

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

На правах рукописи

КОЛОС

Андрей Владимирович

**РЕАКЦИЯ ЦИКЛИЗАЦИИ АЛКИНОВ
КАК ОБЩИЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПИ-КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ**

1.4.8. – Химия элементоорганических соединений

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) в лаборатории металлоорганических соединений (№101).

Научный руководитель: **Перекалин Дмитрий Сергеевич** - доктор химических наук, заведующий лабораторией металлоорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Оглавление.

1. Список сокращений	4
2. Введение	5
3. Литературный обзор	9
Введение.....	9
Классификация реакций циклизации	11
Реакции [3 + 2] циклизации.....	11
Реакции [2 + 2+1] циклизации	13
Известные реакции циклизации для разных переходных металлов	15
Выводы и перспективы развития области	55
4. Обсуждение результатов.	57
Реакции бисэтиленового комплекса родия (I) с алкинами.....	57
Реакции циклооктадиенового комплекса родия (I) с алкинами.	69
Тетрамеризация терминальных алкинов в координационной сфере родия....	74
Перекрестная циклизация двух разных алкинов в координационной сфере родия.....	78
Особенности реакций циклопентадиенильных комплексов родия(I) с галогенами.	87
Разделение рацемических циклопентадиенильных комплексов Rh(III).....	100
Исследование каталитической активности комплексов.....	103
5. Экспериментальная часть.	111
6. Выводы	180
7. Список литературы.....	181
8. Список публикаций автора по теме диссертации	206

1. Список сокращений

- COD – 1,5-циклооктадиен
- Cp – цикlopентадиенил-анион
- Cp* – пентаметилциклопентадиенил-анион
- *ee* – энантиомерный избыток
- HRMS – масс-спектрометрия высокого разрешения
- THF – тетрагидрофуран
- RT – проведение реакции при комнатной температуре
- DCM – дихлорметан
- DCE – 1,2-дихлорэтан
- Boc – трет-бутилоксикарбонил
- Piv – пивалоил
- DMSO – диметилсульфоксид
- TFE – трифторэтанол
- DMAD – диметилацетилендикарбоксилат

2. Введение

Актуальность работы

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

Степень разработанности темы исследования

Открытие возможности функционализации С-Н связей с использованием комплексов родия с циклопентадиенильными лигандами вызвало взрывной рост работ. Несмотря на большой интерес многих ведущих ученых потенциал темы ещё не раскрыт до конца, а круг исследованных катализаторов и реакций остается ограниченным. Это связано с тем, что исследователи чаще всего получают модифицированные циклопентадиенильные комплексы родия путем многостадийного органического синтеза. Известны единичные (но при этом успешные) примеры использования реакций циклизации алкинов в координационной сфере переходных металлов для синтеза циклопентадиенильных лигандов. Такой подход позволяет за 1-2 стадии получить комплексы с функционализированными циклопентадиенилами.

Цель и задачи работы

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

Для достижения этой общей цели нами решались следующие взаимосвязанные задачи:

1. Изучение реакций олефиновых комплексов родия (I) с алкинами, которые позволяют синтезировать циклопентадиенильные производные;
2. Разделение рацемических смесей планарно хиральных циклопентадиенильных комплексов для получения хиральных катализаторов;
3. Исследование стерео и региоселективности полученных циклопентадиенильных комплексов в модельных реакциях C-H активации;

Научная новизна работы. В результате работы предложены неизвестные ранее подходы, позволяющие в 1-2 стадии получать из доступных алкинов разнообразные родиевые катализаторы с циклическими пи-лигандами. Также разработан новый метод разделения планарно-хиральных циклопентадиенильных комплексов родия на энантиомеры с использованием коммерчески доступных аминспиртов.

Теоретическая значимость. Определены закономерности взаимодействия олефиновых комплексов родия с терминальными и интернальными алкинами. Предложены схемы превращений, которые можно использовать для объяснения и предсказания строения образующихся продуктов.

Практическая значимость. Предложены методы синтеза родиевых катализаторов для широкого спектра реакций C-H активации. Разработан хроматографический метод разделения планарно-хиральных катализаторов, через образование диастереомерных аддуктов, который может быть использован для получения хиральных полусэндвичевых комплексов переходных металлов.

Методология и методы диссертационного исследования

Методология основана на анализе литературных данных об имеющихся способах получения циклопентадиенильных комплексов родия путем циклизации алкинов в координационной сфере металла, методов создания связи циклопентадиенил-родий, применения комплексов циклопентадиенил-родий в

каталитических реакциях. После выявления оптимальных синтетических подходов был осуществлен синтез и исследование химического поведения циклопентадиенильных комплексов. На заключительном этапе была исследована каталитическая активность полученных комплексов в реакциях C-H активации ароматических соединений. Для проведения исследования использовались различные физико-химические методы анализа: ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , высокоэффективная жидкостная хроматография на хиральных стационарных фазах, масс-спектрометрия высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Синтез комплексов родия с замещенными циклопентадиенильными лигандами из алкинов;
- Каталитическая активность и селективность полученных комплексов в реакциях C-H активации арилгидроксоматов.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, постановке задач, в планировании и проведении экспериментов, интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций и представлении докладов по теме диссертации на конференциях.

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 квантово-химическими расчетами.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены лично автором на следующих конференциях: VII Международная конференция по химии для молодых ученых «Mendeleev 2021» (Санкт Петербург, 2021), III Научная конференция с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященной 145-летию со дня рождения академика А.Е. Арбузова (Казань 2022), VI Международная научная

конференция “Успехи синтеза и комплексообразования” (Москва 2022), IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022» (Нижний Новгород 2022), Всероссийская научная конференция «Современные проблемы органической химии 2023», посвященной 65-летию со дня основания НИОХ СО РАН (Новосибирск 2023). Всероссийская конференция с международным участием «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической химии» (Санкт Петербург 2023), XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (Нижний Новгород, 2024), «Химия неопределённых соединений: алкинов, алкенов, аренов и гетероаренов», посвященная научному наследию Михаила Григорьевича Кучерова (Санкт Петербург 2024), «30th International conference on Organometallic Chemistry» (Агра, 2024), VIII международная конференция по химии для молодых ученых «Mendeleev 2024» (Санкт Петербург, 2024), XV конференция молодых учёных по общей и неорганической химии, посвящённая 165-летию со дня рождения Николая Семёновича Курнакова (Москва 2025), Научная конференция-школа «Новые горизонты катализа и органической химии» (Москва 2025).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 5 статей в международных научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах Scopus и Web of Science, а также 12 тезисах докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 208 страницах. Работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части и заключения, содержит 109 схем, 20 рисунков, 1 таблицу. Список литературы содержит 213 наименований.

3. Литературный обзор

Введение

Циклопентадиенильные комплексы переходных металлов играют важную роль в современной металлоорганической химии и гомогенном катализе. За счёт формального анионного заряда и полидентатной координации Cp лиганд прочно связывается с металлом и обеспечивает термическую стабильность комплексов, а также контролируемое электронное и пространственное окружение [1,2]. Важным направлением в разработке новых катализаторов является модификация циклопентадиенильного лиганда с целью изменения активности, селективности и устойчивости комплексов [3,4]. Как правило, такие модифицированные Cp -лиганды получают методами органического синтеза после чего координируют к соответствующему металлу [5–8] (Схема 1).

Однако существует альтернативный подход, основанный на сборке циклопентадиенильного лиганда *in situ* непосредственно в координационной сфере металла из алкинов. Этот метод является относительно редким, но обладает рядом привлекательных особенностей. Во-первых, он позволяет сократить общее число стадий синтеза до одной или двух. Во-вторых, он даёт возможность вводить сразу несколько заместителей в Cp -кольцо в ходе одной трансформации. Более того, в ряде случаев с помощью такого подхода удаётся получить структуры недоступные традиционными методами органического синтеза.

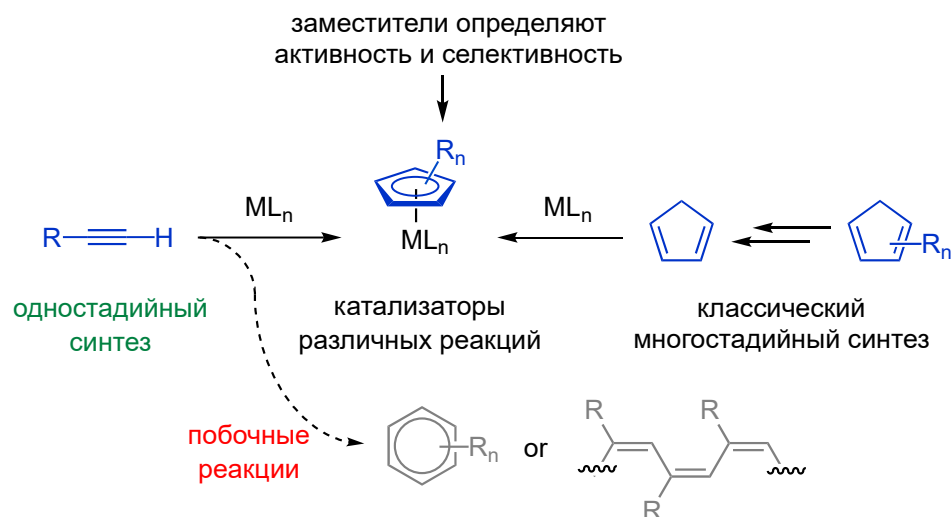


Схема 1. Классический синтез замещенных циклопентадиенильных комплексов и циклизация алкинов.

Тем не менее, данный путь сопряжён с рядом ограничений. Реакции циклизации алкинов сложно контролировать, поэтому синтезируемые Cr-лиганды часто содержат лишь ограниченный набор заместителей — это преимущественно электронно-акцепторные (Ph, COOMe) [9,10] или объёмные (^tBu, TMS) группы [11,12]. Кроме того, алкины обладают высокой реакционной способностью по отношению к металлам с координационными вакансиями и обычно продолжают реагировать вплоть до образования насыщенных сэндвичевых комплексов [13–17]. Такие соединения наиболее термодинамически стабильны, но из-за этого не проявляют каталитической активности. В связи с этим синтез из алкинов полусэндвичевых комплексов, пригодных для катализа, представляет собой трудную синтетическую задачу. Для её решения применяют вспомогательные лиганды, временно блокирующие координационные позиции у металла (например, карбонилы [18], диены [19,20], фосфины [21–24] или арены [25]).

Настоящий обзор посвящён рассмотрению методов синтеза циклопентадиенильных комплексов переходных металлов из алкинов. Основное внимание уделено практическим аспектам и реакциям, дающим высокие выходы продуктов. Мы надеемся, что наши рекомендации будут полезны для исследователей, планирующих синтез аналогичных систем. Кроме того, обзор включает анализ общих закономерностей, определяющих селективность

циклизации в циклопентадиенильные лиганды. Рассмотрено влияние заместителей в алкинах и природы металла на этот процесс, а также механизмы реакций.

Несмотря на успех подобных методов и их широкое применение в последние 15 лет для синтеза родиевых катализаторов реакций C-H активации [10,20,26,27], насколько нам известно, не существует ни одного обзора на эту тему. Вместе с тем, следует упомянуть обзоры по смежным органическим реакциям циклизации алкинов [28] и образованию фульвенов [29], а так же по образованию ареновых комплексов из алкинов [30]. Настоящий обзор охватывает опубликованные данные с 1950 по 2025 год, полученные на основе поиска в базе SciFinder, а также опыта собственной работы авторов в этой области.

Классификация реакций циклизации

Циклизация или полимеризация алкинов в присутствии переходных металлов — это крайне выгодный процесс с термодинамической точки зрения. Наиболее типичным направлением является [2+2+2]-циклотримеризация с образованием ароматического бензольного кольца [31,32]. Реже наблюдается [2+2]-циклизация с образованием ароматических циклобутадиеновых комплексов [33,34]. Циклопентадиенильные комплексы также ароматичны, однако их образование происходит существенно реже, что вероятно связано с нечетным числом атомов углерода в Cr-кольце. В отличие от бензола и циклобутадиена, сборка Cr-лиганда из алкинов требует добавления нечетного углеродного атома, поэтому такие превращения можно классифицировать по происхождению этого дополнительного атома.

Реакции [3 + 2] циклизации

Сначала мы рассмотрим реакции [3+2]-циклоприсоединения, в которых лишь одна молекула алкина участвует как источник двух атомов углерода для циклопентадиенила, тогда как оставшиеся три атома поступают из другого лиганда, уже связанного с металлом (Схема 2). Наиболее распространённым и

хорошо изученным вариантом реакций такого типа является взаимодействие алкинов с аллильными комплексами переходных металлов (схема 2а). Впервые возможность этого превращения была продемонстрирована коллективом под руководством А. З. Рубежова в ИНЭОС РАН [35,36]. Для завершения образования Ср-лиганда по этой схеме необходимо удаление двух атомов водорода. Чаще всего это происходит с выделением молекулярного H_2 , однако также известны более сложные механизмы с вовлечением других лигандов в качестве акцепторов водорода [37]. Типичными исходными соединениями для этого метода являются полусэндвичевые комплексы поздних переходных металлов (Fe, Ru, Co, Rh, Ir), с аллильным и галогенидным лигандом. При этом для освобождения координационного места у металла для входящего алкина галогенид удаляют с помощью солей серебра. В то же время, в отдельных случаях реакция протекает и без предварительной активации [25]. Преимуществом этого подхода является высокая доступность исходных аллильных комплексов с различными заместителями.

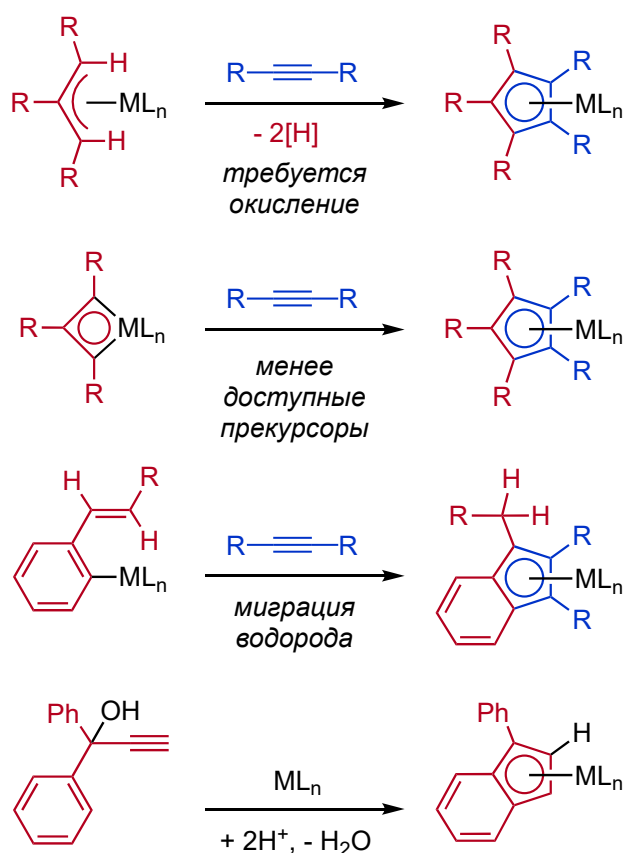


Схема 2. Синтез циклопентадиенильных комплексов по реакции 3+2.

Другим вариантом реакции типа $[3+2]$ является использование в качестве исходных соединений металациклобутадиеновых комплексов (Схема 2b). Такой подход был впервые реализован Р. Широком для синтеза циклопентадиенильных комплексов вольфрама [38]. В отличие от аллильных комплексов, данный путь не требует удаления атомов водорода, что делает его более надёжным и селективным. В то же время доступность исходных металациклобутадиеновых комплексов значительно ниже, поскольку их как правило получают по реакции $[2+2]$ -циклоприсоединения алкинов к карбиновым комплексам. Поэтому данный подход в основном был использован синтеза соединений, вольфрама и рения, которые образуют стабильные металациклобутадиеновые производные.

Ещё одним вариантом превращений типа $[3+2]$ является реакция алкинов с σ -арильными комплексами металлов, содержащими винильную группу в орто-положении. В результате образуется инденильный лиганд, три атома которого происходят из ароматического кольца и боковой винильной цепи, тогда как два дополнительных атома поступают из алкина [39,40]. В этом процессе двойная связь выступает как источник нечетного атома углерода, а также принимает на себя лишний атом водорода. Следует упомянуть также родственный подход с использованием легкодоступного дифенилпропаргилового спирта [41]. В этом случае инденильный лиганд образуется из одной молекулы алкина за счёт участия пропаргильного атома углерода и двух атомов фенильного кольца. Этот метод представляет практический интерес, поскольку позволяет получать полусэндвичевые, каталитически активные комплексы в одну стадию [41].

Другие реакции $[3+2]$, приводящие к сборке Ср-лигандов менее распространены. Большинство из них представлены единичными примерами и будут рассмотрены далее в разделах, посвящённых отдельным металлам.

Реакции $[2 + 2+1]$ циклизации

В реакциях циклизации типа $[2+2+1]$ источником нечетного атома углерода чаще всего служит одна из молекул алкина (схема 3a). Наиболее распространённый путь начинается с образования σ -алкинильного комплекса из

терминального алкина. В зависимости от условий (присутствие кислоты или основания), такой комплекс может также существовать в форме винилиденового производного. Дальнейшее двукратное присоединение дополнительных молекул алкина по связи металл–углерод и внутримолекулярная циклизация приводят к образованию интермедиата с σ -связанным фульвеновым фрагментом. При протонировании фульвен может отщепиться в виде органического соединения, если у металла недостаточно вакансий для π -координации [10,42–44], либо остаться в координационной сфере металла как π -лиганд [15,19,45]. Однако чаще он превращается в стабильный ароматический циклопентадиенильный комплекс. При этом экзоциклический атом фульвена дополнительно присоединяет атом водорода или нуклеофил [15,46]. Этот путь является наиболее удобным методом сборки Cr-лигандов из алкинов. Однако его практическое применение ограничено конкурирующими реакциями: $[2+2+2]$ -циклотримеризацией с образованием аренов, а также полимеризацией алкинов. Для минимизации побочных процессов часто используют алкины с объёмными заместителями, такими как $t\text{Bu}$ [47].

Другим источником нечетного атома углерода в реакциях $[2+2+1]$ может быть карбиновый лиганд в комплексе металла (схема 3b). В этом случае добавление двух эквивалентов алкина приводит к образованию циклопентадиенильного лиганда непосредственно, без промежуточных перегруппировок и реагентов [48–50]. Этот путь отличается высокой селективностью, однако его применение ограничено низкой доступностью карбиновых комплексов. Как правило, такие соединения получают посредством метатезиса алкинов в биядерных комплексах молибдена, вольфрама и родственных металлов.

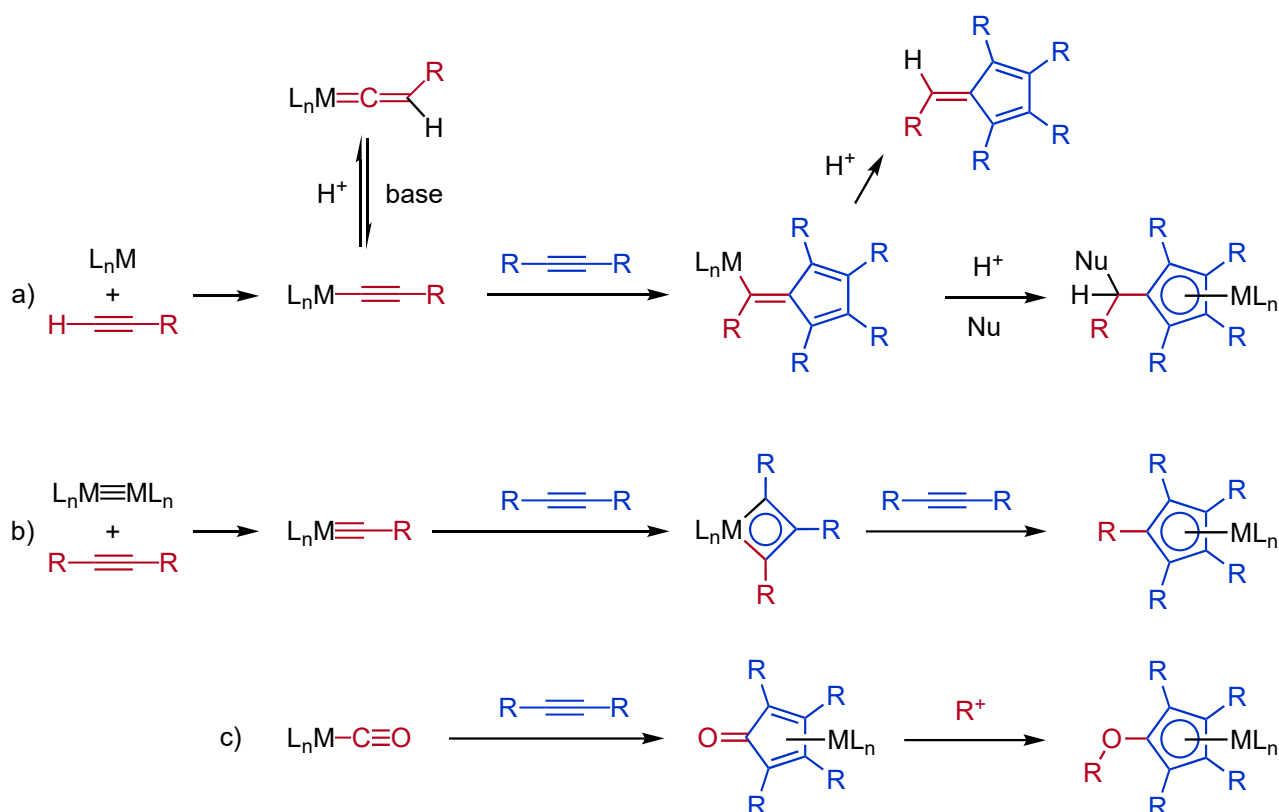


Схема 3. Синтез циклопентадиенильных комплексов по реакции 2+2+1.

Наконец ещё один вариант реализуется при использовании карбонильных лигандов. В сочетании с двумя молекулами алкина молекула CO легко превращается координированный циклопентадиенон [51] (схема 3с). Этот процесс структурно и механистически аналогичен реакции Реппе [52]. Полученный циклопентадиеноновый лиганд можно превратить в алкоксициклопентадиенил при протонировании [16,51] или алкилировании кислородного атома с использованием сильных электрофилов, таких как Me_3OBF_4 или $MeOTf$ [51].

Известные реакции циклизации для разных переходных металлов

Насколько нам известно, для большинства ранних переходных металлов, таких как Ti, Zr, Hf, V, Nb, получение циклопентадиенильных комплексов из алкинов не описано. Для титана описан только родственный каталитический синтез 1,3,6-три-*трет*-бутилфульвена **2** (схема 4), а для циркония описан синтез свободных тетразамещённых циклопентадиенов [53] и фульвенов [54] в стехиометрическом варианте. Также не известна циклизация алкинов в Sr-лиганды для никеля и платины.

