимодействия фрагментов (E_{int}) молекулы состоит из электростатического взаимодействия (E_{elstat}), отталкивания Паули (E_{Pauli}) и стабилизирующего орбитального взаимодействия (E_{orb}).

 $\Delta E_{int} = \Delta E_{elstat} + \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{orb}$

Энергия диссоциации связи (D_e) определяется как

 $D_e = -(\Delta E_{int} + \Delta E_{prep})$

Δ E_{prep} – энергия предподготовки, определяемая как разница между энергией фрагмента в составе молекулы и в свободном виде после оптимизации его структуры.

Для анализа в качестве фрагментов были выбраны частицы LRhⁿ⁺ (где L – стабилизирующий лиганд) и C₆H_{6.}

№	$[L-Rh(C_6H_6)]^{n+}$	ΔE_{int}	ΔE_{elstat}	ΔE_{Pauli}	ΔE_{orb}	ΔE_{prep}	D _e
1	Ind	-81.27	-83.03	118.46	-116.70	2.97	78.30
2	$C_9H_2Me_5$ (Ind')	-62.59	-80.28	115.12	-97.42	2.80	59.79

Таблица 2.

3	Ср	-102.53	-81.48	113.72	-134.76	3.24	99.29
4	Cp*	-68.81	-76.95	108.71	-100.57	2.59	66.22
5	$7,8-C_2B_9H_{11}$	-54.46	-81.50	117.95	-90.90	4.69	49.77
6	$9-SMe_2-7, 8-C_2B_9H_{10}$	-69.77	-77.77	111.24	-103.24	6.30	63.47

Как видно из данных таблицы 2, связь Rh-бензол в инденильных комплексах слабее чем в аналогичных циклопентадиенильных комплексах (Строка 1, 3 и 2, 4). Для объяснения положительного влияния метильных групп на лабильность бензола, необходимо рассмотреть пары строк 1, 2 и 3, 4. Из них видно, что введение метильных групп в структуру стабилизирующего лиганда наиболее значительно сказывается на ΔE_{orb} компоненте связи родий-бензол, что может быть связано с уменьшением вклада прямого донирования электронной плотности с бензола на родий.

К сожалению, данные расчетов для родакарборанов (строки 5 и 6) не коррелируют с экспериментальными данными, так как в этих комплексах обмен протекает медленнее чем в инденильных и циклопентадиенильных аналогах, несмотря на меньшую энергию диссоциации родий-бензол. Вероятно, меньшая реакционная способность родакарборанов обусловлена кинетическими факторами, связанными с меньшим общим положительным зарядом этих комплексов по сравнению с циклопентадиенильными и инденильными производными.

Далее мы перешли к изучению каталитической активности полученных инденильных комплексов. Нами было выбрано 5 модельных процессов С-Н активации: синтез изокумаринов, нафталинов, индолов, дигидроизохинолинонов и изохинолиниевых катионов. Вне зависимости от условий проведения реакции, направляющей группы в субстрате, типа уходящего лиганда в комплексе (галогенидный, ареновый, олефиновый), выходы процессов С-Н активации оставались крайне низкими и не превышали 34 % при загрузках катализатора 1-2 моль% в пересчете на родий (Схема 73).



Схема 73. Модельные реакции С-Н активации для каталитических испытаний комплексов C2-C7

Однако было замечено, что в случае использования в реакциях толана (дифенилацетилена), несмотря на малое количество целевых продуктов С-Н 50% активации, с общим выходом до выделялись такие продукты олигомеризации толана как трифенилнафталин (P10) и гексафенилбензол (P11) (Схема 74). Из литературных источников [89,90,91] известно, что образование данных продуктов возможно на соединениях родия, не содержащих Срподобных лигандов. Также было установлено, что при увеличении загрузки катализатора до субэквимолярных загрузок (25-50 мольных процентов), реакции образования изокумаринов и нафталинов протекали с количественными выходами целевых соединений. Два этих факта позволяют сделать вывод о

низкой стабильности каталитической частицы [(инденил)Rh]²⁺ в процессе реакции С-Н активации.



Данные РСА для Р11

Схема 74. Побочные продукты олигомеризации дифенилацетилена

(толана)

Такая лабильность незамещенного инденильного лиганда, с одной стороны, исключила возможность его использования в С-Н активации, однако явилась ключом к использованию инденильных комплексов в качестве предкатализаторов для других процессов. Так, комплексы **C2a-C6h** были протестированы в реакции восстановительного аминирования карбонильных соединений в присутствии монооксида углерода (Схема 75).



Схема 75. Реакция восстановительного аминирования в присутствии монооксида углерода.

На начальных этапах оптимизации было обнаружено, что комплексы проявляют максимальную эффективность при использовании воды в качестве растворителя, что весьма необычно, так как другие катализаторы на основе соединений родия и рутения наиболее активны в органических растворителях [92,93]. В таблице 3 представлен список некоторых из комплексов, для которых была протестирована каталитическая активность. Комплексы родия(I) **C2a,b**, а также сэндвичевые соединения **C4**, **C5a-c**, и **C7a,b**, не имеющие лабильных лигандов, не проявили каталитической активности. В ряду комплексов **C3a-C3c** (Опыты 9-11) было отмечено увеличение выхода реакции при переходе от хлоридного комплекса к иодидному, что связано с упрочнением связи Rh-галоген. Вероятно, после элиминирования инденильного лиганда, иодид-анион обеспечивает максимальную стабилизацию активному родиевому центру. В ряду ареновых комплексов было обнаружено, что прочность связывания арена должна быть четко сбалансирована для достижения максимальной активности. Так, наибольшую активность проявил комплексе с мезитиленом **C6c** (опыт 14), в то время как комплексы с более слабо связанным бензолом **C6a** или, наоборот, с прочно связанным гексаметилбензолом **C6e** показали меньшую активность (опыты 13,15). Более экзотичная структура комплексов **C6g** и **C6h** (опыты 16,17) не оказала существенного влияния на каталитическую активность.

Таблица 3. Варьирование катализаторов для реакции восстановительного аминирования.

$H + H + H_2 + H_$					
Опыт	Катализатор	Загрузка	Выход		
1	C2a	1 mol%	3%		
2	C2b	1 mol%	следы		
3	C4	1 mol%	следы		
4	C5a	1 mol%	следы		
5	C5b	1 mol%	следы		
6	C5c	1 mol%	следы		
7	C7a	1 mol%	следы		

8	C7b	1 mol%	следы
9	C3a	1 mol%	58%
10	C3b	1 mol%	87%
11	C3c	1 mol%	99%
12	C3c	0.4 mol%	34%
13	C6a	0.4 mol%	68%
14	C6c	0.4 mol%	84%
15	C6e	0.4 mol%	57%
16	C6g	0.4 mol%	83%
17	C6h	0.4 mol%	80%
18	RhCl ₃	0.4 mol%	следы
19	[(CO) ₂ RhCl] ₂	0.2 mol%	следы
20	[(CO) ₂ RhI] ₂	0.2 mol%	51%
21	C3c	100 mol%	99%

Для подтверждения гипотезы о том, что инденильный лиганд является уходящим, модельная реакция была проведена с эквимолярной загрузкой комплекса **C3c**. Съемка ESI-HRMS с реакционной смеси после завершения процесса в режиме регистрации анионов позволила обнаружить частицы [RhI₂]⁻ и [(CO)RhI₂]⁻ (Рисунок 8). Пиков с массами, которые могли бы соответствовать частицам, содержащим координированный инденильный лиганд, зарегистрировано не было. Важно заметить, что сам комплекс **C3c** может быть ионизирован с сохранением полусэндвичевой структуры.



Рисунок 8. ESI-HRMS спектр с реакционной смеси опыта 21 (Таблица 2).

Обнаружение частицы [(CO)RhI₂]⁻ побудило нас протестировать в качестве катализатора [(CO)₂RhI]₂ (опыт 20). При загрузке в 0.4 мольных процента (в расчете на родий) соединение обеспечивало достаточно высокий выход в 51%. Тем не менее, данный комплекс крайне неудобен в использовании, так как требует хранения при пониженной температуре в атмосфере монооксида углерода. В то же время относительно стабильный хлоридный аналог [(CO)₂RhCl]₂ (опыт 19) оказался неактивен, что еще раз подтвердило необходимость наличия иода. На основе полученных данных был предложен механизм протекающей реакции, изображенный на схеме 76.



Схема 76. Предполагаемый каталитический механизм восстановительного аминирования для комплексов с незамещенным инденильным лигандом С использованием оптимальных условий, подобранных для катализаторов С3с и С6с был синтезирован ряд аминов, который продемонстрировал

толерантность каталитической системы к широкому набору функциональных групп (Схема 77). Кроме того, было показано, что кетоны и вторичные амины вовлекаются в процесс без существенного снижения выходов.



Схема 77. Продукты реакции восстановительного аминирования.

Основными итогами первой части исследования стало обнаружение инденильного эффекта для комплексов родия с незамещенным инденильным лигандом на примере реакции обмена арена, а также установление низкой стабильности связи родий-инденильный лиганд, что препятствует применению этих комплексов в реакции С-Н активации. Тем не менее, было обнаружено, что лабильность инденильного лиганда может играть положительную роль в реакции восстановительного аминирования.

4.2. Комплексы родия с тетрагидрофлуоренильным лигандом

Из предыдущего раздела мы сделали вывод, что для успешного использования инденильных комплексов в качестве катализаторов для процессов С-Н активации, необходимо получить их производные с более прочной связью инденил-родий. Очевидным способом упрочнения данной связи является функционализация инденильного лиганда. Тем не менее, вместе с этим встает проблема снижения доступности синтезируемых катализаторов. Так, например, известный инденильный катализатор Танаки требует минимум четырех стадий синтеза, а катализатор Ровиса пяти (Схема 78).



Схема 78. Катализатор Танаки (слева). Катализатор Ровиса (справа).

Функционализация индена возможна как по пятичленному, так и по шестичленному циклу. Как правило, одновременная функционализация обоих циклов связана с дополнительным удлинением синтетического пути, что было освещено в литературном обзоре. Наибольший эффект на каталитические свойства комплекса должны оказывать именно заместители в пятичленном цикле, который непосредственно связан с атомом родия. В соответствии с этим, мы начали исследование замещенных инденильных комплексов родия с инденов, имеющих заместитель в пятичленном цикле. В качестве наиболее доступного представителя таких инденов было предложено использовать тетрагидрофлуорен (L2 THFluH), который может быть синтезирован путем гидрирования флуорена по реакции Бенкезера (Схема 79). Подобная функционализация очень проста, так как не требует специфичных реагентов и протекает с выходом 73% даже при декаграммовой загрузке.



Схема 79. Восстановление флуорена по реакции Бенкезера

Используя подходы, отработанные на незамещенных инденильных комплексах, нами были синтезированы олефиновые комплексы **C8a**, **C8b** и галогенидные производные **C9a**, **C9b** с тетрагидрофлуоренильным лигандом (Схема 80).


Схема 80. Синтез галогенидных комплексов С9а и С9b.

Структура циклооктадиенового комплекса **C8b** была подтверждена методом PCA (Рисунок 8). Согласно данным анализа, расстояние инденил-родий составило 1.926 Å, что очень близко к аналогичному расстоянию в комплексе Ind*RhCOD (1.921 Å) [94] и значительно меньше расстояния в комплексе IndRhCOD (**C2b**) (2.211 Å), что свидетельствует о значительном повышении прочности связывания инденильного лиганда в комплексе **C8b**.



Рисунок 8. Структура комплекса **С8b.** Атомы водорода исключены из рассмотрения. Избранные длины связей: Rh1– C4a 2.320(3), Rh1– C5a 2.316(3), Rh1– C8a 2.303(3), Rh1– C9a 2.295(3), Rh1– C9 2.177(3), Rh1– C10 2.143(4), Rh1– C13 2.113(3), Rh1– C14 2.125(3), Rh1– C17 2.128(3), C4a– C5a 1.442(5), C4a– C9a 1.426(5), C5a– C8a 1.422(5), C9– C9a 1.442(5), C9– C8a 1.443(5), C10– C17 1.398(5), C13– C14 1.420(5)

Комплекс **C8b** показал себя малоэффективным прекурсором галогенидных комплексов **C9a** и **C9b**, так как его обработка галогенами также

приводила к образованию смеси продуктов. Однако, в отличии от комплекса C2b, в данном случае целевые галогенидные комплексы оказалось возможным отделить от побочных продуктов. При очистке комплекса С9b один из побочных продуктов удалось выделить в чистом виде и идентифицировать с помощью РСА как [CODRhI]₂ C8b' (Рисунок 9). Кристаллическая структура комплекса [CODRhI]₂ ранее не была описана в отличии от структур [CODRhCl]₂ и [CODRhBr]₂ [95]. Комплекс имеет уголковое строение, угол Rh-I-Rh составляет 96.7°, в то время как для хлор- и бром- производных он равен 169.3 and 148.7°, соответственно. Увеличение уголкового характера строения молекулы, главным образом, связано с увеличением ковалентного радиуса при переходе от хлора к иоду. Природа связи Rh-Rh была дополнительно исследована методом AIM анализа (Таблица 4). Значение электронной плотности в критической точке $\rho(\mathbf{r})$ понижается от хлора к иоду, принимая значения 0.0231, 0.0225, 0.021e bohr⁻³. Лапласиан электронной плотности $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ положителен для всех комплексов, а значения энергии Кремера-Крака H(r) отрицательны, что позволяет говорить о частичном ковалентном характере связи Rh-Rh, однако в силу малых значений электронной плотности эту связь следует считать крайне слабой.

Комплекс	$\rho(\mathbf{r})$, e bohr ⁻³	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$, e bohr ⁻⁵	H(r), a.u.
[(COD)RhCl] ₂	0.0231	0.0505	-0.00303
[(COD)RhBr] ₂	0.0225	0.0494	-0.00213
[(COD)RhI] ₂	0.021	0.0407	-0.00191

Таблица 4. Значения АІМ анализа для комплексов	[(COD)RhX]2 (X=Cl, Br, I)
--	---------------------------



Рисунок 9. Структура комплекса **C8b'.** Атомы водорода исключены из рассмотрения. Избранные длины связей: Rh1– Rh1 2.9811(12), Rh1– I1 2.7115(8), Rh1– C1 2.112(9), Rh1– C2 2.109(9), Rh1– C5 2.107(8), Rh1– C6 2.110(9), C1– C2 1.404(15), C5– C6 1.407(15)

Синтезированный бис(этиленовый) комплекс C8a оказался более чувствителен к действию кислорода воздуха, чем незамещенный аналог С2а, что вероятно связано с повышением донорной способности инденильного лиганда. Вследствие этой особенности вычисление эквивалентного количества галогена для стадии окисления было затруднено. При обработке комплекса бромом это практически не имеет значения, но может приводить к образованию примеси полииодидных комплексов при реакции с иодом в случае избытка последнего. Так, когда для рентгеноструктурного анализа нами был выращен монокристалл комплекса С9b, мы обнаружили, что он закристаллизовался в виде полииодида **С9b·I**₂ (Рисунок 10). Из данных РСА видно, что комплекс имеет димерную хорошо структуру, что согласуется с его растворимостью в слабокоординирующихся растворителях. Расстояние инденил-Rh в комплексе $C9b \cdot I_2$ составило 1.825 Å. Для сравнения, в родственных иодидных циклопентадиенильных комплексах $[Cp*RhI_2]_2$ и $[(C_5H_4Me)RhI_2]_2$ аналогичные расстояния составляют 1.798 Å и 1.793 Å, соответственно [96]. Тем не менее, такое большое различие отчасти обусловлено наличием объемных I₃⁻ лигандов в структуре нашего комплекса.



Рисунок 10. Структура комплекса **С9b·I**₂. Атомы водорода исключены из рассмотрения. Избранные длины связей: Rh1–I1 2.7328(7), Rh1–I2 2.6768(7), Rh1–C4a 2.222(7), Rh1–C5a 2.206(7), Rh1–C8a 2.212(7, Rh1–C9a 2.232(6), Rh1–C9 2.128(7), C4a–C5a 1.466(10), C4a–C9a 1.437(10),C5a–C8a 1.435(10), C9–C9a 1.438(10), C9–C8a 1.452(10), I2–I3 3.1484(7), I3–I4 2.7818(7).

По аналогии с комплексами с незамещенным инденильным лигандом из комплексов **C9a** и **C9b** был синтезирован ряд производных. В частности, были получены родацениевый катион **C10**, комплекс с дикарболлидным анионом **C11**, и дикатионный комплекс с мезитиленом **C12** (Схема 81).



Схема 81. Синтез тетрагидрофлуореновых комплексов С10-С12.

Выходы целевых продуктов в реакциях синтеза этих производных оказались ниже, чем для аналогичных соединений с незамещенным инденильным лигандом, что мы связываем с большей стерической нагрузкой. Для комплексов **C10** и **C11** были получены данные РСА (Рисунки 11 и 12). Согласно данным анализа, расстояние инденил-родий в комплексе **C10** составляет 1.822 Å, что не отличается от аналогичного расстояния в незамещенном комплексе **C4**. Тем не менее, наблюдается существенное различие в длине связи Rh-Cp: в комплексе **C4** она составляет 1.798 Å, в то время как в **C10** – 1.811 Å, что может быть связано с существенно большей стерической нагрузкой тетрагидрофлуоренового лиганда.



Рисунок 11. Структура катиона **С10.** Атомы водорода исключены из рассмотрения. Избранные длины связей: Rh1– C4a 2.203(12),Rh1– C5a 2.191(12), Rh1– C8a 2.202(12), Rh1– C9a 2.209(12), Rh1– C9 2.165(12), Rh1– C10 2.169(12), Rh1– C11 2.176(12), Rh1– C12 2.175(12), Rh1– C13 2.186(14), Rh1– C14 2.171(12), C4a– C5a 1.443(19), C4a– C9a 1.455(17), C5a– C8a 1.44(2), C9– C9a 1.416(17), C9– C8a 1.433(18), C10– C11 1.410(18), C11– C12 1.406(19),C12– C13 1.44(2), C13– C14 1.40(2), C10– C14 1.430(18)

Анализ структуры родакарборанового комплекса C11 не позволил выявить каких-либо важных структурных особенностей. Расстояние инденил-родий составило 1.842 Å, что несколько больше аналогичного расстояния в циклопентадиенильном комплексе C10. В то же время, расстояние Rh-C₂B₃ составило 1.587Å, что очень близко к аналогичному расстоянию в родственном комплексе CpRh(η -7,8-C₂B₉H₁₁) (1.578Å) [97].



Рисунок 12. Структура комплекса **С11**. Атомы водорода исключены из рассмотрения. Избранные длины связей: Rh1– C4a2.235(5), Rh1– C5a 2.234(4), Rh1– C8a 2.221(4), Rh1– C9a 2.217(4), Rh1– C92.153(4), Rh1– C1b 2.173(4), Rh1– C2b 2.153(4), Rh1– B4 2.175(5), Rh1– B72.172(5), Rh1– B8 2.211(5), C4a– C5a

1.448(6), C4a- C9a 1.426(6), C5a- C8a1.439(6), C9- C9a 1.430(6), C9- C8a 1.444(7), C1b- C2b 1.631(7), C1b- B41.735(7), C2b- B7 1.751(7), B4- B8 1.812(7), B7- B8 1.834(7).

Также нами была проведена реакция **С9b** с бипиридином. Бипиридин как основание Льюиса разрушает димерную структуру комплекса, а затем вытесняет во внешнюю координационную сферу один атом иода. Для удобства работы с продуктом реакции иодид-ион был обменен на PF_6 -анион путем смешения раствора комплекса в метаноле с насыщенным водным раствором KPF_6 , что дало продукт **C13** (Схема 82). Структура комплекса была дополнительно подтверждена методом РСА (Рисунок 13). В структуре **C13** расстояние инденилродий составляет 1.830 Å, что значительно больше расстояния Ср-родий в родственном комплексе с Ср лигандом [CpRh(bipy)I]PF₆ (1.790 Å).



Схема 82. Синтез комплекса С13.



Рисунок 13. Структура катиона **C13**. Атомы водорода исключены из рассмотрения. Избранные длины связей: Rh1– I1 2.6985(3),Rh1– N1b 2.095(2), Rh1– N1b' 2.045(3), Rh1– C4a 2.179(3), Rh1– C5a 2.247(3), Rh1– C8a 2.238(3), Rh1– C9a 2.203(3), Rh1– C9 2.150(3), C4a– C5a 1.452(4), C4a– C9a1.435(4), C5a– C8a 1.433(4), C9– C9a 1.436(4), C9– C8a 1.458(4)

Полученные галогенидные комплексы С9а и С9b были протестированы в ряде модельных реакций С-Н активации. Первая реакция – сочетание арил карбоновых кислот с интернальными алкинами (Таблица 3). Особенность этого процесса заключается в том, что продуктом реакции может являться как изокумарин, так и нафталин. Селективность процесса можно варьировать за счет используемого катализатора. Так, например, [Cp*RhCl₂]₂ селективно дает изокумарины при проведении реакции в метаноле при 80°С или о-ксилоле при 120°С или 160°С (опыты 10, 11), но никогда не дает нафталины в количестве более 5%, а [CpRhI₂]_n – наоборот позволяет получать нафталины при проведении реакции в *о*-ксилоле при 160°С, но никогда не дает изокумарины (опыты 8, 9). Катализаторы С9а и С9b были введены в реакцию в обоих типах условий с использованием разных интернальных алкинов. Несмотря на то, что комплексы С9а и С9ь должны иметь идентичную каталитическую активность в силу того, что галогенид-анион является уходящим лигандом, опыты 4, 5, 13, 14 показали, что С9b проявляет большую активность по сравнению с бром-производным. При этом комплекс С9b продемонстрировал практически полное переключение селективности в зависимости от условий реакции, что является первым примером такого поведения для комплексов родия (опыты 1, 2, 4, 5). Исключением является опыт 14, где изокумарин Р2 образуется даже в жестких условиях. Причина этого становится очевидна если взглянуть на механизм реакции (Схема 83). Образование нафталина происходит при декарбоксилировании интермедиата III. Однако, поскольку 3-гексин является более донорным ацетиленом, чем дифенилацетилен, окислительный потенциал интермедиата III понижается, что приводит к тому, что замыкание изокумаринового цикла становится сравнимо по скорости с процессом декарбоксилирования III в IV.

Таблица 5. Результаты каталитических испытаний комплексов **С9а** и **С9b**, а также их сравнения с известными катализаторами.

	$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \end{array} \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$							
№	Катализатор	Окис-тель	Условия	R и R ₁	Изокумарин	Нафталин		
1	C9b	AgOAc	MeOH, 80°C, 24h	Ph; Ph	60 (P1)	следы		
2	C9b	AgOAc	MeOH, 80°C, 24h	Ph;Me	82 (P12)	2 (P13)		
3	C9b	Cu(OAc) ₂	MeOH, 80°C, 24h	Ph; Ph	3	20 (P3)		
4	C9b	Cu(OAc) ₂	<i>о-ксил</i> , 150°С, 10h	Ph; Ph	следы	57		
5	C9b	Cu(OAc) ₂	<i>о-ксил</i> , 150°С, 10h	Ph;Me	следы	99		
6	C9b	AgOAc	<i>о-ксил</i> , 150°С, 10h	Ph; Ph	11	19		
7	C9b	Cu(OAc) ₂	<i>о-ксил</i> , 100°С, 17h	Ph; Ph	следы	37		
8	[CpRhI ₂] _n	Cu(OAc) ₂	<i>о-ксил</i> , 150°С, 6h	Ph; Ph	-	91		
9	[CpRhI ₂] _n	AgOAc	MeOH, 80°C, 24h	Ph; Ph	-	следы		
10	[Cp*RhCl ₂] ₂	Cu(OAc) ₂	<i>о-ксил</i> , 120°С, 6h	Ph;Me	86	-		
11	[Cp*RhCl ₂] ₂	AgOAc	MeOH, 80°C, 24h	Ph; Ph	91	-		
12	C3c	Cu(OAc) ₂	<i>о-ксил</i> , 150°С, 6h	Ph; Ph	-	17		
13	C9a	Cu(OAc) ₂	<i>о-ксил</i> , 150°С, 10h	Ph;Me	следы	72		
14	C9b	Cu(OAc) ₂	<i>о-ксил</i> , 150°С, 10h	Et; Et	31	65 (P4)		
15	C9b	AgOAc	MeOH, 80°C, 24h	Et; Et	91 (P2)	-		



Схема 83. Механизм реакции аннелирования арилкарбоновых кислот с интернальными алкинами.

Далее комплекс **С9b**, как наиболее активный, был протестирован в реакции синтеза изохинолиниевых катионов из *in situ* генерируемых оснований Шиффа (Схема 84). Была получена серия изохинолиниевых солей **P8**, **P14**, **P15** с хорошими выходами, а также было обнаружено, что при введении в реакцию оснований Шиффа с акцепторными заместителями в исходном альдегиде, образуется незначительное количество побочного продукта - имина инденона **P17**. Подробнее реакция образования продуктов типа **P17** была изучена в работе [98].



Схема 84. Аннелирование *in situ* генерированных оснований Шиффа.

Комплекс **C9b** был также проверен в каталитической реакции синтеза дигидроизохинолинонов **P7** и **P18**, протекающей при комнатной температуре, где продемонстрировал высокую активность (Схема 85). По аналогии со скринингом активности комплексов с незамещенным инденильным лигандом, была также проведена реакция аннелирования N-ациланилина с 1фенилпропином, однако, в данной реакции нам не удалось получить целевой продукт **P19** с высоким выходом, однако региоселективность была абсолютной, как и в литературном примере [99].



Схема 85. Синтез дигидроизохинолонов, а также реакция N-ациланилина с 1-фенилпропином

В заключении комплексы С9b и С12 были протестированы в реакции восстановительного аминирования в присутствии монооксида углерода. Наибольшую активность продемонстрировал комплекс **С9b** в условиях близких к подобранным ранее для незамещенного комплекса СЗс, но более жестких (давление 30 бар, нагревание 120°С, продолжительность реакции – 4 часа). Съемка масс-спектра с реакционной смеси модельной реакции при эквимолярной загрузке комплекса С9b, показала наличие тех же частиц, что были ранее зарегистрированы для комплекса СЗс (Рисунок 14). Данный факт свидетельствует о том, что тетрагидрофлуоренильный лиганд в условиях реакции восстановительного аминирования является таким же лабильным, как и незамещенный инденильный лиганд.



Рисунок 14. ESI-HRMS спектр реакционной смеси реакции восстановительного аминирования, катализируемой комплексом **С9b**.

В оптимизированных условиях было синтезировано несколько модельных аминов для демонстрации эффективности каталитической системы (Схема 86).



Схема 86. Продукты реакции восстановительного аминирования для комплекса **С9b**

Итогами данного раздела можно считать разработку простого и эффективного родиевого катализатора метода синтеза на основе тетрагидрофлуорена, способного эффективно катализировать как реакции С-Н активации, так и реакцию восстановительного аминирования. Установлено, что для стабилизации связи инденил-родий достаточно наличия двух алкильных заместителей в пятичленном цикле инденильного лиганда. Увеличение стабильности более позволяет комплексам демонстрировать высокую каталитическую эффективность в реакциях С-Н активации.

4.3. Комплексы родия с тризамещенным инденильным лигандом

Обнаруженный скачок в каталитической эффективности при столь простой модификации лиганда привел нас к выводу о необходимости увеличения числа заместителей в инденильном лиганде с целью дальнейшего повышения каталитической эффективности комплексов.

Для этого нами было предложено использовать реакцию Кневенагеля тетрагидрофлуореном между анисовым альдегидом И ДЛЯ синтеза бензофульвена L3. Как правило, для такого превращения в качестве основания берется либо пирролидин, либо гидрид натрия, однако их использование не позволило получить целевой продукт. Вероятно, наличие двух заместителей в индене слишком сильно понижает его кислотность относительно незамещенного бензофульвен с аналогичным альдегидом индена (который дает при использовании в качестве основания пирролидина [100]). Тем не менее, тертбутилат натрия нацело депротонирует тетрагидрофлуорен в ТГФ, давая интенсивно окрашенный раствор. После добавления к полученной смеси

анисового альдегида и последующего кипячения, из реакции выделялся целевой бензофульвен. Бензофульвен при кипячении с хлоридом родия(III) дает с хорошим выходом хлоридный комплекс **C14a** ([THFlu^{PMB}RhCl₂]₂), предположительно, димерного строения (Схема 87).