Титан

Каталитический синтез 1,3,6-три-*трет*-бутилфульвена **2** описан в присутствии феноксидных производных титана (IV) [43] (схема 4). Предкатализатор **1** для циклизации образуется из доступного TiCl_4 и 2,6-дифенилфенола, далее он обрабатывается ацетиленидом лития. После этого катализатор добавляют к раствору *трет*-бутилацетилена в бензоле. За 3.5 дня при 100°C целевой фульвен образуется с выходом 62%, продукт отделяют хроматографически от других продуктов димеризации и тримеризации. Несмотря на невысокую селективность реакции образования фульвена она является привлекательной за счет использования дешевых и доступных исходных компонентов реакции и очень низкой загрузке катализатора (1%).

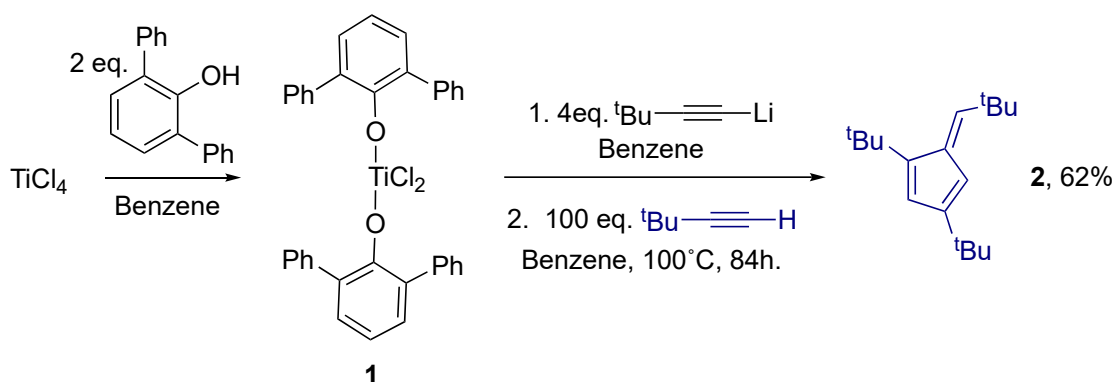


Схема 4.

Тантал

Для тантала в целом характерно образование карбиновых комплексов [55,56]. Несмотря на это в литературе удалось обнаружить только один пример циклизации карбинового комплекса с алкинами приводящий к образованию циклопентадиенильного лиганда. Исходный карбиновый комплекс тантала **3** стабилизированный ZnCl_2 , синтезируют в три стадии из TaCl_5 [57,58]. Этот комплекс в мягких условиях реагирует с интернальными и терминальными алкинами с образованием циклопентадиенильных производных тантала (IV) $\text{Cr}'\text{TaCl}_4$ **4** или **5** [50] (схема 5). Окисление тантала происходит за счет хлорированных растворителей. Циклопентадиенильный лиганд построен из фрагмента карбинового лиганда и двух молекул алкина по схеме $[2+2+1]$

циклизации. При добавлении к карбиновому комплексу менее стерически загруженного (по сравнению с *трет*-бутилацетиленом) терминального алкина – *изо*-бутилацетилена образуется смесь изомерных комплексов. Если вести реакцию без растворителя или использовать инертный толуол, то в этих условиях, окисления тантала не происходит и выделяются цикlopentadiенильные комплексы тантала (III) содержащие пи-координированный алкин.

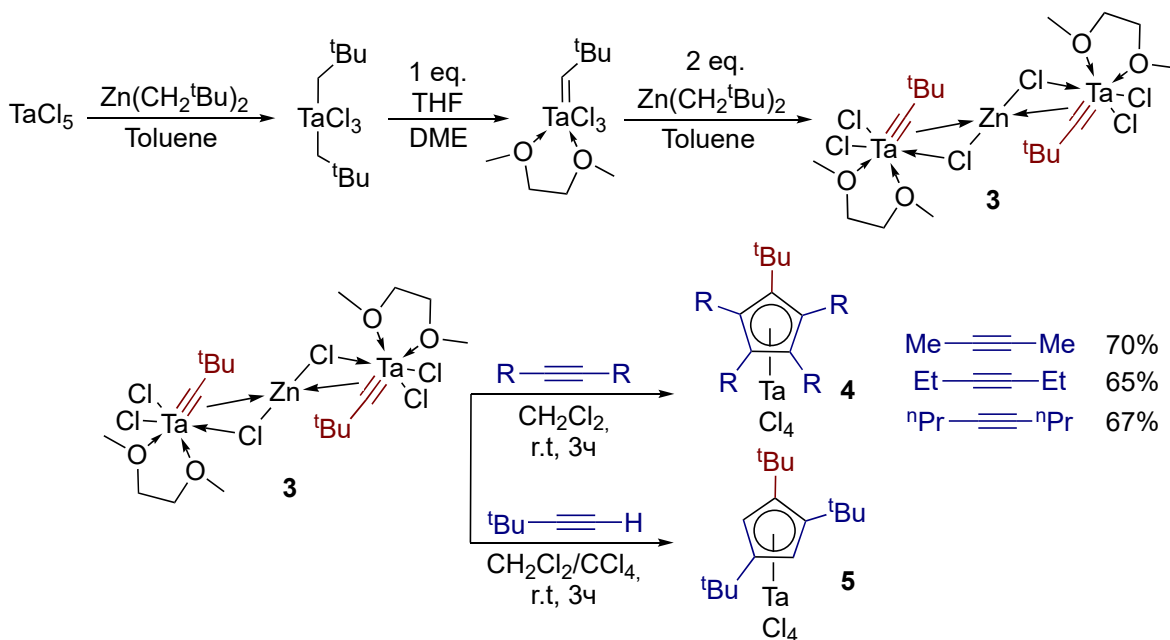


Схема 5.

Хром

Обработка смеси CrCl_3 и диметилацетилена алкилалюминиевыми реагентами AlR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ или ^nPr) с последующим восстановлением LiAlH_4 или водным раствором дитионита, позволяет получить цикlopentadiенил-бензольный комплекс хрома (C_5Me_5) $\text{Cr}(\text{C}_6\text{Me}_6)$ **7** с выходом 60-70% [59] (Схема 6). Этот метод синтеза является удобным с практической точки зрения. Цикlopentadiенильный лиганд очевидно построен только из молекул алкина без участия AlMe_3 , поскольку другие алкилалюминиевые производные (AlEt_3 , Al^nPr_3) дают тот же продукт. Напротив, использование диэтилацетилена в такой циклизации приводит к продукту **7**, содержащему только этильные заместители.

Позднее авторами была предложена схема такого превращения [60], однако без надежных доказательств механизма.

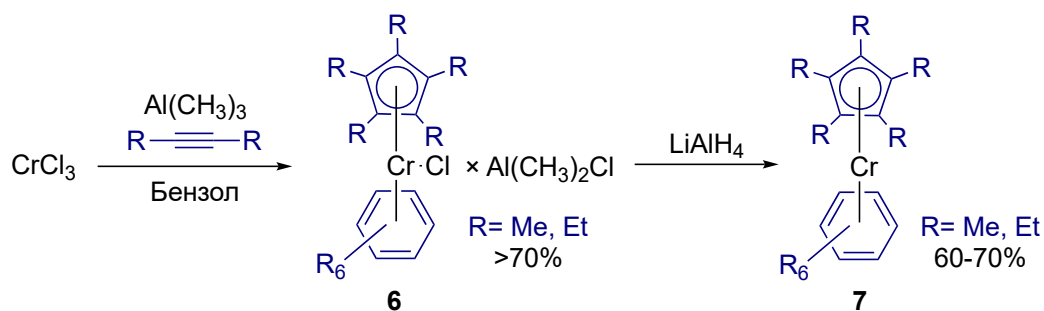


Схема 6.

Другие циклизации с участием комплексов хрома представляют ограниченный практический интерес из-за экзотического строения продуктов и скромных выходов. Так взаимодействие $\text{Cr}(\text{CO})_6$ с диэтиламидом лития приводит к образованию карбенового комплекса Фишера **8**, который при нагревании реагирует с фенилацетиленом [61] (Схема 7). В результате реакции образуется комплекс **9**, в котором циклопентадиенильный лиганд дополнительно связан с атомом хрома при помощи бокового заместителя. Остов циклопентадиенила образуется по схеме $[2+2+1]$ циклизации, при этом лиганд целиком построен из 5 молекул фенилацетилена и одной молекулы CO . Примечательно, что карбеновый лиганд из начального комплекса не входит в структуру образующегося продукта. Реакция начинается с диссоциации одной молекулы CO и двух последовательных $[2+2]$ циклизаций фенилацетилена с карбеновым комплексом **8**. Затем после перегруппировки отщепляется фрагмент карбена Фишера и формируется пятичленный металацикл. Этот металацикл присоединяет третью молекулу фенил ацетилена, что приводит к образованию циклопентадиенового кольца, связанного с хромом экзоциклическим углеродом через двойную связь. Оставшаяся углеродная цепь формируется из двух молекул фенил ацетилена линейно присоединяющихся «голова к хвосту», после чего процесс олигомеризации завершается внедрением CO группы в связь $\text{Cr}-\text{C}$.

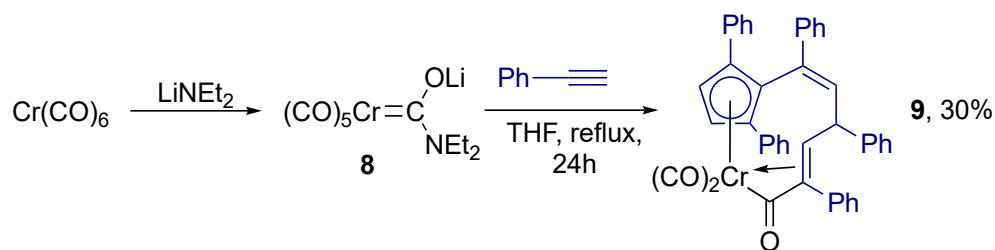


Схема 7.

Карбеновые комплексы хрома **10**, которые уже содержат тройную связь, реагируют с алкинами иначе (Схема 8а). В этом случае Фишеровский карбен не удаляется в процессе реакции, а служит C_3 компонентой в [3+2] циклизации циклопентадиенильного кольца [62]. Данный синтез обычно приводит к смеси двух циклопентадиенильных комплексов **11** и **12**, лиганд в первом комплексе формируется из карбенового лиганда, двух молекул интернального алкина и молекулы CO, а второй продукт **12** путем присоединения третьей молекулы интернального алкина и CO к комплексу **11** (Схема 8б). Авторы исследовали реакцию на большой выборке арильных заместителей в структуре изначального карбенового комплекса, однако почти во всех реакция выход каждого из продуктов не превышает 30%.

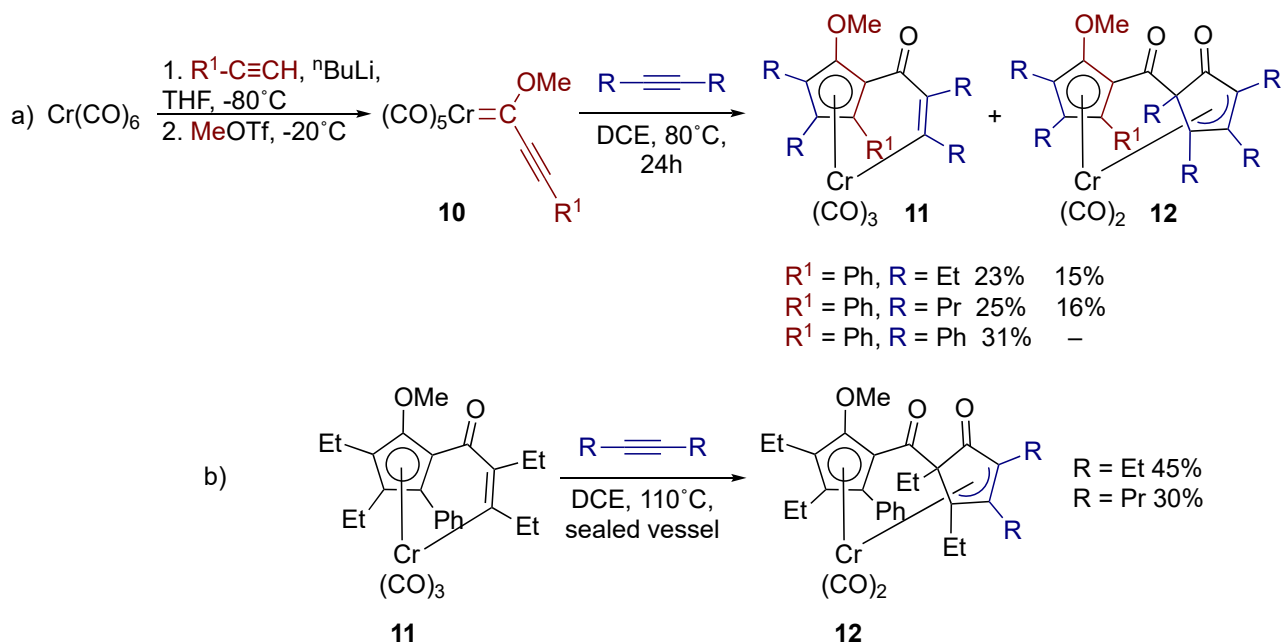


Схема 8.

Молибден

Полифенильный цикlopентадиенильный комплекс молибдена $\text{Mo}(\text{C}_5\text{Ph}_5)$ **14** можно получить в результате необычной циклизации толана в координационной сфере металла [63,64] (схема 9). В процессе реакции молекула дифенилацетилена разрывается по тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$. Для изоструктурных комплексов вольфрама удалось выделить промежуточные соединения и предположить механизм реакции (см. раздел про вольфрам, схемы 16 и 17). С скромный выход данного синтеза (8%) компенсируется доступностью исходных реагентов (авторы предлагают вести реакцию *one pot* начиная с $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и толуола) и легкостью выделения продукта реакции, который отфильтровывается из реакционной смеси. Стоит отметить, что на данный момент это единственный известный способ получения $\text{Mo}(\text{C}_5\text{Ph}_5)$ **14**.

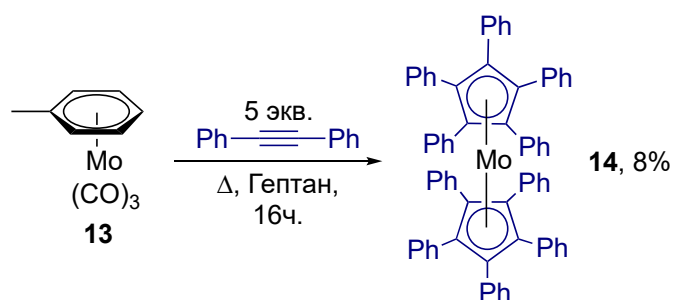


Схема 9.

Кроме этого примера того, описано образование фульвенового лиганда **16** из трех молекул терминального алкина в координационной сфере молибдена **15**. В ходе реакции цикlopентадиеноновый лиганд диссоциирует освобождая вакансии на металле для [2+2+1] циклизации алкина [45] (схема 10).

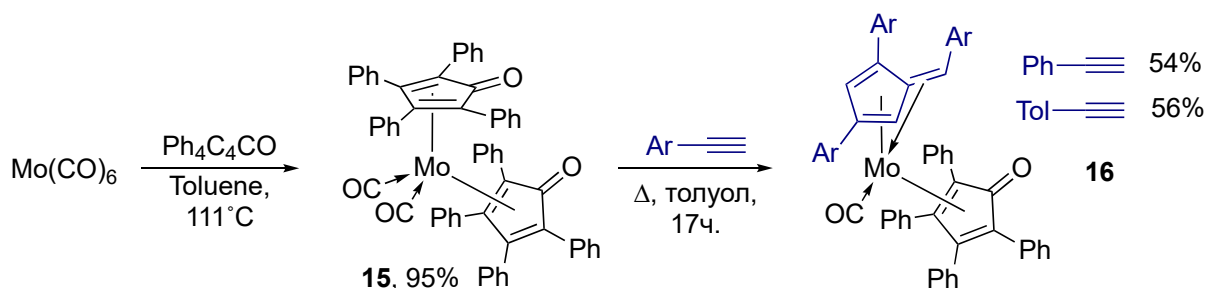


Схема 10.

Описано так же формирование цикlopентадиенильного лиганда из двух молекул алкина и одной молекулы изонитрила, однако из-за координационной

насыщенности комплекса реализуется только η^2 -тип координации нового цикlopентадиенового лиганда [65]. Изонитрил циклизуется с молекулами алкина подобно монооксиду углерода.

Вольфрам

В ходе поиска эффективных катализаторов Ричард Шрок обнаружил, что карбиновый комплекс вольфрама $(^t\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{CEt}$ **18** не может катализировать метатезис алкинов неограниченно долго [38] (Схема 11). При добавлении к нему избытка алкина в течение нескольких дней наблюдается образование цикlopентадиенильного комплекса вольфрама **19**, лиганд в котором построен из двух молекул интернального алкина и одного карбинового лиганда. Образование цикlopентадиенильного комплекса оказалось путем дезактивации катализатора метатезиса.

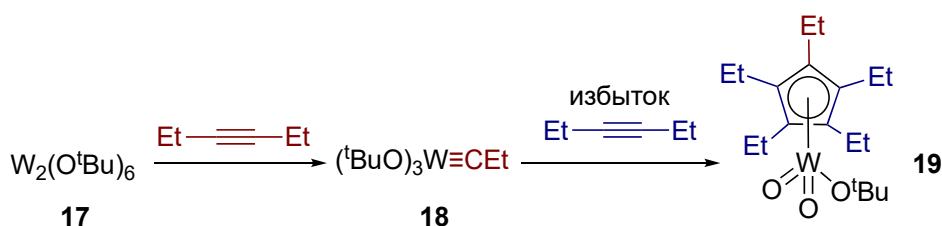


Схема 11. Процесс дезактивации катализатора метатезиса алкинов.

Исследование данных реакций показало, что промежуточно образуются вольфрамоциклобутадиеновые комплексы **20**, к которым можно присоединить молекулу другого алкина, таким образом получив комплексы **19** с двумя разными типами заместителей цикlopентадиенильном лиганде [66,67] (Схема 12).

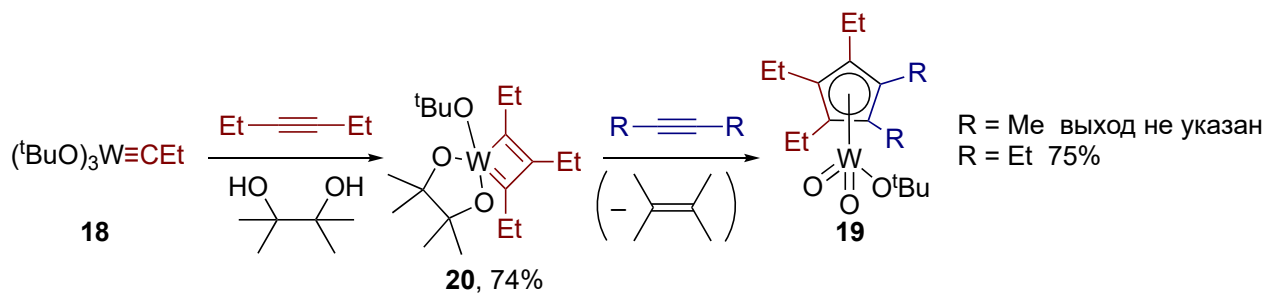


Схема 12.

Похожие вольфрамоциклобутадиеновые комплексы **21** с хлоридными лигандами так же могут быть использованы для циклизации в

циклопентадиенильные комплексы (Схема 13). Однако при этом образуется два разных комплекса вольфрама **22** и **23** с одинаковыми циклопентадиенильными лигандами и разной степенью окисления. Обработка реакционной смеси PCl_5 позволяет перевести продукт **22** с координированным алкином в димерный комплекс $[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{WCl}_4]_2$ **23**.

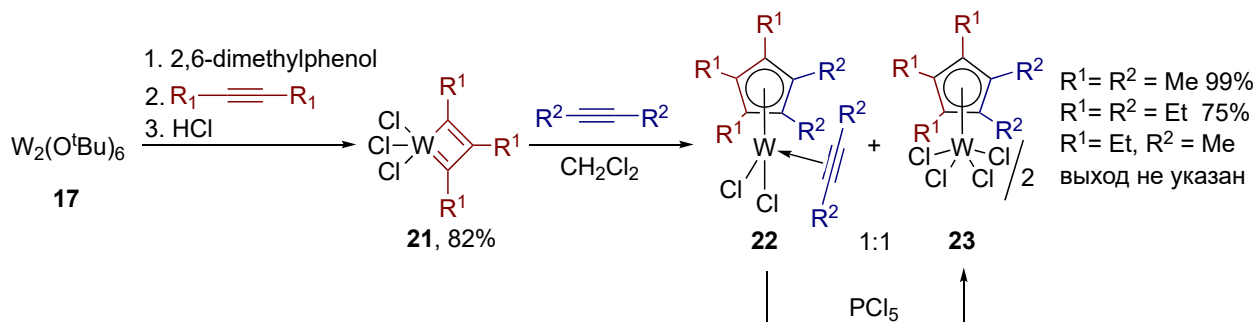


Схема 13.

Использование подходов приведенного на схемах 12 и 13 позволило эффективно синтезировать гетерометаллические комплексы в которых два циклопентадиенильных лиганда связано мостиком [48,49]. Однако эти подходы не позволяют селективно синтезировать комплекс, построенный из двух разных интернальных алкинов (схема 14). В качестве продукта реакции наблюдается смесь двух комплексов с различным расположением заместителей в циклопентадиенильном кольце. Образование смеси изомерных комплексов **19** можно объяснить промежуточным образованием из вольфрамоциклобутадиена η^3 -циклопропенильного лиганда **24**, который затем взаимодействует с молекулой алкина [66].

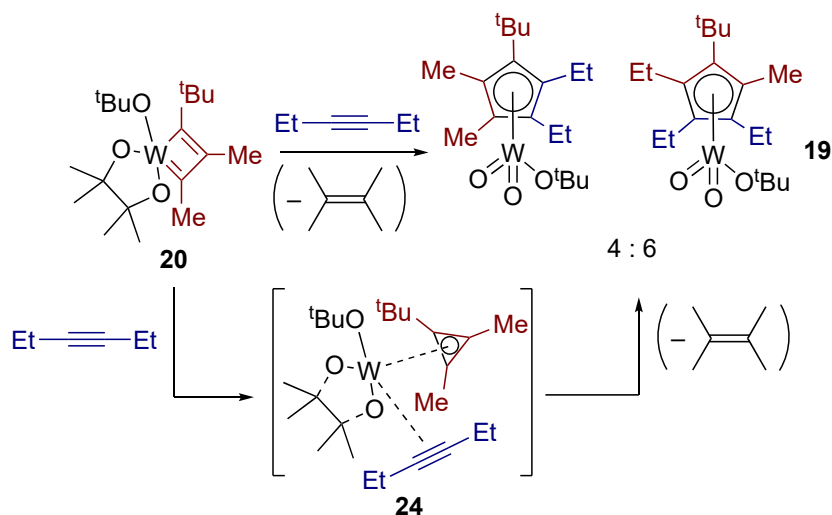


Схема 14.

Было обнаружено что карбиновые комплексы могут вступать в циклизацию даже с такими алкинами, которые уже координированы к другому металлу. Так, комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CR}$ **25** реагирует при нагревании с комплексом $\text{W}(\text{CO})(\text{PhC}\equiv\text{CPh})_3$ **26**, содержащим три π -координированные молекулы ацетилена [68] (схема 15). Из карбинового лиганда и двух алкиновых групп формируется новый циклопентадиенильный лиганд **27**. Третья молекула алкина, не вступившая в циклизацию остается в координационной сфере в виде мостикового лиганда. Наилучшие выходы достигаются при использовании метилкарбинового комплекса, видимо по причине его меньшей стерической загруженности в сравнении с толил-замещённым.

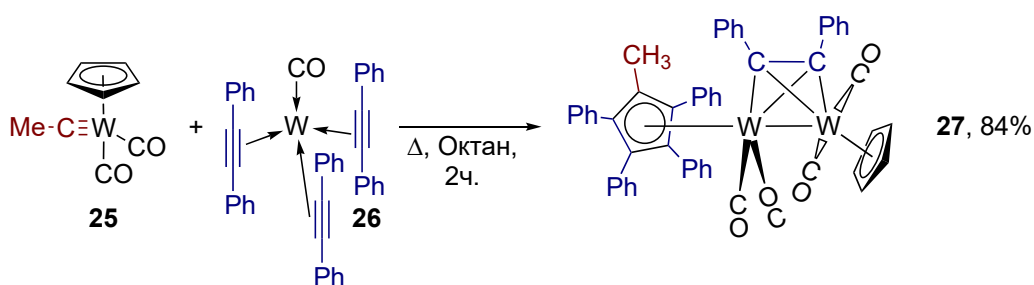


Схема 15.

Карбонильный комплекс вольфрама $\text{W}(\text{CO})(\text{PhC}\equiv\text{CPh})_3$ **26**, также как и упомянутый ранее ареновый комплекс молибдена $(\eta^6\text{-toluene})\text{Mo}(\text{CO})_3$ (см. схему 9), может сам реагировать с алкинами с образованием сэндвичевых циклопентадиенильных комплексов (схема 16). При реакции с толаном в запаянной ампуле при 120°C на ряду с растворимыми металлоорганическими

продуктами образуется красный осадок декафенилвольфрамоцена **28**, который легко очищается поскольку не растворяется в органических растворителях (схема 16). Этот подход является единственным методом синтеза декафенилвольфрамоцена [9].

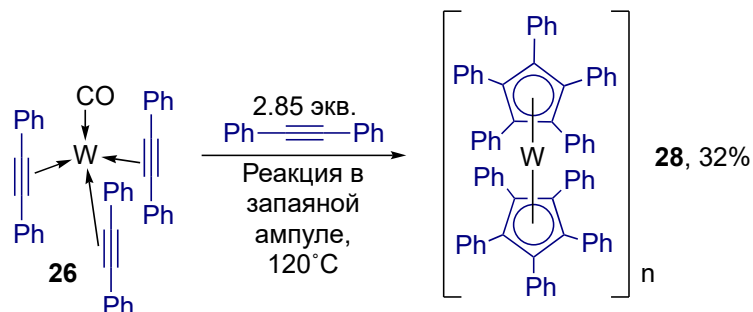


Схема 16.

Yeh и коллеги так же обнаружили, что если в исходном комплексе $\text{W}(\text{CO})(\text{PhC}\equiv\text{CPh})_3$ **26** удалить карбонильный лиганд при помощи $\text{Me}_3\text{N}-\text{O}$ в присутствии ацетонитрила, то при кратковременном нагревании (8 минут) до 110°C наблюдается присоединение двух эквивалентов толана с образованием необычного бис-карбенового комплекса **29**, лиганд в котором построен из 4 молекул толана (схема 17). Удивительно, но при продолжительном (90 минут) кипячении в толуоле это соединение с высоким выходом изомеризуется в декафенилвольфрамоцен **28**.

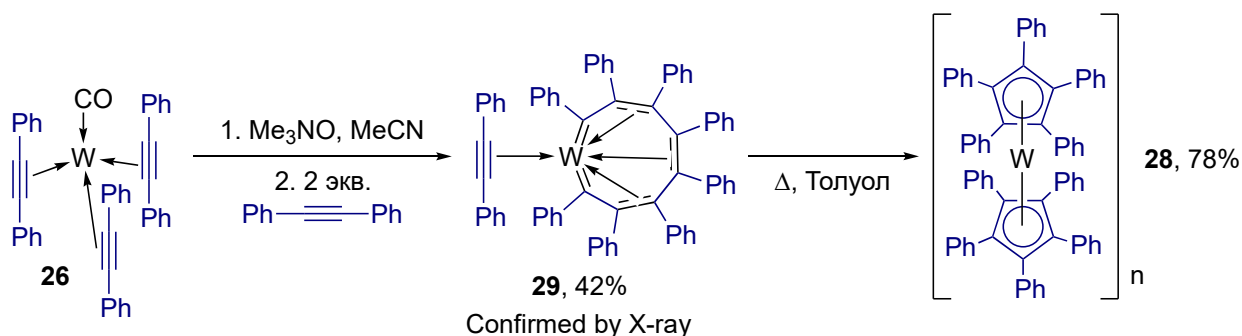


Схема 17.

Кроме того, для вольфрама описана экзотическая не препаративная фотохимическая $[2+2+1]$ -циклизация фенилацетилена с участием дитиокарбоматного лиганда **30**, который выступает в роли источника нечетного атома углерода для цикlopентадиенильного лиганда **31** (схема 18).

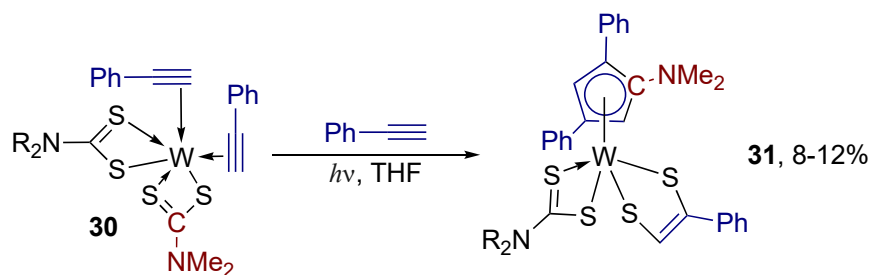


Схема 18.

Описано так же формирование циклопентадиенильного лиганда из двух молекул алкина и одной молекулы изонитрила, однако из-за насыщенности комплекса реализуется только η^2 -режим координации нового циклопентадиенила [65]. Изонитрил циклизуется с молекулами алкина подобно монооксиду углерода.

Марганец

Карбонил марганца реагирует с ацетиленом в автоклаве с образованием циклопентадиенильного производного трикарбонила марганца **32** с приличным выходом 40%, что демонстрирует высокую тенденцию к образованию ароматических циклов (Схема 19) [69]. Структура образовавшегося дигидропенталенидного лиганда построена из четырех молекул ацетилена.

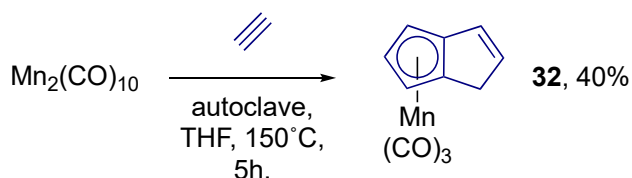


Схема 19.

Если в качестве исходного соединения вместо карбонила марганца используется индольное производное $\text{Mn}(\text{CO})_4$ **33**, то наблюдается схожий процесс, причем в значительно более мягких условиях. Поскольку циклизация с образованием пенталена в данном случае невозможна (заняты оба орто-положения к исходной связи $\text{Mn}-\text{C}$), то процесс присоединения алкинов останавливается на стадии циклопентадиенильного лиганда. Но общее направление циклизации ацетилена в ароматическую структуру сохраняется. Интермедиатом в этом процессе является аллильный комплекс марганца **34**

(Схема 20а) [70]. При повышении температуры происходит миграция водорода с образованием более стабильного ароматического цикlopentadiенильного комплекса **35**.

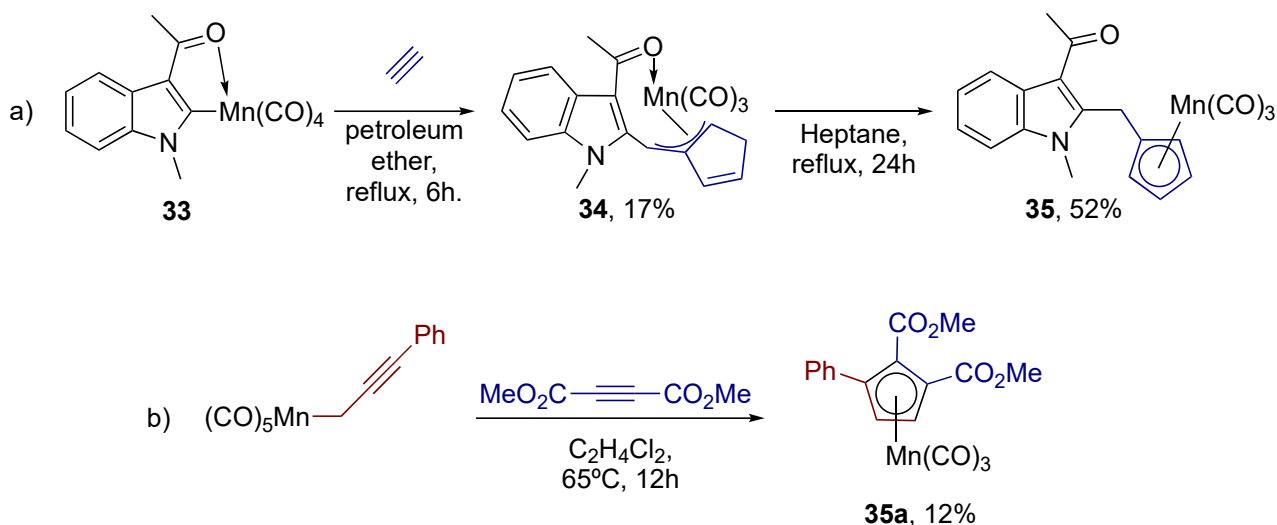


Схема 20.

Для пропаргильного производного карбонила марганца $(\text{CO})_5\text{MnCH}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$ была показана возможность протекания реакции [3+2] циклизации с участием диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты (схема 20b) [71]. В результате реакции с низким выходом образуется цикlopentadiенильный комплекс марганца **35a**. Такая реакция наблюдалась и для пропаргильного производного рения, однако выходы были очень низкими. Такое превращение не происходит при нагревании других акцепторных алкинов таких как гексафторбутин и дицианоацетилен с пропаргильным комплексом марганца.

Рений

Исключительно ценный с синтетической точки зрения подход к синтезу цикlopentadiенильных комплексов рения был предложен Plantevin и Wojcicki [72]. На первом этапе из доступного $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ получают натриевую соль **36**, которая нуклеофильно атакует активированные алкины, в результате чего образуется ренациклобутеноновые производные **37** [73,74]. Обработка триэтилоксонием переводит их в металла-циклобутadiеновые комплексы **38** (схема 21). Эти соединения являются электрононасыщенными, но могут

присоединять еще одну молекулу ацетилена после отщепления CO. Карбонильный лиганд может быть удален термически, фотохимически или химически в присутствии PdO.

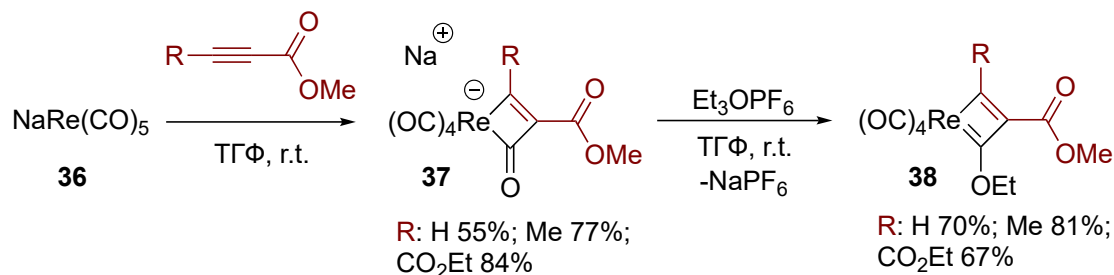


Схема 21.

Авторы ввели во взаимодействие с ренациклобутадиеновым комплексом **38** самые разнообразные алкины: терминальные и интернальные, донорные и акцепторные (схема 22). В случае использования несимметричных ацетиленов иногда наблюдается образование двух региоизомеров **39**. Ренациклобутадиеновый комплекс **38** можно подвергнуть аммонолизу и получить производное **40** с NEt₂ группой вместо алкоксида [75]. Данные превращения можно отнести к типу [3+2], если рассматривать только вторую стадию отдельно, однако брать отсчет от исходного карбонила, то нужно отнести реакцию к [2+2+1] типу, что показывает некоторую условность нашей классификации.

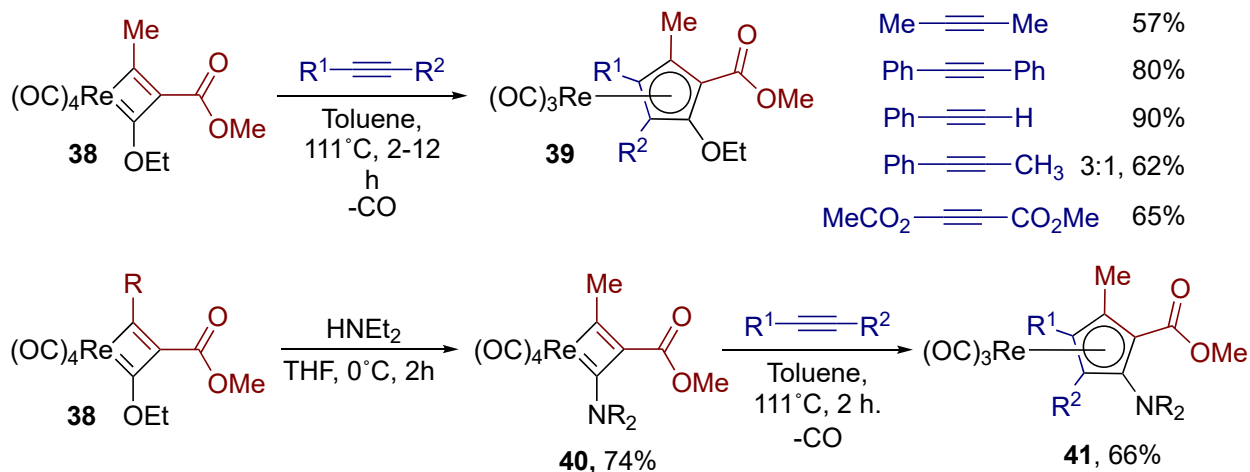


Схема 22.

Другой подход к образованию циклопентадиенильного лиганда за счет [3+2] циклизации в координационной сфере рения предложил Берке. Исходный ренациклобутадиеновый комплекс **42** синтезируют из NaRe(CO)₅ и относительно

доступного трифенилциклопропенильного катиона [76,77] в две стадии (схема 23a). Это производное в мягких условиях реагирует с донорными и акцепторными алкинами с образованием циклопентадиенильных комплексов трикарбонил рения. В процессе реакции удаляется одна молекула CO, тем самым освобождая координационное место для нового ароматического лиганда **43** (Схема 23b). В результате три углеродных атома циклопентадиенильного лиганда происходят из исходного циклопропенильного катиона, а оставшиеся два атома – из алкина.

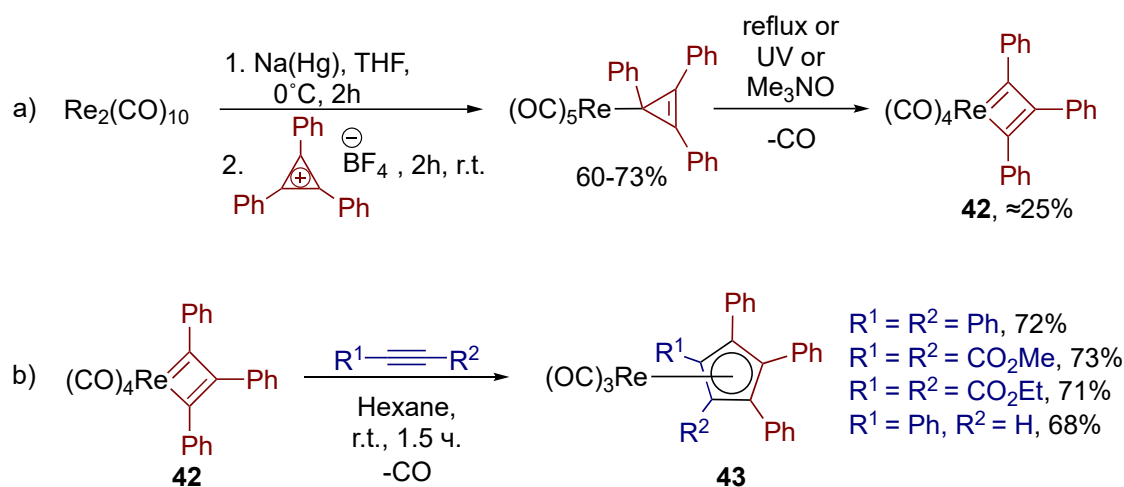


Схема 23.

Железо

Для карбонильных комплексов железа наиболее характерная реакция с алкинами – это образование производных циклопентадиенона **44**. При этом реакция протекает более селективно и с более высокими выходами при использовании диенов, по сравнению с моноалкинами (Схема 24) [78–80]. Для синтеза циклопентадиеноновых комплексов были успешно использованы даже хиральные диены [81,82]. Полученные комплексы с хиральными циклопентадиенонами нашли свое применение в асимметрическом катализе, в первую очередь в реакциях гидрирования и переноса водорода с участием кислородного атома лиганда [83].

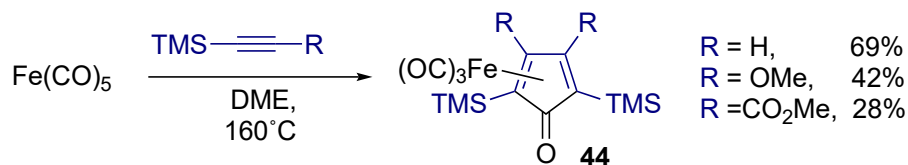


Схема 24.

Интересно, что реакция карбонила железа с ди-циклопропил-ацетиленом селективно дает комплекс с цикlopentadiеноном **45**, без раскрытия циклопропильных заместителей, что указывает на высокую селективность процесса циклизации (схема 25) [51]. Координированный цикlopentadiенон может быть превращен в цикlopentadiенил **46** под действием кислоты или алкилирующих агентов. Стоит отметить, что циклопропильные группы не раскрываются в присутствии электрофилов.

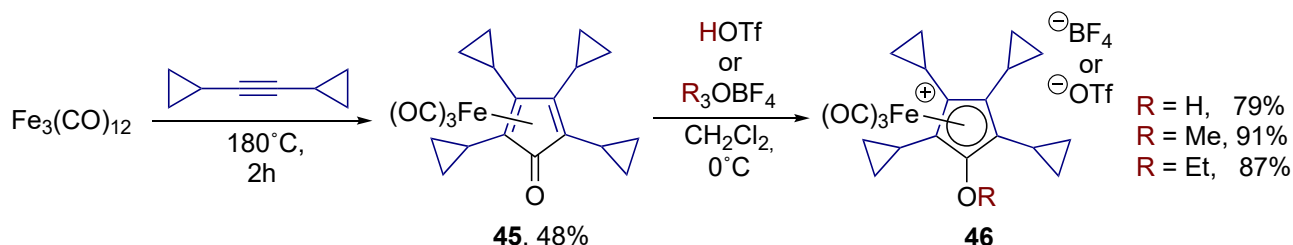


Схема 25.

Гидрокси-замещенные цикlopentadiенильные лиганды могут быть получены на комплексах железа еще одним способом (Схема 26) [16]. При взаимодействии алкинов с арилкарбонильным комплексом железа **47** происходит [2+2+1] циклизация, в которой фенильный лиганд выступает источником двух атомов углерода для образующегося пятичленного цикла **48**. Вероятно, процесс протекает через внедрение CO по связи Fe–Ph с последующей циклизацией с алкином. Реакция проходит в мягких условиях и дает хорошие выходы продуктов, однако в случае использования несимметричных алкинов образуется смесь региоизомеров.

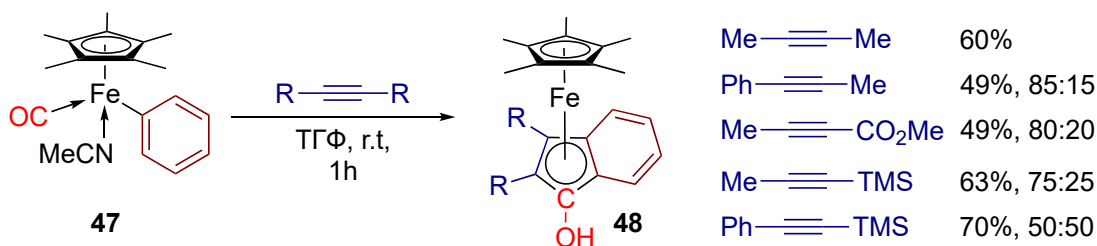


Схема 26.

Занотти с сотрудниками разработали подход к синтезу производных ферроцена **50** из $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$, алкинов и изонитрилов, через промежуточное образование винил-алкилиденовых биядерных комплексов железа **49** [84]. Ими было опробовано большое количество вариаций данной реакции; здесь приведена наиболее общая схема [85–88] (схема 27). С точки зрения механизма этот процесс можно представить как присоединение алкина к аллильному комплексу железа, второй атом железа удаляется в процессе реакции в виде $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$. Аллильный лиганд содержит два заместителя: протон и диметиламино-группу, каждый из которых может отщепиться в процессе реакции, поэтому в результате образуется смесь двух ферроценов **50** примерно в равном количестве. Препаративная ценность этого метода очень ограничена из-за многостадийного синтеза ключевого интермедиата **49**.

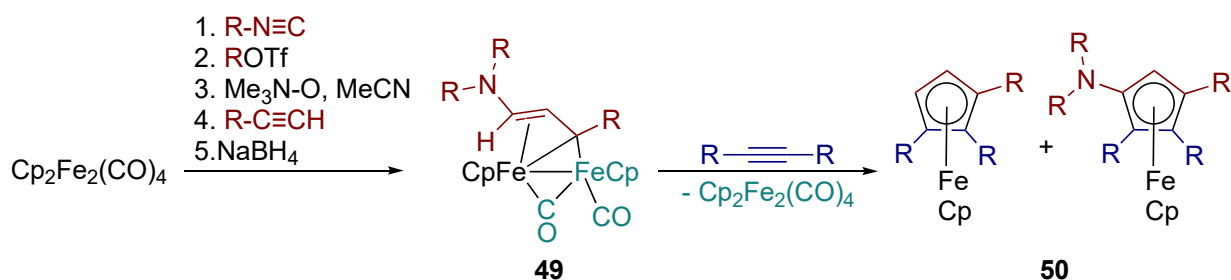


Схема 27.