Схема 87. Синтез тризамещенного инденильного комплекса

К сожалению, для комплекса **С14а** не удалось вырастить монокристалл пригодный для PCA, поэтому для подтверждения структуры лиганда нами было получено циклопентадиенильное производное **С15** (Схема 88), с кристаллов которого был сделан PCA (Рисунок 15). В данном соединении расстояние инденил-Rh составило 1.819 Å, что незначительно короче, чем в ранее изученных инденильных комплексах **С10** и **С4**. Расстояние Rh-Cp составило 1.815 Å.

Малое изменение длин связей инденил-родий в серии комплексов C4, C10, C15 согласно данным PCA побудило нас проверить изменение прочности связывания инденильных лигандов с атомом родия методом EDA (Таблица 6). В данном случае оптимизация структур проводилась с использованием GGABP-D3 в качестве функционала, а TZP в качестве базиса с учетом сольватации метанолом (модель COSMO). Вследствие этого, значение ΔE_{int} не является суммой ΔE_{elstat} , ΔE_{Pauli} и ΔE_{orb} , как это было в случае расчетов прочности связи родий-арен (см. раздел 4.1., Таблица 1), а дополнительно включает в себя дисперсионные поправки.

Таблица 6. Анализ прочности связей инденил-родий в комплексах C4, C10, C15

Комплекс	ΔE_{int}	ΔE_{elstat}	ΔE_{Pauli}	ΔE_{orb}	ΔE_{prep}	D _e
C4	-393.77	-283.13	158.15	-217.90	3.99	389.78

C10	-402.27	-280.24	165.99	-236.62	5.65	396.62
C15	-409.94	-274.22	173.45	-251.52	6.40	403.54

Значения энергии взаимодействия ΔE_{int} и энергии диссоциации связи D_e , также как и данные PCA, указывают лишь на незначительное упрочнение связи инденил-родий при введении заместителей в инденильный лиганд (менее 3%). Однако, как будет показано далее, даже такое незначительное изменение в значениях прочности связи оказывает существенное влияние на каталитическую эффективность комплексов.

Для наиболее корректного сравнения каталитической эффективности тризамещенных инденильных комплексов с результатами, полученными для тетрагидрофлуоренильного комплекса **С9b**, был синтезирован иодидный комплекс **С14b** по реакции обмена галогена (Схема 88).



Схема 88. Синтез комплексов С14b и С15 из комплекса С14а.



Рисунок 15. Структура катиона **С15** в кристалле. Атомы водорода исключены из рассмотрения. Избранные длины связей: Rh(1)–C(4a) 2.169(9), Rh(1)–C(5a) 2.219(8), Rh(1)–C(8a) 2.224(9), Rh(1)–C(9a) 2.167(8), Rh(1)–C(9) 2.164(9), Rh(1)–C(10) 2.181(10), Rh(1)–C(11) 2.183(10), Rh(1)–C(12) 2.178(11), Rh(1)–C(13) 2.176(11), Rh(1)–C(14) 2.161(10), C(4a)–C(5a) 1.415(14), C(4a)–C(9a) 1.435(13), C(5a)–C(8a) 1.445(13), C(9)–C(9a) 1.408(14), C(9)–C(8a) 1.446(15), C(10)–C(11) 1.400(16), C(11)–C(12) 1.440(16), C(12)–C(13) 1.399(19), C(13)–C(14) 1.396(18), C(10)–C(14) 1.417(16)

Сравнение комплексов С9b и С14b проводилось на нескольких модельных реакциях: образование изокумаринов нафталинов И ИЗ арилкарбоновых кислот и интернального алкина, образование индолов из ацетанилидов и алкинов, образования дигидроизохинолонов из гидроксамовых кислот и алкенов, и образование изохинолиниевых солей из оснований Шиффа алкинов (Схема 89). Обобщая полученные результаты, необходимо И подчеркнуть, что комплекс С14b позволяет получать целевые продукты с более высокими выходами, что, вероятно, связано с более прочной связью инденил-Rh. Комплекс демонстрирует исключительную селективность в реакции бензойной кислоты с интернальными алкинами, не давая примеси изокумарина Р2 даже в жестких условиях реакции в отличии от С9b. В реакциях аннелирования гидроксамовых кислот с алкенами, а также в аннелировании in *situ* генерируемых оснований Шиффа, **C14b** также превзошел изученные нами ранее инденильные комплексы. В реакции синтеза индолов более стабильный комплекс С14b также показал лучший результат по сравнению с С9b.





Также из комплекса C14b был синтезирован комплекс родия (I) C16 с циклооктадиеновым лигандом, который оказался крайне чувствительным к воздуху, что скорее всего связано с еще большей донорной способностью инденильного лиганда, чем в случае C8b.

В заключении, серия комплексов родия (I) **C2b**, **C8b** и **C16** была протестирована в реакции синтеза тетракарбоксиметилтиофена **P20** из молекулярной серы и DMAD. Для всех комплексов наблюдалась высокая активность, однако наиболее активным оказался комплекс **C16**. В то же время, комплекс CpRhCOD, использование которого было описано в литературе [101], показал низкую эффективность (Схема 90).



Схема 90. Синтез комплекса **С16** и его применение в реакции активации молекулярной серы.

Из полученных результатов видно, что введение дополнительного заместителя привело к заметному повышению каталитической эффективности, при этом важно отметить, что данная модификация осуществляется в одну стадию из легкодоступных исходных соединений.

4.4. Комплексы родия с циклопента[l]фенантренильным лигандом

После получения высокоактивных комплексов родия с инденильным лигандом, содержащим заместители в пятичленном цикле, мы решили получить комплексы с инденом, содержащим заместители лишь в шестичленном фрагменте. Как уже было упомянуто, заместители в шестичленном кольце, из общих соображений, должны оказывать меньшее влияние на свойства комплекса, поэтому была поставлена задача синтезировать инден с полностью замещенным шестичленным циклом. Для этой цели нами бы выбран циклопента[*l*]фенантрен (Ср^{Phen}Н). В зависимости от резонансной структуры, его анион можно рассматривать как тетразамещенный инденил анион или как дизамещенный циклопентадиенил анион. Ранее в литературе был изучен один единственный комплекс родия с данным лигандом Cp^{Phen}Rh(C₂H₄)₂ и его химическое поведение было охарактеризовано как промежуточное между циклопентадиенильными [102]. Это И инденильными комплексами дополнительно мотивировало изучить комплексы нас родия С циклопента[*l*]фенантренильным лигандом, поскольку сопряжение с двумя

дополнительными бензольными циклами могло оказать стабилизирующее действие на связь инденил-родий [103] при сохранении высокой каталитической активности, присущей инденильным комплексам.

Циклопента[/]фенантрен был синтезирован по литературным методикам [104] (Схема 91). Синтез лиганда занимает 4 стадии, на первой из которых путем конденсации создается пятичленный цикл. Последние две стадии были проведены в двух вариантах: через превращение кетона **p2L4** в тозилгидразон **p3L4** с последующей реакцией Шапиро или превращение **p2L4** в спирт **p4L4** с последующим элиминированием. К сожалению, удаление спиртовой группы оказалось сложной задачей, так как в отличии от большинства аналогичных случаев с прекурсорами циклопентадиенов и инденов, в **p4L4** это не удается осуществить под действием кислот или оснований. Перевод же OH в OMs позволяет провести элиминирование, однако оно требует использования только свежеприготовленного терт-бутилата калия. В свою очередь, путь через реакцию Шапиро хотя и дает меньший суммарный выход, хорошо воспроизводится и не требует предподготовки реагентов.



Схема 91. Синтез циклопента[*l*]фенантрена L4.

Из полученного индена был синтезирован циклооктадиеновый комплекс **С17**, структура которого была установлена методом РСА (Схема 92, Рисунок 16). Анализ структуры **С17** показывает, что длина связи инденил-Rh составляет 1.917 Å, что длиннее аналогичной связи в CpRhCOD (1.903 Å) [105], но короче,

чем в инденильных производных **C2b** и **C8b** (2.211 Å и 1.926 Å, соответственно).







Рисунок 16. Структура комплекса **С17.** Атомы водорода исключены из рассмотрения. Избранные длины связей: Rh1–C2 2.263(2), C7–C7A 1.410(3), Rh1–C3 2.272(2), C7A–C7B 1.474(3), Rh1–C3A 2.321(2), C7B–C8 1.406(3), Rh1–C11B 2.305(2), C7B–C11A 1.417(3), Rh1–C1 2.1912(19), C8–C9 1.383(3), Rh1–C20 2.112(2), C9–C10 1.402(3), Rh1–C17 2.130(2), C10–C11 1.378(3), Rh1–C16 2.133(2), C11–C11A 1.408(3), Rh1–C13 2.114(2), C11A–C11B 1.448(3), C2–C3 1.409(3), C11B–C11.445(3), C2–C11.425(3), C20–C19 1.515(3), C3–C3A 1.440(3), C20–C13 1.419(3), C3A–C3B 1.447(3), C19–C18 1.539(3), C3A–C11B 1.414(3), C18–C17 1.528(3), C3B–C4 1.409(3), C17–C16 1.412(3), C3B–C7A 1.418(3), C16–C15 1.523(3), C4–C5 1.376(3), C15–C14 1.533(3), C5–C6 1.401(3), C14–C13 1.529(3), C6–C7 1.385(3)

Обработка комплекса C17 иодом привела к селективному образованию соответствующего иодидного комплекса C18 с высоким выходом. Комплекс C18 оказался практически нерастворим в неполярных растворителях и ацетоне, как и другие иодидные инденильные комплексы, однако не был подвержен деградации в растворе дмсо при съемке ЯМР спектров. Более того, комплекс удалось регенерировать из раствора дмсо, восстановив его до

циклооктадиенового производного **C17** в условиях синтеза комплекса **C16** (Схема 93). Данная реакция имеет особую ценность, поскольку оказалась общей для многих полусэндвичевых комплексов родия, которые, невозможно регенерировать из растворов в дмсо иными способами.



Схема 93. Синтез комплекса C18 и его регенерация из раствора в дмсо с получением комплекса C17. Синтез комплекса C19.

Как и для других инденильных комплексов, из соединения С18 было синтезировано циклопентадиенильное производное С19 (Схема 93), структура которого была установлена методом РСА (Рисунок 17). Расстояния от атома родия до циклических лигандов практически одинаковы и составляют 1.814 Å и 1.813 Å, что очень близко к аналогичным расстояниям для 9-п-метоксибензилзамещенного тетрагидрофлуоренильного аналога C15. По аналогии с DFTрасчетами, проведенными в предыдущем разделе, нами была исследована связь инденил-родий в комплексе C19 (Таблица 7). Результаты EDA показали, что энергия диссоциации связи инденил-родий в комплексе С19 крайне близка к соответствующей энергии в незамещенном инденильном комплексе С4. Данный факт давал неблагоприятный прогноз для каталитической активности комплексов с данным типом лиганда в реакциях С-Н активации. Тем не менее, силы подтверждения предсказательной расчетов, для каталитические испытания будут описаны ниже.

Таблица 7. Результаты EDA для связи инденил-родий в комплексе C19

Комплекс	ΔE_{int}	ΔE_{elstat}	ΔE_{Pauli}	ΔE_{orb}	ΔE_{prep}	D_e
C15	-393.29	-393.29 -268.87		162.60 -233.53		389.26



Рисунок 17. Структура комплекса **С19.** Атомы водорода исключены из рассмотрения. Избранные длины связей: Rh1–C1 2.170(6), C7–C7A 1.408(8), Rh1–C2 2.177(6), C7A–C7B 1.479(8), Rh1–C3 2.182(6), C7B–1.403(8), Rh1–C3A 2.204(5), C7B–C11A 1.413(8), Rh1–C11B 2.193(5), C8–C9 1.388(9), Rh1–C12 2.172(6), C9–C10 1.391(9), Rh1–C13 2.179(6), C10–C11 1.378(9), Rh1–C14 2.185(6), C11–C11A 1.397(8), Rh1–C15 2.181(6), C11A–C11B 1.452(8), Rh1–C16 2.166(6), C12–C13 1.415(10), C1–C2 1.423(9), C12–C16 1.424(10), C1–C11B 1.442(8), C13–C14 1.415(10), C2–C3 1.432(9), C14–C15 1.414(10), C3–C3A 1.429(8), C15–C16 1.417(10), C3A–C3B 1.451(8), C3A–C11B 1.439(8), C3B–C4 1.403(8), C3B–C7A 1.418(8), C4–C5 1.389(9), C5–C6 1.401(9), C6–C7 1.385(9)

Из иодида **C18** был также синтезирован дикатионный бензольный комплекс **C20** с высоким выходом (Схема 94).



Схема 94. Синтез комплекса С20

Ареновый комплекс был синтезирован для проведения оценки влияния циклопента[*l*]фенантренильного лиганда на лабильность бензола в реакции обмена арена. При помощи ¹Н ЯМР отслеживалась полнота вытеснения бензола

1,3,5-триметилбензолом. Результаты приведены в таблице 8 в сравнении с родственными комплексами с циклопентадиенильным и незамещенным инденильным лигандами. Было обнаружено, что скорость обмена арена понижается в ряду комплексов $C6a > C20 > [CpRh(C_6H_6)](SbF_6)_2$, что еще раз определяет позицию циклопента[*l*]фенантренильного лиганда как промежуточную между инденил и циклопентадиенил анионами.

Таблица 8. Результаты реакции обмена арена.

$(SbF_6)_2 \xrightarrow{9 \ 3KB.} (SbF_6)_2$ $Rh \xrightarrow{MeNO_2-d_3} \xrightarrow{Rh}$							
Опыт	Комплекс	Время, дни	Конверсия, %				
1	$[Cp^{Phen}Rh(C_6H_6)](SbF_6)_2(C20)$	1	13				
2	$[CpRh(C_6H_6)](SbF_6)_2$	7	9				
3	$[IndRh(C_6H_6)](SbF_6)_2(C6a)$	1	74				

Для определения каталитической активности комплекса C18 было выбрано несколько ранее исследованных модельных каталитических процессов C-H активации. Испытания выявили, что комплекс C18 проявляет относительно слабую каталитическую эффективность, что свидетельствует о незначительной стабилизации сопряженной фенантреновой системой связи родий-инденил. Так, при использовании комплекса в количестве 5 мольных процентов, во всех реакциях наблюдаются высокие и средние выходы, однако снижение загрузки родия до 1 мольного процента, приводит к значительному падению выходов (Схема 95).



Схема 95. Исследование каталитической активности комплекса C18 в реакциях C-H активации

Таким образом, было показано, ЧТО комплексы родия С циклопента[*l*]фенантренильным лигандом, содержащим два дополнительных сопряженных бензольных цикла при шестичленном кольце инденильного остова хотя и демонстрируют более высокую каталитическую эффективность в реакциях С-Н активации по сравнению с незамещенными аналогами, значительно уступают ПО этому показателю тетрагидрофлуореновым производным. Также было показано, что DFT расчеты методом EDA могут надежно предсказывать каталитическую эффективность комплексов родия в реакциях С-Н активации.

4.5. Комплексы родия с хиральным инденильным лигандом

Приступая к созданию хиральных инденил-родиевых катализаторов, мы проанализировали литературные данные по ахиральным каталитическим системам на основе инденильного лиганда, а также наши предыдущие результаты, согласно критериям каталитической эффективности и доступности инденильных комплексов (Схема 96). Из представленных данных можно сделать вывод, что тетрагидрофлуореновый каркас является перспективным кандидатом для создания хирального катализатора, так как должен

обеспечивать приемлемую стабильность связи инденил-родий при относительной простоте синтеза.



Схема 96. Линейка известных инденильных комплексов родия для ахирального катализа.

К настоящему моменту (согласно обзору литературы) известно четыре типа хиральных инденильных комплексов родия, применявшихся в катализе: комплексы Хальтерманна, комплексы Блэйки, комплексы Ванга и комплексы Стари (Схема 97). На схеме представлены производные, на которых были достигнуты максимальные значения энантиомерного избытка в исследованных каталитических реакциях. Комплексы Хальтермана синтезируются в 4-5 стадий, однако, из-за отдаления асимметрического центра от атома металла, позволяют достичь лишь 30% ее в каталитических реакциях, в то время как на остальных катализаторах достигались значения ее около 90%. Комплексы Блэйки также синтезируются в 4 стадии, однако требуют препаративной хиральной высокоэффективной жидкостной хроматографии для разделения энантиомеров, что значительно снижает их доступность. Комплексы Ванга наиболее сложны в синтезе, требуя более 10 стадий для создания инденилродий(III) комплексов. Их синтез также включает стадию разделения энантиомеров одного из прекурсоров инденильного лиганда через синтез диастереомеров с эквивалентом хирального агента. Комплексы Стари сопоставимы по трудной доступности с комплексами Ванга, так как требуют порядка 11 стадий синтеза. Хиральность в лиганде возникает за счет использования хиральных строительных блоков, которые индуцируют

формирование нужного изомера спирали. Спиральная структура блокирует одну из поверхностей инденильного лиганда, что позволяет избежать образования изомеров на стадии синтеза комплекса родия (I), что выгодно отличает данные комплексы от катализаторов Блэйки.



Haltermann 2002

Асимметрическое гидрирование



Асимметрическое амидирование



Асимметрическая С-Н активация



Асимметрическое С-Н арилилрование

Схема 97. Каталитически активные хиральные инденильные комплексы родия.

Катализаторы Блэйки и Стари основаны на инденильных лигандах, содержащих малое число заместителей, что дополнительно подтолкнуло нас к созданию хирального инденильного комплекса родия на основе тетрагидрофлуоренового каркаса, представляющего собой дизамещенное производное инденильного лиганда.

Крайне привлекательным методом синтеза хиральных соединений является использование природного производного в качестве источника хиральности. В литературе была обнаружена методика синтеза хиральных инденонов из 1,4-енонов, в частности, из природного хирального терпена вербенона, который является коммерчески доступным¹⁵. К сожалению, оказалось, что вербенон присутствует в продаже лишь в виде смеси энантиомеров с 60 энантиомерным избытком (*S*)-энантиомера. Однако

вербенон также может быть получен окислением другого терпена – альфапинена, который доступен коммерчески в энантиомерно чистой форме. Помимо этого, в литературе описано несколько методов разделения энантиомеров вербенона[106,107], один из которых мы использовали. Метод Коваленко был нами незначительно доработан в части реакции омыления, окисления вербенола и выделения вербенона, что позволило сократить время, затрачиваемое на цикл разделения энантиомеров (Схема 98). Нами также было обнаружено, что вербенол (**p1L5**), являющийся ключевым промежуточным продуктом в цикле разделения энантиомеров, может быть получен из пинена в одну стадию, что экономит время экспериментатора, если он стартует из смеси энантиомеров пинена, а не вербенона.



Схема 98. Синтез энантиомерночистого вербенона.

Используя описанный выше метод, мы выделили чистый (*S*)-вербенон. Синтез прекурсора хирального лиганда был осуществлен по схеме 99 на основании литературной методики¹⁵. Палладиевое сочетание (*S*)-вербенона с 1,2-дибромбензолом позволяет в одну стадию конструировать соединение **p6L5**, содержащее тетрагидрофлуореновый каркас. Затем продукт **p6L5** переводился в бензофульвен **L5'**, который пригоден для комплексообразования. Использование бензофульвенов в синтезе комплексов родия было нами ранее также продемонстрировано на примере синтеза комплекса **C14a**. Кроме того, бензофульвен **L5'** был преобразован в инден **L5** для проверки возможности применения стандартной методики комплексообразования и возможного последующего синтеза тризамещенного хирального бензофульвена.



Схема 99. Синтез прекурсоров хирального инденильного комплекса родия.

Оказалось, что наиболее эффективным подходом к синтезу галогенидных является прямой синтез хлоридного комплекса C22a комплексов ИЗ бензофульвена и хлорида родия, в то время как классический синтетический путь через инден L5 показал себя неэффективным в следствие низких выходов циклооктадиенового производного C21 и его нестабильности (Схема 100). Потенциально, соединения p6L5 и L5 также могут быть пригодны для образования галогенидных комплексов родия при проведении прямой реакции с хлоридом родия, аналогично синтезу [Ind*RhCl₂]₂. Однако наши попытки приводили лишь к образованию сложных неидентифицированных смесей продуктов, что, по-видимому, связано с малым количеством заместителей в p6L5 и L5. Из соединения L5 и анисового альдегида был также получен бензофульвен, однако его кипячение с хлоридом родия привело к образованию родиевой черни.



Схема 100. Синтез хирального комплекса С22а

Важно отметить, что реакция образования комплекса C22a ИЗ бензофульвена L5 происходит селективно с менее стерически нагруженной стороны лиганда и не сопровождается раскрытием мостиковой структуры как в случае работы [108]. Данное обстоятельство позволяет получать комплексы в виде единственного изомера и избежать трудоемкого разделения смеси родиевых комплексов. Тем не менее было установлено, что продукт образуется в двух формах, отличающихся растворимостью в органических растворителях, но имеющих одинаковый спектр ¹Н ЯМР. Одна форма отличалась высокой растворимостью даже в неполярных растворителях (дихлорметан, хлороформ), а вторая растворялась только дмсо. Однако, при стоянии в растворах первая форма теряла растворимость, переходя во вторую. На основании этих данных можно предположить, что растворимая форма имеет мономерное строение состава (инденил)RhCl₂, а нерастворимая – димерную или олигомерную структуру [(инденил) $RhCl_2$]_n.

При действии NaI в ацетоне обе формы хлоридного комплекса C22a были успешно переведены в иодидный комплекс C22b, который был выделен только в виде нерастворимой олигомерной формы. Вероятно, олигомеризация в этом случае становится предпочтительной из-за бо́льшего ковалентного радиуса иода по сравнению с хлором. К сожалению, нам не удалось установить структуру галогенидных комплексов методом PCA. Поэтому для подтверждения абсолютной конфигурации в фрагменте (инденил)Rh были

синтезированы циклопентадиенильное производное **C23**, а также аддукт с триметилфосфитом **C24** (Схема 101). При синтезе последнего было замечено, что использование избытка фосфита приводит к отщеплению инденильного лиганда, что свидетельствует о том, что метиленовый мостик в лиганде способствует ослаблению его связи с атомом родия за счет стерического фактора. Структуры полученных комплексов **C23** и **C24** были подтверждены методом РСА (Рисунок 18 и 19). Расстояние инденил-Rh в комплексе **C23** составило 1.817 Å, а Rh-Cp 1.812 Å, что очень близко к аналогичным расстояниям в тетрагидрофлуоренильном аналоге **C10**. Расчет энергии диссоциации D_e связи инденил-родий (Таблица 9) показал, что она лишь немного уступает по прочности аналогичной связи в комплексе **C10** из-за большей энергии отталкивания ΔE_{Pauli} . Тем не менее, данный результат позволял ожидать проявления высокой каталитической эффективности от полученных комплексов.

Таблица 9. Анализ разложения энергии (EDA) для связи инденил-родий в комплексе **C23**.

Комплекс	ΔE_{int}	ΔE_{elstat}	ΔE_{Pauli}	ΔE_{orb} ΔE_{prep}		D_{e}
C23	-400.19	-277.44	166.54	-238.87	5.64	394.55

В комплексе **C24** расстояние инденил-родий составляет 1.865 Å, однако, в этом случае, отсутствие данных PCA для аналогичных структур не позволяет провести сравнительный анализ.



Схема 101. Изучение химической активности комплекса С22а



Рисунок 18. Данные РСА для катиона **С23.** Атомы водорода исключены из рассмотрения. Избранные длины связей: Rh1–C4a 2.184(2), Rh1–C5a 2.230(2), Rh1–C8a 2.187(2), Rh1–C9 2.163(3), Rh1–C9a 2.191(3), Rh1–C13 2.192(3), Rh1–C14 2.183(3), Rh1–C15 2.176(3), Rh1–C16 2.180(3), Rh1–C17 2.162(3), C1–C2 1.587(3), C1–C9a 1.495(4), C1–C10 1.555(4), C2–C3 1.572(4), C3–C4 1.541(4), C3–C10 1.551(3), C4–C4a 1.504(3), C4a–C5a 1.441(4), C4a–C9a 1.432(3), C5a–C5 1.426(4), C5a–C8a 1.453(3), C5–C6 1.358(4), C6–C7 1.427(4), C7–C8 1.358(4), C8–C8a 1.426(4), C8a–C9 1.449(4), C9–C9a 1.424(4)



Рисунок 19. Данные РСА для комплекса **С24.** Атомы водорода исключены из рассмотрения. Избранные длины связей: Rh1–Cl1 2.394(5), Rh1–Cl2 2.387(5), Rh1–P1 2.229(5), Rh1–C4a 2.13(4)/2.27(4), Rh1–C5a 2.35(4)/2.22(5), Rh1–C8a 2.23(5)/2.41(5), Rh1–C9 2.33(4)/2.01(5), Rh1–C9a 2.13(5)/2.26(5), C1–C2 1.54(3), C1–C9a 1.53(3)/1.54(3), C1–C10 1.54(3), C2–C3 1.59(3), C3–C4 1.52(3), C3–C10 1.52(3), C4–C4a 1.52(3)/1.53(3), C4a–C5a 1.47(3)/1.47(3), C4a–C9a 1.35(3)/1.36(3), C5a–C5 1.43(3)/1.43(3), C5a–C8a 1.53(3)/1.53(3), C5–C6 1.38(3)/1.39(4), C6–C7 1.41(4)/1.40(4), C7–C8 1.35(4)/1.35(4), C8–C8a 1.41(3)/1.42(3), C8a–C9 1.46(3)/1.46(3), C9–C9a 1.50(3)/1.51(3)

Ранее, на катализаторе С9b нами были получены положительные результаты в реакции синтеза дигидроизохинолонов ИЗ замешенных гидроксамовых кислот и алкенов. В результате данной реакции в молекуле образуется один или несколько стереоцентров, поэтому она была выбрана как модельный процесс для каталитических испытаний. Процесс ранее исследовался другими научными группами[109], что позволило нам сократить оптимизацию условий реакции (Таблица 10).

Опыты (1-4) были посвящены выявлению оптимальной уходящей группы в арилгидроксаматах. Перебор уходящих групп показал, что наибольший выход продукта и энантиомерный избыток достигается на пивалевом производном гидроксамовой кислоты (Опыт 2), для которого был проведен дальнейший

перебор условий (Опыты 5-11). В частности, хлоридный комплекс **С22а** показал чуть более высокий выход при проведении реакции в дихлорметане по сравнению с метанолом (Опыты 5 и 6). Нами было показано, что хлорид-анион может быть заменен на иодид (**C22b**), однако в этом случае в реакционную смесь необходимо добавлять соль серебра для дополнительного содействия отщеплению иодид-ионов, которые более прочно связаны с родием, чем хлорид-ионы (Опыты 7-8). При двукратном понижении загрузки родия (опыт 9) выход практически не изменился, реакция также эффективно протекает и при сокращении времени реакции до получаса (Опыты 10-11).

Таблица 10. Перебор условий для асимметрической реакции синтеза дигидроизохинолонов.

	С IG [Rh] условия Н							
№	Условия	Катализатор	LG	Добавка	Выход	ee		
1	DCM; CsOAc; 25°C; 24h	С22а 2 мол%	OBoc	_	90%	80%		
2	DCM; CsOAc; 25°C; 24h	С22а 2 мол%	OPiv	_	95%	86%		
3	DCM; CsOAc; 25°C; 24h	С22а 2 мол%	OMe		_			
4	DCM; CsOAc; 25°C; 24h	С22а 2 мол%	Cl	_	_			
5	MeOH; CsOAc; 25°C; 24h	С22а 2 мол%	OPiv	_	93%	86%		
6	DCM; CsOAc; 25°C; 24h	С22а 2 мол%	OPiv	_	95%	86%		
7	DCM; CsOAc; 25°C; 24h	С22b 2 мол%	OPiv	_	10%	86%		
8	DCM; CsOAc; 25°C; 24h	С22b 2 мол%	OPiv	AgOAc 10 мол%	96%	86%		

9	DCM; CsOAc; 25°C; 24h	C22b 1 мол%	OPiv	AgOAc 10	95%	86%
				мол%		
10	DCM; CsOAc; 25°C; 4h	С22а 1 мол%	OPiv	_	95%	86%
11	DCM; CsOAc; 25°C; 0.5h	С22а 1 мол%	OPiv	_	95%	86%



Схема 102. Продукты реакции синтеза дигидроизохинолонов.

Условия опыта 11 из таблицы 10 были приняты в качестве базовых для проведения субстратного перебора, результаты которого представлены на схеме 102. Реакция О-пивалоилгидроксамовой кислоты с дизамещенными алкенами позволила получить дигидроизохинолоны **Р7**, **Р22**, **Р23** с высокими выходами и энантиомерным избытком (84-91% *ee*). Однако в случае реакции с норборнадиеном (**Р21**) было обнаружено падение энантиоселективности до

66% ее, что также наблюдалось на иных катализаторах другими научными группами⁵². При введении в реакцию ациклических алкенов большое влияние на энантиоселективность процесса оказывает природа заместителя при двойной связи: в случае 1-гексена реакция протекает с низкой региоселективностью и образующиеся изомеры (Р24 и Р24') имеют низкое значение ее (57 и 51%, соответственно). В то же время, реакция со стиролом (P18) протекает и абсолютной региоселективностью, как и на комплексах С9b и С14b и с высоким значением ее (87%). Далее было показано, что наш катализатор толерантен к таким функциональным группам как NO₂, Br; CF₃, OMe, Me, когда они находятся в пара-положении. Интересно отметить, что реакция с метанитрофенилгидроксамовой кислотой протекает с образованием единственного региоизомера (Р31). Кроме того, было обнаружено, что использование ортотрифторметилфенилгидроксамовой кислоты, приводит к сильному падению выхода (до 67%) продукта (Р25), что, однако, является общей проблемой ортозамещенных гидроксамовых кислот и, вероятно, связано С большей склонностью таких субстратов к перегруппировке Лоссена[110].

На примере субстрата **P29** была проверена возможность еще большего понижения загрузки родия. При снижении загрузки катализатора до 0.4 мольных процентов, реакция протекает с таким же выходом и без потери энантиоселективности продукта, однако дальнейшее понижение загрузки катализатора ведет к падению выхода (Схема 103). На этом же субстрате мы провели сравнение скоростей протекания каталитической реакции на нашем катализаторе **C22a** и коммерчески доступном циклопентадиенильном комплексе [Cp*RhCl₂]₂, на котором реакция аннелирования гидроксамовых кислот с алкенами была впервые описана[111]. Мониторинг проводился по ¹⁹F *Я*МР спектрам и показал, что за 12 минут на катализаторе **C22a** реакция протекает на 60%, в то время как на [Cp*RhCl₂]₂ лишь на 12%.



Схема 103. Сравнение активности С22а и [Cp*RhCl₂]₂ и исследование возможности понижения загрузки родия.

Также важно отметить, что в данной реакции комплекс С22а, демонстрирует значительно большую энантиоселективность по сравнению с ранее описанным циклопентадиенильным комплексом, синтезированным из (R)-миртеналя [Cp^{myr}RhBr₂]₂ несмотря на большое сходство их структуры (Рисунок 20). Чтобы объяснить наблюдаемые различия, мы сгенерировали стерические карты обоих катализаторов, используя программу SambVca 2.1 [112] (Рисунок 20). Действительно, наш лиганд занимает бо́льший объем (V_{burried}) по сравнению с Ср^{туг} (46 против 44%). Интересно, что в случае инденильного лиганда, помимо CH₂-группы вербенонового фрагмента, конденсированное бензольное кольцо также вносит существенный вклад в стерическую нагрузку. Важным качеством нового лиганда является его высокая асимметричность, вызванная отсутствием объемных заместителей в верхнем левом квадранте (V_{burried} составляет лишь 35%). Более того, высокие значения V_{burried} в верхнем и нижнем правом квадранте (48 и 45%, соответственно) может асимметрическое вызывать дополнительное наведение В результате специфической ориентации алкена.

108



Рисунок 20. Стерические карты для комплексов **C22a** и [Cp^{myr}RhBr₂]₂

Стерическая модель подхода алкена (стирола) к родий-содержащему интермедиату для обоих катализаторов приведена на схеме 104. Представленные модели были получены путем квантово-химических расчетов и хорошо коррелируют с конфигурацией продуктов, полученных на катализаторах **C22a** и [Cp^{myr}RhBr₂]₂.



Схема 104. Стерическая модель для катализаторов C22a и [Cp^{myr}RhBr₂]₂

Подводя итоги данного раздела, следует отметить, что нами был разработан 4-х стадийный метод синтеза хирального инденильного родиевого катализатора **C22a** с суммарным выходом 44% начиная с коммерчески доступного α-пинена. Катализатор продемонстрировал большой потенциал в реакции аннелирования пивалатов гидроксамовых кислот с алкенами, обеспечив высокие выходы продуктов (от 86 до 95%) и значения энантиомерного избытка (до 91%).
5. Экспериментальная часть

Общие детали эксперимента

Все реакции подводились в инертной атмосфере с использованием стандартной техники Шленка, если не указано другое. Выделение всех продуктов проводилось на воздухе. Для проведения реакций использовались абсолютированные растворители. Для выделения продуктов реакций использовались растворители, перегнанные согласно стандартным методикам. Исходные реагенты были приобретены в Acros или Aldrich и использовались без дальнейшей очистки. Колоночная хроматография проводилась С использованием Macherey-Nagel silica gel 60 (размер частиц: 0.04-0.063 мм). Спектры ¹H, ¹³C{¹H}, ¹¹B{¹H}, ¹⁹F, ³¹P{¹H} ЯМР были зарегистрированы на спектрометрах Varian Inova 400, Brucker Avance 300, Brucker Avance 400. Химические сдвиги приведены в миллионных долях, по отношению к остаточным сигналам растворителя. В случае спектров ${}^{11}B{}^{1}H{}, {}^{19}F, {}^{31}P{}^{1}H{}$ сдвиги приведены относительно стандартов BF₃·Et₂O, CFCl₃ и H₃PO₄. Массспектры высокого разрешения были записаны на TripleTOF 5600+ (Sciex), метод ионизации – электроспей (ESI-MS). Напряжение на капилляре составляло 5.5 кВ в режиме регистрации положительных ионов, 4.5кВ в режиме регистрации отрицательных ионов. Эффективный диапазон сканирования m/z 50 - 2000. Энантиомерный избыток определялся с использование Shimadzu HPLC с колонками Daicel Chiralpak IA-3, IA, и IB (4.6×150 мм) с диодным детектором. Для продуктов каталитических реакций приведены максимальные выходы, которых удалось достичь.

5.1. Методики синтеза металлоорганических соединений Общая методика получения комплексов C2a и C2b

Раствор п–ВиLі в гексане (0.23 мл 2.5 М, 0.565 ммоль, 2.1 экв.) добавляли по каплям к раствору индена (0.06 мл, 0.565 ммоль, 2.1 экв.) в петролейном эфире (5 мл). Образующийся белый осадок растворяли в THF (5 мл). Затем добавляли комплекс Крамера [(C_2H_4)₂RhCl]₂ (100 мг, 0.257 ммоль, 1 экв.) или [CODRhCl]₂ (126 мг, 0.257 ммоль, 1 экв.) и реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч. Растворитель удаляли в вакууме и продукт выделяли колоночной хроматографией на SiO₂ (1 × 10 см). При элюировании петролейным эфиром первой окрашенной фракцией сходило целевое вещество

C2a



Выход 114 мг (81%). Желтое кристаллическое вещество.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.35 – 7.28 (m, 2H), 7.22 – 7.11 (m, 2H), 6.27 – 6.11 (m, 1H), 5.13 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 2.24 – 1.92 (m, 8H).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 123.7, 119.4, 112.0 (d, J = 2.4 Hz, C_{quat}), 91.8 (d, J = 5.4 Hz, C2), 78.5 (d, J = 4.2 Hz, C1, C3), 43.9 (d, J = 13.0 Hz, C₂H₄). Данные спектров совпадают с литературными источниками [113]

Эл. анализ: рассчитано для C₁₃H₁₅Rh (%): C, 56. 95; H, 5.51; найдено (%): C, 56.85; H, 5.35.

C₂b



Выход 115 мг (82 %). Желтое кристаллическое вещество.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.36 – 7.25 (m, 2H), 7.18 – 7.05 (m, 2H), 6.21 – 6.05 (m, 1H), 5.21 (d, J = 2.8 Hz, 2H), 4.02 (s, 4H), 1.95 – 1.69 (m, 8H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 122.4, 119.3, 113.2 (d, J = 2.1 Hz, C_{quat}), 92.6 (d, J = 5.2 Hz, C2), 76.1 (d, J = 4.3 Hz, C1, C3), 67.5 (d, J = 13.6 Hz, CH_{cod}), 31.4. Данные спектров совпадают с литературными источниками[11313]

Эл. анализ: рассчитано для C₁₇H₁₉Rh (%): C, 62.59; H, 5.87; найдено (%): C, 62.83; H, 5.59.

Общая методика получения комплексов СЗа-СЗс

Комплекс **С2а** (115 мг, 0.42 ммоль, 1 экв.) растворяли в диэтиловом эфире (5 мл). К полученному раствору добавляли галоген: Cl₂ (газ пропускали через раствор 5 минут), Br₂ (67 мг, 0.42 ммоль, 1 экв.) или I₂ (107 мг, 0.42 ммоль, 1 экв.) добавляли в виде растворов в диэтиловом эфире (5 мл). Реакцию перемешивали в течение 10 минут без инертной атмосферы. Осадок отделяли центрифугированием и промывали диэтиловом эфиром до потери окраски фильтрата.

C3a



Выход 95 мг (79%). Красный порошок.

¹H NMR (400 MHz, dmso– d_6): δ = 7.67 (m, 2H), 7.54 (m, 2H), 6.48 (m, 2H), 6.16 (m, 1H).

Спектр ¹³С{¹H} NMR для **СЗа** не был зарегистрирован из-за нестабильности вещества в dmso- d_6 .

Эл. анализ: рассчитано для C₉H₇Cl₂Rh (%): C, 37.41; H, 2.45; найдено (%): C, 37.00; H, 2.42.

C3b



Выход 113 мг (71%). Темно-красный порошок.

¹H NMR (400 MHz, dmso– d_6): $\delta = 7.37$ (m, 2H), 6.72 (m, 2H), 6.35 (m, 2H), 6.16 (m, 1H).

Спектр ¹³С{¹H} NMR для **C3b** не был зарегистрирован из-за нестабильности вещества в dmso- d_6 .

Эл. анализ: рассчитано для C₉H₇Br₂Rh (%): C, 28.61; H, 1.87; найдено (%): C, 28.45; H, 2.09

C3c



Выход 187 мг (90%). Черный порошок.

¹H NMR (400 MHz, dmso– d_6): δ = 7.65 (m, 2H), 7.55 (m, 2H), 6.48 (m, 2H), 6.20 (m, 1H).

Спектр ¹³С{¹H} NMR для **C3с** не был зарегистрирован из-за нестабильности вещества в dmso- d_6 .

Эл. анализ: рассчитано для C₉H₇I₂Rh (%): C, 22.91; H, 1.50; найдено (%): C, 22.87; H, 1.54.

C4



МеСN (2 мл) был добавлен к смеси **C3c** (48 мг, 0.102 ммоль, 1 экв.) и CpTl (33 мг, 0.123 ммоль, 1.2 экв.). Раствор перемешивали 1 час, а затем растворитель был удален в вакууме. Продукт был экстрагирован водой и осажден насыщенным водным раствором KPF₆. Осадок был отфильтрован, промыт водой и высушен в вакууме. Переосаждение осадка петролейным эфиром из CH₂Cl₂ дало объемный осадок, который отделили и высушили в вакууме. Выход 30 мг (69%). Желтое кристаллическое вещество

¹H NMR (400 MHz, acetone– d_6) δ : 7.77 (m, 2H), 7.50 (m, 2H), 6.67 (d, J = 2.4Hz, 2H), 5.98 (t, J = 2.4Hz, 1H), 5.82 (s, 5H, Cp).

Эл. Анализ: рассчитано для C₁₄H₁₂F₆PRh (%): C, 39.27; H, 2.83; найдено (%): C, 39.11; H, 2.84.

Общая методика получения комплексов С5а-С5с

ТНГ (4 мл) был добавлен к смеси **C3c** (65 мг, 0.138 ммоль, 1 экв.) и Tl[Tl(η -7,8–R₂–7,8–C₂B₉H₉)] (0.151 ммоль, 1.15 экв.). Реакционную смесь перемешивали 24 часов. Осадок TlI был отделен центрифугированием. Растворитель был удален в вакууме и продукт был выделен колоночной хроматографией (сорбент указан отдельно для каждого соединения). Целевые соединения элюировали CH₂Cl₂. После удаления растворителя соединения переосаждали петролейным эфиром из CH₂Cl₂.





Выход 29 мг (59%). Желтое микрокристаллическое вещество. Al₂O₃ (1 × 15 см).

¹H NMR (400 MHz, acetone–*d*₆): δ 7.63 (m, 2H, инденил), 7.37 (m, 2H, инденил), 6.70 (d, J = 2.4 Hz, 2H, инденил), 6.09 (s, 1H, инденил), 3.52 (s, 2H, CH).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, acetone– d_6): δ 129.47 (C4/7), 123.01 (C5/6), 109.27 (C8/9), 91.08 (C2), 84.10 (C1/3), 58.27 (C_{cage}).

¹¹B{¹H} NMR (128 MHz, acetone– d_6): δ 7.95 (1B), 1.18 (1B), – 3.09 (2B), – 7.59 (2B), – 18.17 (2B), – 23.73 (1B).

Эл. анализ: рассчитано для C₁₁H₁₈B₉Rh (%): C, 37.70; H, 5.18; B, 27.76; найдено (%): C, 38.10; H, 5.13; B, 26.66.



Выход 33 мг (63%). Желтое микрокристаллическое вещество. Al₂O₃ (1 × 15 см).

¹H NMR (400 MHz, acetone–*d*₆): δ 7.56 (m, 2H, инденил), 7.52 (m, 2H, инденил), 6.61 (d, J=2.4 Hz, 2H, инденил), 6.07(s, 1H, инденил), 1.54 (s, 6H, Me).

¹¹B{¹H} NMR (128 MHz, acetone– d_6): δ 7.65(1B), 3.02 (1B), – 0.07 (2B), – 9.18 (2B), – 14.42 (3B).

Эл. анализ:. рассчитано для C₁₃H₂₂B₉Rh·0.25гексан(%): C, 43.53; H, 6.42; B, 24.32. найдено (%): C,43.53; H, 7.00; B, 24.07.





Выход 51 мг (56%). Желтое кристаллическое вещество. SiO₂ (1×15 см).

¹H NMR (400 MHz, acetone–*d*₆): δ 7.65 (m, 2H, инденил), 7.40 (m, 2H, инденил), 6.70(s, 1H, инденил), 6.41 (s, 1H, инденил), 5.99 (s, 1H, инденил), 3.84 (s,1H, CH), 3.21 (s, 1H, CH), 3.03 (s, 3H, SMe).

¹¹B{¹H} NMR (128 MHz, acetone– d_6): δ 9.25 (2B), -0.45 (1B), -3.53 (1B), -6.83 (1B), -9.19 (1B), -17.46 (1B), -21.62 (1B), -23.23 (1B).

Эл. анализ: рассчитано для C₁₂H₂₀B₉RhS(%): C, 36.34; H, 5.09; B, 24.53. найдено (%): C, 36.39; H, 5.14; B, 24.31.

Общая методика получения комплексов Сба–Сбд

MeNO₂ (1 мл) был добавлен к смеси **C3c** (57 мг, 0.121 ммоль, 1 экв.), AgSbF₆ (83 мг, 0.241 ммоль, 2 экв.) и арена (0.13 ммоль, 1.1 экв.). Реакционную смесь перемешивали 1 час. Осадок AgI удаляли центрифугированием, затем продукт высаживали Et₂O. Образующийся осадок промывали CH₂Cl₂ и затем повторно переосаждали из MeNO₂ Et₂O. Продукты представляют собой порошки желтого и оранжевого цветов.

C6a



Выход 49 мг (53%). Оранжевый порошок.

¹H NMR (400 MHz, CD₃NO₂): δ 8.13 (m, 2H, C9H7), 8.02 (m, 2H, C9H7), 7.41 (s, 6H,C6H6), 7.40 (m, 2H, C9H7), 6.64 (m, 1H, C9H7).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃NO₂): δ 142.8 (s, C4/7), 127.6 (s, C5/6), 111.2 (d, J = 6.3 Hz, C8/9), 108.9 (d, J = 5.0 Hz, C6H6), 95.0 (d, J = 7.5 Hz, C2), 92.3 (d, J = 7.5 Hz, C1/3).

Эл. анализ:. рассчитано для C₁₅H₁₃F₁₂RhSb₂(%): C, 23.47; H, 1.71. найдено (%): C, 23.86; H, 1.81.





Выход 68 мг (71%). Оранжевый порошок.

¹H NMR (400 MHz, CD₃NO₂): δ 8.28 (m, 2H, C9H7), 7.80 (m, 2H, C9H7), 7.43 (m, 2H,C6H4Me2), 7.31 (m, 2H, C6H4Me2), 7.23 (m, 2H, C9H7), 6.61 (m,1H, C9H7), 1.96 (s, 6H, C6H4Me2).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃NO₂): δ 141.9 (s,C4/7), 126.1 (s, C5/6), 124.5 (d, J = 3.8 Hz, C6H4Me2), 110.1(d, J = 6.3 Hz, C8/9), 109.2 (d, J = 5.0 Hz, C6H4Me2), 104.9 (d, J = 5.0 Hz, C6H4Me2), 95.2 (d, J = 7.5 Hz, C2), 91.7 (d, J = 7.5 Hz, C1/3), 17.7 (s, C6H4Me2).

Эл. анализ: рассчитано для C₁₇H₁₇F₁₂RhSb₂(%): C, 25.66; H, 2.15. найдено(%): C, 25.71; H, 2.20.

C6c



Выход 64 мг (66%). Оранжевый порошок.

¹H NMR (400 MHz, CD₃NO₂): δ 8.19 (m, 2H, C9H7), 7.89 (m, 2H, C9H7), 7.15 (m, 2H,C9H7), 7.02 (s, 3H, C6H3Me3), 6.59 (m, 1H, C9H7), 2.46 (s, 9H,C6H3Me3).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃NO₂): δ 140.5 (s, C4/7), 125.2 (s, C5/6),124.7 (d, J = 5.0 Hz, C6H3Me3), 108.8 (d, J = 6.3 Hz, C8/9), 104.8 (d, J = 5.0 Hz, C6H3Me3), 94.5 (d, J = 7.5 Hz, C2), 91.0 (d, J = 7.5 Hz, C1/3), 19.5 (s, C6H3Me3).

Эл. анализ: рассчитано для C₁₈H₁₉F₁₂RhSb₂(%): C, 26.69; H, 2.37. найдено (%): C, 26.84; H, 2.48.

C6d



Выход 56 мг (56%). Желтый порошок.

¹H NMR (400 MHz, CD₃NO₂): δ 8.26 (m, 2H, C9H7), 7.76 (m, 2H, C9H7), 7.27 (s, 2H, C6H2Me4), 7.18 (m, 2H, C9H7), 6.43 (m, 1H, C9H7), 2.30 (s, 12H, C6H2Me4).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃NO₂): δ 138.6 (s, C4/7), 123.2 (s, C5/6), 119.4 (d, J = 4.0 Hz, C6H2Me4), 106.7 (d, J = 6.0 Hz, C8/ 9), 106.3 (d, J = 6.0 Hz, C6H2Me4), 94.4 (d, J = 8.0 Hz, C2), 89.1 (d, J = 8.0 Hz, C1/3), 16.1 (s, C6H2Me4).

Эл. анализ: рассчитано для C₁₉H₂₁F₁₂RhSb₂(%): C, 27.70; H, 2.57. найдено (%): C, 28.08; H, 2.40.

C6e



Выход 89 мг (87%). Желтый порошок.

¹H NMR (400 MHz, CD₃NO₂): δ 8.23 (m, 2H, C9H7), 7.72 (m, 2H, C9H7), 6.86(m, 2H, C9H7), 6.36 (m, 1H, C9H7), 2.24 (s, 18H, C6Me6).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃NO₂): δ 140.9 (s, C4/7), 124.9 (s, C5/6), 120.4 (d, J = 5.0 Hz, C6Me6), 108.6 (d, J = 6.3 Hz, C8/9), 97.3 (d, J = 7.5 Hz, C2), 92.3 (d, J = 7.5 Hz, C1/3), 18.4 (s, C6Me6).

Эл. анализ: рассчитано для C₂₁H₂₅F₁₂RhSb₂(%): C, 29.61; H, 2.96. найдено (%): C, 29.48; H, 2.97.

C6f



Выход 75 мг (57%). Зеленый порошок.

¹H NMR (400 MHz, CD₃NO₂): δ 7.91 (m, 5H, флуорен and инденил), 7.78 (m, 2H, C4–C7, инденил), 7.65 (m, 1H, флуорен), 7.49 (m, 3H, флуорен), 7.31 (m, 1H, флуорен), 7.25 (br. s, 1H, C1 или C3, инденил), 7.19 (m, 1H, флуорен), 7.14 (br. s, 1H, C1 или C3, инденил), 6.60 (br. s, 1H, C2, инденил), 4.39 (s, 3H, MeNO2), 4.13 (d, 2J = 24.0 Hz, 2H, C9, флуорен).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃NO₂): δ 146.5 (s, C4b или C8a, флуорен), 140.4 (s, C4–C7, инденил), 139.7 (s, C4–C7, инденил), 134.7 (s, C5–C8, флуорен), 128.9 (s, C5–C8, флуорен), 127.9 (s, C4b или C8a, флуорен), 126.0 (s, C4–C7, инденил), 125.9 (s, C4–C7, инденил), 125.1 (d, J = 4.0 Hz, C4a или C9a, флуорен), 123.6 (d, J = 4.0 Hz, C4a или C9a, флуорен), 121.0 (s, C5–C8, флуорен), 106.5 (d, J = 6.0 Hz, C3a или C7a, инденил), 105.7 (d, J = 6.0 Hz, C3a

или С7а, инденил), 102.4 (d, J = 4.0 Hz, C1–C4, флуорен), 101.5 (d, J = 6.0 Hz, C1–C4, флуорен), 98.7 (d, J = 6.0 Hz, C1–C4, флуорен), 97.6 (d, J = 4.0 Hz, C1–C4, флуорен), 92.1 (d, J = 8.0 Hz, C2, инденил), 88.9 (d, J = 8.0 Hz, C1 или C3, инденил), 88.6 (d, J = 8.0 Hz, C1 или C3, инденил), 34.5 (s, C9, флуорен).

Эл. анализ: рассчитано для C₂₂H₁₇F₁₂RhSb₂·MeNO2(%): C, 30.13; H, 2.20. найдено (%): C, 30.22; H, 2.32.





Выход 74 мг (66%). Оранжевый порошок.

¹H NMR (400 MHz, CD₃NO₂): δ 8.00 (m, 2H, C9H7), 7.86 (m, 2H, C9H7), 7.13 (m, 2H, C9H7), 6.91 (s, 4H, C6H4), 6.31 (s, 4H, C6H4), 6.26 (m, 1H, C9H7), 3.37 (m, 8H, CH2).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃NO₂): δ 143.7 (d, J = 2.5 Hz, C6H4), 140.9 (s, C6H4), 140.2 (s, C4/7), 135.6 (s, C6H4), 126.4 (s, C5/6), 108.1 (d, J = 6.3 Hz, C8/9), 99.7 (d, J = 6.3 Hz, C6H4), 91.6 (d, J = 7.5 Hz, C2), 90.5 (d, J = 7.5 Hz, C1/3), 35.4 (s, CH2), 33.9 (s, CH2).

Эл. анализ: рассчитано для C₂₅H₂₃F₁₂RhSb₂(%): C, 33.41; H, 2.69. найдено (%): C, 33.73; H, 2.77.

C6h



MeNO₂ (1 мл) был добавлен к смеси **C3c** (85

мг, 0.18 ммоль, 1 экв.), AgSbF₆ (124 мг, 0.36 ммоль, 2 экв.) и 1,3– димезитилпропана (25 мг, 0.09 ммоль, 0.5 экв.). Реакционную смесь перемешивали 1 час. Осадок AgI удаляли центрифугированием, затем продукт высаживали Et₂O. Образующийся осадок промывали CH₂Cl₂ и затем повторно переосаждали из MeNO₂ Et₂O до потери окрашивания раствора над осадком. Осадок высушивали в вакууме.

Выход 119мг (80%). Желтый порошок.

¹H NMR (400 MHz, CD₃NO₂): δ 8.27 (m, 4H, C9H7), 7.84 (m, 4H, C9H7), 7.17 (s, 4H, C6H2Me3), 7.10 (m, 4H, C9H7), 6.54 (m, 2H, C9H7), 2.53 (s, 6H, C6H2Me3), 2.51 (m, 4H, CH2), 2.39 (s, 12H, C6H2Me3), 1.7 (m, 2H, CH2).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃NO₂): δ 140.5 (s, C4/7), 124.7 (s, C5/6), 123.3 (d, J = 3.8 Hz, C6H2Me3), 122.4 (d, J = 5.0 Hz, C6H2Me3), 118.3 (d, J = 3.8 Hz, C6H2Me3), 108.5 (d, J = 6.3 Hz, C8/9), 106.2 (d, J = 5.0 Hz, C6H2Me3), 95.0 (d, J = 7.5 Hz, C2), 91.1 (d, J = 7.5 Hz, C1/3), 27.8 (s, CH2), 24.4 (s, CH2), 19.7 (s, C6H2Me3), 18.0 (s, C6H2Me3).

Эл. анализ: рассчитано для C₃₉H₄₂F₂₄Rh₂Sb₄(%): C, 28.22; H, 2.56. найдено (%): C, 28.39; H, 2.54.

Общая методика получения комплексов С7а и С7b

МеNO₂ (2 мл) был добавлен к смеси C3c (57 мг, 0.121 ммоль, 1 экв.), AgPF₆ (68.4 мг, 0.242 ммоль, 2 экв.) и индена (0.242 ммоль, 2 экв.). После часового перемешивания осадок был отцентрифугирован. Растворитель был удален в вакууме и продукт был очищен колоночной хроматографией Al_2O_3 (1×15 см). Целевые соединения элюировали ацетоном. После удаления растворителя соединения переосаждали петролейным эфиром из CH₂Cl₂.

C7a



Выход 42 мг (73%). Желтый порошок.

¹H NMR (400 MHz, acetone–*d*₆): d = 7.41 (m, 2H, C9H7), 6.78 (m, 2H, C9H7), 6.33 (m, 2H, C9H7), 6.13 (m, 1H, C9H7).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, acetone– d_6): d = 128.4 (s, C5/6), 120.6 (s, C4/7), 101.9 (d, J = 6.0 Hz, C8/9), 85.8 (d, J = 8.0 Hz, C2), 79.7 (d, J = 8.0 Hz, C1/3).

Эл. анализ: рассчитано для C₁₈H₁₄F₆PRh(%): C, 38.00; H, 2.48. найдено (%): C, 38.27; H, 2.36.





Выход 26 мг (33%). Желтый порошок.