Полусэндвичевый 16-электронный комплекс железа $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{IPr}_2\text{Me}_2)\text{Cl}$ **51** [89] с гетероциклическим карбеновым лигандом реагирует с ацетиленами с образованием ферроценового производного **53** [90] (Схема 28). Реакция примечательна полным раскрытием цикла NHC -карбена и отщеплением N -изопропильного заместителя в виде пропилена. Если вести циклизацию при комнатной температуре, то удастся зафиксировать интермедиат **52**, который при повышении температуры изомеризуется в финальный комплекс **53**. В результате карбеновый атом углерода из NHC -лиганда встраивается в цикlopентадиенильный фрагмент. Такая трансформация реализовалась благодаря разрыву связи C-N и раскрытию имидазольного цикла с образованием линейного диимина. Стоит отметить, что описанный далее

рутениевый комплекс с NHC лигандом реагирует с тремя молекулами ацетилена без разрушения гетероциклического карбена (см. схему 36).

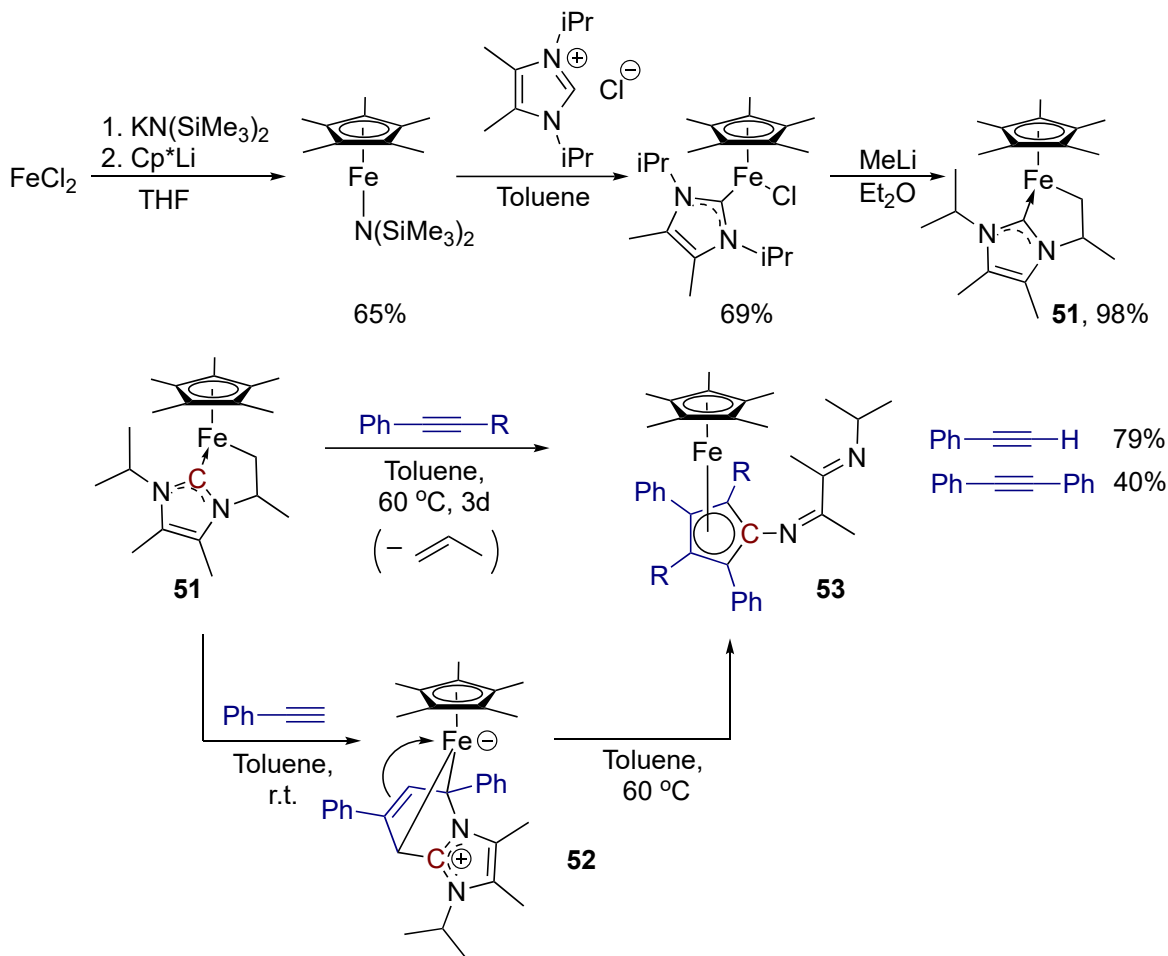


Схема 28.

Кроме описанных выше примеров, известны причудливые циклизации метил [91] и этилацетилена [92] с участием $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ с образованием циклопентадиенильных комплексов, однако выходы в этих реакциях составляют только 0.5-1%. Также интересно отметить, что интернальные ацетилены, такие как 2-бутин, 3-гексин, фенилметилацетилен, вступают в реакцию соконденсации с парами железа с образованием ферроценов с выходами 0.5-2% [13,14].

Рутений

А.З. Рубежов с сотрудниками предложили эффективный способ синтеза циклопентадиенильных комплексов рутения **55** из аллильных комплексов **54** и алкинов [35]. В результате внутримолекулярного сочетания π -аллильного лиганда и координированной тройной связи образуется циклопентадиенильный

лиганд и выделяется молекулярный водород, который был зафиксирован при помощи газового хроматографа (схема 29). В реакцию вступают разнообразные интернальные алкины с ароматическими и алифатическими заместителями, однако реакция с диметилацетиленом идет по другому пути – он присоединяется дважды [36]. Циклопентадиенильных лигандов не образовывалось при использовании ацетилена, фенилацетилена и акцепторных алкинов, таких как ацетилендикарбоновая кислота и ее эфиры. Данный процесс является эталонным примером [3+2] циклизации.

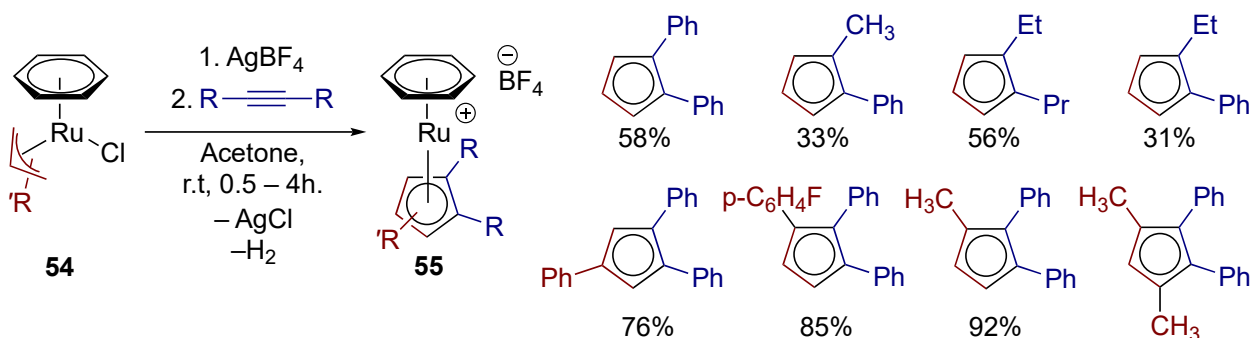


Схема 29.

Страйкер [37] использовал несколько модифицированный подход предложенный Рубежовым. В исходном полусэндвичевом комплексе был вместо бензола с рутением был координирован гексаметилбензол **56** и это привело к неожиданному результату (схема 30). Реакция циклизации циклопентадиенильного лиганда по-прежнему идет гладко с высокими выходами, однако в продукте реакции ареновый лиганд теряет одну метильную группу превращаясь в пентаметилбензол. Метильная группа возможно превращается в метан и за счет этого происходит удаление двух атомов водорода, что необходимо для образования циклопентадиенила **57**.

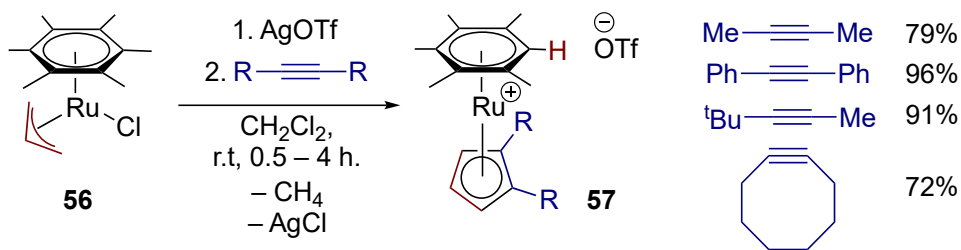


Схема 30.

Позже данная стратегия была использована в качестве ключевой стадии для синтеза рутениевого катализатора с хиральным заместителем в циклопентадиенильном лиганде **58** [25] (схема 31). Примечательно, что реакция с алкином прошла без предварительного отщепления хлорида солями серебра, достаточно оказалось использовать трифторэтанол в качестве растворителя. Полученный комплекс, после фотохимического удаления бензола, показал высокую каталитическую активность и селективность в реакции асимметрического аллильного алкилирования.

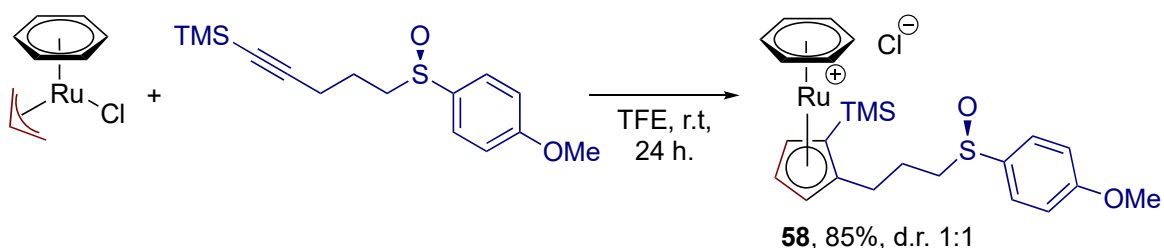


Схема 31.

Известен еще один пример [3+2] циклизации полусэндвичевого аллильного комплекса рутения: соединение $\text{Cp}^*\text{RuCl}_2(\eta^3\text{-1-этоксипропил})$ реагирует с дифенилацетиленом в присутствии цинка в качестве восстановителя давая рутеноцен $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-3-Me-1,2-Ph}_2\text{C}_5\text{H}_2)$ [93]. Однако в этом случае авторы не смогли отделить продукт от исходного алкина. Этоксигруппа отщепляется в процессе реакции.

Реакция доступного рутениевого комплекса Уилкинсона **59** с 1,1-дифенилпропаргиловым спиртом приводит к циклизации алкина в фенилинденилиденный лиганд **60** с хорошим выходом [41] (Схема 32). Позднее было обнаружено, что полученный комплекс **60** в присутствии триэтиламина в спирте перегруппировывается в инденильный лиганд **61** с высоким выходом [21]. Более того, оказалось возможно проводить синтез данного инденильного комплекса **61** «one pot» с выходом 77% сразу из $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ **59**. Благодаря своей доступности и наличию лабильных лигандов (Cl и PPh_3) этот инденильный комплекс широко используется в качестве катализатора переноса водорода [94].

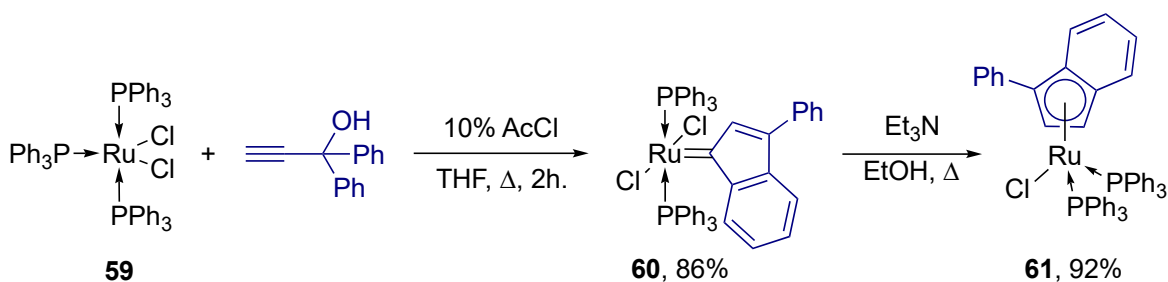


Схема 32.

Интересно, что при реакции 1,1-дифенилпропаргилового спирта с гидридным комплексом рутения $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{H}$ **62** циклизация идет по другому пути с участием трех молекул алкина и образованием бициклического циклопентадиенильного лиганда **63** со средним выходом (Схема 33) [17]. Вероятно, изменение направление связано с легким вытеснением циклооктадиенового лиганда уже двумя молекулами алкина на первой стадии процесса.

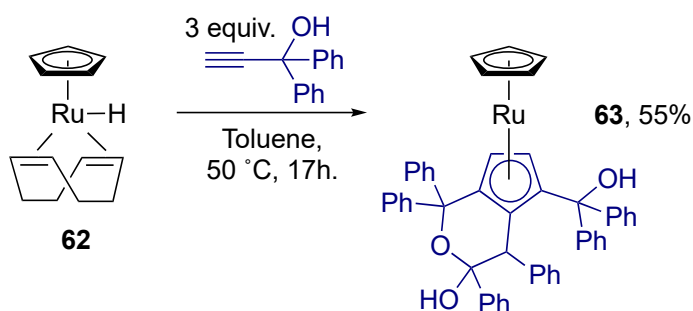


Схема 33.

Взаимодействие гидридного комплекса рутения **64** с двумя эквивалентами изопрופןил-этилацетилена приводит к образованию циклопентадиенильного комплекса **65**, в котором лиганд построен из двух молекул одного алкина по схеме $[3+2]$ (схема 34) [22]. В этом случае винильный заместитель и один из атомов тройной связи выступают в роли C_3 синтона (отмечен красным), а второй же алкин выступает в качестве привычного C_2 синтона (отмечен синим). Стоит отметить, что общность этой реакции остается под вопросом. Например, изоструктурный осмиевый комплекс реагирует с данным алкином иначе и циклопентадиенильный лиганд при этом не образуется.

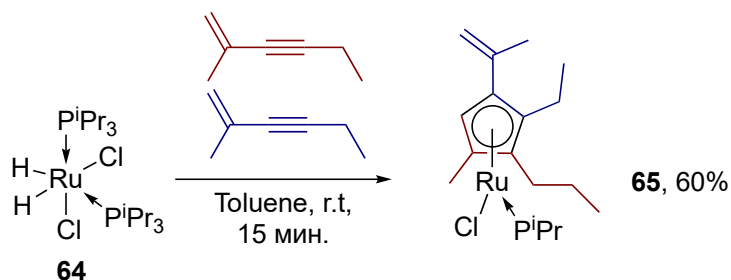


Схема 34.

Реакция RuCl_3 с *трет*-бутилацетиленом в метаноле или этаноле приводит к образованию ценных полусэндвичевых комплексов с пространственно загруженными циклопентадиенильными лигандами **66** [11,95] (Схема 35). Циклопентадиенильный лиганд формируется по схеме $[2+2+1]$ циклизации из трех молекул алкина и одной молекулы спиртового растворителя, в котором проводится реакция. Примечательно, что алкокси группа из спирта оказывается напрямую связана с циклопентадиенильным кольцом, тогда как обычно она присоединяется к экзоциклическому атому промежуточно образующегося фульвена. В циклизацию не вступают менее затрудненные алкины такие как фенилацетилен и циклопропилацетилен, а также TMS-ацетилен, который вероятно разлагается выделяющимся в реакции HCl . В присутствии воды выход комплекса снижается и наблюдается побочная реакция гидратации алкина.

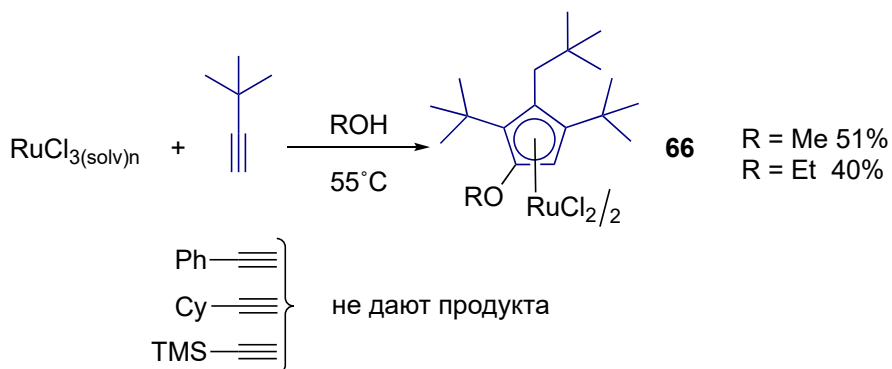


Схема 35.

При исследовании каталитических реакций тримеризации алкинов [96] Кирхнер с сотрудниками обнаружили единичный, но показательный с точки зрения механизма, пример $[2+2+1]$ циклизации ацетилена. В катионном комплексе рутения **67** два лабильных ацетонитрила легко замещаются на ацетилен, однако прямое замещение прочного NHC лиганда затруднено. Вместо

этого происходит внедрение ацетилена в связь Ru–C **68**, после чего образуется цикlopентадиенильный лиганд, а NHC карбен остается в структуре **69** в виде имидазольного фрагмента [97] (схема 36).

Авторы показали, что при использовании других терминальных алкинов наблюдается присоединение только двух эквивалентов ацетилена с образованием ациклических диеновых и диенильных лигандов

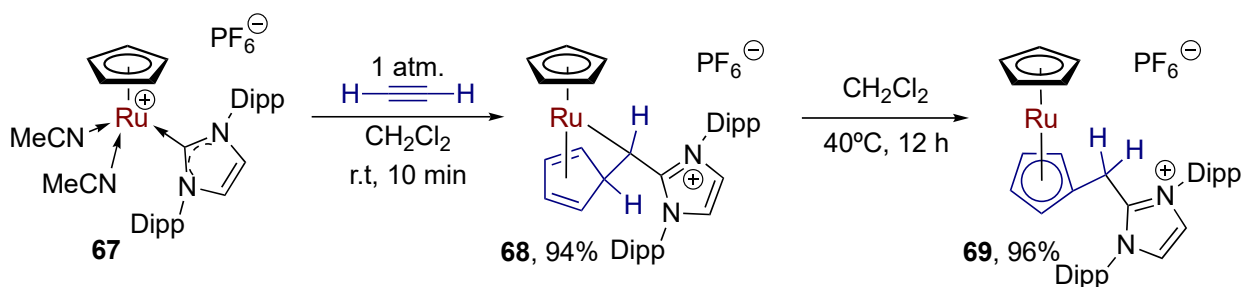


Схема 36.

Удивительный и экзотический пример [2+2+1] циклизации биядерных мостиковых аленильных **70** и алкинильных **72** комплексов рутения был описан Карти [98,99] (схема 37). В процессе циклизации цикlopентадиенильный лиганд в обоих случаях **71**, **73** собирается из молекулы толана, мостикового алкина или аллена и молекулы CO. При этом аллен выступает как источник только двух атомов углерода вместо ожидаемых трех. Структура примечательна тем, что образующийся цикlopентадиенильный комплекс связан с рутением одновременно через атом кислорода и через орто металлированное фенильное кольцо. Можно сказать, что цикlopентадиенильное кольцо оказывается аннелировано с шестичленным металациклом. В эту же реакцию вступает метил фенил ацетилен, однако выходы в данной реакции ниже и образуется смесь региоизомеров 1:1.

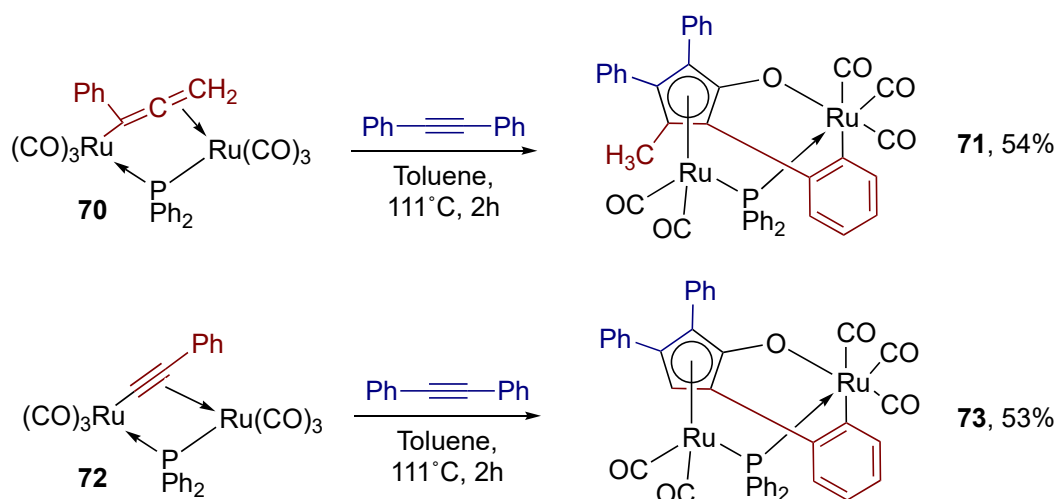


Схема 37.

Для рутения известно еще несколько примеров $[2+2+1]$ циклизации, которые, однако, дают продукты с неперепаративными выходами. Так описана реакция двух различных акцепторных алкинов и молекулы CO, приводящая к образованию рутеноцена (выход 4%) [100]. Реакция 2-этинилпиридина с $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ дает циклопентадиенильный лиганд построенный из двух молекул алкина и молекулы CO (13%) [101]. Также известны примеры взаимодействия карбонильных кластеров рутения с алкинами приводящие к образованию циклопентадиенильного лиганда в результате разрушения тройной $\text{C}\equiv\text{C}$ связи (7%) [102]. Биметаллический карбонильный кластер рутения и платины превращает две молекулы 3-гексина в циклопентадиенильный лиганд по всей видимости с участием карбидного атома углеродного кластера в качестве пятого атома углерода (7%) [103].

Осмий

Из-за редкости этого металла и инертности его соединений комплексы осмия значительно менее изучены, чем аналогичные комплексы рутения. Кроме того, многие реакции типичные протекают для них по-другому. В частности, было установлено, что полусэндвичевые арен аллильные комплексы осмия **74** не вступают в реакцию $[3+2]$ с толаном в присутствии солей серебра (схема 38) [35].

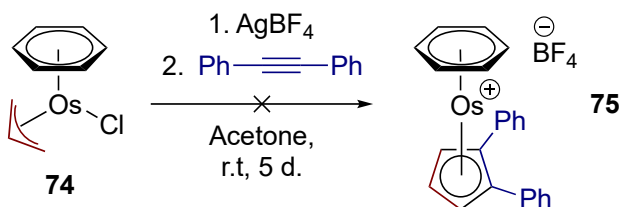


Схема 38.

1-Фенил пропаргиловый спирт реагирует с осмиевым комплексом $\text{Os}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ **76** давая цикопентадиенильное производное **81** с необычным заместителем $-\text{PPh}_3^+$ [23] (Схема 39). Его образование происходит в результате нуклеофильной атаки диссоциировавшего PPh_3 по координированному алкину. Далее после протонирования и гидролиза образуется винилиденовый лиганд **79**, который циклизуется с еще одной молекулой алкина.