¹H NMR (400 MHz, acetone–*d*₆): d = 7.54 (m, 2H, C9H7), 7.23 (m, 2H, C9H7), 7.06 (s, 2H, C9H2Me5), 6.09 (m, 2H, C9H7), 6.0 (m, 1H, C9H7), 2.35 (s, 12H, C9H2Me5), 2.24 (s, 3H, C9H2Me5).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, acetone– d_6): d = 130.5 (s, C4/7, C9H2Me5), 129.4 (s, C5/6, C9H2Me5), 128.7 (s, C4/7, C9H7), 121.0 (s, C5/6, C9H7), 104.1 (d, J = 8.0 Hz, C2, C9H2Me5), 102.1 (d, J = 6.0 Hz, C8/9, C9H7), 99.6 (d, J = 7.0 Hz, C8/9, C9H2Me5), 95.1 (d, J = 8.0 Hz, C1/3, C9H2Me5), 89.2 (d, J = 8.0 Hz, C2, C9H7), 81.7 (d, J = 8.0 Hz, C1/3, C9H7), 19.7 (s, C9H2Me5), 11.4 (s, C9H2Me5), 9.6 (s, C9H2Me5).

Эл. анализ: рассчитано для C₂₃H₂₄F₆PRh(%): C, 50.38; H, 4.41. найдено (%): C, 50.26; H, 4.57.

Общая методика получения комплексов С8а и С8b

Раствор п–ВиLі в гексане (0.9 мл 2.5 М, 2.26 ммоль, 2 экв.) был по каплям добавлен к раствору L2 (384 мг, 2.26 ммоль, 2 экв.) в THF (7 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 5 минут и затем добавляли комплекс Крамера (438 мг, 1.03 ммоль, 1 экв.) или [(COD)RhCl]₂ (557 мг, 1.13 ммоль, 1 экв.). Реакционную смесь перемешивали 2 часа, после этого растворитель удаляли в вакууме. Сухой остаток экстрагировали Et₂O и наносили на

хроматографическую колонку SiO₂ (1 × 10 см). Продукты **C8a** и **C8b** были элюированы гексаном первыми желтыми фракциями и затем упарены.

C8a



Выход 450 мг (67%). Маслянистые кристаллы.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.28 (m, 4H, H5–H8), 4.96 (s, 1H, H9), 3.08– 3.15 (m, 1H, эндо H1 или H4), 2.77–2.84 (m, 1H, эндо H1 или H4), 2.63–2.68 (m, 1H, эндо H2 или H3), 2.22–2.28 (m, 1H, эндо H2 или H3), 2.07–2.12 (m, 8H, C2H4), 1.97 (s, 4H, экзо H1–H4).

HRMS (ESI) m/z: [M]⁺ рассчитано для $C_{17}H_{21}Rh$ 328.0698; найдено: 328.0700

C8b



Выход 601 мг (70%). Желтые кристаллы.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.18 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.05 – 6.95 (m, 3H), 4.88 (s, 1H), 3.76 – 3.66 (m, 2H), 3.57 – 3.47 (m, 2H), 2.98 – 2.89 (m, 1H), 2.68 – 2.60 (m, 1H), 2.55 (m, J = 15.8, 5.6 Hz, 1H), 2.23 – 2.16 (m, 1H), 2.01 – 1.65 (m, 12H).

 $^{13}C{^{1}H}$ NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 121.9, 121.3, 119.4, 116.6, 111.6 (d, J = 5.2 Hz), 111.3 (d, J = 2.2 Hz), 111.2 (d, J = 2.9 Hz), 90.9 (d, J = 3.7 Hz), 72.3 (d, J = 4.7 Hz), 71.5 (d, J = 13.8 Hz), 68.4 (d, J = 13.7 Hz), 31.8, 31.2, 25.6, 23.7, 23.4, 20.6.

HRMS (ESI) m/z: [M]⁺ рассчитано для C₂₁H₂₅Rh 380.1011; найдено: 380.1006

Общая методика получения комплексов С8а и С8b

Растворы Br₂ или I₂ (1.30 ммоль, 0.95 экв.) в Et₂O (5 мл) добавляли к раствору **C8a** (450 мг, 1.37 ммоль, 1 экв.) в том же растворителе (5 мл) и реакционную смесь интенсивно перемешивали в течение 15 минут без инертной атмосферы. Образовавшийся осадок отделяли центрифугированием и промывали Et₂O до потери окрашивания раствора.

При использовании **C8b** вместо **C8a** в реакции с I₂, после стандартной процедуры выделения, полученный комплекс сутки перемешивали в ацетоне. После окончания перемешивания растворитель удаляли, а остаток был экстрагирован Et₂O (2×10 мл). Полученный раствор при упаривании дал темные кристаллы, охарактеризованные как [**CODRhI**]₂ (**C8b'**).

C9a



Выход 450 мг (76%). Темно-красный порошок.

¹H NMR (400 MHz, dmso–*d*₆): δ 7.70–7.74 (m, 1H, H6), 7.59–7.64 (m, 2H, H5 and H8), 7.49 (m, 1H, H7), 5.97 (s, 1H, H9), 2.81–2.85 (m, 1H, эндо H1 или H4), 2.69–2.72 (m, 1H, эндо H1 или H4), 2.21 (m, 2H, эндо H2 and H3), 1.78 (m, 2H, экзо H1 and H4), 1.66 (m, 1H, экзо H2 или H3), 1.54 (m, 1H, экзо H2 или H3).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, dmso-*d*₆): δ 135.65 (s, C7), 132.30 (s, C6), 127.50 (s, C8), 125.14 (s, C5), 114.47 (d, 1 J = 6.1 Hz, C5а или C8a), 108.29 (d, 1 J = 5.8 Hz, C5а или C8a), 99.88 (d, 1 J = 5.2 Hz, C4a), 97.89 (d, 1 J = 6.4 Hz, C9a), 66.85 (d, 1 J = 8.2 Hz, C9), 21.69 (s, C1), 21.29 (s, C2), 21.20 (s, C3), 20.36 (s, C4).

HRMS (ESI) m/z: $[M-Br]^+$ рассчитано для $C_{26}H_{26}Br_3Rh_2 = 784.7654$, найдено 784.7656; $[M/2-Br]^+$ рассчитано для $C_{13}H_{13}BrRh = 350.9248$, найдено: 350.9251.

C9b



Выход 506 мг (71%). Черный порошок.

¹H NMR (400 MHz, dmso–*d*₆): δ 7.52–7.65 (m, 4H, H5–H8), 5.98 (s, 1H, H9), 3.11–3.19 (m, 2H, эндо H1 and H4), 2.56–2.61 (m, 2H, эндо H2 and H3), 1.86 (m, 2H, экзо H1 and H4), 1.64–1.68 (m, 2H, экзо H2 and H3).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, dmso-*d*₆): δ 134.59 (s, C7), 131.92 (s, C6), 127.42 (s, C8), 125.76 (s, C5), 114.17 (d, 1 J = 5.6 Hz, C8a или C5a), 108.24 (d, 1 J = 5.6 Hz, C8a или C5a), 101.50 (d, 1 J = 4.9 Hz C4a), 99.43 (d, 1 J = 5.7 Hz, C9a), 69.60 (d, 1 J = 7.3 Hz, C9), 23.25 (s, C1), 22.04 (s, C2), 21.52 (s, C3), 20.57 (s, C4).

HRMS (ESI) m/z: $[M-I]^+$ рассчитано для $C_{26}H_{26}I_3Rh_2 = 924.7282$, найдено 924.7284; $[M/2-I]^+$ рассчитано для $C_{13}H_{13}IRh = 398.9111$, найдено 398.9122;

C8b'



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 4.71 – 4.59 (m, 8H), 2.49 – 2.30 (m, 8H), 1.75 – 1.61 (m, 8H).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 79.8 (d, J = 12.8 Hz, CH), 31.4 (CH₂)

HRMS (ESI) m/z: [M/2]⁺ рассчитано для C₈H₁₂RhI 337.9039; найдено: 337.9034

C10



MeCN (3 мл) был добавлен к смеси С9а или С9b (0.03 ммоль, считая на димерную структуру комплекса, 1 экв.) и СрТІ (19.5 мг, 0.072 ммоль, 2.4 экв.).

Реакционную смесь перемешивали в течение 8 часов, затем растворитель удаляли в вакууме. Сухой остаток экстрагировали ацетоном (0.5 мл) и экстракт смешивали с избытком насыщенного водного раствора КРF₆. Желтый осадок был отделен центрифугированием, промыт водой и высушен в вакууме. После переосаждения из CH₂Cl₂ петролейным эфиром, целевой комплекс был высушен.

Выход 14 мг (48%). Желтое кристаллическое вещество.

¹H NMR (400 MHz, acetone–*d*₆): δ 7.76 (d, 1H, J = 8.6 Hz, H6), 7.68 (d, 1H, J = 8.6 Hz, H5), 7.42– 7.51 (m, 2H, H7 and H8), 6.53 (s, 1H, H9), 5.72 (s, 5H, Cp), 3.24–3.30 (m, 1H, эндо H1 или H4), 2.88–2.92 (m, 1H, эндо H1 или H4), 2.77–2.80 (m, 1H, эндо H2 или H3), 2.56–2.63 (m, 1H, эндо H2 или H3), 1.90 (m, 4H, экзо H1–H4)

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, acetone– d_6): δ 130.53 (s, C7), 130.23 (s, C6), 124.30 (s, C8), 122.65 (s, C5), 87.97 (d, 1 J = 7.5 Hz, Cp), 75.61 (d, 1 J = 8.4 Hz, C9), 23.08 (s, C1), 22.24 (s, C2), 22.01 (s, C3), 21.77 (s, C4). Сигналы некоторых четвертичный атомов углерода тетрагидрофлуоренильного каркаса не наблюдались в спектре из–за низкой интенсивности.

HRMS (ESI) m/z: [M]⁺ рассчитано для C₁₈H₁₈Rh = 337.0458, найдено: 337.0457





ТНF (3 мл) был добавлен к смеси **С9b** (41 мг, 0.039 ммоль, 1 экв.) и Tl[Tl(η – 7,8–C₂B₉H₁₁)] (46.5 мг, 0.085 ммоль, 2.2 экв.). Реакционную смесь кипятили 8 часов. Осадок Tll был отделен центрифугированием. Растворитель был удален в вакууме и продукт был выделен колоночной хроматографией Al₂O₃ (1 × 10 см), продукт был элюирован первой фракцией в CH₂Cl₂. После удаления растворителя остаток был переосажден из CH₂Cl₂ петролейным эфиром.

Выход 20.5 мг (65%). Желтое кристаллическое вещество.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.36–7.38 (m, 2H, H6 and H5), 7.23–7.25 (m, 2H, H7 and H8), 6.19 (s, 1H, H9), 3.08–3.14 (m, 1H, эндо H1 или H4), 2.90–2.97 (m, 1H, эндо H1 или H4), 2.71–2.88 (m, 2H, эндо H2 and H3), 2.60 (s, 2H, CHcarb), 1.72–1.86 (m, 4H, H1–H4).

 13 C{¹H} NMR (100 MHz, acetone– d_6): δ 129.29 (s, C7), 128.91 (s, C6), 123.06 (s, C8), 121.41 (s, C5), 79.60 (d, J = 7.1 Hz, C9), 22.33 (s, C1), 21.82 (s, C2), 21.73 (s, C3), 20.85 (s, C4). Сигналы некоторых четвертичных атомов углерода тетрагидрофлуоренильного каркаса и CH групп карборанового фрагмента не наблюдались в спектре из–за низкой интенсивности.

¹¹B {¹H} NMR (128 MHz, CDCl₃): δ 11.22 (1B), -0.21 (2B), -3.91 (1B), -6.94 (1B), -7.76 (1B), -18.65 (2B), -23.58 (1B).

HRMS (ESI) m/z: [M+NH₄] ⁺ рассчитано для $C_{15}H_{24}B_9Rh = 423.2156$, найдено 423.2143





МеNO₂ (2 мл) был добавлен к смеси **С9b** (40 мг, 0.038 ммоль, 1 экв.), AgSbF₆ (56 мг, 0.164 ммоль, 4.3 экв.) и 1,3,5–триметилбензола (0.1 мл избыток). Реакционную смесь перемешивали в течение 1.5 часа, после чего осадок AgI был отцентрифугирован. После добавления к фильтрату Et₂O (10 мл) выпало желтое масло. Масло было растерто с небольшим количеством CH₂Cl₂ (2 мл), затем, CH₂Cl₂ был удален. Остаток был многократно переосажден из MeNO₂ эфиром (до выпадения в виде объемного осадка), затем осадок был тщательно высушен в вакууме. Выход 35 мг (54%). Оранжевый порошок.

¹H NMR (400 MHz, CD₃NO₂): δ 8.18–8.22 (m, 1H, H6), 8.08–8.12 (m, 1H, H7), 7.87 (d, 1H, J = 8.8 Hz, H5), 7.78 (d, 1H, J = 8.8 Hz, H8), 6.96 (s, 1H, H9), 6.83 (s, 3H, C6H3Me3), 2.92–3.06 (m, 2H, эндо H1 and H4), 2.71–2.76 (m, 1H, эндо H1 или H3), 2.60–2.65 (m, 1H, эндо H1 или H3), 2.38 (s, 9H, Me), 1.95–2.06 (m, 4H, экзо H1–H4).

 13 C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃NO₂): δ 139.02 (s, C7), 138.33 (s, C6), 123.43 (s, C8), 122,50 (s. C5), 122.19 (d, 1 J = 4.0 Hz, C6H3Me3), 104.12 (d, 1 J = 4.8 Hz, C6H3Me3), 84.62 (d, 1 J = 8.6 Hz, C9), 22.06 (s, C1), 20.90 (s, C2), 20.43 (s, C3), 20.35 (s, C4), 17.15 (s, Me). Сигналы некоторых четвертичных атомов углерода тетрагидрофлуоренильного каркаса не наблюдались в спектре из–за низкой интенсивности.

Эл. анализ: рассчитано для C₂₂H₂₅F₁₂RhSb₂(%): C, 30.59; H, 2.92. найдено (%): C, 30.34; H, 2.85.





К смеси **С9b** (36 мг, 0.034 ммоль, 1 экв.) и 2,2'-бипиридина (13 мг, 0.076 ммоль, 2 экв.) был добавлен МеОН (4 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 2 дней. Образовавшийся осадок был отделен и промыт МеОН (2 мл). Растворы в метаноле были объединены и упарены до 1 мл. В метанольный раствор при перемешивании добавлялся насыщенный водный раствор КРF₆. Образовавшийся красный осадок был отделен, промыт водой и высушен в вакууме. Полученный порошок был переосажден из ацетона эфиром.

Выход 37 мг (77%). Розовый порошок.

¹H NMR (400 MHz, acetone– d_6): δ 9.38 (d, 1H, J = 5.4 Hz, H3bipy или H3'bipy), 9.21 (d, 1H, J = 5.4 Hz, H3bipy или H3'bipy), 8.55 (d, 2H, J = 8.0 Hz,

H6bipy and H6'bipy), 8.30 (dd, 2H, J = 5.4 and 7.7 Hz, H4bipy and H4'bipy), 7.60– 7.89 (m, 5H, H5bipy, H5'bipy, H5, H6, and H8), 7.56–7.58 (m, 1H, H7), 6.13 (s, 1H, H9), 3.00–3.01 (m, 1H, эндо H1 или H4), 2.61–2.67 (m, 1H, эндо H1 или H4), 2.42– 2.44 (m, 2H, эндо H2 and H3), 1.77 (m, 3H, экзо H), 1.53–1.56 (m, 1H, экзо H).

¹³C{¹H} NMR (400 MHz, acetone– d_6): δ 155.08 (s, Сб или Сб'bipy), 154.61 (s, C2bipy или C2'bipy), 154.37 (s, Сб или Сб'bipy), 153.44 (s, C2bipy или C2'bipy), 140.38 (s, С4 или С4'bipy), 140.30 (s, С4 или С4'bipy), 134.21 (s, C7), 133.16 (s, C6), 128.46 (s, C8), 128.10 (s, C5), 126.68 (s, C5 или C5'bipy), 124.34 (s, C5 или C5'bipy), 124.27 (s, C3 and C3'bipy), 64.66 (d, J = 8.3 Hz, C9), 22.75 (s, C1), 21.16 (s, C2), 20.83 (s, C3), 19.98 (s, C4). Сигналы некоторых четвертичных атомов углерода тетрагидрофлуоренильного каркаса не наблюдались в спектре из–за низкой интенсивности.

Эл. анализ: рассчитано для C₂₃H₂₁N₂F₆IPRh(%): C, 39.45; H, 3.02; N, 4.00. найдено (%): C, 39.17; H, 3.17; N, 3.93.





К раствору L3 (144 мг, 0.50 ммоль, 1 экв.) в EtOH (5 мл) был добавлен раствор RhCl₃·3H₂O (132 мг, 0.50 ммоль, 1 экв.) в том же растворителе (5 мл) и реакционную смесь перемешивали при 80 °C в течение 16 часов. Горячий раствор был вылит в большой объем петролейного эфира; образовавшийся осадок был отделен центрифугированием, высушен и экстрагирован CH₂Cl₂ (2 × 5 мл). Раствор в CH₂Cl₂ был упарен до четверти изначального объема и смешан с 20 мл петролейного эфира. Образовавшийся осадок был переосажден из ацетона Et₂O, раствор был оставлен стоять на 30 минут для полного осаждения. Осадок отфильтровали и высушили в вакууме.

Выход 138 мг (60%). Темно-красный порошок.

¹H NMR (400 MHz, dmso– d_6) δ 7.87 (dd appears as t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.77 – 7.62 (m, 3H), 7.19 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 6.84 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 3.76 (dd, J = 119.2, 15.5 Hz, 2H), 3.69 (s, 3H), 2.75 – 2.62 (m, 2H), 2.20 – 2.06 (m, 1H), 1.93 – 1.83 (m, 3H), 1.71 – 1.59 (m, 2H).

 13 C{¹H} NMR (101 MHz, dmso-*d*₆) δ 158.0, 135.4, 131.9, 129.6, 128.5, 127.0, 123.1, 114.1, 112.8 (d, J = 7.7 Hz), 104.8 (d, J = 6.9 Hz), 97.4 (d, J = 4.6 Hz), 55.0, 39.5, 28.0, 20.6, 20.3, 20.1, 19.8. Сигналы некоторых четвертичных атомов углерода тетрагидрофлуоренильного каркаса не наблюдались в спектре из-за низкой интенсивности.

HRMS (ESI) m/z: [M–Cl]⁺ рассчитано для C₂₁H₂₁ORhCl 427.0336; найдено: 427.0332





С14а (46.5 мг, 0.1 ммоль, 1 экв.), безводный NaI (300 мг, 2.0 ммоль, 20 экв.), были растворены в ацетоне (10 мл) и интенсивно перемешивались в течение 2 суток без атмосферы аргона. Растворитель был упарен и продукт был экстрагирован CH₂Cl₂ (5 × 5 мл). Полученный раствор был упарен и остаток был промыт Et₂O (2 × 10 мл), а затем переосажден из CH₂Cl₂ петролейным эфиром.

Выход 49 мг (76%). Черный порошок.

¹H NMR (400 MHz, dmso-*d*₆) δ 7.77 – 7.66 (m, 2H), 7.64 – 7.58 (m, 2H), 7.16 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 6.83 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 3.94 (dd, *J* = 115.9, 15.5 Hz, 2H), 3.69 (s, 3H), 3.26 – 3.17 (m, 1H), 2.61 – 2.52 (m, 3H, накладывается на остаточный сигнал dmso), 1.91 – 1.80 (m, 2H), 1.73 – 1.57 (m, 2H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, dmso–*d*₆) δ 158.0, 134.4, 131.5, 129.7, 129.3, 127.5, 123.6, 114.2, 112.6 (d, J = 5.6 Hz), 107.4 (d, J = 4.0 Hz), 100.1 (d, J = 4.5 Hz), 84.9 (d, J = 6.9 Hz), 55.0, 29.2, 22.9, 21.1, 21.0, 20.2.

HRMS (ESI) m/z: [M–I]⁺ рассчитано для C₂₁H₂₁ORhI 518.9692; найдено: 518.9695

C15



МеСN (1 мл) был добавлен к смеси C14a (32 мг, 0.05 ммоль, 1 экв.), CpTl (17.5 мг, 0.065 ммоль, 1.3 экв.). Реакционную смесь перемешивали при кипячении 8 часов. После охлаждения растворитель был упарен и сухой остаток был экстрагирован водой. Экстракт был смешан с избытком насыщенного водного раствора KPF₆. Образовавшийся желтый осадок был отделен, промыт водой и высушен в вакууме. Сухой остаток был переосажден из CH₂Cl₂ петролейным эфиром, дав объемный осадок, который был отделен и высушен в вакууме.

Выход 25 мг (83%). Желтый порошок.

¹H NMR (300 MHz, dmso– d_6) δ 7.91 – 7.86 (m, 1H), 7.75 – 7.69 (m, 1H), 7.50 – 7.44 (m, 2H), 7.18 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 6.86 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 5.64 (s, 5H), 4.23 (dd, J = 58.8, 15.4 Hz, 2H), 3.69 (s, 3H), 3.18 – 3.05 (m, 1H), 2.92 – 2.72 (m, 2H), 2.42 – 2.31 (m, 1H), 1.99 – 1.71 (m, 4H)

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, acetone– d_6) δ 131.4, 131.2, 130.4, 123.8, 123.7, 115.1, 89.4 (d, J = 6.9 Hz, Cp), 55.5 (OMe), 30.7 (CH₂–PMP) 23.2, 23.1, 22.8, 22.5. Сигналы четвертичных атомов углерода тетрагидрофлуоренильного каркаса не наблюдались в спектре из–за низкой интенсивности.

HRMS (ESI) m/z: [M–PF₆]⁺ рассчитано для C₂₆H₂₆ORh 457.1038; найдено: 457.1037



С14а (93 мг, 0.2 ммоль, 1 экв.), Na₂CO₃ (212 мг, 2.00 ммоль, 10 экв.), и COD (44 µL, 0.41 ммоль, 2.05 экв.) были смешаны и растворены в EtOH (2 мл). Реакционную смесь перемешивали при 80°C в течение 4 часов. Растворитель удалили в вакууме, и продукт экстрагировали пентаном (3×10 мл). Пентановый экстракт был сконцентрирован до 10% изначального объема и нанесен на хроматографическую колонку (SiO₂, 1×10см). Целевой комплекс был элюирован первой желтой фракцией в смеси пентан : CH₂Cl₂ (8:1). Растворители удалили в вакууме. Комплекс С14а следует хранить в атмосфере аргона из-за его чувствительности к кислороду воздуха.

Выход 64 мг (64%). Желтое маслянистое вещество.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.21 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.09 – 6.94 (m, 5H), 6.75 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 3.74 (s, 3H, OMe), 3.58 – 3.45 (m, 2H), 3.45 – 3.33 (m, 4H), 3.01 – 2.89 (m, 1H), 2.60 – 2.51 (m, 1H), 2.49 – 2.40 (m, 1H), 2.28 – 2.18 (m, 1H), 2.01 – 1.67 (m, 12H).

 13 C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 157.9, 132.7, 130.2, 129.1, 122.0, 121.2, 118.0, 116.7, 113.8, 110.8 (d, J = 2.7 Hz), 110.3 (d, J = 2.0 Hz), 72.4 (d, J = 13.4 Hz CH_{cod}), 71.1 (d, J = 13.7 Hz, CH_{cod}), 55.3 (OMe), 31.6, 31.4, 29.1, 24.2, 23.5, 23.3, 20.4. Два сигнала четвертичных атомов углерода тетрагидрофлуоренильного каркаса не наблюдались в спектре из–за низкой интенсивности.

HRMS (ESI) m/z: [M–H]⁺ рассчитано для C₂₉H₃₂ORh 499.1508; найдено: 499.1502

C17



L4 (50 мг, 0.231 ммоль, 1 экв.) был растворен в THF (2 мл) и раствор п– BuLi в гексане (0.09 мл 2.4 М, 0.231 ммоль, 1 экв.) был добавлен по каплям. Спустя 5 минут [(cod)RhCl]₂ (57 мг, 0.115 ммоль, 1 экв.) был добавлен, и реакционную смесь перемешивали 1 час. Растворитель был удален в вакууме. Сухой остаток был экстрагирован Et₂O и нанесен на хроматографическую колонку SiO₂ (1 × 10 см). Первая желтая фракция была элюирована петролейным эфиром и упарена.

Выход: 79 мг (80%). Желтые микрокристаллы.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.62 – 8.56 (m, 2H), 7.84 – 7.75 (m, 2H), 7.56 – 7.49 (m, 4H), 6.11 – 6.03 (m, 1H), 5.67 (d, *J* = 2.9 Hz, 2H), 3.59 – 3.50 (m, 4H), 1.74 – 1.61 (m, 8H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 128.5, 127.8, 127.0, 125.0, 123.8, 123.1, 102.9 (d, J = 2.6 Hz, C_{quat}), 89.3 (d, J = 4.3 Hz, C2), 78.1 (d, J = 3.5 Hz, C1,C3), 69.6 (d, J = 13.9 Hz, CH_{cod}), 31.9 (CH_{2cod}).

HRMS (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ рассчитано для C₂₅H₂₄Rh 427.0928, найдено: 427.0927





C17 (64 мг, 0.149 ммоль, 1 экв.) был растворен в смеси Et_2O/CH_2Cl_2 (1:1; 6 мл) и к полученному раствору был добавлен раствор I_2 (21 мг, 0.148 ммоль, 0.99 экв.) в смеси Et_2O/CH_2Cl_2 (1:1; 6 мл) на воздухе (атмосфера аргона не требуется). После интенсивного перемешивания в течение 15 минут реакция была

остановлена. Осадок был отделен центрифугированием, промыт Et₂O (2 × 10 мл) и высушен.

Выход: 71 мг (83%). Темно-фиолетовый порошок.

¹H NMR (400 MHz, dmso– d_6) δ 8.72 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 8.33 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.82 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.73 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 6.98 – 6.91 (m, 2H), 6.48 – 6.39 (m, 1H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, dmso–*d*₆) δ 132.0, 130.6, 128.8, 128.0, 124.4, 124.3, 104.4 (m), 92.3 (d, J = 5.2 Hz, C1,C3), 77.8 (d, J = 6.5 Hz, C2).

HRMS (ESI) *m*/*z*: [M/2–I]⁺ рассчитано для C₁₇H₁₁RhI, 444.8955, найдено: 444.8945





МеСN (1 мл) был добавлен к смеси C18 (39 мг, 0.069 ммоль, 1 экв.) и СрТІ (24.4 мг, 0.090 ммоль, 1.3 экв.), и реакционную смесь перемешивали сутки. После удаления растворителя, твердый остаток был экстрагирован водой (1 мл). Экстракт был смешан с избытком насыщенного водного раствора KPF₆. Из полученной взвеси продукт был экстрагирован CH₂Cl₂ (2 × 5 мл). Органическая фаза была отделена, высушена над Na₂SO₄, и растворитель был удален. Сухой остаток был переосажден из CH₂Cl₂ петролейным эфиром, полученный осадок был высушен.

Выход: 22 мг (60%). Желтый порошок

¹H NMR (400 MHz, acetone– d_6) δ 8.71 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 8.36 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.82 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.72 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.21 (d, J = 2.6 Hz, 2H), 6.33 – 6.25 (m, 1H), 5.72 (s, 5H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, acetone– d_6) δ 132.2, 131.3, 129.8, 127.0, 125.7, 125.6, 88.7 (d, J = 7.2 Hz, Cp), 86.7 (d, J = 8.2 Hz, C2), 80.4 (d, J = 7.4 Hz, C1,C3).

Сигналы четвертичных атомов углерода инденильного каркаса не наблюдались в спектре из-за низкой интенсивности.

HRMS (ESI) *m*/*z*: [M–PF₆]⁺ рассчитано для C₂₂H₁₆Rh⁺ 383.0307, найдено: 383.0300

C20



МеNO₂ (0.5 мл) был добавлен к смеси C18 (40 мг, 0.069 ммоль, 1 экв.), AgSbF₆ (53 мг, 0.138 ммоль, 2 экв.) и бензола (0.5 мл). Реакционную смесь перемешивали 2 часа. Выпавший осадок AgI был удален центрифугированием. Оставшийся раствор был смешан с Et_2O (10 мл). Образовавшийся осадок был отделен центрифугированием и многократно переосажден из MeNO₂ эфиром до выпадения светло–желтого объемного осадка. Осадок был отделен центрифугированием, промыт Et_2O и высушен в высоком вакууме.

Выход: 48 мг (80%). Желтый порошок.

¹H NMR (400 MHz, CD₃NO₂) δ 8.74 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 8.46 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 8.11 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.89 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.75 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 7.26 (s, 6H), 6.95 – 6.88 (m, 1H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃NO₂) δ 135.3, 134.0, 130.4, 129.0, 125.8, 120.0, 109.3 (d, J = 6.5 Hz, C_{quat}), 106.4 (d, J = 4.5 Hz, C₆H₆), 93.1 (d, J = 8.8 Hz, C2), 86.5 (d, J = 8.1 Hz, C1, C3).

HRMS (ESI) *m/z*: [M–Sb₂F₁₂+H]⁺ рассчитано для C₂₃H₁₈Rh 397.0458, найдено: 397.0452.

C22a



К раствору L5 (170 мг, 0.82 ммоль, 1 экв.) в EtOH (5 мл) был добавлен раствор RhCl₃·3H₂O (215 мг, 0.82 ммоль, 1 экв.) в том же растворителе (10 мл), и реакционную смесь перемешивали при 80 °C в течение 16 часов. Растворитель был удален в вакууме и твердый остаток был экстрагирован CH₂Cl₂ (3 × 10 мл). Экстракт был пропущен через короткую хроматографическую колонку SiO₂ (1 × 5 см) с градиентным элюированием CH₂Cl₂ \rightarrow CH₂Cl₂/ацетон/MeOH (10:10:1). Фракция красного цвета была собрана и упарена в вакууме, дав растворимую форму комплекса C22a. Выход: 122 мг (39%). Нерастворимый осадок был дополнительно промыт ацетоном (1 × 5 мл) и высушен, дав дополнительную порцию комплекса (169.5 мг, 54%) (нерастворимая форма). Общий выход 291 мг (93%). Красный порошок.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) растворимая форма: δ 7.87–7.80 (m, 1H), 7.64– 7.57 (m, 2H), 7.38 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 5.84 (s, 1H), 2.83–2.74 (m, 2H), 2.66–2.61 (m, 1H), 2.55 (d, *J* = 10.5 Hz, 1H), 2.27–2.22 (m, 1H), 1.85 (d, *J* = 17.7 Hz, 1H), 1.38 (s, 3H), 0.50 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) растворимая форма: δ 137.6, 132.4, 128.6, 124.3, 114.2 (d, *J* = 8.2 Hz, C_{quat}), 102.7 (d, *J* = 7.6 Hz, C_{quat}), 88.3 (d, *J* = 8.9 Hz, C_{quat}), 87.8 (d, *J* = 8.1 Hz, C_{quat}), 62.2 (d, *J* = 8.2 Hz, CH_{ind}), 40.3, 39.5, 39.3, 34.1, 26.2, 24.3, 21.7.

¹H NMR (400 MHz, dmso– d_6) олигомерная форма: δ 7.92–7.81 (m, 1H), 7.70– 7.57 (m, 2H), 7.54–7.44 (m, 1H), 6.03 (s, 1H), 2.83 (d, J = 17.9 Hz, 1H), 2.71–2.62 (m, 1H), 2.60–2.54 (m, 1H), 2.30–2.18 (m, 3H), 1.36 (s, 3H), 0.53 (s, 3H). Спектр ¹³C{¹H} NMR для олигомерной формы не был зарегистрирован из–за нестабильности вещества в dmso– d_6 .

HRMS (ESI) *m/z*: [M–Cl]⁺ рассчитано для C₁₆H₁₇RhCl 347.0074; найдено 347.0073.



Комплекс **C22a** (30 мг, 0.078 ммоль, 1 экв.), безводный NaI (234 мг, 1.56 ммоль, 20 экв.), и смесь CH₂Cl₂/acetone (1:1, 10 мл) были смешаны без атмосферы аргона. Реакционную смесь интенсивно перемешивали в течение 3 дней. Растворитель был упарен, твердый остаток был промыт ацетоном (20×5 мл), ледяной водой (5 мл) и диэтиловым эфиром (3×5 мл). После высушивания в вакууме был получен целевой комплекс.

Выход: 32 мг (74%). Черный порошок.

¹H NMR (400 MHz, dmso–*d*₆): δ 7.77–7.64 (m, 2H), 7.63–7.54 (m, 1H), 7.53– 7.42 (m, 1H), 5.95 (s, 1H), 3.12–3.05 (m, 1H), 2.72–2.60 (m, 3H), 2.26–2.16 (m, 2H), 1.38 (s, 3H), 0.49 (s, 3H).

Спектр ¹³С{¹H} NMR для **C22b** не был зарегистрирован из-за нестабильности вещества в dmso- d_6 .

HRMS (ESI) *m/z*: [M–I]⁺ вычислено C₁₆H₁₇RhI 438.9430; найдено, 438.9425.





МеСN (1 мл) был добавлен к смеси **C22a** (30 мг, 0.078 ммоль, 1 экв.), СрТ1 (27.3 мг, 0.101 ммоль, 1.3 экв.), и реакционную смесь перемешивали сутки. После удаления растворителя твердый остаток был экстрагирован ацетоном (0.5 мл) и МеОН (0.5 мл). Экстракт был смешан с избытком насыщенного водного раствора KPF₆. Образовавшийся желтый осадок был отцентрифугирован, высушен и переосажден из CH₂Cl₂ петролейным эфиром и высушен в вакууме.

Выход: 32 мг (80%). Желтый порошок.

¹H NMR (400 MHz, acetone– d_6): δ 7.76 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.69 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.50 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.43 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 6.46 (s, 1H), 5.71 (s, 5H), 3.41 (d, J = 17.5 Hz, 1H), 2.95 (s, 1H), 2.85–2.79 (m, 1H), 2.72–2.66 (m, 1H), 2.45–2.39 (m, 1H), 1.81 (d, J = 10.2 Hz, 1H), 1.40 (s, 3H), 0.47 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, acetone– d_6): δ 130.4 (2C), 124.8, 122.7, 121.0 (d, J = 7.3 Hz, C_{quat}), 99.9 (d, J = 8.3 Hz, C_{quat}), 99.2 (d, J = 6.3 Hz, C_{quat}), 96.6 (d, J = 7.6 Hz, C_{quat}), 88.1 (d, J = 7.1 Hz, Cp), 75.6 (d, J = 7.7 Hz, CH_{ind}), 40.7, 40.4, 40.0, 38.0, 25.7, 25.1, 21.0.

HRMS (ESI) *m/z*: [M–PF₆]⁺ рассчитано для C₂₁H₂₂Rh 377.0771; найдено, 377.0776.





 CH_2Cl_2 (2 мл) был добавлен к смеси **C22a** (30 мг, 0.078 ммоль, 1 экв.) и $P(OMe)_3$ (9.7 мг, 0.078 ммоль, 1 экв.). Реакционную смесь перемешивали в течение 10 минут, затем был добавлен петролейный эфир (10 мл). Образовавшийся осадок отделили центрифугированием, промыли петролейным эфиром (2 × 10 мл) и Et₂O (2 × 5 мл). Растворы в петролейном эфире и Et₂O были объединены и упарены. Образовавшийся твердый остаток был переосажден из CH_2Cl_2 петролейным эфиром и высушен в вакууме.

Выход 34.4 мг (87%). Коричневый порошок.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.67 (t, J = 6.9 Hz, 1H), 7.61 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.45 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.21 (m, 1H), 5.18 (s, 1H), 3.75 (d, J = 11.4 Hz, 9H), 2.86 (d, J = 18.8 Hz, 1H), 2.72–2.64 (m, 1H), 2.53–2.46 (m, 1H), 2.33–2.22 (m, 2H), 2.11 (d, J = 10.6 Hz, 1H), 1.39 (s, 3H), 0.58 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 134.3, 129.5, 126.4, 122.0, 104.2 (d, J = 4.9 Hz, C_{quat}), 96.9 (d, J = 9.6 Hz, C_{quat}), 61.4 (d, J = 7.72 Hz, CH_{ind}), 54.7 (d, J = 6.3 Hz, OMe), 41.2, 40.7, 39.6, 34.9, 26.3, 25.3, 21.8. Сигналы двух четвертичных атомов углерода тетрагидрофлуоренильного каркаса не наблюдались в спектре из–за низкой интенсивности.

³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CDCl₃): δ 113.59 (d, J = 221.8 Hz).

HRMS (ESI) *m/z*: [M–Cl]⁺ рассчитано для C₁₉H₂₆PO₃RhCl 471.0357; найдено, 471.0357.

5.2. Методики синтеза продуктов каталитических реакций Общая методика получения изокумаринов P1, P2, P12

Бензойная кислота (31 мг, 0.25 ммоль, 1 экв.), алкин (0.5 ммоль, 2 экв.), комплекс родия, AgOAc (84 мг, 0.5 ммоль, 2 экв.) и MeOH (2 мл) были помещены в колбу Шленка. Реакционную смесь перемешивали при нагревании 90°C в течение 8 часов. Затем растворитель был удален в вакууме и осадок был нанесен на хроматографическую колонку SiO₂ (1 × 15 см). Первая бесцветная фракция, содержащая непрореагировавший алкин, была смыта петролейным эфиром. Следующая фракция была смыта смесью петролейного эфира и CH₂Cl₂ (1:1). Упаривание последней фракции дало соответствующие изокумарины.

P1



Выход 59 мг (80%). Бледно-желтые кристаллы.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.41 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 7.63 (m, 1H), 7.52 (m, 1H), 7.42–7.44 (m, 3H), 7.35–7.36 (m, 2H), 7.19–7.29 (m, 6H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 162.2, 150.9, 138.8, 134.6, 134.3, 132.9, 131.2, 129.5, 129.2, 129.1, 128.9, 128.12, 128.07, 127.9, 125.4, 120.4, 116.9. Данные спектров совпадают с литературными источниками[114].

HRMS (ESI) m/z: [M + H]⁺ рассчитано для C₂₁H₁₅O₂ 299.1072, найдено: 299.1064.





Выход 48 мг (97%). Маслянистые белые микрокристаллы

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.30 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.63 (t, J = 8.2 Hz, 1H), 7.52 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.42–7.45 (m, 3H), 2.59–2.64 (m, 4H), 1.27 (t, J = 7.7 Hz, 3H), 1.19 (t, J = 7.7 Hz, 3H) (cf.14b). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 163.0, 155.0, 137.8, 134.6, 129.9, 127.1, 122.5, 120.9, 113.1, 24.1, 19.3, 14.3, 12.6. Данные спектров совпадают с литературными источниками[114].

HRMS (ESI) m/z: $[M + H]^+$ рассчитано для $C_{13}H_{15}O_2$ 203.1072, найдено: 203.1070.





Выход 50 мг (86%). Белые микрокристаллы.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ 8.38 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.81 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.64 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.58–7.60 (m, 2H), 7.53–7.57 (m, 1H), 7.44–7.49 (m, 3H), 2.32 (s, 3H)

¹³С{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) 162.5, 151.2, 138.8, 134.8, 133.3, 129.8, 129.5, 129.4, 128.3, 128.0, 123.4, 120.9, 109.2, 13.6. Данные спектров совпадают с литературными источниками[114].

HRMS (ESI) m/z: [M + H]⁺ рассчитано для C₁₆H₁₃O₂ 237.0915, найдено: 237.0906.

Общая методика получения изокумаринов РЗ, Р4, Р13

Бензойная кислота (31 мг, 0.25 ммоль, 1 экв.), алкин (0.5 ммоль, 2 экв.), комплекс родия, Cu(OAc)₂ (90.5 мг, 0.5 ммоль, 2 экв.) и о-ксилол (2 мл) были помещены в колбу Шленка. Реакционную смесь перемешивали при нагревании 160° C в течение 16 часов. Затем, растворитель был удален в вакууме и осадок был нанесен на хроматографическую колонку SiO₂ (1 × 15 см). Первая бесцветная фракция, содержащая непрореагировавший алкин, была смыта петролейным эфиром. При проведении реакции с дифенилацетиленом, следующими двумя фракциями элюируются продукты **P10** и **P11**. Целевые нафталины элюируются в смеси гексан/дихлорметан (8:1).

P3



Выход 86 мг (80%). Желтый порошок.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.72–7.74 (m, 2H), 7.44–7.46 (m, 2H), 7.27–7.31 (m, 10H), 6.89–6.93 (m, 10H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 140.6, 139.6, 139.0, 138.5, 132.1, 131.4, 127.6, 127.1, 126.7, 126.5, 126.0, 125.4. Данные спектров совпадают с литературными источниками[115].

MS APCI: *m*/*z* (%) = 432.4 ([M]⁺, 100), 433.4 ([M + H]⁺, 46.1).

P4



Выход 59 мг (98%). Бесцветное масло.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.20–8.23 (m, 2H), 7.57–7.61 (m, 2H), 3.24–3.32 (m, 4H), 2.98–3.06 (m, 4H), 1.41–1.51 (m, 12H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 137.8, 135.4, 131.0, 124.6, 124.5, 22.8, 21.8, 15.9, 15.6. Данные спектров совпадают с литературными источниками[115].

HRMS (APPI) m/z: [M]⁺ рассчитано для C18H24 240.1878, найдено: 240.1870.

P13



Выход 58 мг (76%). Бледно-желтый порошок.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.20–8.23 (m, 2H), 7.64–7.67 (m, 2H), 7.15–7.20 (m, 6H), 7.03–7.05 (m, 4H), 2.51 (s, 6H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 141.8, 139.5, 132.1, 130.5, 129.5, 127.3, 125.9, 125.8, 125.1, 16.9. Данные спектров совпадают с литературными источниками[115].

HRMS (APPI) m/z: [M]⁺ рассчитано для C₂₄H₂₀ 308.1565, найдено: 308.1566.

P10



Выход 27 мг (31%). Бесцветные игольчатые кристаллы.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.93–7.91 (m, 2H), 7.56 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.54–7.47 (m, 1H), 7.41–7.36 (m, 1H), 7.25–7.14 (m, 10H), 6.95–6.90 (m, 3H), 6.85–6.84 (m, 2H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 142.0, 140.0, 139.9, 139.4, 139.2, 138.1, 132.7, 132.1, 131.5, 131.3, 130.0, 128.7, 127.9, 127.5, 126.9, 126.9, 126.6, 126.2,

126.2, 126.1, 125.6. Данные спектров совпадают с литературными источниками[116].

MS EI: m/z (%) = 356.3 ([M]⁺, 100).

P11



Выход 25 мг (19%). Белый порошок.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 6.85–6.81 (m, 30H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 140.58, 140.27, 131.39, 126.54, 125.15. Данные спектров совпадают с литературными источниками[116].

MS EI $[M]^+$: m/z (100%) = 534.2.

Общая методика получения индолов Р5, Р6, Р19

N-ацетил–анилид (27 мг, 0.2 ммоль, 1 экв.), AgSbF₆ (7 мг, 0.02 ммоль, 0.1 экв.), Cu(OAc)₂·H₂O (8 мг, 0.02 ммоль, 0.2 экв.), комплекс родия и ацетон (1 мл) были смешаны в сосуде Шленка и был добавлен алкин (0.22 ммоль, 1.1 экв.). Реакционную смесь перемешивали в течение 72 часов, затем растворитель был упарен, а остаток нанесен на хроматографическую колонку SiO₂ (1 × 10 см). Первая бесцветная фракция, смытая петролейным эфиром, содержала непрореагировавший алкин. Вторая фракция была смыта CH₂Cl₂, после упаривания дав целевые индолы.

P5



Выход 31 мг (50%). Бледно-желтый порошок.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.52 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.61 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.45 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.42 – 7.26 (m, 18H), 2.05 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 171.7, 136.9, 135.1, 133.2, 133.1, 130.9, 130.1, 129.4, 128.7, 128.3, 127.0, 125.6, 123.9, 123.5, 119.7, 116.3, 28.0. Данные спектров совпадают с литературными источниками[117].

HRMS (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ рассчитано для C₂₂H₁₈NO 312.1383, найдено: 312.1380.

P6



Выход 15 мг (34%). Бесцветное масло.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.85 – 7.75 (m, 1H), 7.61 – 7.49 (m, 1H), 7.36 – 7.25 (m, 2H), 3.08 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H), 2.82 (s, 3H), 2.73 (q, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.31 – 1.24 (m, 6H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 170.0, 139.4, 135.7, 130.6, 123.5, 122.7, 121.2, 118.6, 114.6, 27.8, 20.4, 17.1, 15.1. Данные спектров совпадают с литературными источниками[117].

HRMS (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ рассчитано для C₁₄H₁₈NO 216.1383, найдено: 216.1380.





Выход 9 мг (17%). Белый порошок.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.35 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.48 – 7.35 (m, 4H), 7.33 – 7.16 (m, 4H), 2.06 (s, 3H), 1.87 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 171.1, 136.9, 135.0, 133.7, 131.6, 130.3, 128.8, 128.6, 128.3, 127.6, 125.4, 123.5, 118.7, 118.2, 116.4, 27.8, 9.4. Данные спектров совпадают с литературными источниками[117].

HRMS (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ рассчитано для C₁₇H₁₆NO 250.1227, найдено: 250.1222.

Общая методика получения дигидроизохинолонов Р7, Р18, Р21–Р31

О-пивалоил-гидроксамат (0.1 mmol, 1 экв.), CsOAc (4.8 мг, 0.025 ммоль, 0.25 экв.), C22a (1.5 мг, 1 мол%) и CH₂Cl₂ (2 мл) были смешаны в колбе Шленка. Спустя 5 минут был добавлен алкен (0.15 ммоль, 1.5 экв.). Реакционную смесь перемешивали 1 час, затем, растворитель удаляли и сухой остаток наносили на хроматографическую колонку SiO₂ (1 × 15 см). Первая фракция, содержащая непрореагировавший алкен была смыта смесью CH₂Cl₂/EtOAc (10:1). Вторая фракция была смыта CH₂Cl₂/EtOAc (4:1). После упаривания были получены целевые 3,4-дигидроизохинолоны.

P7



Выход 21.1 мг (95%). Белые кристаллы.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.09 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.45 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 7.32–7.19 (m, 2H), 6.22 (br s, 1H), 3.81 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 3.12 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 2.32 (s, 1H), 2.24 (s, 1H), 1.69–1.62 (m, 3H), 1.57–1.48 (m, 1H), 1.37–1.29 (m, 1H), 1.18 (d, J = 10.5 Hz, 1H).

¹³С{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 164.0, 140.6, 132.6, 128.7, 127.6, 126.6, 126.1, 58.5, 48.0, 46.5, 44.4, 32.6, 30.3, 25.9. Данные спектров совпадают с литературными источниками[118].

HRMS (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ рассчитано для C₁₄H₁₆NO 214.1232; найдено, 214.1230.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA–3 колонка (4.6 × 150 mm), гептан/*i*PrOH (90:10), 1.0 mL/min; tr(major) = 6.88 min, tr (minor) = 15.85 min, *er* 93.3 : 6.7.

P18



Выход 20 мг (91%). Белый порошок.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.11 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 7.45 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.40–7.33 (m, 6H), 7.17 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 5.97 (s, 1H), 4.89–4.76 (m, 1H), 3.26–3.02 (m, 2H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 166.4, 141.0, 137.6, 132.6, 129.1 (2C), 128.5, 128.3, 128.2, 127.4 (2C), 126.5 (2C), 56.3, 37.6. Данные спектров совпадают с литературными источниками[109].

HRMS (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ рассчитано для C₁₅H₁₄NO 224.1070; найдено, 224.1073.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA–3 колонка ($4.6 \times 150 \text{ mm}$), гептан/*i*PrOH (90:10), 1.0 mL/min; tr(minor) = 9.43 min, tr (major) = 10.35 min, *er* 6.5 : 93.4.





Выход 19.7 мг (94%). Белые микрокристаллы.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.12 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.48 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.36–7.27 (m, 2H), 6.69 (s, 1H), 6.42–6.36 (m, 1H), 6.17–6.08 (m, 1H), 3.71 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 3.08 (d, *J* = 9.6 Hz, 1H), 2.95–2.86 (m, 2H), 1.62 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 1.46 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H).
¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 164.3, 140.1, 139.4, 134.8, 132.5, 128.5, 127.8, 126.5, 126.2, 54.2, 52.9, 52.3, 42.8, 39.4. Данные спектров совпадают с литературными источниками[118].

HRMS (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ рассчитано для C₁₄H₁₄NO 212.1070; найдено, 212.1071.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA–3 колонка ($4.6 \times 150 \text{ mm}$), гептан/*i*PrOH (60:40), 1.0 mL/min; tr(major) = 3.23 min, tr (minor) = 4.65 min, *er* 83.6 : 16.4.

P22



Выход 24.5 мг (93%). Белый порошок.

¹H NMR (400 MHz, dmso–*d*₆): δ 8.16 (s, 1H), 7.92 (d, J = 6.7 Hz, 1H), 7.66– 7.55 (m, 2H), 7.54–7.48 (m, 1H), 7.40–7.33 (m, 2H), 7.29–7.20 (s, 2H), 5.31–5.24 (m, 2H), 3.82 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 3.33 (d, J = 7.7 Hz, 1H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, dmso-*d*₆): δ 162.5, 146.2, 143.0, 138.7, 132.7, 129.5, 127.8, 127.5, 127.1, 127.1, 127.0, 120.6, 120.2, 87.9, 87.1, 55.6, 41.3. Данные спектров совпадают с литературными источниками[118].

HRMS (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ рассчитано для C₁₇H₁₄NO₂ 264.1020; найдено, 264.1018.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA–3 колонка (4.6×150 mm), гептан/*i*PrOH (50:50), 1.0 mL/min; tr(minor) = 4.96 min, tr (major) = 16.03 min, *er* 4.2 : 95.8.



Выход 33.4 мг (93%). Белые игольчатые кристаллы.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.13 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.53 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.35 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 6.71 (br s, 1H), 4.65–4.42 (m, 2H), 4.34–4.18 (m, 5H), 3.68 (br s, 1H), 1.90 (s, 1H), 1.72 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 1.31 (t, J = 7.0 Hz, 6H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 163.1, 157.7 (2С), 135.6, 133.2 (2С), 128.3, 127.8, 125.9, 67.0, 63.1 (2С), 55.2, 42.2, 32.0, 14.7, 14.6 (2С). Данные спектров совпадают с литературными источниками[118].

HRMS (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ рассчитано для C₁₈H₂₂N₃O₅ 360.1554; найдено, 360.1557.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA–3 колонка (4.6 × 150 mm), гептан/*i*PrOH (90:20), 1.0 mL/min; tr(major) = 7.81 min, tr (minor) = 10.86 min, *er* 92.3 : 7.7.





Выход 6 мг (29%). Бесцветное масло.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.08 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.47 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.37 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.22 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 5.97 (s, 1H), 3.75–3.65 (m, 1H), 3.00 (dd, J = 15.4, 3.7 Hz, 1H), 2.90–2.78 (m, 1H), 1.66–1.60 (m, 2H), 1.47–1.33 (m, 4H), 0.95 (t, J = 6.4 Hz, 3H).

¹³С{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 166.2, 138.2, 132.3, 128.7, 128.0, 127.5, 127.1, 51.4, 35.2, 34.5, 27.7, 22.6, 14.1. Данные спектров совпадают с литературными источниками[119].

HRMS (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ рассчитано для C₁₃H₁₈NO 204.1383; найдено, 204.1384.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA–3 колонка (4.6×150 mm), гептан/*i*PrOH (90:10), 1.0 mL/min; tr(minor) = 4.26 min, tr (major) = 4.56 min, *er* 21.4 : 78.6.



Выход 18 мг (57%). Бесцветное масло.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.08 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.48 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.37 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.22 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.47 (s, 1H), 3.73 (dd, *J* = 12.4, 4.1 Hz, 1H), 3.41 (dt, *J* = 12.3, 3.8 Hz, 1H), 2.88–2.79 (m, 1H), 1.70 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.42–1.26 (m, 4H), 0.90 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 166.1, 143.2, 132.0, 128.0 (2С), 127.0 (2С), 44.1, 37.9, 33.0, 29.5, 22.6, 13.9. Данные спектров совпадают с литературными источниками[120].

HRMS (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ рассчитано для C₁₃H₁₈NO 204.1383; найдено, 204.1383.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA–3 колонка (4.6 × 150 mm), гептан/*i*PrOH (90:10), 1.0 mL/min; tr(minor) = 5.35 min, tr (major) = 5.97 min, *er* 24.5 : 75.5.





Выход 17.1 мг (61%). Бледно-желтые микрокристаллы.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.68 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.50 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.42 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 6.20 (s, 1H), 3.77 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 3.11 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 2.26 (d, J = 14.5 Hz, 2H), 1.72 – 1.62 (m, 3H), 1.52 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 1.34 – 1.28 (m, 1H), 1.20 – 1.16 (m, 1H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 161.2, 143.7, 133.0, 131.4, 126.36 (q, J = 7.3 Hz), 125.1, 57.7, 48.2, 46.1, 44.8, 32.2, 30.2, 25.4.

¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃): δ –58.06.

HRMS (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ рассчитано для C₁₅H₁₅F₃NO 282.1106; найдено, 282.1106.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA колонка (4.6 × 150 mm), гептан/*i*PrOH (95:5), 1.0 mL/min; tr(minor) = 11.18 min, tr (major) = 12.21 min, *er* 15.8 : 84.2.

Spec. Rot. $[\alpha_{589}^{20}] = -11.5$ (c=0.06, CH₂Cl₂).

P26



Выход 20.2 мг (89%). Бледно-желтые микрокристаллы.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.96 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.07 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.03–6.99 (m, 1H), 6.48 (s, 1H), 3.77 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 3.05 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 2.35 (s, 3H), 2.32–2.27 (m, 1H), 2.25–2.21 (m, 1H), 1.68–1.59 (m, 3H), 1.54–1.44 (m, 1H), 1.34–1.27 (m, 1H), 1.18–1.11 (m, 1H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 164.1, 142.9, 140.5, 129.0, 127.5 (2С), 123.5, 58.4, 47.9, 46.4, 44.3, 32.6, 30.2, 25.8, 21.7. Данные спектров совпадают с литературными источниками[118].

HRMS (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ рассчитано для C₁₅H₁₈NO 228.1383; найдено, 228.1386.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA–3 колонка (4.6 \times 150 mm), гептан/*i*PrOH (60:40), 1.0 mL/min; tr(major) = 4.47 min, tr (minor) = 9.76 min, *er* 93.6 : 6.4.

P27



Выход 21.7 мг (89%). Бледно-желтые микрокристаллы.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.02 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 6.79 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 6.67 (s, 1H), 5.95 (s, 1H), 3.83 (s, 3H), 3.77 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 3.07 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 2.37–2.30 (m, 1H), 2.25–2.18 (m, 1H), 1.70–1.58 (m, 3H), 1.55–1.47 (m, 1H), 1.32–1.24 (m, 1H), 1.20–1.14 (m, 1H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 163.7, 162.8, 142.5, 129.5, 119.0, 112.9, 112.4, 58.4, 55.4, 47.7, 46.4, 44.5, 32.5, 30.1, 25.6. Данные спектров совпадают с литературными источниками[121].

HRMS (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ рассчитано для C₁₅H₁₈NO₂ 244.1333; найдено, 244.1334.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA–3 колонка (4.6×150 mm), гептан/*i*PrOH (60:40), 1.0 mL/min; tr(major) = 4.95 min, tr (minor) = 13.6 min, *er* 92.8 : 7.2.