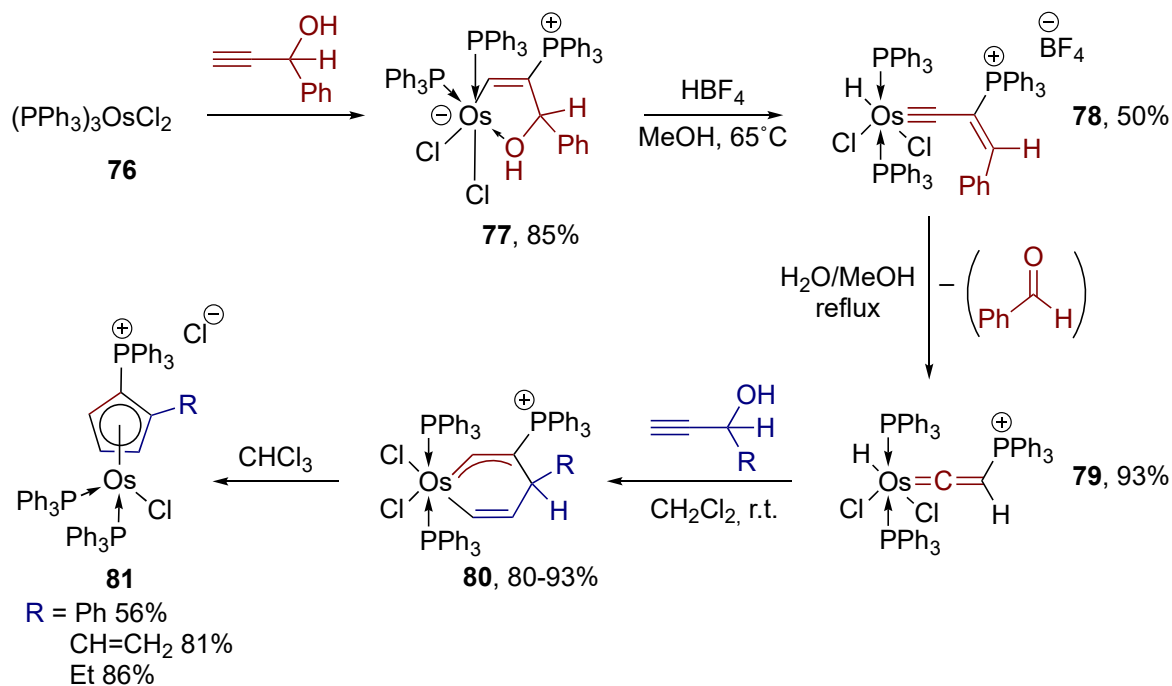


Схема 39.

Взаимодействие осмиевого комплекса **82** с 1,1-дифенилпропаргиловым спиртом приводит к образованию винилиденового комплекса **85**, который в присутствии кислоты перегруппировывается инденильное производное **86**, аналогичное комплексу рутения **61** [22] (схема 40).

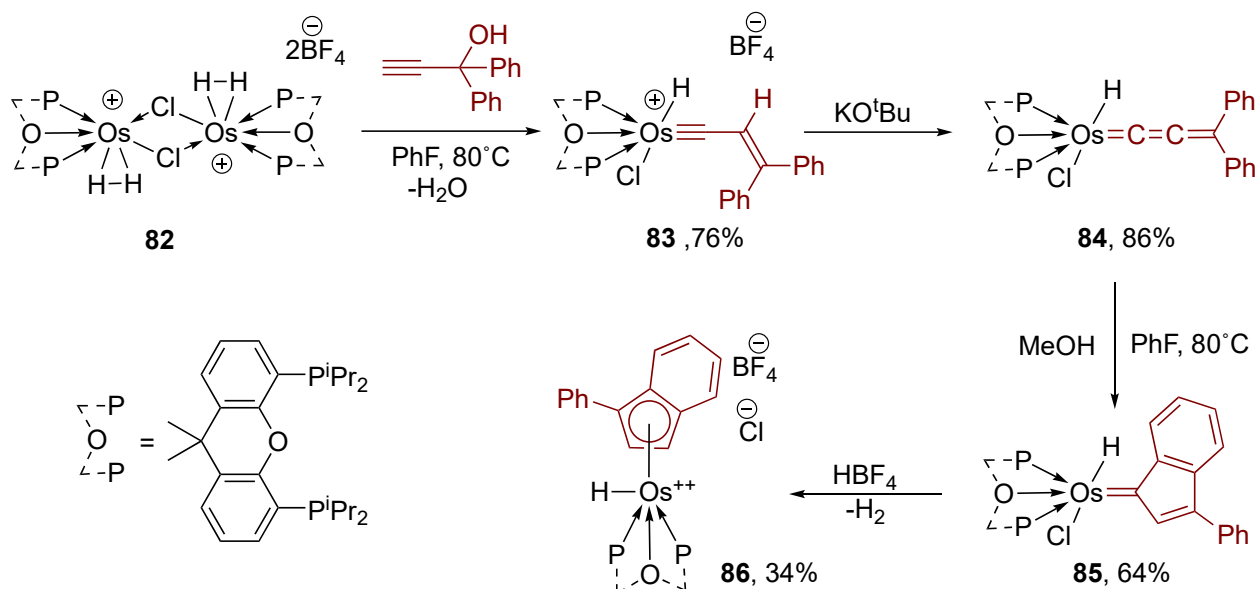


Схема 40.

Винилалкилиденосый комплекс осмия **87**, полученный прямой реакцией $\text{Os}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ с фенилацетиленом [104] присоединяет TMS-ацетилен и 1,4-дифенилбутadiин с образованием фульменовых комплексов **88** и **89** [105] (схема 41). Циклизация происходит по [3+2] схеме, в которой винилалкилиденосый оказывается подходящим C_3 фрагментом для сочетания с алкином, поскольку отсутствуют мешающие атомы водорода, как например в аллильных комплексах. Если такую реакцию вести с фенилацетиленом в присутствии основания, то образуется осмобензиновый комплекс [104].

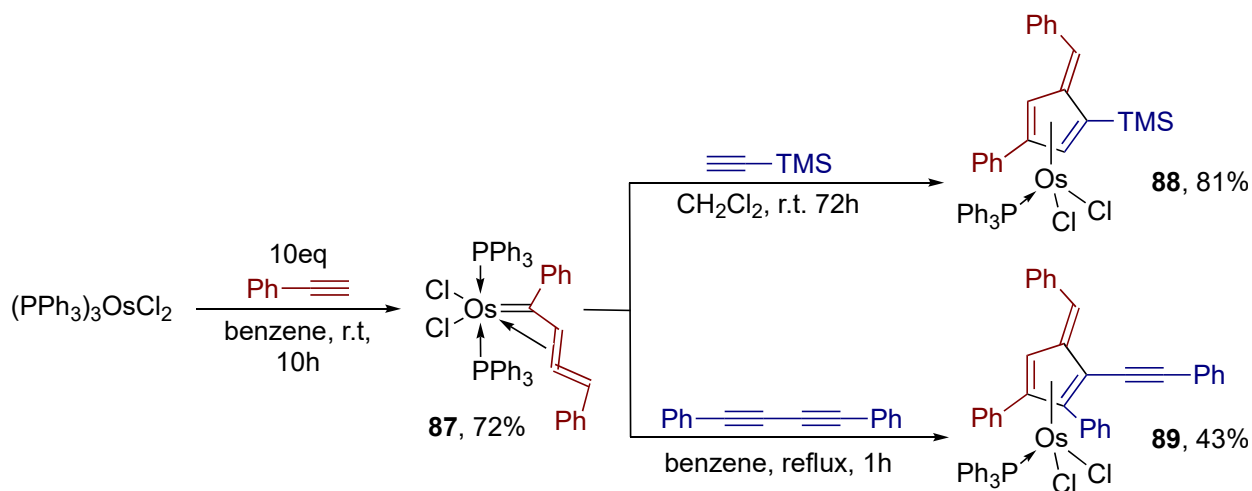


Схема 41.

Кобальт

Наиболее исследованные циклизации комплексов кобальта с алкинами – это реакции $\text{CrCo}(\text{CO})_2$, которые однако дают не циклопентадиенильные, а циклобутадиеновые или циклопентадиеноновые комплексы [106,107].

Аллильные комплексы кобальта(II) типа $\text{Cr}^*\text{Co}(\text{allyl})$ **90** после окисления одноэлектронными окислителями (AgBF_4 или FcBF_4) до катионных производных кобальта (III) могут в мягких условиях присоединять алкины [108] (схема 42). В результате [3+2]-циклизации образуются катионные сэндвичевые комплексы **91** с циклопентадиенильным лигандом. При этом окисление является необходимым этапом, поскольку исходные комплексы кобальта (II) реагируют иначе.

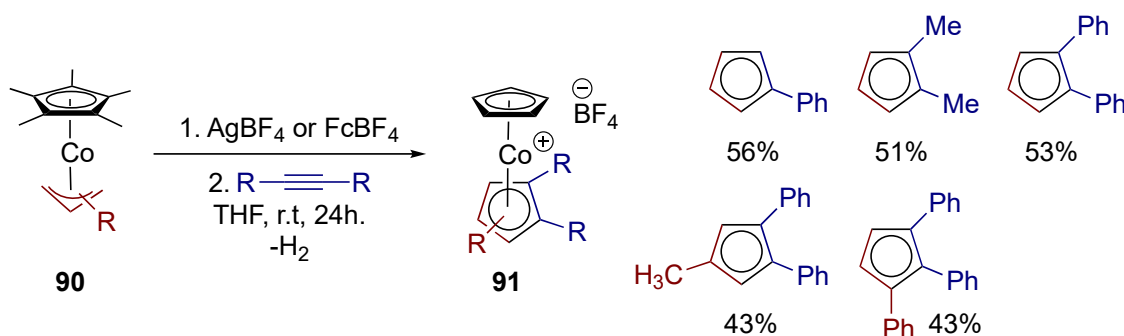


Схема 42.

Другим общим направлением реакций для кобальта является образование циклопентадиенононов [109] и циклопентадиеноновых комплексов **92** [110–112] из $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и алкинов (Схема 43). Свободные циклопентадиеноны могут быть превращены в циклопентадиены и использованы для дальнейшей координации с металлом [113,114]. Координированный циклопентадиенон может быть протонирован с образованием гидрокси-замещенного циклопентадиенильного лиганда. Реакция $(\text{PhC}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ с фенилацетиленом приводит к биядерному циклопентадиенильному комплексу с низким выходом [115].

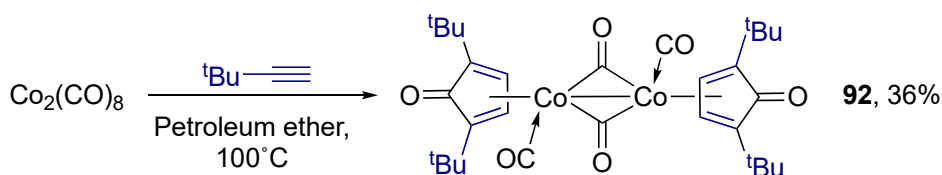


Схема 43.

Для кобальта также известен один пример [2+2+1] циклизации с участием молекулы алкина приводящий к образованию циклопентадиенильного комплекса [116] (Схема 44). Примечательно, что в качестве второй C₂ компоненты выступает аллильный заместитель из тиомочевины, а нечетный атом углерода поступает из CO лиганда.

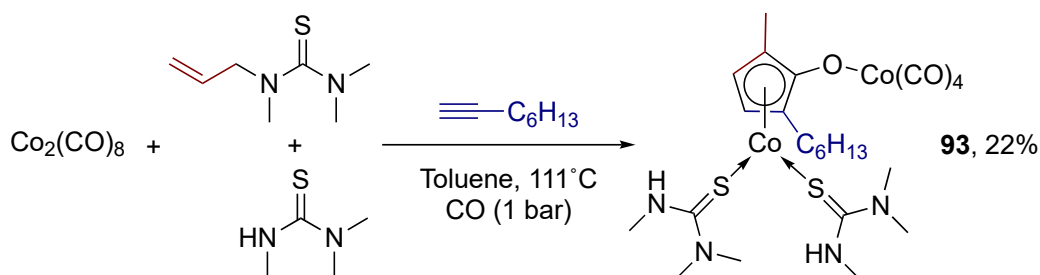


Схема 44.

Родий

Также как и в случае рутения, циклопентадиенильные комплексы **95** и **97** родия можно получить по схеме [3+2] циклизации [35] из аллильных комплексов **94**, **96** и алкинов в присутствии солей серебра, необходимых для удаления хлоридного лиганда. Примечательно, что в отличие от рутения в эту реакцию можно ввести терминальный фенилацетилен (схема 45).

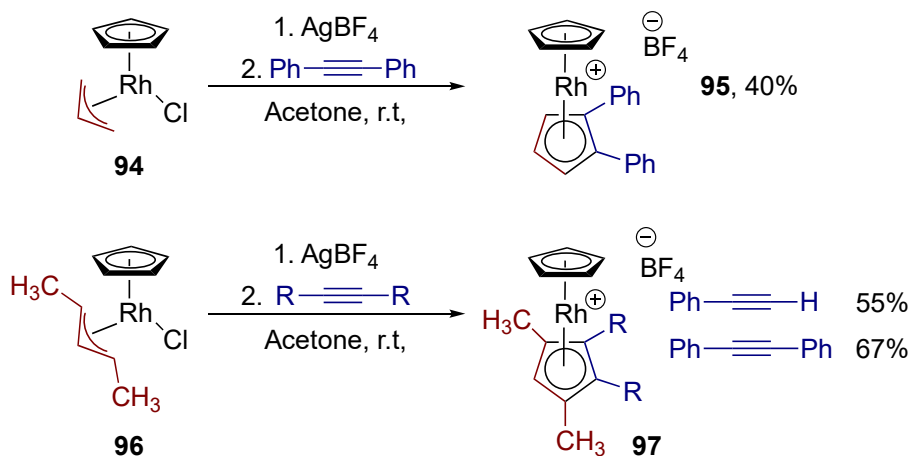


Схема 45.

Циклизацию типа 3+2 можно также провести для металацикла **98** на основе *N*-метил-1-фенилметанимина и $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$. Он взаимодействует с этил-2-бутиноатом в мягких условиях давая производные родоценции **99** с высокими выходами [117] (схема 46). При этом атом углерода ими́на входит в состав

образующегося инденильного лиганда. Реакция протекает иначе при использовании других алкинов: в случае незамещенного ацетилена наблюдается более сложный процесс – расширение пятичленного цикла до семичленного. В реакции с терминальным фенилацетиленом также происходит присоединение двух молекул алкина, но с образованием восьмичленного цикла. Только в случае использования этил-2-бутиноата происходит перегруппировка, которая приводит к образованию производного родоцена.

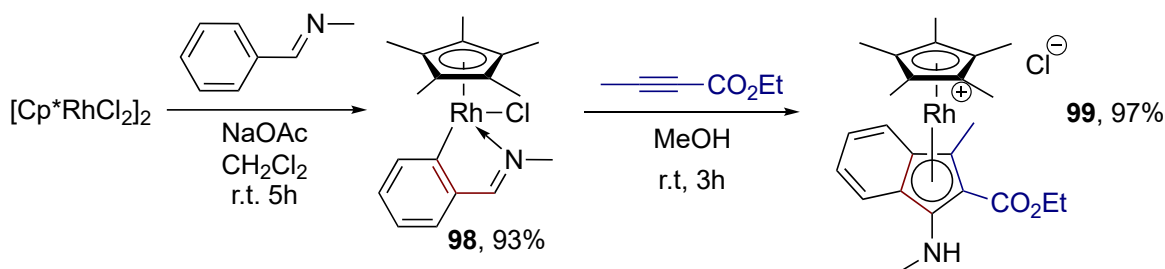


Схема 46.

Полусэндвичевый комплекс $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{NO}_3)(\text{OTf})$ **100** с лабильными лигандами реагирует с арилацетиленами в растворе спирта с образованием катионных сэндвичевых комплексов **101** (Схема 47) [15]. Образующийся циклопентадиенильный лиганд построен из трех молекул алкинов по схеме $[2+2+1]$ и алкокси-группы, пришедшей из растворителя. Циклопентадиенильный лиганд можно дополнительно модифицировать, если в реакционную смесь добавить источники нуклеофильных частиц такие как HSPH , TMS-N_3 , TMS-SCN (интересно отметить, что эти соединения не блокируют координационную сферу родия). В результате вместо алкоксидной группы в лиганде оказывается другой нуклеофильный заместитель **102**. Интересно, что полученный заранее комплекс **101** с EtO -группой не вступает в реакцию нуклеофильного замещения с TMSN_3 при нагревании; то есть нуклеофил вводится только непосредственно в ходе образования циклопентадиенила через промежуточный фульвен.

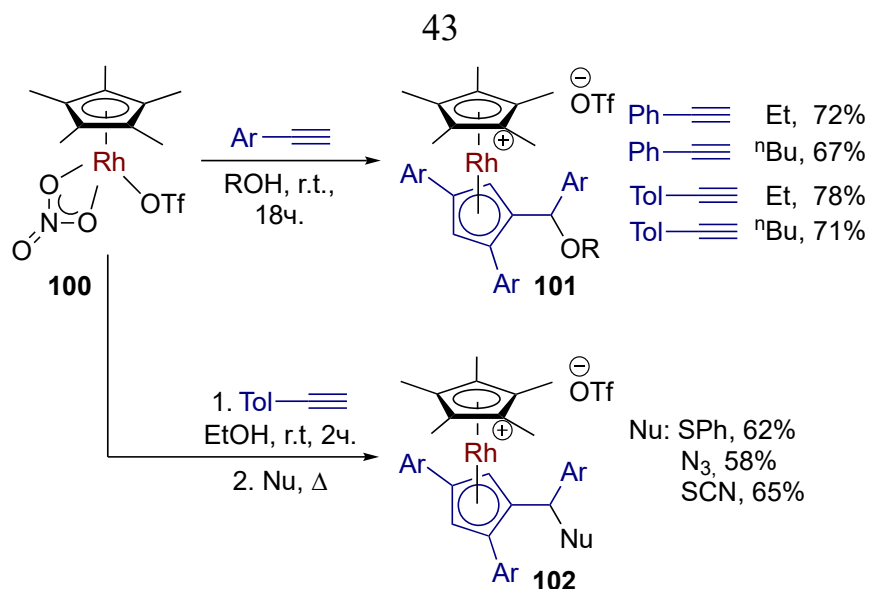


Схема 47.

Позже было показано, что вместо полусэндвичевого комплекса $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{NO}_3)(\text{OTf})$ **100** в реакции с алкинами можно также использовать сэндвичевый комплекс $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{арен})]^{2+}$ **103**. Кипячение его этанольного раствора в присутствии терминальных арилалкинов приводит к образованию таких же родоценевых комплексов **101** с сопоставимыми выходами [46]. Новый цикlopentadiенильный лиганд формируется из трех молекул алкина и этилат аниона. Образовавшийся эквивалент трифторметансульфоновой кислоты связывается с диссоциировавшим 2,6-диизопропиланилином (схема 48).

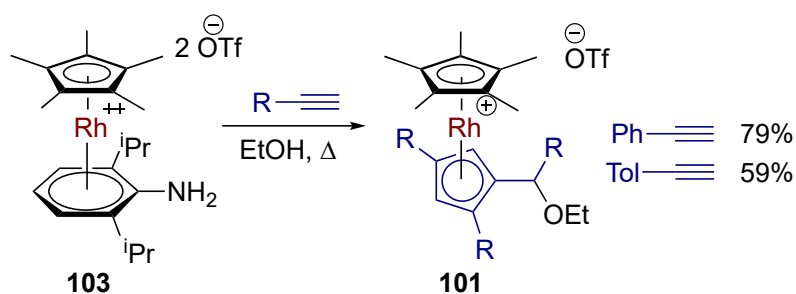


Схема 48.

Реакции циклизации алкинов были подробно изучены для диеновых комплексов родия типа $(\text{cod})\text{RhL}_x$. Так при взаимодействии $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ с AgPF_6 и *трет*-бутилацетиленом образуется катионный комплекс родия **104**, в котором фульбеновый лиганд построен из трех молекул алкина [19] (схема 49). Примечательно, что наилучший выход достигается при 0°C , в то время как проведение реакции при комнатной температуре или в течение длительного времени (> 4 часов) не дает целевого продукта, что указывает на протекание

дальнейшей олигомеризации. Фульвеновый лиганд формируется по схеме [2+2+1] циклизации через промежуточное образование алкинильного или винилиденового комплекса из терминального алкина. На следующей стадии синтеза координированный фульвен может присоединить гидрид-ион с образованием циклопентадиенильного комплекса родия (I) **105** с хорошим выходом. Помимо гидрида к фульвеновому комплексу можно аналогичным образом присоединить метилат анион [20].

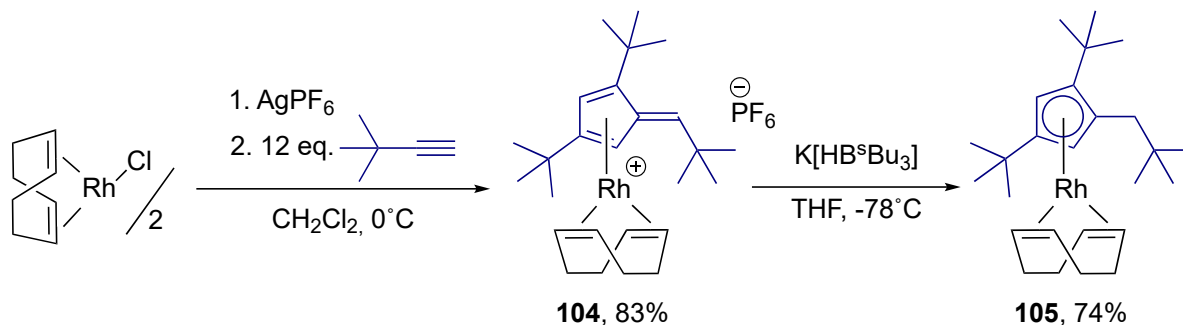


Схема 49.

Проведение аналогичной реакции комплекса $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{MeCN})_2]^+$ **106** с *tert*-бутилацетиленом при 50 °C показывает возможность дальнейшей олигомеризации алкина и приводит к образованию экзотического комплекса **107** [47]. Остов циклопентадиенильного лиганда построен из трех молекул алкина по схеме [2+2+1] циклизации, четвертая молекула алкина присоединяется к нечетному атому алкина с замыканием второго цикла (схема 50).

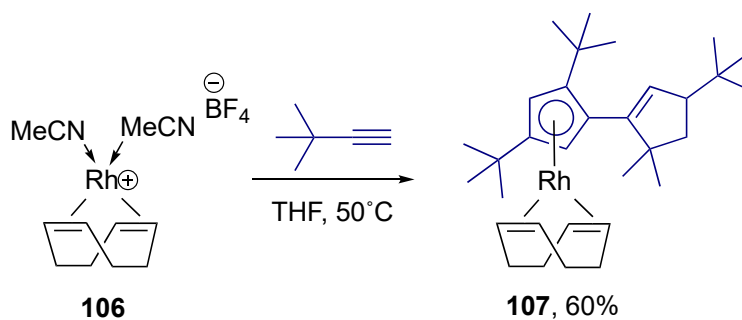


Схема 50.