Spec. Rot. $[\alpha]_{589}^{20} = +12$ (c=0.12, CH₂Cl₂).

P28



Выход 27.5 мг (94%). Желтые микрокристаллы.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.95 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.43–7.38 (m, 2H), 6.28 (s, 1H), 3.81 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 3.08 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 2.34 (s, 1H), 2.24 (s, 1H), 1.71–1.60 (m, 3H), 1.55–1.48 (m, 1H), 1.37–1.29 (m, 1H), 1.25–1.19 (m, 1H).

¹³С{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 163.0, 142.3, 131.3, 129.8, 129.2, 127.1, 124.8, 58.4, 47.8, 46.3, 43.9, 32.4, 30.0, 25.7. Данные спектров совпадают с литературными источниками[118]

HRMS (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ рассчитано для C₁₄H₁₅BrNO 292.0332; найдено, 292.0335.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA–3 колонка (4.6 × 150 mm), гептан/*i*PrOH (60:40), 1.0 mL/min; tr(major) = 4.53 min, tr (minor) = 8.66 min, *er* 92.8 : 7.2.

Spec. Rot. $[\alpha]_{589}^{20} = +21$ (c=0.1, CHCl₃).





Выход 26.6 мг (93%). Бледно-желтые микрокристаллы.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.22 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.58–7.46 (m, 2H), 6.48 (s, 1H), 3.86 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 3.18 (d, J = 9.8 Hz, 1H), 2.36 (s, 1H), 2.28 (s, 1H), 1.73–1.62 (m, 3H), 1.59–1.50 (m, 1H), 1.43–1.33 (m, 1H), 1.26–1.17 (m, 1H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 162.6, 141.3, 134.2 (q, J = 32.4 Hz), 129.0, 128.3, 125.7 (q, J = 3.6 Hz), 123.9 (d, J = 273.0 Hz), 123.3 (q, J = 3.7 Hz), 58.5, 48.1, 46.4, 44.2, 32.6, 30.2, 25.9.

¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃): δ –62.95. Данные спектров совпадают с литературными источниками[121].

HRMS (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ рассчитано для C₁₅H₁₅F₃NO 282.1101; найдено, 282.1104.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA–3 колонка (4.6 × 150 mm), гептан/*i*PrOH (80:20), 1.0 mL/min; tr(major) = 4.45 min, tr (minor) = 7.35 min, *er* 92.1 : 7.9.

P30



Выход 23 мг (89%). Бледно-желтые микрокристаллы.

¹H NMR (400 MHz, dmso $-d_6$): δ 8.25 – 8.15 (m, 2H), 8.15 – 8.03 (m, 2H), 3.73 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 3.28 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 2.26 (d, J = 13.1 Hz, 2H), 1.64 – 1.52 (m, 3H), 1.37 (d, J = 10.5 Hz, 1H), 1.33 – 1.25 (m, 1H), 1.14 (d, J = 10.5 Hz, 1H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, dmso-*d*₆): δ 160.4, 150.1, 142.8, 131.8, 128.6, 124.3, 121.2, 57.8, 48.2, 45.6, 43.1, 32.1, 29.8, 25.6. Данные спектров совпадают с литературными источниками[122].

HRMS (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ рассчитано для C₁₄H₁₅N₂O₃ 259.1077; найдено: 259.1077.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA колонка (4.6 \times 150 mm), гептан/*i*PrOH (80:20), 1.0 mL/min; tr(major) = 6.34 min, tr (minor) = 7.85 min, *er* 92.7 : 7.3.

Spec. Rot. $[\alpha_{589}^{20}] = -17(c=0.1, CH_2Cl_2).$





Выход 23.5 мг (92%). Серые микрокристаллы.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.92 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 8.27 (dd, J = 8.5, 2.5 Hz, 1H), 7.41 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 6.60 (s, 1H), 3.86 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 3.19 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 2.32 (d, J = 17.7 Hz, 2H), 1.72 – 1.68 (m, 1H), 1.62 – 1.53 (m, 2H), 1.41 – 1.34 (m, 1H), 1.27 – 1.21 (m, 2H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 161.6, 147.4, 147.0, 130.0, 127.5, 126.7, 123.1, 58.5, 48.1, 46.3, 44.5, 32.6, 30.3, 25.8.

HRMS (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ рассчитано для C₁₄H₁₅N₂O₃ 259.1077; найдено: 259.1077.

Условия ВЭЖХ: Chiralpak IA колонка (4.6×150 mm), гептан/*i*PrOH (80:20), 1.0 mL/min; tr(major) = 6.58 min, tr (minor) = 10.06 min, *er* 88.7 : 11.2.

Spec. Rot. $[\alpha_{589}^{20}] = -11.5$ (c=0.08, CH₂Cl₂).

Общая методика получения изохинолиниевых солей Р8, Р9, Р14–Р19

МеОН (3 мл) добавлялся к смеси комплекса родия (1 мол%), Cu(OAc)₂·H₂O (40 мг, 0.2 ммоль, 2 экв.), NaOAc (8.2 мг, 0.1 ммоль, 1 экв.), AgBF₄·диоксан (5.6

мг, 0.02 ммоль, 0.02 экв.), алкин (0.1 ммоль, 1 экв.), альдегид (0.1 ммоль, 1 экв.), п-толуидин (16 мг, 0.15 ммоль, 1.5 экв.). Реакционную смесь перемешивали при 90 °С в течение 16 часов. После охлаждения до комнатной температуры в реакционную смесь заливали 3 мл насыщенного водного раствора KPF_6 и реакционную смесь перемешивали 30 минут при комнатной температуре. Продукт экстрагировали CH_2Cl_2 (2× 10 мл). Полученную органическую фазу высушивали над Na_2SO_4 и удаляли растворитель. Образовавшийся сухой остаток наносили на хроматографическую колонку Al_2O_3 (1× 10 см). Первая фракция, содержащая непрореагировавший алкин элюировали чистым гексаном. Продукт **Р17** элиюровали второй фракцией в смеси гексан/ CH_2Cl_2 (5:1) в виде ярко–красной полосы. Изохинолиниевые катионы элюировали в смеси гексан/ CH_2Cl_2 (1:1) в виде желтых полос.

P8



Выход 38 мг (70%). Желтый порошок.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.47 (s, 1H), 8.45 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 7.44 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 7.24–7.28 (m, 5H), 7.17–7.21 (m, 2H), 7.04 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 6.96–7.06 (m, 5H), 6.83 (s, 1H), 3.77 (s, 3H), 2.22 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 167.1, 148.7, 144.5, 141.7, 140.4, 139.7, 136.9, 134.0, 133.6, 131.5, 131.1, 130.2, 130.0, 128.9, 128.6, 127.8, 126.6, 123.9, 122.5, 105.1, 56.1, 21.1. Данные спектров совпадают с литературными источниками[123].

HRMS (ESI) m/z: [M – PF₆]⁺ Рассчитано для C₂₉H₂₄NO: 402.1857, Найдено: 402.1858.



Выход 33 мг (73%). Желтый порошок.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.04 (s, 1H), 8.25 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 7.36–7.52 (m, 5H), 4.12 (s, 3H), 3.22 (q, J = 7.5 Hz, 3H), 2.92 (q, J = 7.5 Hz, 3H), 2.51 (s, 3H), 1.44 (t, J = 7.6 Hz, 4H), 1.15 (t, J = 7.5 Hz, 4H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 167.1, 147.2, 146.5, 141.8, 141.0, 138.7, 135.9, 133.9, 130.8, 125.9, 123.7, 121.5, 102.4, 56.5, 23.3, 21.9, 21.3, 14.0, 13.9. Данные спектров совпадают с литературными источниками[123].

HRMS (ESI) m/z: [M – PF₆]⁺ рассчитано для C₂₁H₂₄NO 306.1858, Найдено: 306.1852.

P15



Выход 41 мг (75%). Желтый порошок.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.86 (s, 1H), 8.16 (d, J = 9.3 Hz, 1H), 7.39 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.25–7.31 (m, 3H), 7.18–7.22 (m, 4H), 7.10 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 6.98–7.02 (m, 5H), 6.38 (s, 1H), 3.10 (s, 5H), 2.26 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 155.8, 145.7, 143.3, 140.7, 140.0, 139.6, 134.1, 133.9, 133.0, 131.9, 131.0, 130.2, 130.0, 128.7, 128.6, 128.3, 127.8, 126.6, 119.5, 119.0, 102.4, 40.3, 21.1. Данные спектров совпадают с литературными источниками[1233].

HRMS (ESI) m/z: [M – PF₆]⁺ рассчитано для C₃₀H₂₇N₂ 415.2174, найдено: 415.2170.



Выход 38 мг (64%). Желтый порошок.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.51 (s, 1H), 8.31 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.91 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.32 – 7.27 (m, 5H), 7.25 – 7.20 (m, 2H), 7.07 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.01 (q, J = 6.5 Hz, 5H), 2.25 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 150.2, 145.8, 140.8, 139.7, 139.6, 138.4, 135.0, 134.3, 132.7, 132.7, 131.5, 131.1, 131.0, 130.3, 130.0, 129.2, 128.9, 128.9, 128.6, 128.2, 127.9, 126.3, 125.6, 21.1. Данные спектров совпадают с литературными источниками[1233].

HRMS (ESI) m/z: [M]⁺ рассчитано для C₂₈H₂₁BrN 450.0852, найдено: 450.0858.

P17



Выход 11 мг (25%). Ярко-красные кристаллы.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.41 – 7.35 (m, 5H), 7.34 – 7.31 (m, 3H), 7.30 – 7.23 (m, 5H), 7.20 (d, J = 7.9 Hz, 3H), 7.07 (d, J = 9.5 Hz, 1H), 6.86 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 6.43 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 2.41 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 165.1, 149.2, 147.5, 147.4, 133.7, 133.1, 132.3, 131.1, 129.7, 129.0, 128.7, 128.5, 127.8, 127.5, 126.9, 126.8, 125.3, 123.9, 117.8, 21.0. Данные спектров совпадают с литературными источниками[1233].

HRMS (ESI) m/z: [M+H]⁺ рассчитано для C₂₈H₂₁BrN 450.0852, найдено: 450.0856.

P20



О-ксилол (2 мл) был добавлен к смеси DMAD (29 мг, 0.2 ммоль, 1 экв.), комплекса родия (1 mol%) и измельченной серы (6.5 мг, 0.2 ммоль, 2 экв.). Реакционную смесь перемешивали при 150°C в течение 8 часов. Затем растворитель удаляли и сухой остаток наносили на хроматографическую колонку SiO₂ (1 × 15 см). Первая фракция, содержащая непрореагировавшую серу, была смыта смесью CH₂Cl₂/EtOAc (10:1). Продукт был элюирован второй фракцией в смеси CH₂Cl₂/EtOAc (1:1).

Выход (80%). Красные кристаллы.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 3.91 (s, 12H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 163.0, 160.4, 137.1, 136.2, 53.4. Данные спектров совпадают с литературными источниками[101].

HRMS (ESI) m/z: $[M + H]^+$ рассчитано для $C_{12}H_{13}O_8S$ 317.0326, найдено: 317.0330.

5.3. Методики синтеза лигандов и их прекурсоров





Флуорен (10 г, 0.058 моль, 1 экв.) был растворен в ТНF (60 мл) и этилендиамина (60 мл). Реакционную смесь охладили до 10°С и измельченный металлический литий (17 г, 2.450 моль, 42 экв.) добавляли порциями по 2.8 г каждые 10 минут. После исчерпания лития реакция была аккуратно остановлена водой и экстрагирована циклогексаном (3 × 15 мл). Органическая фаза была высушена над Na₂SO₄ и растворитель был удален. Сухой остаток был очищен колоночной хроматографией SiO₂ (3× 10 см). Продукт был элюирован первой фракцией в чистом гексане. Выход 7.1 г (73%). Белое микрокристаллическое вещество.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.46 (d, 1H, J = 7.32 Hz, H8), 7.34 (t, 1H, J = 7.36 Hz, H7), 7.28 (d, 1H, J = 7.36 Hz, H5), 7.20 (t, 1H, J = 7.28 Hz, H6), 3.30 (s, 2H, H9), 2.48–2.53 (m, 4H, H1 and H4), 1.85–1.90 (m, 4H, H2 and H3). Данные спектра совпадают с литературным источником [124].

L3.



К раствору L2 (170 мг, 1.00 ммоль, 1 экв.) в THF (5 мл) был добавлен *t*– ВиONa (96 мг, 1.00 ммоль, 1 экв.), и реакционную смесь перемешивали при 40 °C в течение 30 минут. Затем *n*–анисовый альдегид (408 мг, 3.00 ммоль, 3 экв.) был добавлен по каплям, и реакцию перемешивали дальше в течение 2 часов. AcOH (2 мл) была добавлена, и реакционную смесь кипятили 30 минут. После охлаждения до комнатной температуры, в сосуд была добавлена вода и продукт был экстрагирован CH₂Cl₂ (2 × 10 мл). Органическая фаза была высушена над Na₂SO₄ и растворитель был удален. Продукт был выделен колоночной хроматографией SiO₂ (1 × 15 см) и был элюирован чистым петролейным эфиром первой фракцией.

Выход 227 мг (79%). Желтое масло.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.54 – 7.48 (m, 3H), 7.17 (dd appears as t, J = 7.0 Hz, 1H), 7.10 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 7.02 (s, 1H), 6.99 – 6.89 (m, 3H), 3.89 – 3.82 (m, 3H), 2.59 – 2.48 (m, 4H), 1.88 – 1.81 (m, 4H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) **L3** δ 159.5, 131.1, 127.9, 127.6, 124.4, 122.7, 117.4, 113.9, 55.41, 23.1, 22.9, 22.4, 22.2.; **L3'** δ 55.38, 26.8, 23.8, 23.2, 22.3. Сигналы, принадлежащие **L3** или **L3'** δ 144.8, 140.0, 138.1, 136.6, 134.9, 131.2, 129.5, 127.2, 126.5, 124.7, 118.4, 113.4.

HRMS (ESI) m/z рассчитано для [M+H]⁺ C₂₁H₂₁O 289.1592; найдено: 289.1583.

P1L4



К суспензии 9,10-фенантрахинона (1.0 г, 4.8 ммоль, 1 экв.) в ЕtOH (4 мл) был добавлен ацетоукусусный эфир (1.248 г, 9.6 ммоль, 2 экв.) и пирролидин (46 мг, 0.65 ммоль, 0.13 экв.). Смесь кипятили в течение 4 часов с обратным холодильником. После охлаждения растворитель упарили. Сухой остаток многократно переосаждали из CH₂Cl₂ петролейным эфиром до приобретения осадком телесного цвета. Осадок отделяли фильтрацией и высушивали на воздухе.

Выход 1,08 г (72 %). Светло-желтый порошок.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.98 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.93 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.78 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.62 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.56 – 7.48 (m, 2H), 7.43 (m, 2H), 4.38 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 3.24 (dd, J = 39.4, 18.1 Hz, 2H), 2.53 (s, 1H) 1.34–1.29 (t, J = 7.2 Hz, 3H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃,): δ=199.74, 168.03, 164.01, 146.52, 136.73, 133.52, 132.87, 131.94, 130.01, 129.89, 129.56, 128.49, 126.98, 126.03, 125.12, 124.49, 74.83, 61.84, 46.92, 14.02. Данные спектров совпадают с литературными источниками[125].

Эл. анализ: рассчитано для C₂₀H₁₆O₄ (%): C, 74.99; H, 5.03; найдено (%): C, 74.60; H, 5.10.

P2L4



К смеси AcOH (15 мл) и концентрированной HCl (0.5 мл) одной порцией засыпали цинковую пыли (0.6 г, 9.2 ммоль, 2.2 экв.). Сразу после этого в смесь засыпали **P1L4** (1,41 г, 4.4 ммоль, 1 экв.). Реакционная смесь кипятили с обратным холодильников в течение 4 часов. Полученный раствор быстро отфильтровали горячим. Фильтрат смешивали с избытком воды со льдом. Образовавшийся осадок отделяли и высушивали в высоком вакууме.

Выход составил 1,04 г (97 %). Белый порошок.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.68 (d, 2H, J = 7.0 Hz), 7.62 (br s, 6H), 3.71 (s, 4H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 214.0, 132.6, 130.0, 129.7, 127.1, 126.5, 124.9, 123.3, 43.3. Данные спектров совпадают с литературными источниками[125].

Эл. анализ: рассчитано для C₁₇H₁₂O (%): C, 87.90; H, 5.21; найдено (%): C, 87.73; H, 5.25.





К кипящему раствору **P2L4** (0,70 г, 3,0 ммоль, 1 экв.) в смеси EtOH (70 мл) и диоксана (30 мл) по каплям добавляли горячий раствор тозилгидразона (0,59 г, 3,4 ммоль, 1.13 экв.) в EtOH (30 мл), а затем ледяную AcOH (1 мл). Быстро образовывался объемный осадок. Реакционную смесь охлаждали, отделяли фильтрованием, промывали холодным EtOH и высушивали в высоком вакууме.

Выход 1,02 г (85 %). Белый порошок.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 10.49 (s, 1 H), 8.77–8.92 (m, 2 H), 7.43–8.00 (m, 10 H), 4.08 (s, 2 H), 4.02 (s, 2 H), 2.45 (s, 3 H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, dmso-*d*₆): δ 163.0, 143.7, 136.9, 134.2, 133.2, 130.1, 130.0, 129.0, 128.9, 128.0, 127.7, 127.6, 126.9, 126.9, 125.4, 125.0, 123.9, 123.8, 38.5, 35.6, 21.5. Данные спектров совпадают с литературными источниками[125].

Эл. анализ: рассчитано для C₂₄H₂₀N₂O₂S (%): C, 71.98; H, 5.03; найдено (%): C, 72.10; H, 5.16.





К суспензии LiAlH₄ (19 мг, 0.5 ммоль, 1 экв.) в THF (5 мл), охлажденной до 0°С по каплям добавляли раствор **P2L4** (116 мг, 0.5 ммоль, экв.) в THF (3 мл). Смеси давали нагреться до комнатной температуры и перемешивали еще 1 час. Затем реакцию останавливали водным раствором NH₄Cl. Продукт экстрагировали Et₂O (2 × 10 мл), полученную органическую фазу высушивали над Na₂SO₄ и упаривали. Полученный сухой остаток пропускали в CH₂Cl₂ через короткий слой силикагеля, затем раствортиель удаляли.

Выход 115 мг (99%). Белый порошок.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.70–8.72 (m, 2H), 7.88–7.85 (m, 2H), 7.62– 7.64 (m, 4H), 5.00 (br s, 1H), 3.62–3.68 (m, 2H), 3.33–3.37 (m, 2H), 1.85 (br. s, 1H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 134.5, 130.3, 129.8, 126.7, 125.8, 124.8, 123.2, 72.1, 42.4.

HRMS (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ рассчитано для C₁₇H₁₅O: 235.1117; найдено, 235.1119.

L4



К суспензии **P3L4** (1,0 г, 2,5 ммоль, 1 экв.) в THF (40 мл) по каплям добавляли раствор n–BuLi в гексане (5 мл, 1.5 М, 7,5 ммоль, 3 экв.) при комнатной температуре в течение 30 минут. Реакционную смесь дополнительно перемешивали 1 час, после чего в нее аккуратно добавляли водный раствор NH₄Cl. Реакцию экстрагировали Et₂O (3×10 мл), объединенную органическую фазу сушили над Na₂SO₄, затем растворитель удаляли. Продукт выделяли колоночной хроматографией SiO₂ (1×15 см). Продукт элюировали первой бесцветной фракцией в смеси гексан/CCl₄ (10:1).

Выход 167 мг (31 %). Белые микрокристаллы.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.75–8.70 (m, 2 H), 8.20–8.18 (m, 1H), 8.05– 8.00 (m, 1H), 7.70–7.55 (m, 5 H), 7.52–7.48 (m, 1H) 6.79–6.74 (m, 1H), 3.84 (t, 2 H, J = 1.7 Hz).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 139.4, 138.5, 133.8, 130.3, 130.0, 129.7, 128.9, 127.8, 126.8, 126.4, 125.7, 125.2, 124.4, 124.0, 123.5, 123.3, 39.5. Данные спектров совпадают с литературными источниками[125].

Эл. анализ: рассчитано для C₁₇H₁₂ (%): C, 94.41; H, 5.59; найдено (%): C, 94.02; H, 5.70.

Методика получения L4 из P4L4

К раствору **P4L4** (70 мг, 0.3 ммоль, 1 экв.) в CH_2Cl_2 (2 мл) по каплям добавляли MsCl (51 мг, 0.44 ммоль, 1.45 экв.) и Et_3N (30 мг, 0.3 ммоль, 1 экв.) и перемешивали при комнатной температуре 8 часов. Затем раствортиель был удален в вакууме и сухой остаток был растворен в THF (2мл). К полученному раствору был добавлен свежевозогнанный *t*–BuOK (100 мг, 0.9 ммоль, 3 экв.). Полученную смесь перемешивали 4 часа при нагреве в 40°С. После охлаждения реакция была остановлена добавлением воды. Дальнейший путь выделения совпадает с методикой, описанной выше. Выход составил 41 мг (63%).



LiAlH₄ (632 мг, 16.65 ммоль, 0.5 экв.) был добавлен к THF (20 мл) при 0°С, затем по каплям к полученной суспензии был добавлен раствор вербенона (5 г, 33.3 ммоль, 1 экв., 55% ее) в THF (20 мл). Реакционную смесь перемешивали при охлаждении ледяной баней 1 час и после этого реакция была аккуратно остановлена водным раствором NH₄Cl. Продукт был экстрагирован Et₂O (4 ×20 мл), объединенный органический слой был высушен над MgSO₄ и растворитель был удален. Полученное масло было растворено в минимальном количестве Et₂O и пропущено через коротки слой силикагеля, после чего растворитель был удален в вакууме.

Выход 5.04 г (99%). Бесцветные игольчатые кристаллы.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 5.39–5.33 (m, 1H), 4.53–4.43 (m, 1H), 2.50– 2.38 (m, 1H), 2.34–2.27 (m, 1H), 1.98 (t, *J* = 5.4 Hz, 1H), 1.78–1.68 (m, 4H), 1.36 (s, 3H), 1.34–1.30 (m, 1H), 1.09 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 147.4, 119.3, 73.5, 48.2, 47.7, 38.9, 35.6, 26.9, 22.6, 22.6. Данные спектров совпадают с литературными источниками[126].

HRMS (APCI) *m/z*: [M–OH]⁺ рассчитано для C₁₀H₁₅ 135.1169; найдено, 135.1171.

P3L5



P1L5 (4.7 г, 30.9 ммоль, 1 экв.) и фталевый ангидрид (4.68 г, 31.6 ммоль, 1.02 экв.) были растворены в бензоле (60 мл). Затем добавили Et₃N (5.07 г, 50.2 ммоль, 1.6 экв.) и реакционную смесь перемешивали в течение 12 часов при

40°С. Реакция была нейтрализована 1М НСl и экстрагирована EtOAc (30 мл × 3). Органическая фаза была высушена над Na₂SO₄. Удаление растворителя дало 8.66 г серых кристаллов **P2L5**. Полученные кристаллы были растворены в 80 мл ацетона и к раствору при перемешивании был по каплям добавлен (*S*)– фенилэтиламин (4.2 г, 34.7 ммоль, 1.15 экв.). Выпавший объемный осадок был перекристаллизован из ацетона. Выпавший осадок был оставлен на несколько часов при 5°С для полного осаждения. Затем осадок был отфильтрован, промыт холодным ацетоном и вновь перекристаллизован из ацетона. Маточные растворы были объединены, упарены до половины объема и обработаны 1 г (*S*)– фенилэтиламина, что позволило собрать дополнительную порцию продукта.

Выход 6.4 г (65%). Белый микрокристаллический порошок.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.62 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 7.29–7.25 (m, 4H), 7.19–7.12 (m, 5H), 7.07–6.51 (m, 3H), 5.52 (s, 1H), 5.34 (s, 1H), 4.45–4.07 (m, 1H), 2.46–2.38 (m, 1H), 2.36–2.30 (m, 1H), 2.16 (s, 1H), 1.98 (t, J = 5.3 Hz, 1H), 1.69 (s, 3H), 1.49–1.45 (m, 3H), 1.34–1.32 (m, 1H), 1.31 (s, 3H), 1.07 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 167.1, 149.2, 130.9, 130.0, 128.4 (2C), 128.3, 127.6, 127.5, 127.3, 126.3, 115.6, 75.6, 47.4, 45.3, 39.5, 35.3, 26.5, 22.7. Сигналы некоторых четвертичных атомов углерода не наблюдались в спектре из–за низкой интенсивности. Данные спектров совпадают с литературными источниками[126].

HRMS (ESI) *m*/*z*: [M]⁻ рассчитано для C₁₈H₁₉O₄: 299.1288; найдено, 299.1290; *m*/*z*: [M]⁺ рассчитано для C₈H₁₂N 122.0965; найдено, 122.0961

Выделение энантиомерночистого вербенола P4L5



Энантиомерно чистая соль **P3L5** (6.4 г, 15.7 ммоль, 1 экв.) была обработана избытком HCl (1M) и экстрагирована EtOAc (3 × 20 мл). Органическая фаза была высушена над Na₂SO₄ и растворитель был удален. Полученных сухой остаток

был растворен в MeOH (35 мл). Раствор был охлажден на ледяной бане и к нему мелкими порциями был добавлен измельченный NaOH (1.256 г, 31.4 ммоль, 2 экв.). Полученную суспензию перемешивали 12 часов при комнатной температуре, затем реакция была остановлена раствором HCl (1M). Продукт был экстрагирован Et₂O (5 × 25 мл) и органическая фаза была профильтрована через SiO₂ (3 × 5 см). Силикагель был дополнительно промыт небольшим количеством Et₂O. После удаления растворителя в вакууме был получен вербенол в виде белых кристаллов. Выход 1.98 г (83%).

Окисление в энантиомерночистого вербенола в энантиомерночистый вербенон P5L5



Смесь Na₂Cr₂O₇·2H₂O (2.61 г, 8.75 ммоль, 0.66 экв.) и 1.6 мл концентрированной H₂SO₄ была разбавлена 20 мл воды. Раствор был охлажден на ледяной бане и при интенсивном перемешивании к нему по каплям был добавлен раствор **P4L5** (1.98 г, 13 ммоль, 1 экв.) в 15 мл Et₂O. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 20 часов. Затем органический слой был отделен, и водная фаза дополнительно была промыта Et₂O (2 × 25 мл). Органическая фаза была высушена над Na₂SO₄ и растворитель был удален. Продукт был очищен колоночной хроматографией SiO₂ (3 × 10 см) и элюирован в смеси гексан/EtOAc (10:1), сойдя первым пятном.

Выход 1.17 г (60%). Бесцветная маслянистая жидкость.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 5.66 (s, 1H), 2.79–2.69 (m, 1H), 2.60–2.56 (m, 1H), 2.38–2.34 (m, 1H), 2.01 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H), 1.95 (s, 3H), 1.43 (s, 3H), 0.95 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 203.9, 170.1, 121.2, 57.6, 54.0, 49.7, 40.8, 26.6, 23.5, 22.0. Данные спектров совпадают с литературными источниками[126].

HRMS (APCI) *m/z*: [M+H]⁺ рассчитано для C₁₀H₁₅O 151.1118; найдено, 151.1120.

P6L5



 Cs_2CO_3 (3 г, 9.2 ммоль, 5 экв.) был помещен в сосуд Шленка и высушивался в течение 1 часа при 150°С на масляном насосе, а затем был охлажден до комнатной температуры в токе аргона. При интенсивном перемешивании к карбонату цезия был добавлен свежеперегнанный DMF (5 мл). Затем были добавлены Pd(OAc)₂ (20 мг, 0.089 ммоль, 5.5 mol%), PPh₃ (47 мг, 0.178 ммоль, 11 mol%), **P5L5** (470 мг, 3.1 ммоль, 1.8 экв.) и 1,2–дибромбензол (410 мг, 1.74 ммоль, 1 экв.). Реакционную смесь перемешивали при 80°С 16 часов. После охлаждения до комнатной температуры, была добавлена вода (20 мл) и проведена экстракция Et₂O (4 × 25 мл). Органическая фаза была высушена над MgSO₄, после чего растворитель был удален в вакууме. Остаток был нанесен на хроматографическую колонку SiO₂ (1 × 20 см). Продукт был элюирован первым пятном в смеси гексан/EtOAc (40:1).