В присутствии оснований наблюдается тетрамеризация *tert*-бутилацетилена в пенталеновый лиганд **108** [12] (схема 51). В образующемся из четырех молекул терминального ацетилена лиганде две *tert*-бутильные группы находятся при одном атоме углерода из-за перегруппировки. TMS-ацетилен так

же тетрамеризуется в данных условиях, однако расположение заместителей в лиганде отличается **109**.

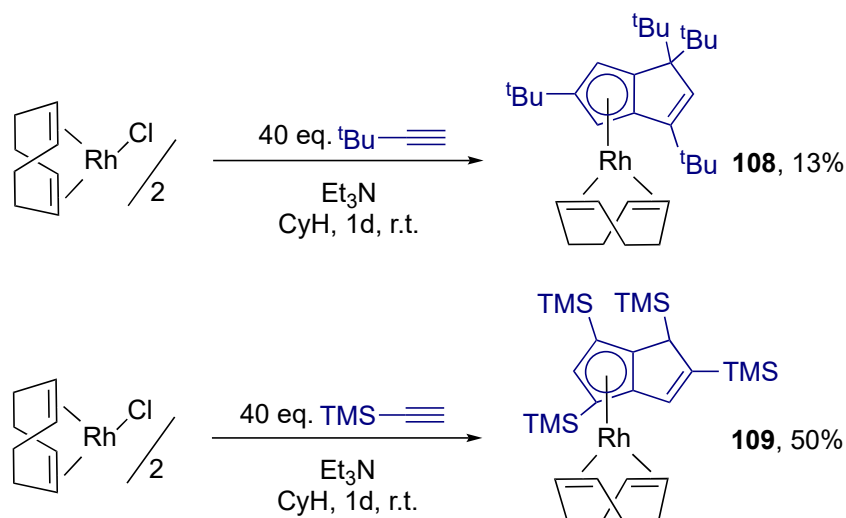


Схема 51.

Сотрудники лаборатории под руководством профессора Кена Танака детально изучают взаимодействие комплексов родия с алкинами [118]. Они обнаружили, что активированные алкины при реакции с терминальными силилацетиленами селективно дают органические фульвены **110** [10] (схема 52). Такая реакция катализируется катионным комплексом родия (I) $[(\text{cod})_2\text{Rh}]^+$. Также было показано, что кипячение одного из полученных фульвенов со спиртовым раствором RhCl_3 позволяет с высоким выходом получить циклопентадиенильный комплекс **111**, однако в процессе реакции выделяется хлороводород, который удаляет силильную группу с лиганда. Простота синтеза такого циклопентадиенильного комплекса родия и его высокая каталитическая активность в реакциях C-H активации сделали его чрезвычайно популярным.

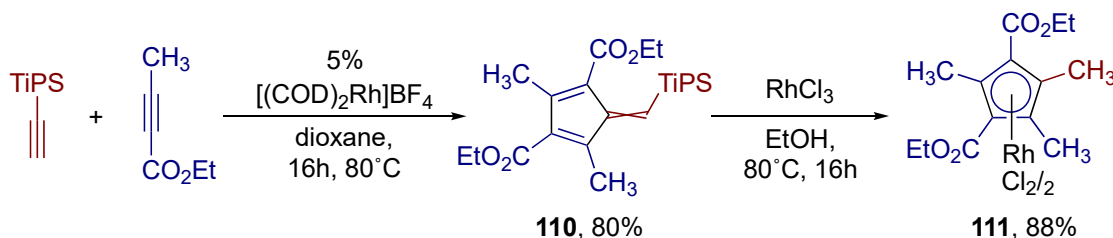


Схема 52.

Так же группой профессора Танака было продемонстрировано, что можно циклизовать циклопропилиденацетамиды **112** и различные 1,6-диины **113** с образованием фульвенов **114** [27,119] (схема 53). Циклопропановое кольцо в

условиях реакции разрушается с выделением этилена. При этом образуется связанный с родием винилиденовый лиганд, который циклизуется с тройными связями 1,6-диина.

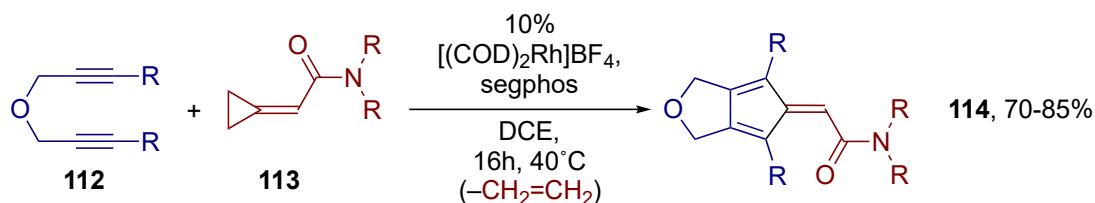


Схема 53.

Совсем недавно было показано, что комплекс родия с прочно связанным NHC-лигандом **115** позволяет каталитически тримеризовать терминальные алкины в органические фульвены **116** [44] (схема 54). В такую циклизацию вступают замещенные ацетилены с объемными алкильными и арильными заместителями, а также, что удивительно, высоко реакционноспособные производные пропаргилового спирта.

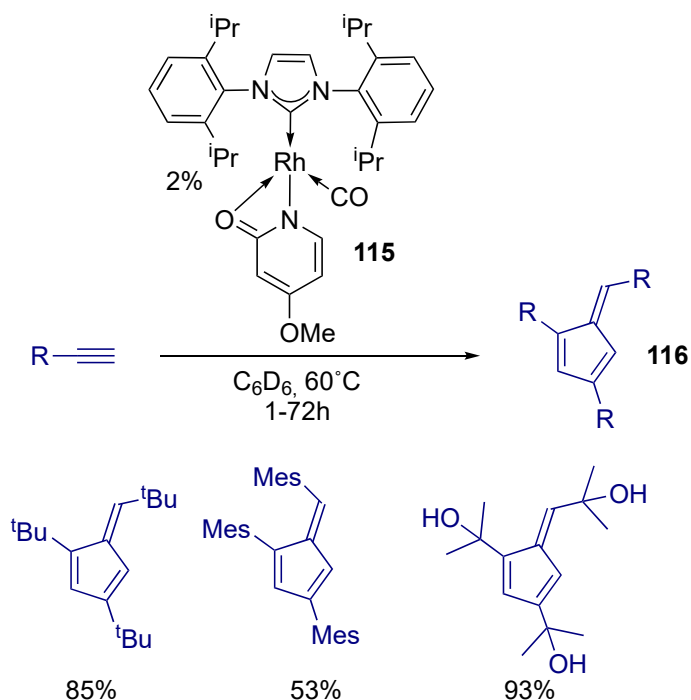


Схема 54.

Интересный, но экзотический и единичный пример циклизации *трет*-бутилацетилена был также обнаружен при исследовании его реакции с RhCl₃ [120] (схема 55). Реакция приводит к образованию комплекса **117** с циклопентадиенильным лигандом построенным из трех молекул алкина со

скромным выходом, но в отличие от аналогичной реакции с RuCl_3 внедрение алкокси группы в структуру циклопентадиенильного лиганда не наблюдается. Часть молекул алкина подвергается каталитической гидратации.

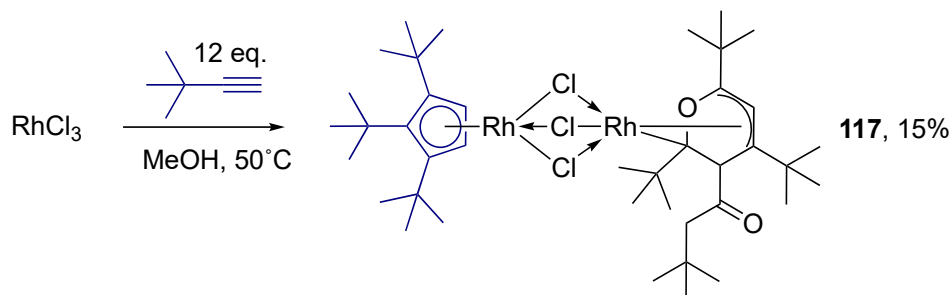


Схема 55.

Иридий

А.З. Рубежов с сотрудниками [35] показали возможность синтеза циклопентадиенильных лигандов по схеме [3+2]-циклизации не только для рутения и родия, но и для иридия. Так дифенилацетилен реагирует с 18-электронным алийным комплексом CpIr(allyl)Cl **118** давая дифенил-иридоцений катион **119** с выходом 60% (схема 56). Для координации алкина необходимо освободить вакансию на атоме иридия, поэтому галогенидный лиганд отрывают при помощи AgBF_4 .

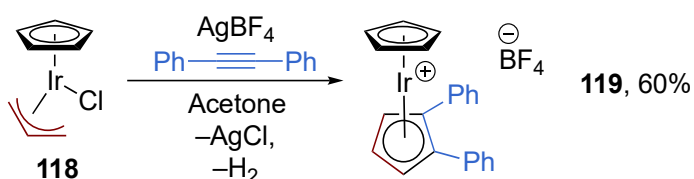


Схема 56.

Чуть позже Страйкер [121] провел аналогичную реакцию на пентаметил-циклопентадиенильном комплексе иридия **120** (схема 57). Процесс также идет при комнатной температуре, однако из-за возросшей стерической нагрузки удалось зафиксировать интермедиат **122**, в котором аллил и ацетилен одновременно координированы к атому иридия, но ещё не вступили в циклизацию. Авторы сообщают, что выход целевых катионов иридоценения **121**

составляет 70–80%, однако их не удастся очистить от примеси интермедиата **122** с помощью перекристаллизации.

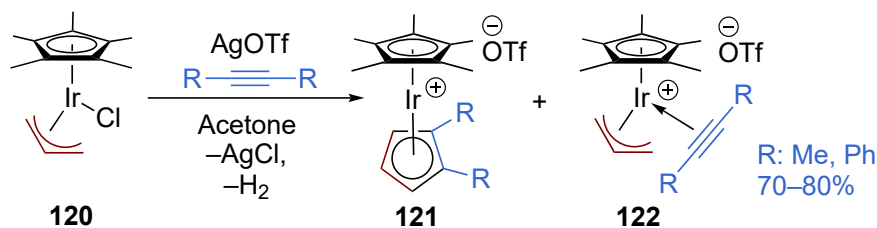


Схема 57.

Необычный инденильный комплекс иридия **124** был получен при обработке циклооктадиенового производного $[(\text{cod})\text{IrI}]_2$ **123** метил литием с последующим добавлением двух эквивалентов дифенилацетилена [122] (Схема 58). Интересно, что в случае использования хлоридного производного $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$ инденильный комплекс не образуется, а фиксируется только смесь $(\eta^4\text{-циклооктадиен})(\eta^5\text{-гексафенилциклогексадиенил})\text{-иридия(I)}$ и $(\eta^4\text{-циклооктадиен})(\eta^5\text{-гексафенил-6-метилциклогексадиенил})\text{-иридия(I)}$, которую невозможно разделить хроматографически.

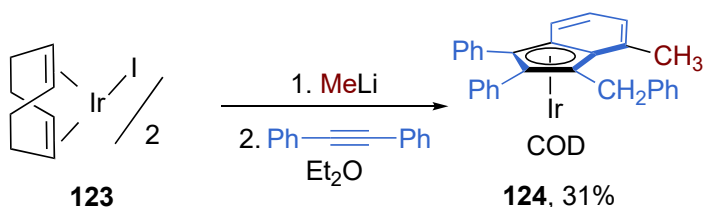


Схема 58.

Примечательно, что в структуре образующегося комплекса **124** метильная группа оказывается в седьмом положении инденильного лиганда, а в первом положении располагается бензильный заместитель. Одна молекула толана выступает в качестве C_3 синтона, а вторая – C_2 синтона, поэтому данную сложную реакцию можно отнести к частному случаю $[3+2]$ -циклизации. Остается неясным, как именно метильная группа переносится на фенильное кольцо толана. Предполагаемая последовательность реакций образования комплекса **124** приведена на схеме (схема 59). Для толана известна отдаленно

схожая реакция димеризации в присутствии комплекса родия (III), которая приводит к образованию 1,2,3-трифенилнафталина [123].

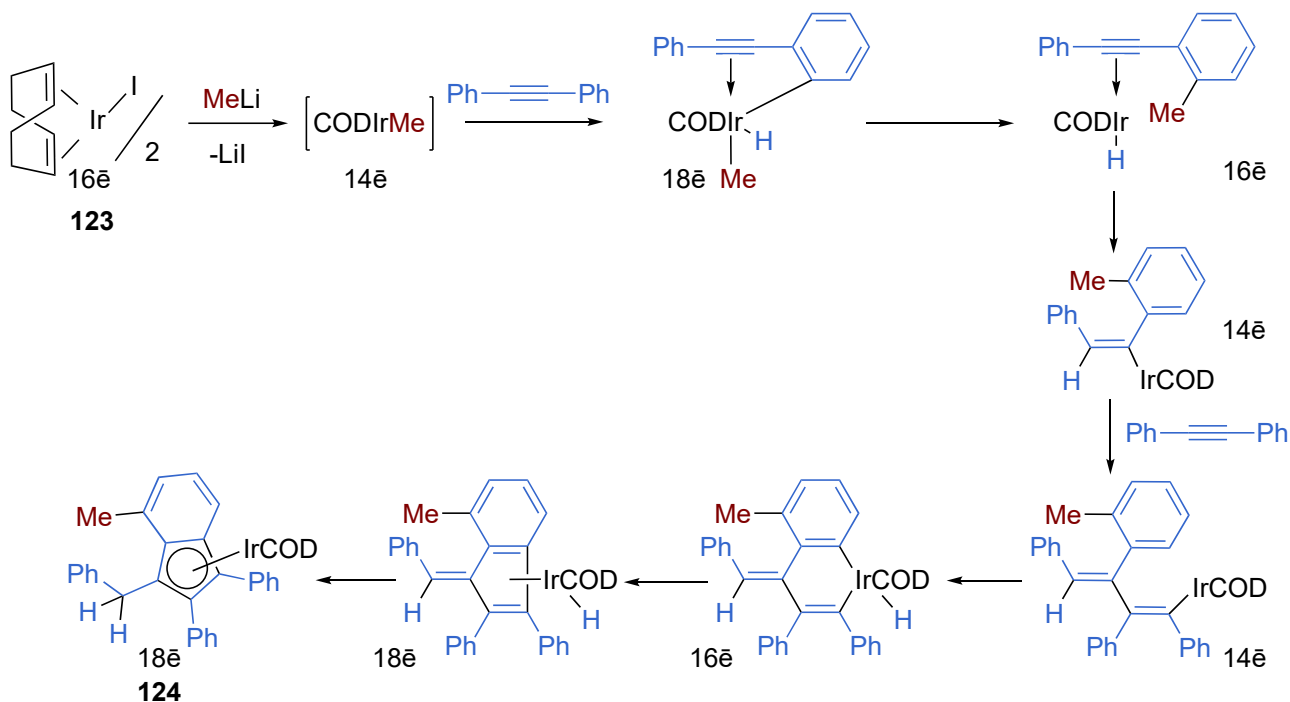


Схема 59

Иридиевые металациклопентадиены **125** могут присоединять терминальные алкины с образованием координированных фульвеновых лигандов **126** [124] (схема 60). Такой тип присоединения алкина может объяснять механизм сборки других комплексов, в которых наблюдается 1,4 расположение заместителей в циклопентадиенильном лиганде. Изотопные эксперименты надежно показали, что именно протон из терминального алкина оказывается в шестом положении образовавшегося фульвена.

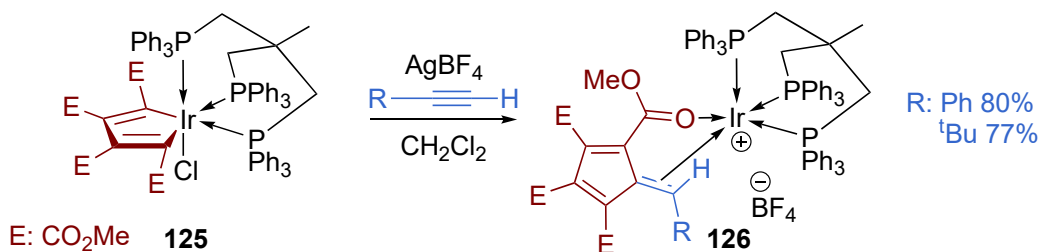


Схема 60.

Кроме того, было показано, что комплекс иридия с координированной молекулой CS может вступать в [2+2+1] циклизацию с двумя молекулами фенилацетилена давая экзотический тиозамещенный циклопентадиенильный лиганд [125].

Палладий

Для комплексов палладия можно выделить два типа характерных реакций. Первый тип – это [3+2]-циклизация арил-паладиевых соединений, содержащих в орто-положении винильную группу. Второй тип – это [2+2+1]-циклизация интернальных алкинов с неорганическими солями палладия, а также её [3+2]-модификация. Кроме того, достаточно часто встречается каталитический синтез органических фульвенов на комплексах палладия.

Первый пример [3+2]-циклизации был обнаружен профессором Бергсом с сотрудниками [39]. Они заметили, что 16-электронные паладиевые производные стильбена **127** в мягких условиях присоединяют алкины с образованием 18-электронных катионных инденильных комплексов **128** (схема 61).

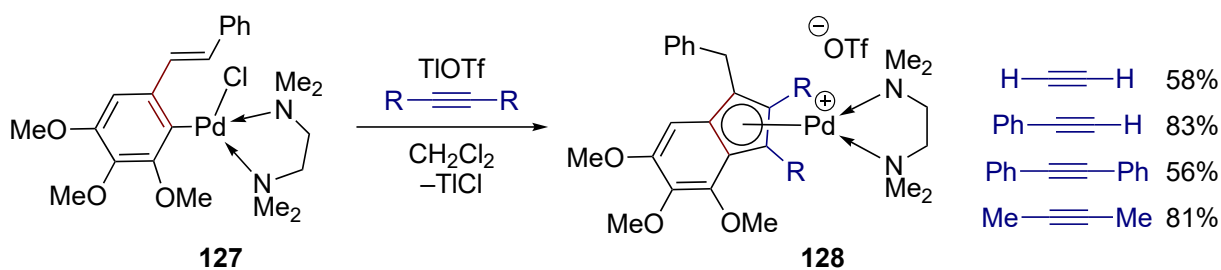


Схема 61.

Позже данная реакция была применена для синтеза полициклических соединений **132**, содержащих сразу два цикlopentadiенильных кольца, каждое из которых координировано к палладию [40] (схема 62). В этом случае наблюдается образование изомерных *син* и *анти* комплексов, отличающихся положением атомов металла относительно плоскости лиганда.

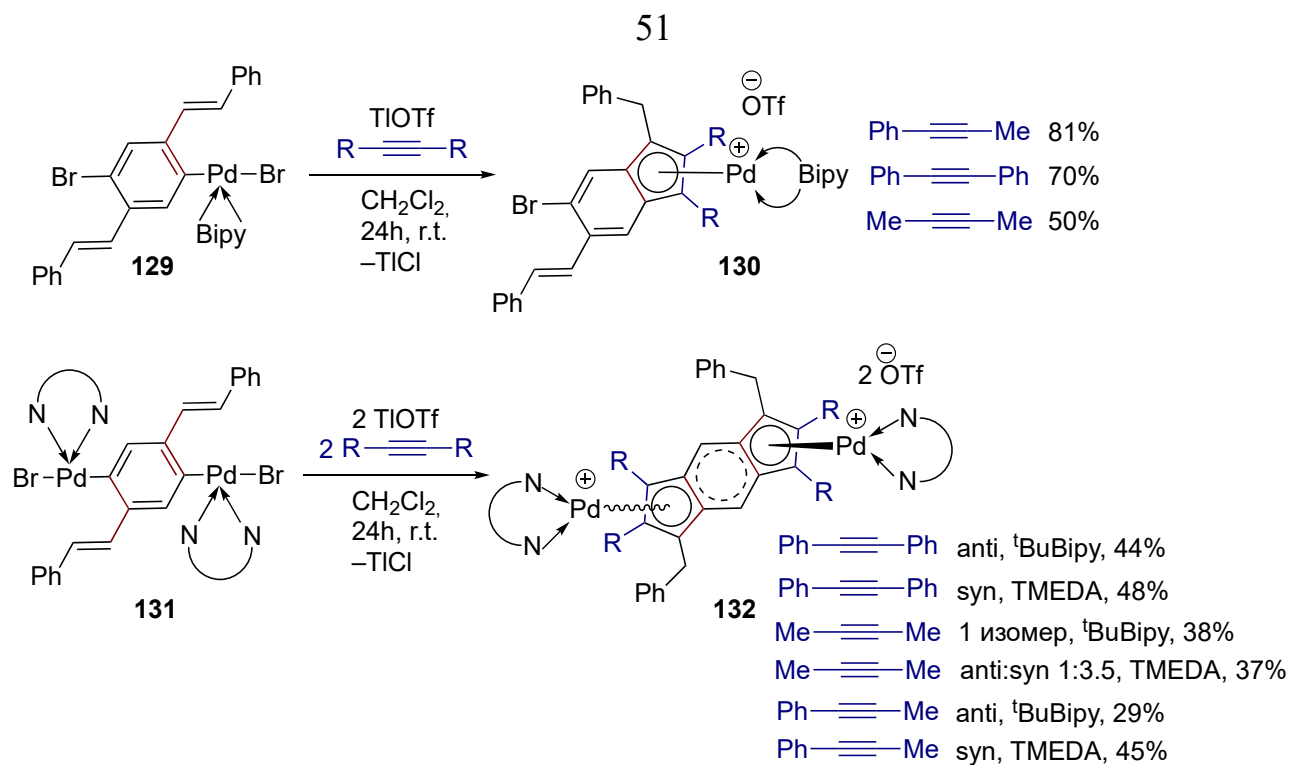


Схема 62.

Ацетат палладия (II) в метанольном растворе реагирует с дифенилацетиленом неожиданно давая циклопентадиенильный комплекс палладия с мостиковым алкином **133** [126] (схема 63). В этом случае наблюдается разрыв тройной $\text{C}\equiv\text{C}$ связи алкина пополам, а среди продуктов реакции можно обнаружить «вторую половину» молекулы дифенилацетилена, которая превратилась в ортоэфир бензойной кислоты **134**. Реакция осложняется тем, что ацетат палладия в метанольном растворе восстанавливается до палладиевой черни; при этом скорости процессов восстановления и циклизации примерно сопоставимы. Таковую циклизацию можно отнести к категории $[2+2+1]$.

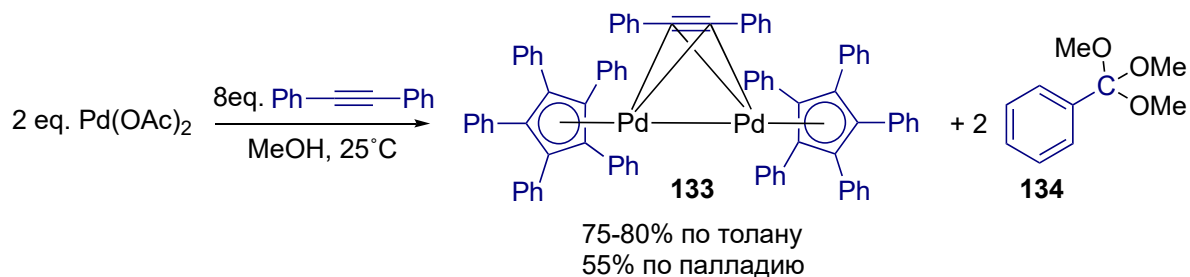


Схема 63.