Выход 296 мг (76%). Желтое масло.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.99 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.48 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.37 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.24 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 3.74 (d, *J* = 24.1 Hz, 1H), 3.55 (d, *J* = 24.1 Hz, 1H), 3.07 (dt, *J* = 9.3, 5.5 Hz, 1H), 2.97 (t, *J* = 5.6 Hz, 1H), 2.83 (t, *J* = 5.7 Hz, 1H), 2.31 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H), 1.63 (s, 3H), 0.97 (s, 3H).

¹³С{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 199.5, 174.9, 141.7, 139.7, 133.8, 127.0, 125.0, 123.9, 121.7, 58.8, 58.3, 45.5, 43.1, 40.7, 27.0, 22.7. Данные спектров совпадают с литературными источниками[127].

HRMS (ESI) *m/z*: [M+H]⁺ рассчитано для C₁₆H₁₇O 225.1279; найдено, 225.1276.

Spec. Rot. $[\alpha]_{589}^{20} = -9.6$ (c=1, CHCl₃).

L5'



LiAlH₄ (102 мг, 2.68 ммоль, 1.2 экв.) был суспендирован в THF (10 мл) при 0°C (ледяная баня) и к полученной смеси был по каплям добавлен охлажденный раствор **P6L5** в THF (5 мл). Реакционную смесь перемешивали при охлаждении льдом 30 минут, а затем 1.5 мл 50% водного раствора HBF₄ были аккуратно добавлены в реакцию. Ледяная баня была убрана, и реакция перемешивалась при комнатной температуре 15 часов. Продукт был экстрагирован Et₂O (4 × 5 мл). Органическая фаза была высушена над Na₂SO₄ и растворитель был удален. Продукт выделяли колоночной хроматографией SiO₂ (1 × 10 см). Продукт был элюирован первым пятном в смеси гексан/Et₂O (9:1).

Выход 412 мг (89%). Желтые маслянистые кристаллы.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.50 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 7.19–7.14 (m, 3H), 7.11–7.05 (m, 1H), 6.31–6.28 (m, 1H), 3.00–2.90 (m, 2H), 2.63–2.56 (m, 1H), 2.03 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 1.53 (s, 3H), 0.82 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 147.9, 144.8, 139.7, 135.8, 133.0, 127.3, 123.7, 120.0, 119.9, 119.4, 57.4, 46.4, 45.7, 44.4, 27.3, 23.2. Данные спектров совпадают с литературными источниками [128].

HRMS (APPI) *m/z*: [M]⁺ рассчитано для C₁₆H₁₆ 208.1247; найдено, 208.1249. Spec. Rot. [α]²⁰₅₈₉= -37.5 (c=0.4, CHCl₃).

L5



Раствор L5' (100 мг, 0.48 ммоль, 1 экв.) в THF (5 мл) был по каплям добавлен к суспензии LiAlH₄ (19 мг, 0.5 ммоль, 1.05 экв.) в THF (10 мл), охлажденной до 0°С. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 минут. Реакция была остановлена осторожным прибавлением водного раствора NH₄Cl (5 мл). Органические компоненты были экстрагированы гексаном (3× 10 мл).

Органический слой был высушен над Na₂SO₄ и растворитель был удален. Оставшееся желтое масло было нанесено на хроматографическую колонку SiO₂ (1×10 см). Первая фракция, содержащая продукт, была элюирована в смеси гексан/Et₂O (9:1).

Выход 98%. Бледно-желтое масло.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.54 (d, J=7.3 Hz), 7.39–7.33 (m, 2H), 7.24– 7.23 (m, 1H), 3.46–3.36 (m, 2H), 2.83–2.71 (m, 3H), 2.65 (t, J=5.4, 1H), 2.48–2.44 (m, 1H), 1.53 (s, 3H), 1.49 (d, J=8.7 Hz, 1H), 0.91 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 152.7, 145.4, 143.2, 132.9, 126.1, 123.4, 123.0, 117.1, 42.8, 41.20, 41.19, 39.5, 33.2, 27.7, 26.5, 21.4. Данные спектров совпадают с литературными источниками[128].

HRMS (APPI) *m/z*: [M]⁺ рассчитано для C₁₆H₁₈ 210.1408; найдено, 210.1412.

5.4. Квантово-механические расчеты

Оптимизация структур для дальнейшего анализа энергии связывания фрагментов проводилось в программе ADF 2010[129]. Для оптимизации использовался метод GGA-BP(D3) в базисе TZP и сольватации метанолом в модели COSMO. Анализ фрагментов проводился с использованием подхода, разработанного Френкингом[88].

Для определения геометрий интермедиатов реакции асимметрического катализа использовался Gaussian 09 (версия D.01)[130] с методом M06L(D3), базисом LANL2DZ[131] при сольватации дихлорметаном в модели СРСМ.

5.5. Данные рентгеноструктурного анализа

Пригодные для проведения рентгеноструктурного анализа кристаллы были получены следующими путями:

1. С4, С5b, С5c, С7a, С10, С11, С13, С15, С19, С23, Р11 – кристаллы были выращены путем медленной диффузии паров петролейного эфира в раствор соединения в CH₂Cl₂ (Рисунок 21а).

- 2. Сбе, Сбh, Сбg кристаллы были выращены путем медленной диффузии паров Et₂O в раствор соединения в MeNO₂ (Рисунок 21а).
- С9b·I₂, P8, P14, P15 кристаллы были получены путем медленной диффузии на границе раздела фаз: раствор соединения в CH₂Cl₂ – петролейный эфир (Рисунок 21b).
- C3b·dmso комплекс C3b был суспендирован в CH₂Cl₂ и к полученной суспензии был добавлен 1 эквивалент дмсо. После гомогенизации раствора он был оставлен упариваться при комнатной температуре.
- 5. **C8b**, **C17** кристаллы были получены при медленном испарении растворителя из раствора вещества в CH₂Cl₂.
- 6. **С8b'** кристалл был получен при медленном испарении растворителя из раствора вещества в Et₂O.
- С24, Р26, Р27 кристалл был получен при медленном испарении растворителя из раствора вещества в CHCl₃.



Рисунок 21. Схема выращивания кристаллов

Данные с кристаллов были получены на следующих приборах: Bruker APEX2 CCD и Bruker APEX2 DUO CCD – C3b·dmso, C4, C5b, C5c, C6e, C6h, C6g, C7a, C8b, C9b·I₂, C10, C11, C13, P26. Bruker Quest D8 CMOS – C8b', C23, P8, P14, P15. K4.4 станция Курчатовского центра синхротронного излучения – C15, C24, P11. Bruker D8 Venture – C17, C19, P27. Решение структур проводилось в программе Olex2. Позиции атомов водорода были рассчитаны, уточнение было проведено в модели «наездника». Структуры были депонированы в Кембриджскую кристаллографическую базу данных (Таблица 11)

Таблица 11. Регистрационные номера синтезированных соединений в Кембриджской кристаллографической базе (CCDC)

Соединение	CCDC	Соединение	CCDC
C3b·dmso	1585331	C13	2059617
C4	1565091	C15	2299178
C5b	1585329	C17	2360124
C5c	1585330	C19	2360131
C6e	1838580	C23	2287482
C6h	1838581	C24	2287483
C6g	1838582	P8	2206967
C7a	1869573	P11	-
C8b	2059616	P14	2206968
C8b'	2059621	P15	2206973
C9b·I ₂	2059620	P26	2360124
C10	2059618	P27	-
C11	2059619		

6. Заключение и Выводы

1. Разработаны методы синтеза комплексов родия с инденильными лигандами, содержащими 2, 3, или 4 алкильных заместителя в инденильном лиганде. Установлено, что введение алкильных заместителей стабилизирует связь родия с инденильным лигандом.

2. На основе полученных комплексов родия были предложены эффективные каталитические системы для синтеза изокумаринов, нафталинов и изохинолиниевых солей посредством реакций С-Н активации ароматических

соединений в присутствии ацетиленов. Установлено, что наибольшую каталитическую эффективность демонстрируют более стабильные комплексы с замещенными инденильными лигандами.

3. На основе природного соединения α-пинена разработан эффективный хиральный катализатор для асимметрического синтеза дигидроизохинолонов путем сочетания арилгидроксаматов с алкенами. Основным преимуществом новой каталитической системы является то, что синтез катализатора и выделение органических продуктов не требует использования таких трудоемких процедур, как хиральная ВЭЖХ или диастереомерное разделение. Ключ к успеху заключается в селективной координации родия со стерически затрудненным хиральным лигандом лишь с одной стороны, обеспечивая образование только одного диастереомерного комплекса.

4. Комплексы родия со слабосвязанным незамещенным инденильным лигандом показали себя эффективными катализаторами восстановительного аминирования карбонильных соединений в присутствии монооксида углерода. Установлено, что в этом случае, образование эффективной каталитической частицы происходит через полное отщепление инденильного лиганда.

5. Показано, что на основе данных анализа энергии связывания фрагментов (EDA) методом DFT для связи родий-инденил возможно предсказывать каталитическую активность инденильных комплексов родия.

Перспективы дальнейшей разработки темы заключаются в поиске максимально простых и коротких путей синтеза функционализированных хиральных инденов для получения более стабильных катализаторов. Другим важным направлением должно стать расширение спектра каталитических реакций, катализируемых хиральными комплексами родия.

169

7. Список литературы

1. Synthesis, Characterization, and Polymerization Properties of Bis(2-menthylindenyl)zirconium Dichloride and Bis(2-menthyl-4,7-dimethylindenyl)zirconium Dichloride/R. L. Halterman, D. R. Fahey, E. F. Bailly, [et al.] //Organometallics. -2000. -Vol. 19. $-N_{\odot}$. 25. -P.5464-5470.

2. Becker, C. L., Improved Syntheses of 1H-Benz [f] indene/ C. L. Becker, M. L. McLaughlin //Synlett. – 1991. –Vol. 31. – №. 09. –P.642-642.

3. New Reaction Pathways for Fischer Carbene Complexes/ J. Barluenga, S. Martínez,
A.L. Suárez-Sobrino, M. Tomás //Journal of the American Chemical Society. – 2001.
–Vol. 123. – №. 44. –P.11113-11114.

4. Tandem processes promoted by a hydrogen shift in 6-arylfulvenes bearing acetalic units at ortho position: a combined experimental and computational study/ M. Alajarin, M. Marin-Luna, P. Sanchez-Andrada, A. Vidal //Beilstein Journal of Organic Chemistry. – 2016. –Vol. 12. – №. 1. –P.260-270

5. Expansion of Azulenes as Nonbenzenoid Aromatic Compounds for C–H Activation: Rhodium- and Iridium-Catalyzed Oxidative Cyclization of Azulene Carboxylic Acids with Alkynes for the Synthesis of Azulenolactones and Benzoazulenes/ C. Maeng, J.Y. Son, S.C. Lee, Y. Baek, [et al.] //The Journal of Organic Chemistry. – 2020. –Vol. 85. – N_{2} . 5. –P.3824-3837

6. Gyenes, F. Friedel–Crafts Reactions of Fluorinated Allylic Compounds/ F. Gyenes,
S.T. Purrington, Y.S. Liu //The Journal of Organic Chemistry. – 1999. –Vol. 64. – №.
4. –P.1366-1368

7. Buddrus, J. Eine einfache indensynthese aus dihalogencyclopropanen/ J. Buddrus,
F. Nerdel //Tetrahedron Letters. – 1965. –Vol. 6. – №. 36. –P.3197-3198

Reinhard, D. Friedel-Crafts-Reaktionen von Dihalogenbicyclo[n.1.0]alkanen/ D. Reinhard, P. Weyerstahl //Chemische Berichte. – 1977. –Vol. 110. – №. 1. –P.138-145
 Shershnev, I. A., 5, 5, 5-Trichloropent-3-en-one as a Precursor of 1, 3-Bi-centered Electrophile in Reactions with Arenes in Brønsted Superacid CF3SO3H. Synthesis of

3-Methyl-1-trichloromethylindenes/ I. A. Shershnev, I. A. Boyarskaya, A. Vasilyev //Molecules. – 2022. –Vol. 27. – №. 19. –P.6675.

10. Shchukin, A. O. Different reactivities of acetylene carbonyl compounds under the catalysis by Bronsted superacids and Lewis acids/ A. O. Shchukin, A. V. Vasilyev //Applied Catalysis A: General. – 2008. –Vol. 336. – №. 1-2. –P.140-147.

11. HUSY zeolite-promoted reactions of trifluoromethylated propargyl alcohols with arenes: synthesis of CF 3-indenes and DFT study of intermediate carbocations/ S.K. Nursahedova, A.V. Zerov, I.A. Boyarskaya, [et al.] //Organic & Biomolecular Chemistry. – 2019. –Vol. 17. – N_{\odot} . 5. –P.1215-1224.

12. Kheira, H. Synthesis of indenes via aluminum chloride-promoted tandem Friedel– Crafts alkylation of arenes and cinnamaldehydes/ H. Kheira, P. Li, J. Xu //Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2014. –Vol. 391. –P.168-174.

13. Ohwada, T. Friedel-Crafts-type reactions involving di-and tricationic species. Onium-allyl dications and O, O-diprotonated aci-nitro species bearing a protonated carbonyl group/ T. Ohwada, N. Yamagata, K. Shudo //Journal of the American Chemical Society. – 1991. –Vol. 113. – No. 4. –P.1364-1373.

14. Superacid-catalyzed reactions of cinnamic acids and the role of superelectrophiles/
K. Rendy, Y. Zhang, A. McElrea, [et al.] //The Journal of Organic Chemistry. – 2004.
–Vol. 69. – №. 7. –P.2340-2347.

15. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Benzyl Ketones and. ALPHA., BETA.-Unsaturated Carbonyl and Phenolic Compounds with o-Dibromobenzenes to Produce Cyclic Products/ Y. Terao, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura //Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1999. –Vol. 72. – №. 10. –P.2345-2350.

16. Efficient synthesis of indenes by FeCl3 · 6H2O-catalyzed intramolecular Friedel– Crafts reaction of aryl-substituted allylic alcohols/ J. Wang, L. Zhang, Y. Jing, W. Huang, [et. al] //Tetrahedron Letters. – 2009. –Vol. 50. – №. 35. –P.4978-4982.

17. Iodine/Et3SiH: a novel reagent system for the synthesis of 3-aryl-1H-indenes from 1, 3-diaryl propargyl alcohols/ B.V.S Reddy, B.B. Reddy, K.V.R. Rao, J.S. Yadav //Tetrahedron Letters. – 2010. –Vol. 51. – №. 43. –P.5697-5700.

18. Bu, X. Synthesis of Substituted Indenes through Iron-Catalyzed Annulation of Benzylic Alcohols with Alkynes/ X. Bu, J. Hong, X. Zhou //Advanced Synthesis & Catalysis. – 2011. –Vol. 353. – №. 11-12. –P.2111-2118.

19. Synthesis of highly substituted indene derivatives by Brønsted acid catalyzed
Friedel–Crafts reaction of homoallylic alcohols/ X. Zhang, W.T. Teo, W. Rao, D.L.
Ma, [et al] //Tetrahedron Letters. – 2014. –Vol. 55. – №. 29. –P.3881-3884.

20. Synthesis of indenes via Brønsted acid catalyzed cyclization of diaryl-and alkyl aryl-1, 3-dienes/ D. Eom, S. Park, Y. Park, T. Ryu, [et al.] //Organic letters. – 2012. – Vol. 14. – №. 21. –P.5392-5395.

21. Ramulu, B. V. Superacid-mediated intramolecular cyclization/condensation:
Facile one-pot synthesis of spirotetracyclic indanones and indenes/ B. V. Ramulu, D.
R. Kumar, G. Satyanarayana //Synlett. – 2017. –Vol. 28. – №. 16. –P.2179-2183.

22. 2-Arylindenes and 2-arylindenones. Synthesis of probes to study the binding orientation of unsymmetrical nonsteroidal ligands to the estrogen receptor/ $G_{-}M$. Anstead, J.L. Ensign, C.S. Peterson, J.A. Katzenellenbogen //The Journal of Organic Chemistry. – 1989. –Vol. 54. – No. 7. –P.1485-1491.

23. Catalytic asymmetric synthesis of chiral phenols in ethanol with recyclable rhodium catalyst/ J. Yao, N. Liu, L. Yin, [et al.] //Green Chemistry. – 2019. –Vol. 21. – №. 18. –P.4946-4950.

24. Rosocha, G. Synthesis of 2-bromo-1-aryl-1H-indenes via a Ag (I) promoted domino 2π -electrocyclic ring-opening/ 4π -electrocyclization reaction of 1, 2-diaryl substituted gem-dibromocyclopropanes/ G. Rosocha, R. A. Batey //Tetrahedron. – 2013. –Vol. 69. – No. 41. –P.8758-8768.

25. Gallhof, M. Ligand Substitution of RuII–Alkylidenes to Ru (bpy) 32+: Sequential Olefin Metathesis/Photoredox Catalysis/ M. Gallhof, L. Kell, M. Brasholz //Chemistry–A European Journal. – 2020. –Vol. 26. – №. 8. –P.1772-1775.

26. A comprehensive overview of directing groups applied in metal-catalysed C–H functionalisation chemistry/ C. Sambiagio, D. Schönbauer, R. Blieck, T. Dao-Huy //Chemical Society Reviews. – 2018. –Vol. 47. – №. 17. –P.6603-6743.

27. Halterman, R. L. Preparation of chiral annulated indenes derived from nopinone, verbenone and menthone/ R. L. Halterman, L. D. Crow //Tetrahedron letters. – 2003. –Vol. 44. – №. 14. –P.2907-2909.

28. Tandem InCl3-Promoted Hydroperoxide Rearrangements and Nucleophilic Additions: A Straightforward Entry to Benzoxacycles/ A.E. Bosnidou, A Fayet, C. Cheibas, O. Gayraud, [et al.] //The Journal of Organic Chemistry. – 2023. –Vol. 88. – №. 13. –P.9277-9282.

29. Weidmann, B. Alkyl-, Aryl-, Vinyl-, and Heterosubstituted Organozirconium Compounds.-Selective nucleophiles of low basicity. Preliminary communication/ B. Weidmann, C. D. Maycock, D.Seebach //Helvetica Chimica Acta. – 1981. –Vol. 64. – №. 5. –P.1552-1557.

30. Designing a planar chiral rhodium indenyl catalyst for regio-and enantioselective allylic C–H amidation/ C.M.B. Farr, A.M. Kazerouni, B. Park, C.D. Poff, [et al.] //Journal of the American Chemical Society. – 2020. –Vol. 142. – №. 32. –P.13996-14004.

31. The Synthesis of Benzofulvenes through Palladium-Catalyzed Sequential Three-Component Reactions/ B. Zhou, Z. Wu, W. Qi, X. Sun, [et al.] //Advanced Synthesis & Catalysis. – 2018. –Vol. 360. – №. 23. –P.4480-4484.

32. Tandem Anionic oxy-Cope Rearrangement/Oxygenation Reactions as a Versatile Method for Approaching Diverse Scaffolds/ M. Šimek, K. Bártová, R. Pohl, I. Císařová, [et al.] //Angewandte Chemie International Edition. – 2020. –Vol. 59. – №. 15. –P.6160-6165.

33. Structural manipulation of benzofulvene derivatives showing spontaneous thermoreversible polymerization. Role of the substituents in the modulation of polymer properties/ A .Cappelli, S. Galeazzi, G. Giuliani, M. Anzini, [et al.] //Macromolecules. -2007. -Vol. $40. - N_{\odot}$. 9. -P.3005-3014.

34. Synthesis and characterization of zirconium and iron complexes containing substituted indenyl ligands: Evaluation of steric and electronic parameters/ C.A.

Bradley, S. Flores-Torres, E. Lobkovsky, H.D. Abruña, [et al.] //Organometallics. – 2004. –Vol. 23. – №. 22. –P.5332-5346.

35. Hydrogen transfer. Part XII. Dehydrogenation of "blocked" hydroaromatic compounds by quinones/ E.A. Braude, L.M. Jackman, R.P. Linstead, G. Lowe //Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1960. –P.3123-3132.

36. Diverse Modes of Reactivity of 6-(Chloromethyl)-6-methylfulvene/ I. Erden, S. Gronert, G. Cabrera, N. Coskun, [et al.] //European journal of organic chemistry. – 2017. –Vol. 2017. – №. 20. –P.2925-2931.

37. Somai, M. K. B., Synthesis of Diverse Indene Derivatives from 1-Diazonaphthalen-2 (1 H)-ones via Thermal Cascade Reactions/ M. K. B. Somai, Y. R. Lee //Organic letters. – 2013. –Vol. 15. – №. 17. –P.4288-4291.

38. Smith, W. K., Hardin J. N., Rabideau P. W. Silicon-modified metal-ammonia reduction of fluorene/ W. K. Smith, J. N. Hardin, P. Rabideau //The Journal of Organic Chemistry. – 1990. –Vol. 55. – №. 18. –P.5301-5302.

39. Easy Access to Versatile Catalytic Systems for C– H Activation and Reductive Amination Based on Tetrahydrofluorenyl Rhodium (III) Complexes/ V.B. Kharitonov, S.A. Runikhina, Y.V. Nelyubina, D.V. Muratov, [et al.] //Chemistry–A European Journal. – 2021. –Vol. 27. – №. 42. –P.10903-10912.

40. KR Pat. KR2019131454, LG Chem Ltd., 2019.

41. Deck, P. A. Tricarbonylrhenium (I) complexes of pentafluorophenyl-substituted indenyl ligands/ P. A. Deck, F. R. Fronczek //Organometallics. – 2000. –Vol. 19. – №.
3. –P.327-333.

42. The barriers to trimethylsilyl migrations in indenes and benzindenes: Silatropic shifts via aromatic transition states/ S.S. Rigby, H.K. Gupta, N.H. Werstiuk, A.D. Bain [et al.] //Polyhedron. – 1995. –Vol. 14. – №. 19. –P.2787-2796..

43. Fallis, K. A. Synthesis of two isomers of (diphenylphosphino) indene and their platinum (II) complexes/ K. A. Fallis, G. K. Anderson, N. P. Rath //Organometallics. – 1992. –Vol. 11. – № 2. –P.885-888..

44. Shi, M. AlCl3-mediated tandem Friedel–Crafts reactions of vinylidenecyclopropanes with acyl chlorides: a facile synthetic method for the construction of 1-[2-(2, 2-diarylvinyl)-1-phenyl-3H-inden-5-yl] ethanone derivatives/ M. Shi, L. Wu, J. M. Lu //Tetrahedron. – 2008. –Vol. 64. – N_{\odot} . 15. –P.3315-3321.

45. Synthesis, Molecular Structure, and Reactivity of Indenylrhodium Complexes Containing Diphenylcarbene as Ligand/ E. Bleuel, O. Gevert, M. Laubender, H. Werner //Organometallics. – 2000. –Vol. 19. – №. 16. –P.3109-3114.

46. Synthesis and characterization of η 6-Cr (CO) 3-indenyl-η 3-rhodium-η 4-C 8 H
12: an η 3: η 6 co-ordination for the indenyl ligand/ A. Ceccon, A. Gambaro, S. Santi,
G. Valle, [et al.] //Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1989.
– №. 1. –P.51-53..

47. Асимметрический синтез хиральных η 5-инденильных комплексов родия (+ 1) / А.Н. Кашин, В.Н. Бакунин, И.П. Белецкая, О.А. Реутов // Известия академии наук СССР, серия химическая. – 1978. –Т. 27. –С.1484-1484.

48. A β-Carbon elimination strategy for convenient in situ access to cyclopentadienyl metal complexes/ G. Smits, B. Audic, M.D. Wodrich, C. Corminboeuf, [et al.] //Chemical science. -2017. -Vol. 8. $-N_{\odot}$. 10. -P.7174-7179.

49. Shibata, Y. Catalytic [2+ 2+ 1] Cross-Cyclotrimerization of Silylacetylenes and Two Alkynyl Esters To Produce Substituted Silylfulvenes/ Y. Shibata, K. Tanaka //Angewandte Chemie International Edition. – 2011. –Vol. 46. – №. 50. –P.10917-10921.

50. Synthesis of Functionalized (η5-Indenyl) rhodium (III) Complexes and Their Application to C− H Bond Functionalization/ J. Terasawa, Y. Shibata, Y. Kimura, K. Tanaka //Chemistry–An Asian Journal. – 2018. –Vol. 13. – №. 5. –P.505-509.

51. Synthesis and electronic structure of permethylindenyl complexes of iron and cobalt/ D. O'Hare, J.C. Green, T. Marder, S. Collins //Organometallics. – 1992. –Vol. $11. - N_{\odot}$. 1. –P.48-55.

52. Planar-Chiral Cyclopentadienyl Rhodium Catalysts: Design Concept, Chiral Resolution Strategy, and Applications/ C. Zhang, J. Jiang, X. Huang, J. Wang //ACS Catalysis. – 2023. –Vol. 13. – №. 15. –P.10468-10473.

53. White, C. Pentamethylcyclopentadienyl-rhodium and-iridium complexes. Part XII. Tris (solvent) complexes and complexes of η 6-benzene,-naphthalene,-phenanthrene,indene,-indole, and-fluorene and η 5-Indenyl and-indolyl/ C. White, S. J. Thompson, P. M. Maitlis //Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1977. – No. 17. –P.1654-1661.

54. Purdavaie, K., Baird M. C., Budzelaar P. H. M. Synthesis and structure of a new phosphonium-1-indenylide (PHIN) ligand, 4, 7-dimethyl-1-C 9 H 4 PMePh 2, and of new PHIN complexes of rhodium and iridium/ K. Purdavaie, M. C. Baird, P. H. M. Budzelaar //New Journal of Chemistry. – 2015. –Vol. 39. – №. 12. –P.9429-9441.

55. Late-stage C–H functionalization of complex alkaloids and drug molecules via intermolecular rhodium-carbenoid insertion/ J. He, L.G. Hamann, H.M.L. Davies, R.E.J. Beckwith //Nature Communications. – 2015. –Vol. 6. – №. 1. –P.5943.

56. Substituent effects on reactions of [RhCl (COD)] 2 with diazoalkanes/ M. Cui, S. Lin, H.H.Y. Sung, I.D. Williams, [et al.] //Organometallics. – 2019. –Vol. 38. – №. 4. –P.905-915.

57. Reactivity of η 5-Indenylrhodium (i) Complexes; Cyclocotrimerization of Alkynes with Alkenes/ P. Caddy, M. Green, E. O'Brien, L.E. Smart, [et al.] //Angewandte Chemie International Edition in English. – 1977. –Vol. 16. – No. 9. –P.648-649.

58. Reactions of co-ordinated ligands. Part 22. The reactivity of bis-(ethylene)(η 5-indenyl) rhodium in displacement reactions with olefins, dienes, and acetylenes; crystal structure of η 5-indenyl {1–2: 3–4- η 4–[6-endo-propen-2-yl-1, 2, 3, 4-tetrakis (trifluoromethyl) cyclohexa-1, 3-diene]} rhodium formed in a cyclo-cotrimerisation reaction/P. Caddy, M. Green, E. O'Brien, L.E. Smart, [et al.] //Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1980. – No. 6. –P.962-972.

59. Abdulla, K. Cyclotrimerization of acetylenes catalyzed by (η5-cyclopentadienyl) rhodium complexes/ K. Abdulla, B. L. Booth, C. Stacey //Journal of organometallic chemistry. – 1985. –Vol. 293. – №. 1. –P.103-114.

60. On different chemical and catalytic behavior of (η-indenyl)-Rh (η4-COD) and Cr (CO) 3 (μ-η: η-indenyl) Rh (η4-COD) complexes/ A. Ceccon, A. Gambaro, S Santi, A. Venzo //Journal of molecular catalysis. – 1991. –Vol. 69. –P.L1-L6.

61. Heterobimetallic Indenyl Complexes. Mechanism of Cyclotrimerization of Dimethyl Acetylenedicarboxylate (DMAD) Catalyzed by trans-[Cr (CO) 3 (Heptamethylindenyl) Rh (CO) 2]/ L. Mantovani, A. Ceccon, A. Gambaro, S. Santi, [et al.] //Organometallics. – 1997. –Vol. 16. – N_{\odot} . 12. –P.2682-2690.

62. Smoleński, P. Photocatalytic properties of new cyclopentadienyl and indenyl rhodium (I) carbonyl complexes with water-soluble 1, 3, 5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA) and tris (2-cyanoethyl) phosphine/ P. Smoleński //Journal of Organometallic Chemistry. – 2011. –Vol. 696. – N_{\odot} . 24. –P.3867-3872.

63. Synthesis, Structure, and Catalytic Activity of Some New Chiral 2-Menthylindenyl and 2-Menthyl-4, 7-dimethylindenyl Rhodium Complexes/ H. Schumann, O. Stenzel, S. Dechert, F. Girgsdies, [et al.] //European Journal of Inorganic Chemistry. – 2002. –Vol. 2002. – №. 1. –P.211-219.

64. Indenyl-and Fluorenyl-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Complexes of Rhodium and Iridium–Synthetic, Structural and Catalytic Studies/ S.P. Downing, P.J. Pogorzelec, A.A. Danopoulos, D.J. Cole-Hamilton // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2009, –Vol. 2009. – №. 13. –P.1816-1824.

65. Marder, T. B. Transition-metal-catalyzed carbon-carbon bond formation via carbon-hydrogen activation. Intermolecular hydroacylation: the addition of aldehydes to alkenes/ T. B. Marder, D. C. Roe, D. Milstein //Organometallics. – 1988. –Vol. 7. – N_{2} . 6. –P.1451-1453.

66. New Rh derivatives of s-indacene active in dehydrogenative silylation of styrene/
E. Esponda, C. Adams, F. Burgos, I. Chavez //Journal of Organometallic Chemistry. –
2006. –Vol. 691. – №. 13. –P.3011-3017.

67. Synthesis and structure of indenyl rhodium (I) complexes containing unsaturated phosphines: catalyst precursors for alkene hydroboration/ C.N. Garon, D.I. McIsaac, C.M. Vogels, A. Decken, [et al.] //Dalton Transactions. – 2009. – №. 9. –P.1624-1631.
68. Brinkman, J. A. Trifluoromethyl-substituted indenyl rhodium and iridium complexes are highly selective catalysts for directed hydroboration reactions/ J. A. Brinkman, T. T. Nguyen, J. R. Sowa //Organic Letters. – 2000. –Vol. 2. – №. 7. – P.981-983.

69. Design, synthesis and visible-light-induced non-radical reactions of dualfunctional Rh catalysts/ S. Ouchi, T. Inoue, J. Nogami, Y. Nagashima, [et al.] //Nature Synthesis. – 2023. –Vol. 2. – N_{2} . 6. –P.535-547.

70. Song, G. C–C, C–O and C–N bond formation via rhodium (iii)-catalyzed oxidative C–H activation/ G. Song, F. Wang, X. Li //Chemical Society Reviews. – 2012. –Vol. 41. – №. 9. –P.3651-3678.

71. Heptamethylindenyl (Ind*) enables diastereoselective benzamidation of cyclopropenes via Rh (III)-catalyzed C–H activation/ N. Semakul, K.E. Jackson, R.S. Paton, T. Rovis //Chemical Science. -2017. -Vol. 8. $-N_{\odot}$. 2. -P.1015-1020.

72. Guo, W. [2.2] Benzoindenophane-Based Chiral Indenyl Ligands: Design, Synthesis, and Applications in Asymmetric C- H Activation/ W. Guo, J. Jiang, J. Wang //Angewandte Chemie International Edition. – 2024. –Vol. 63. – №. 32. – P.e202400279.

73. Atkin, L. The Indenyl Effect: Accelerated C− H Amidation of Arenes via Ind*
RhIII Nitrene Transfer Catalysis/ L. Atkin, D. L. Priebbenow //Angewandte Chemie.
2023. -Vol. 135. - №. 23. -P.e202302175.

74. Stereocontrolled Synthesis of Chiral Helicene-Indenido ansa-and Half-Sandwich Metal Complexes and Their Use in Catalysis/ T. Edlová, J. Rybáček, H. Cattey, J. Vacek, [et al.] //Angewandte Chemie. – 2024. –P.e202414698.

75. Lee, S. Rh (III)-Catalyzed Formal [4+ 1] Approach to Pyrrolidines from Unactivated Terminal Alkenes and Nitrene Sources/ S. Lee, H. Lei, T. A. Rovis

//Journal of the American Chemical Society. – 2019. –Vol. 141. – №. 32. –P.12536-12540.

76. Rhodium (III)-Catalyzed Three-Component 1, 2-Diamination of Unactivated Terminal Alkenes/ S. Lee, Y.J. Jang, E.J.T. Phipps, H. Lei, [et al.] //Synthesis. – 2020. –Vol. 52. – №. 08. –P.1247-1252.

77. Enantioselective Aziridination of Unactivated Terminal Alkenes Using a Planar Chiral Rh (III) Indenyl Catalyst/ P. Gross, H. Im, D. Laws III, B. Park, M.H. Baik, [et al.] //Journal of the American Chemical Society. – 2024. –Vol. 146. – №. 2. –P.1447-1454.

78. Burg, F. Diastereoselective three-component 3, 4-amino oxygenation of 1, 3-dienes catalyzed by a cationic heptamethylindenyl rhodium (III) complex/ F. Burg, T. Rovis //Journal of the American Chemical Society. – 2021. –Vol. 143. – №. 43. –P.17964-17969.

79. Burg, F. Rh (III)-catalyzed intra-and intermolecular 3, 4-difunctionalization of 1, 3-dienes via Rh (III)- π -allyl amidation with 1, 4, 2-dioxazolones/ F. Burg, T. Rovis //ACS catalysis. – 2022. –Vol. 12. – No. 15. –P.9690-9697.

80. Iridium Halide Complexes [1, 1-X2-8-SMe2-1, 2, 8-IrC2B9H10] 2 (X= Cl, Br, I): Synthesis, Reactivity and Catalytic Activity/ A.P. Molotkov, M.M. Vinogradov, A.P. Moskovets, O. Chusova, [et al.] //European Journal of Inorganic Chemistry. – 2017. – Vol. 2017. – №. 38-39. –P.4635-4644.

81. B-Substituted (Arene) ruthenacarborane–Sulfonium,–Thioether and–Mercaptan complexes: Mild Single and Double Dealkylation and Structural Implications in the Antipodal Distance/ J.G. Planas, C. Viñas, F. Teixidor, M.E. Light [et al.] // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2005. –Vol. 2005. – №. 20. –P.4193-4205

82. Klingert, B. Molecular encapsulation of transition metal complexes in cyclodextrins. Part 2. Synthesis and crystal structures of 2: 1 adducts between α -cyclodextrin and metallocenium hexafluorophosphates [η 5-C 5 H 5) 2 M] PF 6 (M= Fe, Co, Rh)/ B. Klingert, G. Rihs //Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry. – 1991. –Vol. 10. –P.255-265.

83. Логинов, Д. А. Родакарбораны как катализаторы в окислительном сочетании бензойной кислоты с дифенилацетиленом / Д. А. Логинов, А. О. Белова, А. Р. Кудинов // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2014. – Т. 63. – С.983-986.

84. Ареновые комплексы [(η-С 5 H 5) М (η-С 6 R 6)] 2+(M=Rh, Ir)/ Д.А. Логинов,
М.М. Виноградов, З.А. Старикова, П.В. Петровский, [и др.] // Известия
Академии Наук. Серия химическая. – 2004. –Т. 53. –С.1949-1953.

85. Syntheses and crystal structures of mononuclear [2.2] paracyclophane complexes of rhodium and iridium supported by the pentamethylcyclopentadienyl ligand [M (η 6-pcp)(η 5-C5Me5)](BF4) 2 (M= Rh and Ir)/ M. Maekawa, N. Hashimoto, T. Kuroda-Sowa, Y. Suenaga, [et al.] //Inorganica chimica acta. – 2002. –Vol. 328. – No. 1. – P.254-258.

86. Arene exchange in the cationic (benzene) rhodacarboranes [(η -7, 8-R 2-7, 8-C 2 B 9 H 9) Rh (η -C 6 H 6)]+(R= H, Me)/ D.A. Loginov, A.O. Belova, Z.A. Starikova, P.V. Petrovskii, [et al.] //Mendeleev Communications. – 2011. –Vol. 21. – No. 1. –P.4-6.

87. Metallocenium salts of perhalophenylplatinate anions: ion shape, charge and solvation effects on crystal structure/ D. Bellamy, N.G. Connelly, G.R. Lewis, A.G. Orpen //CrystEngComm. -2002. -Vol. 4. $-N_{\odot}$. 13. -P.68-79.

88. Frenking, G. Unicorns in the world of chemical bonding models/ G. Frenking, A. Krapp //Journal of Computational Chemistry. – 2007. –Vol. 28. – №. 1. –P.15-24.

89. RhCl3/amine-catalyzed [2+ 2+ 2] cyclization of alkynes/ K. Yoshida, I. Morimoto,
K. Mitsudo, H. Tanaka //Tetrahedron. – 2008. –Vol. 64. – №. 24. –P.5800-5807.

90. RhCl3/amine-catalyzed cyclotrimerization of alkynes/ K. Yoshida, I. Morimoto,

K. Mitsudo, H. Tanaka //Chemistry letters. – 2007. –Vol. 36. – №. 8. –P.998-999.

91. Rhodium-catalyzed dimerization of terminal alkynes assisted by MeI/ C.C. Lee, Y.C. Lin, Y.H. Liu, Y. Wang //Organometallics. – 2005. –Vol. 24. – №. 1. –P.136-143.
92. Ruthenium-catalyzed reductive amination without an external hydrogen source/
P.N. Kolesnikov, N.Z. Yagafarov, D.L. Usanov, V.I. Maleev, [et al.] //Organic letters.
2015. –Vol. 17. – №. 2. –P.173-175.

93. Cyclobutadiene metal complexes: a new class of highly selective catalysts. An application to direct reductive amination/ O.I. Afanasyev, A.A. Tsygankov, D.L. Usanov, D.S Perekalin, [et al.] //ACS Catalysis. – 2016. –Vol. 6. – №. 3. –P.2043-2046.

94. The hapticity of η -indenyl complexes: molecular structures of [(η 5-C 9 R 7) Rh (η 4-cod)](R=H, Me)(cod= cyclo-octa-5-diene)/ A.K. Kakkar, S.F. Jones, N.J. Taylor, S. Collins, [et al.] //Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1989. – No. 19. –P.1454-1456.

95. The reactivity of new (1, 5-cyclooctadiene) rhodium acylpyrazolonates towards Nand P-donor ligands: X-ray structures of [Rh (1, 5-COD) Qs],[Rh (1, 5-COD)(phen)] Qs· 0.5 H2O (HQs= 1-phenyl-3-methyl-4-(2-thenoyl)-pyrazol-5-one) and [Rh (1, 5-COD) Br] 2/ C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, G. Bianchini, [et al.] //Journal of organometallic chemistry. – 2002. –Vol. 651. – No. 1-2. –P.5-14.

96. Nowell, I. W. Crystal and molecular structure of di- μ -iodo-diidobis (η 5-ethyltetramethylcyclopentadienyl) dirhodium (III)/ I. W. Nowell, G. Fairhurst, C. White //Inorganica Chimica Acta. – 1980. –Vol. 41. –P.61-66.

97. (Cyclopentadienyl) metalladicarbollides 3-(η-C5R5)-3, 1, 2-MC2B9H11 (M= Co, Rh, Ir): Synthesis, electrochemistry, and bonding/ D.A. Loginov, Z.A. Starikova, M. Corsini, P. Zanello, [et al.] //Journal of Organometallic Chemistry. – 2013. –Vol. 747. –P.69-75.

98. Tandem C–H Annulation Reaction of Benzaldehydes and Aminobenzoic Acids with Two Equivalents of Alkyne toward Isocoumarin-Conjugated Isoquinolinium Salts: A Family of Organic Luminophores/ M.A. Arsenov, D.V. Muratov, Y.V. Nelyubina, D.A. Loginov //The Journal of Organic Chemistry. – 2023. –Vol. 88. – №. 13. –P.9360-9371.

99. Oxidative Annulation of Acetanilides with Alkynes Catalyzed by Cyclopentadienyl Rhodium (III) Complexes with Pendant Amides/ R. Yoshimura, Y. Shibata, S. Yoshizaki, J. Terasawa, [et al.] //Asian Journal of Organic Chemistry. - 2019. -Vol. 8. - No. 7. -P.986-993.

100. The effect of substitution on the cytotoxicity of molybdenum (II) and tungsten
(II) compounds/ J. Honzíček, J. Vinklárek, Z. Padělková, L. Šebestová, [et al.]
//Journal of Organometallic Chemistry. – 2012. –Vol. 716. –P.258-268.

101. An "adduct" between CpRh (S2C2Z2) and ZC=CZ (Z= COOCH3) as an intermediate in CpRhI-catalyzed synthesis of tetramethyl-2, 3, 4, 5-thiophenetetracarboxylate from elemental sulfur and ZC= CZ/ M. Kajitani, T. Suetsugu, R. Wakabayashi, A. Igarashi, [et al.] //Journal of organometallic chemistry. – 1985. –Vol. 293. – N_{\odot} . 1. –P.C15-C18.

102. Ferrocenes derived from cyclopenta [l] phenanthrene: dibenzindene-metal complexes that resist haptotropic shifts/ S.S. Rigby, A. Decken, A.D Bain, M. J. McGlinchey, [et al.] //Journal of Organometallic Chemistry. – 2001. –Vol. 637. – P.372-381.

103. Exploring the Concept of Aromaticity on Complexes of a Fourfold Benzannulated Cyclopentadienyl Ligand/ F. Pammer, Y. Sun, D. Weismann, H. Sitzmann, [et al.] //Chemistry–A European Journal. – 2010. –Vol. 16. – №. 4. –P.1265-1270.

104. Proton and carbon-13 nuclear magnetic resonance reinvestigation of the dibenzo [a, c] cyclononatetraenyl anion and its 5, 9-diphenyl derivative. Planarity vs nonplanarity/ B. Eliasson, M.H. Nouri-Sorkhabi, L. Trogen, I. Sethson, [et al.] //The Journal of Organic Chemistry. – 1989. –Vol. 54. – N_{2} . 1. –P.171-175.

105. Synthesis and Molecular Structures of [Rh (η 5-C5H5)(coe) 2](coe= ciscyclooctene) and [Rh (η 5-C5H5)(cod)](cod= cis, cis- η 4-1, 5-cyclooctadiene)/ M. Graf, H.C. Böttcher, P. Mayer, M. Scheer //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2017. –Vol. 643. – No. 21. –P.1323-1325. 106. Enantiomer resolution by crystallization with chiral hosts: application to monoterpenes, verbenone and apoverbenone/ F. Toda, K. Tanaka, M. Watanabe, T. Abe, [et al.] //Tetrahedron: Asymmetry. – 1995. –Vol. 6. – №. 7. –P.1495-1498.

107. Individual stereoisomers of verbenol and verbenone express bioactive features/ J. Petrović, V. Kovalenko, A. Svirid, D. Stojković, [et al.] //Journal of Molecular Structure. – 2022. –Vol. 1251. –P.131999.

108. Synthesis of verbenindenes: A new class of chiral indenyl ligands derived from verbenone/ K.C. Rupert, C.C. Liu, T.T. Nguyen, M.A. Whitener, [et al.] //Organometallics. – 2002. –Vol. 21. – №. 1. –P.144-149.

109. Ye, B. Chiral cyclopentadienyl ligands as stereocontrolling element in asymmetric C–H functionalization/ B. Ye, N. Cramer //Science. – 2012. –Vol. 338. – №. 6106. –P.504-506.

110. Berndt, D. C. Substituent effects in the Lossen rearrangement of benzoyl acylhydroxamates/ D. C. Berndt, H. Shechter //The Journal of Organic Chemistry. –
1964. –Vol. 29. – №. 4. –P.916-918.

111. Guimond, N. Rhodium (III)-catalyzed heterocycle synthesis using an internal oxidant: improved reactivity and mechanistic studies/ N. Guimond, S. I. Gorelsky, K. Fagnou //Journal of the American Chemical Society. – 2011. –Vol. 133. – №. 16. – P.6449-6457.

112. SambVca 2. A web tool for analyzing catalytic pockets with topographic steric maps/ L. Falivene, R. Credendino, A. Poater, A. Petta, [et al.] //Organometallics. – 2016. –Vol. 35. – №. 13. –P.2286-2293.

113. Salzer, A. Zur reaktivität komplexgebundener carbocyclen: XV. Neue wege zu indenyl-diolefen-komplexen von cobalt und rhodium/ A. Salzer, C.Täschler //Journal of organometallic chemistry. – 1985. –Vol. 294. – №. 2. –P.261-266.

114. Ueura, K. An efficient waste-free oxidative coupling via regioselective C– H bond cleavage: Rh/Cu-catalyzed reaction of benzoic acids with alkynes and acrylates under air/ K. Ueura, T. Satoh, M. Miura //Organic Letters. – 2007. –Vol. 9. – N_{2} . 7. – P.1407-1409..

115. Ueura, K. Rhodium-and iridium-catalyzed oxidative coupling of benzoic acids with alkynes via regioselective C– H bond cleavage/ K. Ueura, T. Satoh, M. Miura //The Journal of Organic Chemistry. -2007. -Vol. 72. $-N_{\odot}$. 14. -P.5362-5367..

116. Formation of a Naphthalene Framework by Rhodium (III)-Catalyzed Double C– H Functionalization of Arenes with Alkynes: Impact of a Supporting Ligand and an Acid Additive/ V.B. Kharitonov, D.V. Muratov, Y.V. Nelyubina, D.A. Loginov //Synthesis. – 2022. –Vol. 54. – №. 22. –P.5119-5127.

117. Synthesis of Functionalized (η5-Indenyl) rhodium (III) Complexes and Their Application to C− H Bond Functionalization/ J. Terasawa, Y. Shibata, Y. Kimura, K. Tanaka //Chemistry–An Asian Journal. – 2018. –Vol. 13. – №. 5. –P.505-509.

118. A Planar-Chiral Rhodium (III) Catalyst with a Sterically Demanding Cyclopentadienyl Ligand and Its Application in the Enantioselective Synthesis of Dihydroisoquinolones/ E.A. Trifonova, N.M. Ankudinov, A.A. Mikhaylov, D. A. Chusov, [et al.] //Angewandte Chemie International Edition. – 2018. –Vol. 57. – N_{\odot} . 26. –P.7714-7718.

119. Ozols, K. Chiral cyclopentadienyl cobalt (III) complexes enable highly enantioselective 3d-metal-catalyzed C–H functionalizations/ K. Ozols, Y. S. Jang, N. Cramer //Journal of the American Chemical Society. – 2019. –Vol. 141. – №. 14. – P.5675-5680.

120. Synthesis of Overloaded Cyclopentadienyl Rhodium (III) Complexes via Cyclotetramerization of tert-Butylacetylene/ A.V. Kolos, Y.V. Nelyubina, B. Sundararaju, D.S. Perekalin //Organometallics. – 2021. –Vol. 40. – №. 22. –P.3712-3719.

121. Yan, X. A Class of Readily Tunable Planar-Chiral Cyclopentadienyl Rhodium
(III) Catalysts for Asymmetric C–H Activation/ X. Yan, J. Jiang, J. Wang
//Angewandte Chemie. – 2022. –Vol. 134. – №. 23. –P.e202201522.

122. Das Adhikari, G. K. Regio-and Stereoselective Synthesis of the Core Structure of Hexahydrobenzo [c] phenanthridine Alkaloids via Redox-Neutral Cp* Rh (III)-Catalyzed C–H/N–H Annulation of Cyclic Alkenes with Benzamides/ G. K. Das

Adhikari, R. Chebolu, P. C. Ravikumar //ACS omega. – 2020. –Vol. 5. – №. 37. – P.24033-24044.

123. Triphenylcyclopentadienyl Rhodium Complexes in Catalytic C–H Annulations.
Application for Synthesis of Natural Isocoumarins/ V.B. Kharitonov, D.V. Muratov,
Y.V. Nelyubina, [et al.] //The Journal of Organic Chemistry. – 2023. –Vol. 88. – №.
5. –P.2869-2883.

124. Smith, W. K., Silicon-modified metal-ammonia reduction of fluorene/ W. K.
Smith, J. N. Hardin, P. W. Rabideau //The Journal of Organic Chemistry. – 1990. –
Vol. 55. – №. 18. –P.5301-5302.

125. Rigby, S.S. Sigmatropic and Haptotropic Shifts in Complexes of Cyclopenta[1]phenanthrene/ S. S. Rigby // MS Thesis, 1997.

126. Kovalenko, V. Practical method for increasing optical purity of cis-verbenol/ V. Kovalenko, A. Krauchanka, K. Prokhorevich //Chirality. – 2019. –Vol. 31. – №. 10. –P.865-869.

127. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Benzyl Ketones and ALPHA., BETA.-Unsaturated Carbonyl and Phenolic Compounds with o-Dibromobenzenes to Produce Cyclic Products/ Y. Terao, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura //Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1999. –Vol. 72. – №. 10. –P.2345-2350.

128. Langli, G. Preparation of a bridged verbenindenyl ligand for metallocenes/ G. Langli, K. Undheim //Synthetic communications. – 2007. –Vol. 37. – №. 2. –P.309-315.

129. Chemistry with ADF/ G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, [et al.] //Journal of Computational Chemistry. – 2001. –Vol. 22. – №. 9. – P.931-967.

130. Gaussian /M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, [et al.] //, Gaussian. –Vol. 9.

131. Zhao, Y. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions/ Y. Zhao, D. G. Truhlar //The Journal of chemical physics. -2006. -Vol. 125. $-N_{\odot}$. 19.

8. Публикации по теме диссертационного исследования

Статьи в рецензируемых журналах

1. Arsenov, M. A. (Indenyl) rhodacarboranes. Electronic versus steric effects on the conformation of cyclic ligands/ M. A. Arsenov, **V. B. Kharitonov**, E. R. Sovdagarova, [et al.] //Journal of Organometallic Chemistry. – 2018. – Vol. 865. – P. 45-50.

Runikhina, S. A. Indenyl rhodium complexes. Synthesis and catalytic activity in reductive amination using carbon monoxide as a reducing agent/ S. A. Runikhina, M. A. Arsenov, V. B. Kharitonov, [et al.] //Journal of Organometallic Chemistry. – 2018. – Vol. 867. – P. 106-112

3. **Kharitonov, V. B.** Indenyl rhodium complexes with arene ligands: synthesis and application for reductive amination/ V. B. Kharitonov, M. Makarova, M. A. Arsenov, [et al.] //Organometallics. -2018. -Vol. 37. $-N_{\odot}$. 15. -P. 2553-2562.

4. **Kharitonov, V. B.** Synthesis and structure of bis (indenyl)-rhodium and-iridium complexes / Kharitonov, V. B., Nelyubina, Y. V., Kosenko, I. D., [et al.] //Journal of Organometallic Chemistry. – 2019. – Vol. 880. – P. 312-316.

5. **Kharitonov, V. B**. Fluorene complexes of group 9 metals: fluorene effect and application for reductive amination/ V. B. Kharitonov, E. Podyacheva, Y. V. Nelyubina, [et al.] //Organometallics. -2019. -Vol. 38. $-N_{\odot}$. 16. -P. 3151-3158.

Kharitonov, V. B. Muratov D. V., Loginov D. A. Indenyl complexes of Group
 9 metals: Synthetic and catalytic chemistry/ Kharitonov, V. B., Muratov, D. V.,
 Loginov, D. A. //Coordination Chemistry Reviews. – 2019. – Vol. 399. – P. 213027.

7. **Kharitonov, V. B.** Easy Access to Versatile Catalytic Systems for C– H Activation and Reductive Amination Based on Tetrahydrofluorenyl Rhodium (III) Complexes/V. B. Kharitonov, S. A. Runikhina, Y. V. Nelyubina, [et al.] //Chemistry– A European Journal. – 2021. – Vol. 27. – N_{\odot} . 42. – P. 10903-10912.

8. Losev, M. A. Reductive coupling of nitroarenes with carboxylic acids–a direct route to amide synthesis/ M. A. Losev, A. S. Kozlov, **V. B. Kharitonov**, [et al.] //Organic & Biomolecular Chemistry. – 2023. – Vol. 21. – №. 42. – P. 8477-8481.

9. **Kharitonov V. B.** Planar Chiral Rhodium Complex Based on the Tetrahydrofluorenyl Core for Enantioselective Catalysis/ V. B. Kharitonov, E. S. Podyacheva, D. A. Chusov, [et al.] //Organic Letters. -2023. - Vol. 25. - No. 49. - P. 8906-8911.

10. **Kharitonov V. B.** Tetrahydrofluorenyl rhodium complexes: positive impact of p-methoxybenzyl substituent on catalytic annulation reactions/ V. B. Kharitonov, , Y. V. Nelyubina, D. V.Muratov, [et al.] //Mendeleev Communications. -2024. - Vol. 34. $- N_{\odot}$. 1. - P. 57-60.

11. **Kharitonov V. B.** Rhodium Catalysts Based on Phenyl Substituted Cp Ligands for Indole Synthesis via Oxidative Coupling of Acetanilides and Alkynes/ V. B. Kharitonov, D. V. Muratov, A. N. Rodionov, [et al.] //Advanced Synthesis & Catalysis. -2024. - Vol. 366. - No. 22. - P. 4729-4736.

12. **Харитонов, В. Б.,** Доступные стратегии синтеза инденов для металлокомплексного катализа / В. Б. Харитонов, Д.А. Логинов // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2024. – Т. 73. – № 10. – С. 2787-2800.

Сборники тезисов

13. **Kharitonov V. B.**, Loginov D. A. Indenyl rhodium(III) complexes: Synthetic and catalytic chemistry // Book of abstracts 5th European Inorganic Chemistry Conference (5-EICC); Moscow, Russia, June 24-28 2019 – P. 141

14. **Kharitonov V. B.**, Loginov D. A. Fluorene complexes of 9 group metals: synthesis and catalytic application // Book of abstracts Organometallic Chemistry Around the World (7th Razuvaev Lectures), Nizhny Novgorod, September 16-21, 2019 – P. 31

15. **Kharitonov V. B.**, Chusiv D.A., Loginov D. A. Fluorene effect on metal complex-catalyzed reductive amination of carbonyl compounds // Book of abstracts Chemistry of Organoelement compounds and polymers 2019 (INEOS 65); Moscow, Russia, November 19-22, 2019 – P. 69

16. **Kharitonov V. B.**, Loginov D. A. Versatile Catalytic Systems for C–H Activation and Reductive Amination Based on Tetrahydrofluorenyl Rhodium

Complexes // Book of abstracts XXVIII International Chugaev conference on coordination chemistry, Tuapse, Russia, October 3-8, 2021 – P. 214

17. **Kharitonov V. B.**, Loginov D. A. Tetrahydrofluorenyl skeleton as a promising platform for catalyst design // Book of abstracts «New Emerging Trends in Chemistry» Conference, Erevan, Armenia, September 24-28, 2023 – P. 84

18. **Kharitonov V. B.**, Loginov D. A. Indenyl complexes of rhodium: from fundamental aspects to efficient catalysis / Book of abstracts 30th International conference on organometallic chemistry «ICOMC», Agra, India, July 14-18, 2024 – P. 335