Позднее тот же коллектив авторов обнаружил, что реакцию можно провести в $[3+2]$ варианте [127] (схема 64). Если на первом этапе использовать хлорид палладия вместо ацетата реакция циклизации останавливается на

образовании циклобутенильного комплекса **135**, который уже не присоединяет к себе третью молекулу алкина даже за продолжительное время. Таким образом формируется C_3 синтон, к которому можно присоединить ещё одну молекулу алкина с образованием циклопентадиенильного кольца. Реакция с циклобутенильным комплексом начинается после замены хлоридного лиганда на ацетатный. В качестве продукта снова образуется циклопентадиенильный комплекс палладия с мостиковым ацетиленовым лигандом **133**. При этом в качестве мостикового алкина выступает такой же алкин, который использовался для замыкания циклопентадиенильного цикла. Авторы в тексте статьи охарактеризовали много различных продуктов присоединения арил и алкил замещённых ацетиленов к циклобутенильному комплексу, однако выходы приведены лишь для двух из них. Ограничен круг ацетиленов, которые могут вступать в реакцию — это терминальные алкины и алкины содержащие TMS, CF_3 , CMe_2OH -группы. В случае использования диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты образуется мооядерный циклопентадиенильный комплекс палладия **136**, содержащий циклобутенильный лиганд.

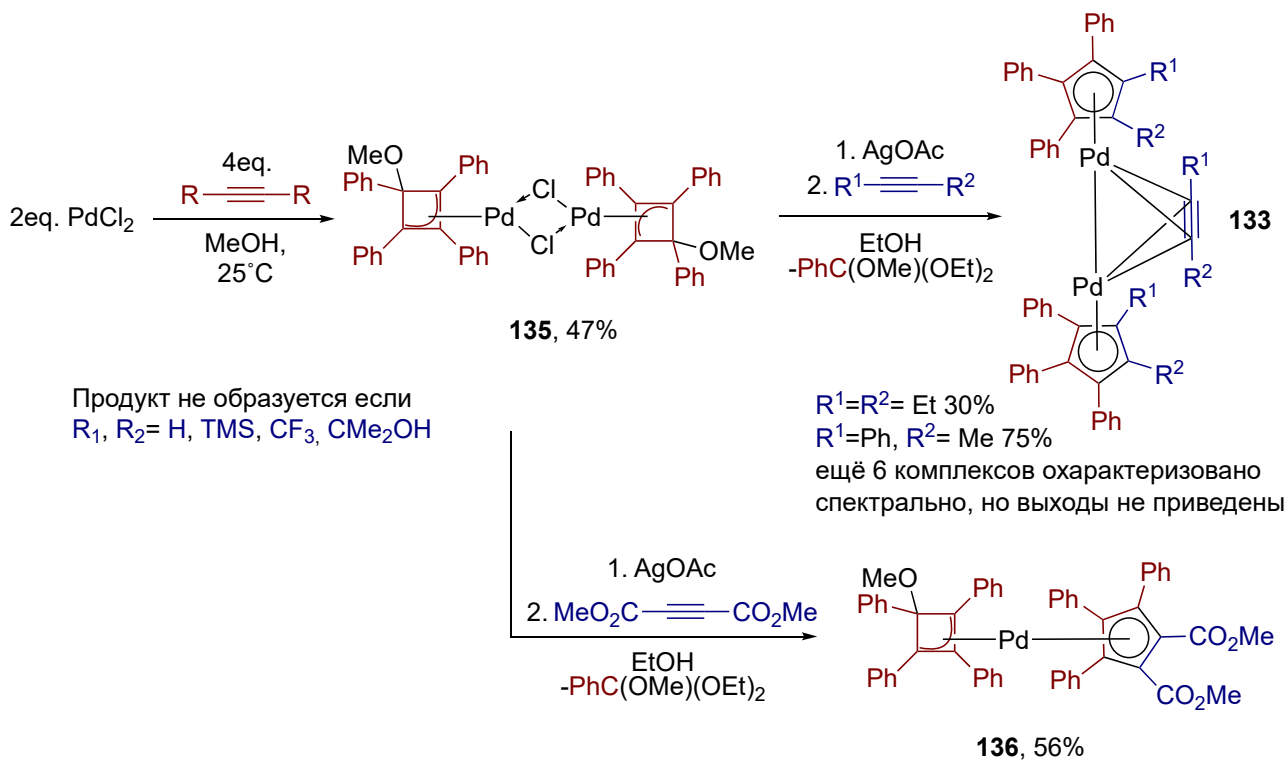


Схема 64.

Образование такого же пентафенил циклопентадиенильного комплекса палладия **133** наблюдается при внедрении дифенилацетилена в ортопалладированный *альфа*-метилбензиламин **137** [39] (схема 65). В этих условиях реакции предложенный ранее механизм с выделением ортоэфира не может быть реализован. Процесс в данном случае начинается с двух последовательных внедрений интернального алкина в связь Pd-Ar. Авторы смогли выделить и структурно охарактеризовать подобный комплекс, но процесс формирования пятичленного циклопентадиенильного кольца после внедрения третьей молекулы толана остается туманным.

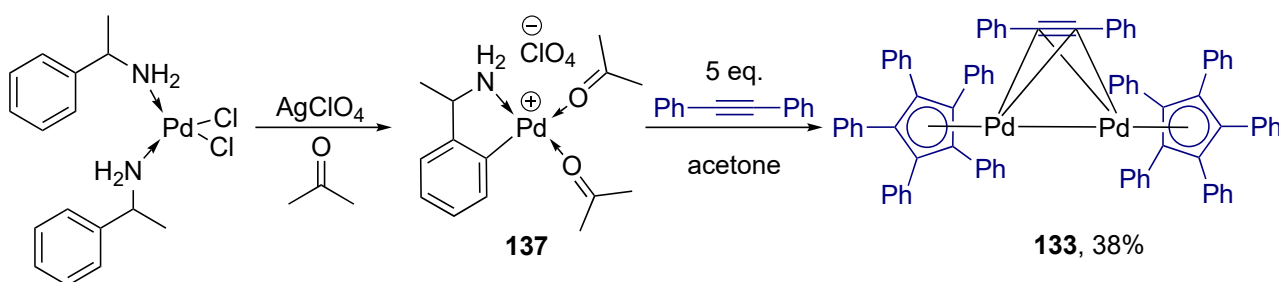


Схема 65.

Каталитическая циклизация арил иодидов с TMS-ацетиленом в присутствии бромида палладия приводит к образованию 6-арил-1,3-дитриметилсилيلфульвенов **138** [128] (схема 66). В циклизации участвуют три молекулы алкина, но при завершении циклизации триметилсилильная группа в пятом положении удаляется и образуется фульвен. Реакция была испытана на широком круге донорных и акцепторных арилиодидов; снижение выходов наблюдается только в случае использования орто-замещенных арил иодидов. Существует более ранняя работа по синтезу фульвенов по реакции винил бромидов и иодидов с ацетиленами в присутствии палладиевого катализатора [129,130], однако такой подход менее удобен с препаративной точки зрения.

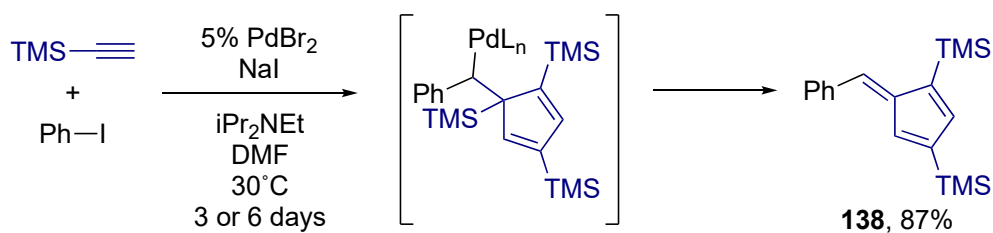


Схема 66.

Аллил-палладий хлорид в присутствии фосфинового лиганда dppf катализирует тримеризацию алифатических алкинов в 1,2,4-триалкилфульвены **139** с крайне необычным расположением заместителей в продукте [42] (схема 67). Ароматические алкины в этих условиях реагируют неселективно, образуется смесь фульвенов.

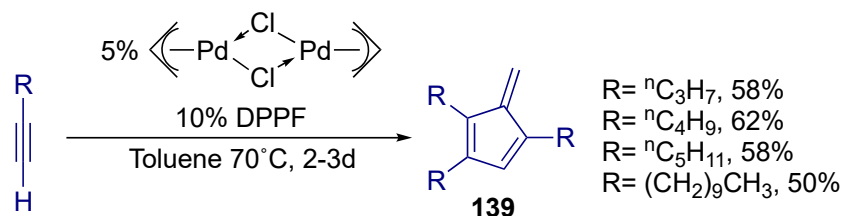


Схема 67.

Похожая циклизация происходит, если вместо аллильного комплекса палладия сразу использовать фосфиновый **140**. В этом случае в присутствии основания реакция с фенилацетиленом останавливается на стадии образования комплекса $\text{Pd}(0)$ **141** связанного с 1,2,4-трифенилфульвеном [131] (схема 68). Фульвен очевидно является продуктом $[2+2+1]$ циклизации алкина в координационной сфере палладия, однако расположение заместителей в образующемся цикле нетипично для других металлов. Координированный фульвен может быть вытеснен из сферы металла более прочно связывающимся электроноакцепторным алкином, например диметилowym эфиром ацетилендикарбоновой кислоты.

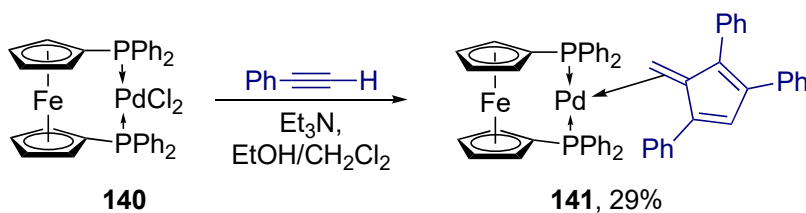


Схема 68.

Выводы и перспективы развития области

Реакции алкинов с комплексами переходных металлов имеют высокую тенденцию к образованию ароматических соединений. При этом в результате циклизации алкинов могут образовываться комплексы замещенными циклопентадиенильными лигандами, в том числе с теми, которые трудно получить обычными методами органической химии. Поэтому этот подход представляет большой интерес для синтеза металлоорганических соединений.

Среди различных типов циклизаций наиболее хорошо исследовано [3+2]-присоединение алкинов к легкодоступным аллильным комплексам. Такие реакции были успешно применены для синтеза циклопентадиенильных комплексов рутения, кобальта, родия и иридия. В циклизацию с алкинами также хорошо вступают комплексы с метallaциклобутадиеновыми фрагментами, однако такие соединения менее доступны по сравнению с аллильными производными. Несмотря на это были разработаны препаративные методики синтеза циклопентадиенильных комплексов из метallaциклобутадиеновых производных вольфрама и рения. Инденильные лиганды образуются по реакции циклизации алкинов с σ -арильными комплексами палладия, содержащими винильную группу в орто-положении. Немного обособленно стоит внутримолекулярная [3+2]-циклизация дифенилпропаргилового спирта в фенил-инденильный лиганд на рутении. Такой подход позволяет *one-pot* получать каталитически активный инденильный комплекс из простых исходных реагентов. Все перечисленные выше реакции могут быть распространены на другие переходные металлы – это может быть предметом будущих исследований.

Наиболее предсказуемая и селективная циклизация [2+2+1]-типа с образованием циклопентадиенильных лигандов реализуется при взаимодействии карбиновых комплексов с двумя молекулами алкина. Недостатком такой циклизации является низкая доступность карбиновых комплексов переходных металлов, поэтому такая схема синтеза была успешно применена только для соединений тантала и вольфрама. Потенциально может

быть полезно изучить взаимодействие с алкинами для соединений ниобия, хрома и молибдена, которые легко образуют карбиновые комплексы.

Хорошо изучена $[2+2+1]$ -циклизация двух тройных связей с CO лигандом, которая приводит к образованию циклопентадиенового лиганда. Такое превращение очень подробно изучено на комплексах железа и кобальта. Полученный циклопентадиеновый лиганд можно превратить в гидроксциклопентадиенил при протонировании или алкокси-циклопентадиенил при алкилировании кислородного атома с использованием сильных электрофилов. В отличие от реакции с CO, реакции циклизации $[2+2+1]$ -типа с участием алкина в качестве источника нечетного атома углерода обычно трудно спрогнозировать и продукты в них получаются достаточно хаотично. Наиболее часто процесс начинается с образования σ -алкинильного комплекса из терминального алкина с дальнейшим внедрением двух молекул алкина по связи металл–углерод и внутримолекулярной циклизацией с образованием σ -связанного с металлом фульвена. Последний может в зависимости от условий реакции либо отщепиться в виде свободного фульвена, либо остаться в виде координированного фульвена, либо превратится в ароматический циклопентадиенильный лиганд после присоединения заместителя к экзоциклическому атому. Такой подход является наиболее удобным методом сборки Cr-лигандов из алкинов, но его практическое применение ограничено конкурирующими реакциями: $[2+2+2]$ -циклотримеризацией с образованием аренов, а также полимеризацией алкинов. Ключом к достижению высокой селективности циклизации является использование объемных заместителей в алкине и внимательная оптимизация условий процесса, которая зачастую позволяет поднять выход целевых продуктов с 0 до 60-90%. Наиболее интересные препаративные результаты $[2+2+1]$ циклизаций циклопентадиенилов из трех и более молекул алкинов были получены на комплексах хрома, рутения, родия и палладия. Несмотря на свою трудную предсказуемость, такие реакции могут приводить к уникальным функционализированным циклопентадиенильным лигандам, которые недоступны другими методами.

4. Обсуждение результатов.

Реакции бисэтиленового комплекса родия (I) с алкинами.

Мы начали изучение реакций образования π -комплексов родия из алкинов с простейшего родоначалного соединения с этиленовыми лигандами $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ (**1**). Этот комплекс был впервые получен ещё в 1962 году проф. Крамером при взаимодействии хлорида родия (III) с этиленом в метаноле [132]. Подобные соединения родия с лабильными олефиновыми лигандами широко используются в качестве исходных в металлоорганическом синтезе и катализе [133]. В частности, этилен легко замещается на другие двухэлектронные нейтральные лиганды с практически количественным выходом, что позволяет синтезировать различные фосфиновые и диеновые комплексы [134] (Схема 1). В тоже время хлорид в соединении **1** может быть замещён на различные анионные лиганды с образованием новых π -комплексов, содержащих этиленовые лиганды.

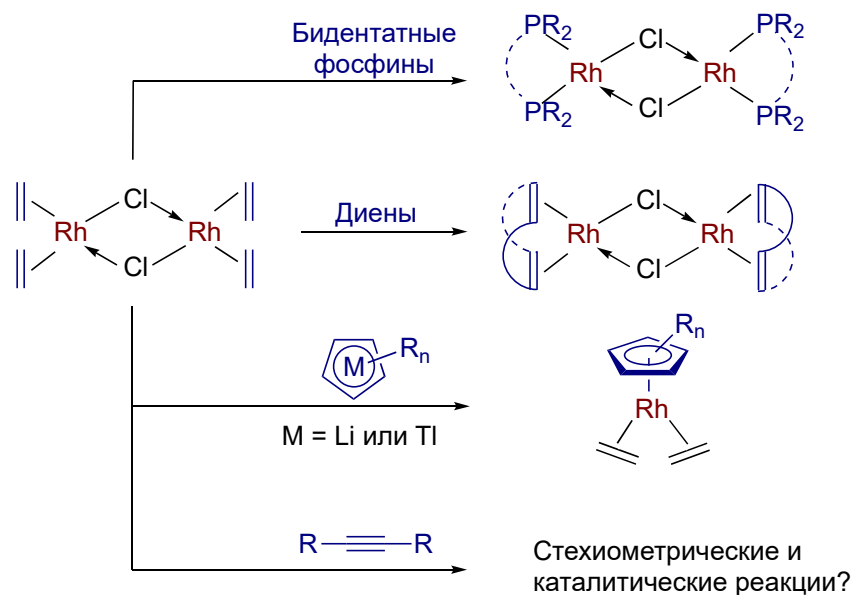


Схема 1. Некоторые реакции комплекса Крамера.

В то же время стехиометрические реакции $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ с алкинами изучены крайне мало, несмотря на широкое использование диеновых родиевых комплексов для каталитической циклотримеризации [135] и полимеризации [136] алкинов. Число описанных каталитических реакций $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ (без добавления других лигандов) также весьма ограничено и включает лишь

димеризацию алкенов [137], арилирование алкенов по типу Хека [138], окислительное арилирование алкенов [139] и один пример циклотримеризации алкинов и нитрилов [140]. Чтобы восполнить этот фундаментальный пробел в знаниях мы исследовали каталитические и стехиометрические реакции этиленового комплекса $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ (**1**) с алкинами.

Каталитические реакции этиленового комплекса **1** (5 мол. % Rh) с терминальными алкинами, такими как *n*-бутилацетилен и *трет*-бутилацетилен, приводят к образованию соответствующих продуктов [2+2+2]-циклотримеризации **2a,b** (схема 2). Реакции протекают уже при комнатной температуре, однако при нагревании до 80 °C были получены более высокие выходы продуктов. В соответствии с общей тенденцией [141], преимущественно образовывались 1,2,4-замещенные бензолы **2a,b**. Стерически затрудненный *i*Pr₃Si-ацетилен не реагирует с комплексом **1**: замещение этиленовых лигандов не наблюдается.

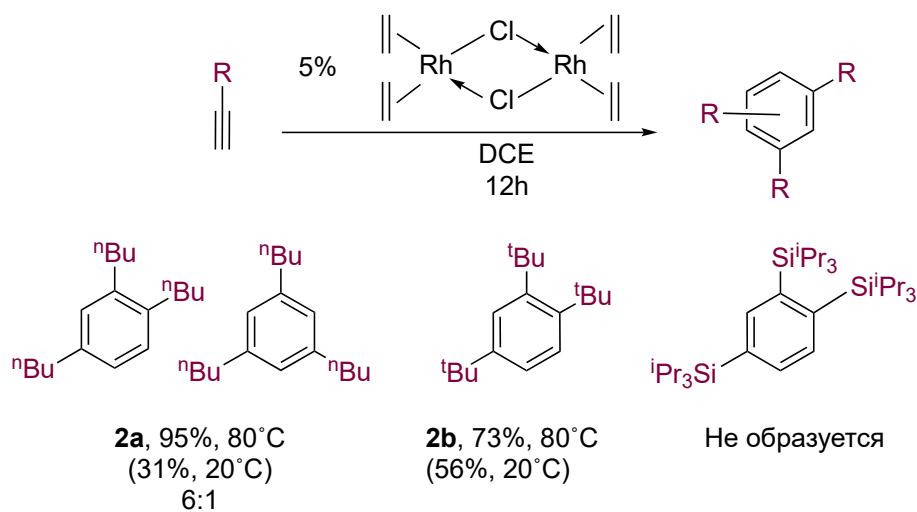


Схема 2.

Циклотримеризация дизамещенных ацетиленов протекала значительно медленнее и не начиналась при комнатной температуре. При нагревании до 80 °C с хорошими выходами образуются производные бензола **2d–f**; низкий выход гексаметилбензола **2c**, по-видимому, обусловлен высокой летучестью 2-бутина. Стерически затрудненный бис-(триметилсилил)ацетилен не реагировали с комплексом **1**. При нагревании $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ (**1**) с дифенилацетиленом наблюдалось выделение этилена, но гексафенилбензол не образовывался.

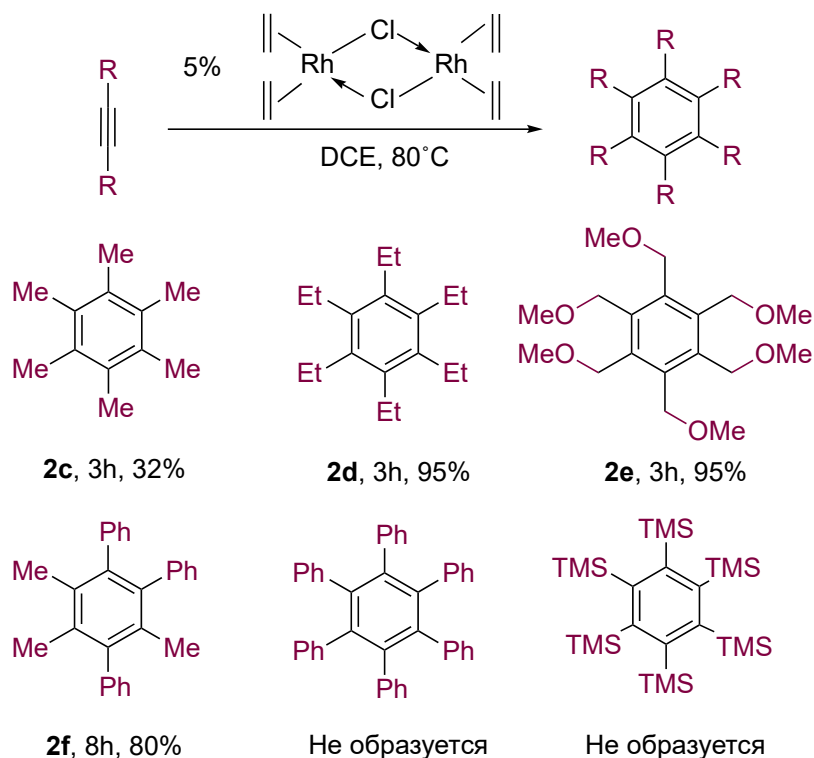


Схема 3.

Стехиометрическая реакция **1** с тремя эквивалентами *трет*-бутилацетилена приводит к образованию темно-красного комплекса **3** (схема 4). Согласно хорошо разрешенным спектрам ЯМР ^1H и ^{13}C соединение **3** содержит три связанные молекулы алкина и один этиленовый лиганд. Интенсивный цвет соединения предполагает наличие по крайней мере двух атомов родия и хлоридных мостиков. Однако точную структуру **3** установить не удалось, поскольку этот комплекс медленно разлагался с отщеплением соответствующего бензольного производного 1,2,4- $^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_3$ (**2b**). Арен **2b** также немедленно выделялся из **3** при пропускании через раствор комплекса CO. Это указывает на то, что **3** может выступать в качестве промежуточного продукта каталитической циклотримеризации *трет*-бутилацетилена. Следы промежуточных комплексов, подобных **3**, также были обнаружены методом ЯМР ^1H среди продуктов стехиометрических реакций **1** с другими терминальными алкинами, но они были ещё менее стабильны и не годились для детального исследования. Стоит отметить, что эти промежуточные комплексы отличаются от тех, которые образуются в реакциях терминальных алкинов с циклооктадиеновыми комплексами родия(I). Дело в том, что взаимодействие комплексов родия

$[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ или $[(\text{cod})\text{Rh}]^+$ с терминальными алкинами приводит к образованию алкинильных σ -комплексов $[(\text{cod})\text{Rh}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}]$ и продуктов их дальнейшей олигомеризации [10,12,26,142], а не замене олефинового лиганда на алкин, которое наблюдается в нашем случае.

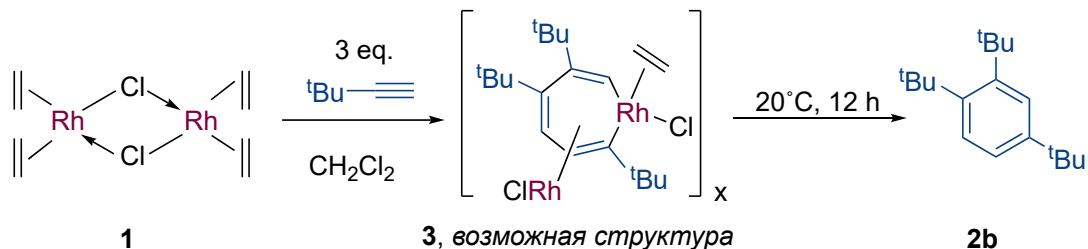


Схема 4.

Стехиометрическая реакция **1** с дизамещенными ацетиленами приводит к образованию фиолетовых комплексов $[(\text{C}_4\text{Et}_4)\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ (**4a–d**) с почти количественным выходом согласно ЯМР ^1H (схема 5). Эти комплексы неустойчивы и медленно высвобождают этиленовые лиганды, образуя нерастворимые черные соединения, предположительно имеющие полимерное строение с участием межмолекулярных мостиковых связей $\text{Rh}-\text{Cl}-\text{Rh}$. Тем не менее, нам удалось выделить комплексы **4a–c** (выходы 50–70%) и установить строение этильного (**4b**) и фенильного (**4d**) производных методом рентгеноструктурного анализа (рисунок 1). Их строение можно описать как пятичленные металациклы, координированные с хлоридом родия. Фрагменты $\text{C}_4\text{R}_4\text{Rh}_2$ собираются в димеры с мостиками $\text{Rh}-\text{Cl}-\text{Rh}$ для заполнения электронной оболочки атома родия.

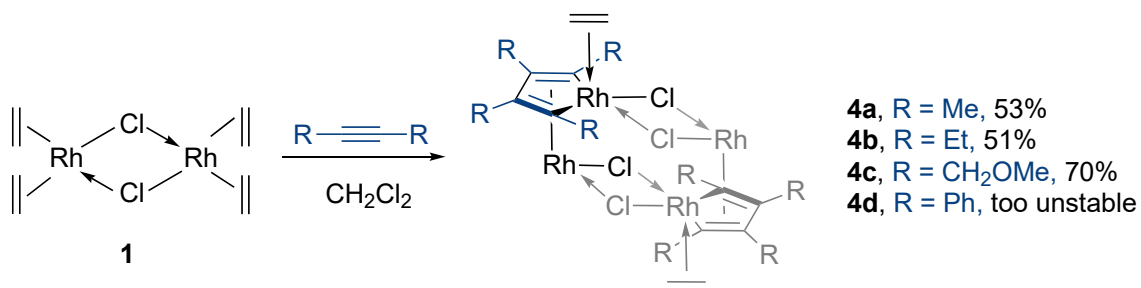


Схема 5.

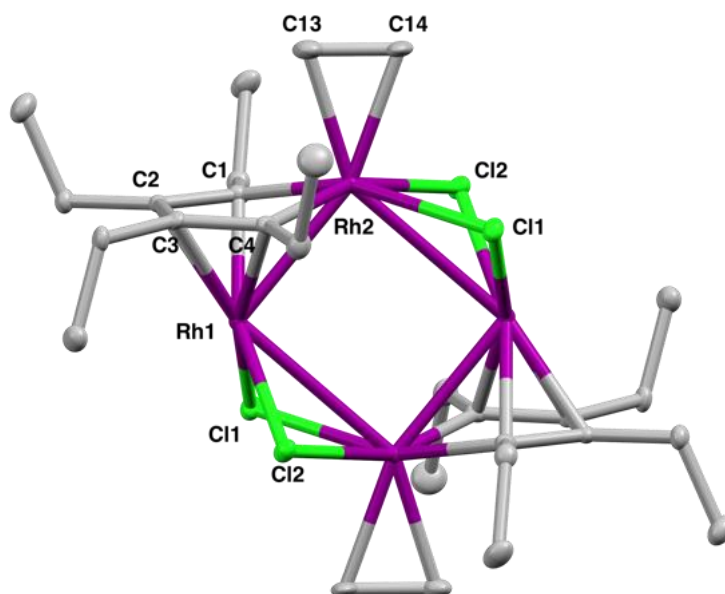


Рисунок 1. Структура металаццикла **4b**. Атомы показаны в виде 50% тепловых эллипсоидов; вторая независимая молекула и атомы водорода не показаны для ясности. Избранные длины связей (Å): Rh1– Rh2 2.6556(3), Rh1–Cl1 2.3803(6), Rh1–Cl2 2.3896(6), Rh1–C1 2.119(3), Rh1–C2 2.130(2), Rh1–C3 2.139(3), Rh1–C4 2.128(2), Rh2–Cl1 2.5450(7), Rh2–Cl2 2.5716(7), Rh2–C1 1.987(3), Rh2–C4 1.977(3), Rh2–C13 2.140(3), Rh2–C14 2.157(3), C13–C14 1.370(4) (для сравнения в свободном этилене 1.34), C1–C2 1.428(4), C2–C3 1.443(3), C3–C4 1.421(4), Rh1– плоскость C4 1.684.

Родственное комплексу **4b** соединение $[(C_4Et_4)Rh_2Cl_2(CO)]_2$ с CO лигандом вместо этилена **4b-CO** было получено ранее в группе проф. П. Майтлиса [143,144] (Схема 6). Оно образуется при длительном кипячении $[Rh(CO)_2Cl]_2$ с диэтилацетиленом, однако реакция протекает не селективно и дает смесь продуктов. Полученный нами этиленовый комплекс **4b** можно селективно превратить в этот карбонильный комплекс $[(C_4Et_4)Rh_2Cl_2(CO)]_2$ (**4b-CO**). Для этого через раствор **4b** пропускают CO до момента полного исчезновения фиолетовой окраски и образования желтого мономерного карбонильного комплекса $(C_4Et_4)Rh_2Cl_2(CO)_3$. Дальнейшее нагревание этого промежуточного соединения приводит к выделению CO и димеризации в фиолетовый комплекс **4b-CO** с мостиковыми атомами хлора.

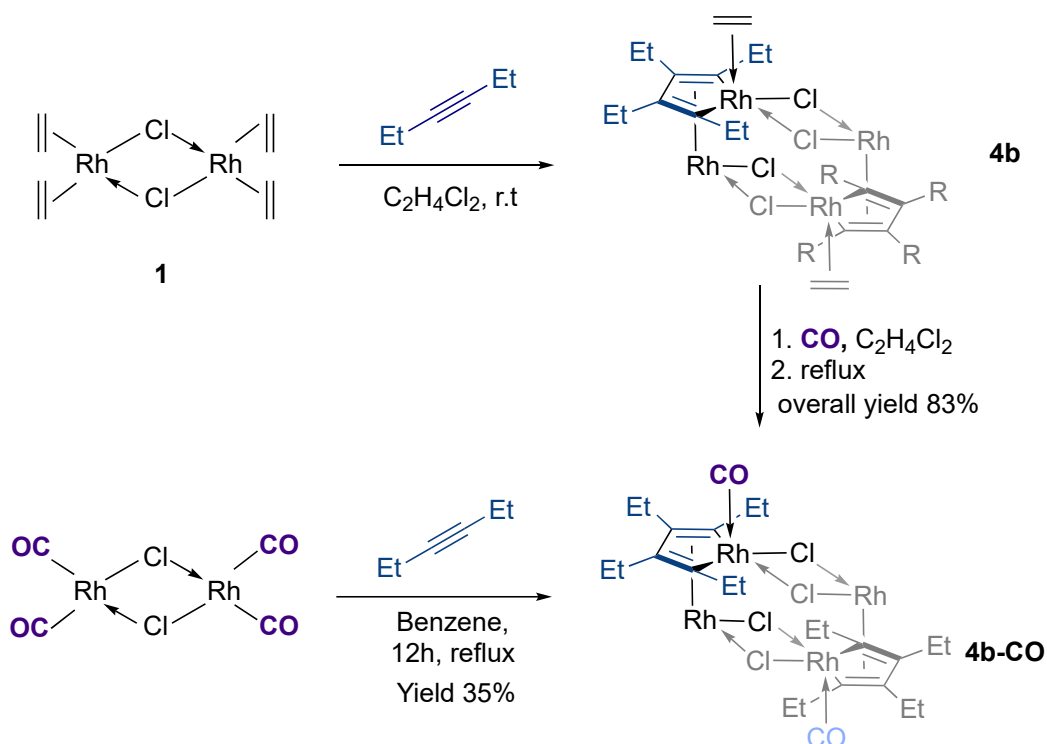


Схема 6.

Металлациклы, содержащие фосфиновые лиганды, часто постулировались различными авторами в качестве интермедиатов каталитической циклотримеризации алкинов [145,146]; в редких случаях они были выделены [147–149]. Мы обнаружили, что нагревание тетраэтилзамещенного комплекса **4b** и эфира ацетилендикарбоновой кислоты действительно приводит к образованию производного бензола $\text{C}_6\text{Et}_4(\text{COOMe})_2$ (схема 7, **2g**; выход 29%). Это подтверждает, что металлоциклы **4** могут выступать в качестве каталитических интермедиатов. В то же время, аналогичные реакции димерного комплекса **4b** с дифенилацетиленом или норборненом не приводили к образованию арена и циклогексадиенового производного. Предположительно, активность соединений **4** снижается по отношению к алкинам из-за биядерной структуры, которая делает атомы металла более электрононасыщенными и увеличивает стерическое экранирование.

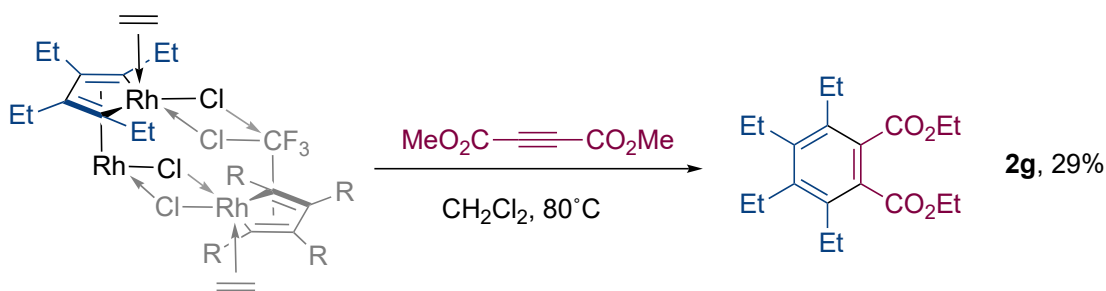


Схема 7.

В отличие от **4a–c**, фенил-замещённый металлоцикл **4d** не реагирует с алкинами (нам также не удалось провести циклотримеризацию дифенилацетиленов в присутствии комплекса **1**). Однако при нагревании комплекса **4d** с HCl он разлагается с образованием 1,2,3-трифенилнафталина (**2h**, выход 40%), по-видимому, за счёт активации связи $\text{C}-\text{H}$ в одном из фенильных заместителей (схема 8a). В соответствии с этим, нагревание толана в присутствии каталитических количеств комплекса **1** (5 мол. % Rh) и $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ (20 мол. %) приводит к образованию производного нафталина **2g** с выходом 64% (схема 8b). Этот результат подтверждает, что металлоциклы, подобные **4d**, могут выступать в качестве промежуточных продуктов в синтезе замещённых нафталинов из ди-арил-ацетиленов и алкинов [150,151], а также из аренов и алкинов [123].

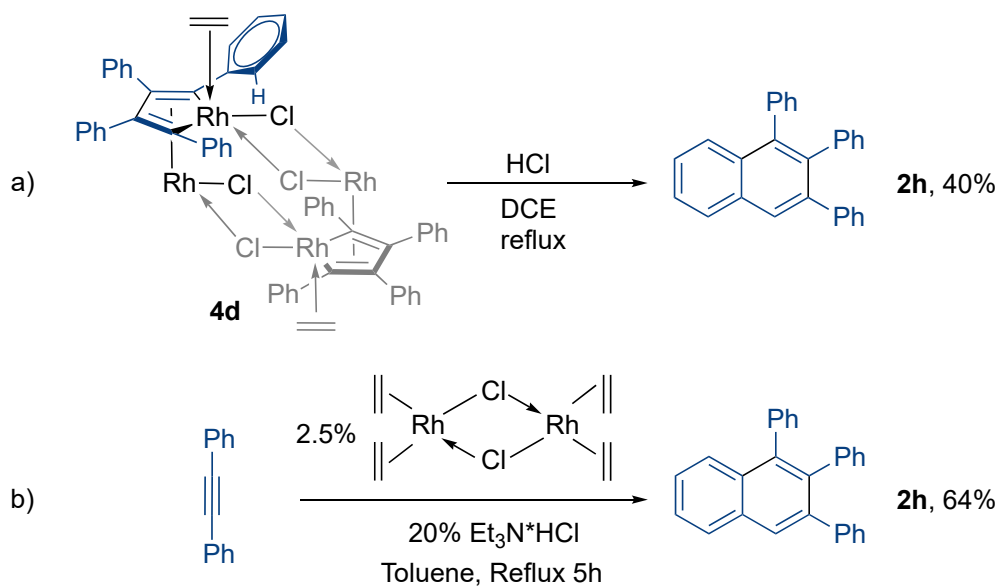


Схема 8.

Реакции металлоциклов **4a–d** (полученных *in situ* из **1**) с CpTiI привели к образованию темно-красных металлоценов $\text{CpRh}(\text{C}_4\text{R}_4\text{RhCp})$ (**5a–d**, выходы

67–92%) (схема 9). Аналогичные реакции с Cr^*Li или Cr^*Ti не дают метилированных производных, вероятно, из-за стерических затруднений.

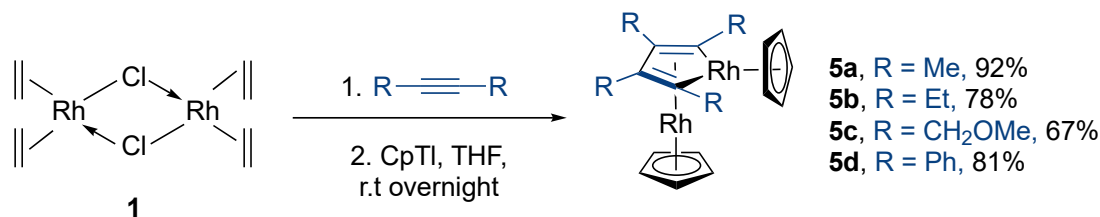


Схема 9.

Структура тетраметилзамещенного комплекса **5a** была установлена методом рентгеноструктурного анализа (рисунок 2). Металлоцены, подобные **5**, ранее были получены лишь неселективно с низкими выходами (5–22%) при термических или фотохимических реакциях алкинов с $\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ или $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ [152,153]. Наш метод значительно более удобен и открывает возможности для дальнейшего изучения этих необычных соединений.

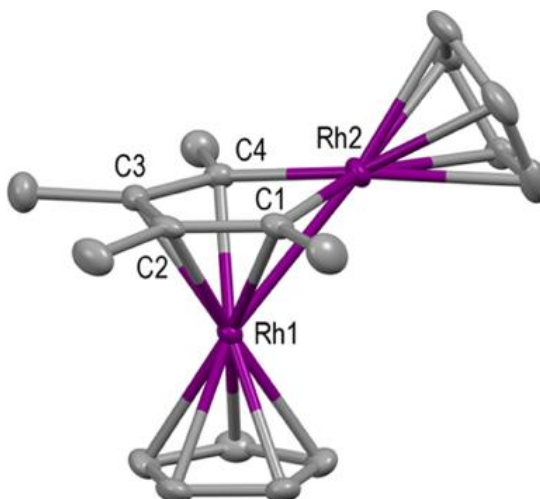


Рисунок 2. Структура металлацикла **5a**. Атомы показаны в виде 50% тепловых эллипсоидов; разупорядоченная часть Cp лиганда и атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å): $\text{Rh1}-\text{Rh2}$ 2.6632(3), $\text{Rh1}-\text{C1}$ 2.169(3), $\text{Rh1}-\text{C2}$ 2.135(3), $\text{Rh1}-\text{C3}$ 2.143(3), $\text{Rh1}-\text{C4}$ 2.176(3), $\text{Rh2}-\text{C1}$ 1.977(3), $\text{Rh2}-\text{C4}$ 1.974(3), $\text{C1}-\text{C2}$ 1.426(4), $\text{C2}-\text{C3}$ 1.437(4), $\text{C3}-\text{C4}$ 1.426(4), $\text{Rh1}-\text{C}_{4\text{plane}}$ 1.741, $\text{Rh1}-\text{Cp}_{\text{plane}}$ 1.843, $\text{Rh2}-\text{Cp}_{\text{plane}}$ 1.896.

Интересно, что прямая реакция $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с дифенилацетиленом в EtOH с последующим добавлением CpTi также дает металлоцен **5d**, а также ранее

описанный циклобутadiеновый комплекс $\text{CpRh}(\text{C}_4\text{Ph}_4)$ (**6**) [154] (Схема 10). Это демонстрирует, что металлоциклы, такие как **4** или **5**, являются типичными промежуточными продуктами для реакций соединений родия с интернальными алкинами.

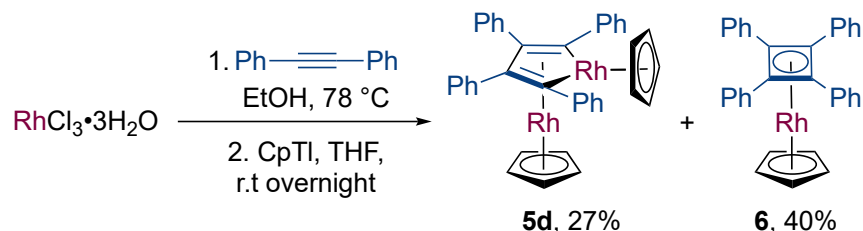


Схема 10.

Комплексы **5a–d** оказались значительно более устойчивы чем **4a–d**, благодаря заполненным электронным оболочкам металлов и прочно связанным циклопентадиенильным лигандам. Например, комплекс **5b**, в отличие от **4b**, не реагирует с дополнительной молекулой алкина или сильными лигандами, такими как CO и $^t\text{BuNC}$. Комплексы **5** также были умеренно стабильны в растворе на воздухе, однако они легко окислялись на силикагеле (Схема 11). В случае наиболее стабильного тетрафенилзамещенного производного **5d** такое окисление привело к образованию необычного «эпоксидного» комплекса $\text{CpRh}(\text{C}_4\text{Ph}_4\text{ORhCp})$ (**7**, 56%), структура которого была установлена методом рентгеноструктурного анализа (рисунок 3). Окисление тетраметилзамещенного аналога **5a** иодом привело к разложению металлоциклического каркаса с образованием иодида $[\text{CpRhI}_2]_x$ (**8**, 23%) и смеси органических продуктов.

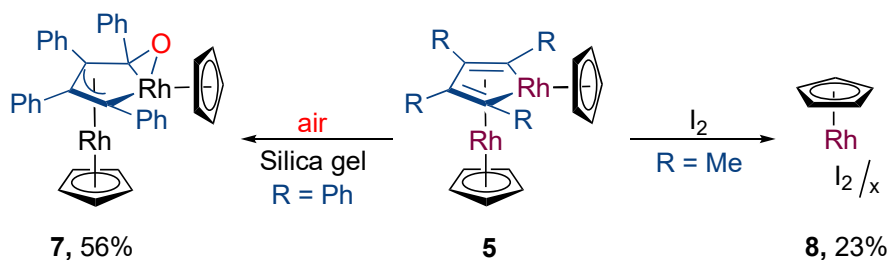


Схема 11.

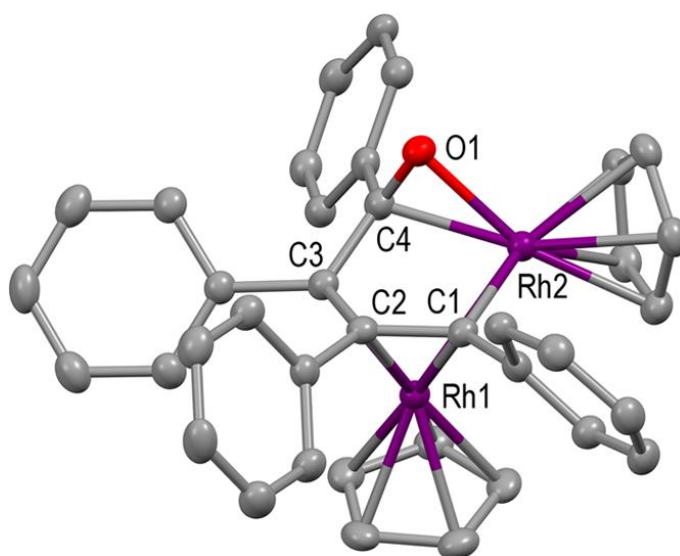


Рисунок 3. Структура «эпоксидного» комплекса **7**. Атомы показаны в виде 50%-ных тепловых эллипсоидов; молекула растворителя ТГФ и атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å): Rh1–Rh2 2.6554(3), Rh1–C1 2.085(3), Rh1–C2 2.114(3), Rh1–C3 2.133(3), Rh1···C4 2.782(3), Rh2–C1 2.015(3), Rh2–C4 2.152(3), Rh2–O1 2.092(2), C1–C2 1.431(4), C2–C3 1.445(4), C3–C4 1.492(4), C4–O1 1.317(3), Rh1–Cp_{plane} 1.861, Rh2–Cp_{plane} 1.868.

Наиболее интересной реакцией металлоценов **5a–d** является их взаимодействие с дикатионным фрагментом $[\text{CpRh}]^{2+}$ (сгенерированным из $[\text{CpRhI}_2]_x$ и AgBF_4 в слабокоординирующем растворителе CH_3NO_2). Такая реакция «стыковки» [155] позволяет получить уникальные трёхпалубные комплексы $[\text{CpRh}(\mu\text{-C}_4\text{R}_4\text{RhCp})\text{RhCp}](\text{BF}_4)_2$ (**9a–d**; Схема 12). Важно отметить, что фрагмент $[\text{CpRh}]^{2+}$ координируется к наиболее богатому электронами циклу RhC_4 , а не к циклопентадиенильным кольцам **5a–c** или фенильным кольцам **5d**. Строение **9b**- PF_6 и **9d**- PF_6 были подтверждены методом рентгеноструктурного анализа (рисунок 4). Комплексы **9** представляют собой редкие примеры трёхпалубных структур с атомом переходного металла в центральном кольце. Известные в литературе аналоги обычно стабилизированы за счет мостиковых гидридных лигандов [156–158] или борных кластеров [159]. Ближайшими аналогами **9** являются трёхпалубные комплексы боролов типа $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\mu\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh})\text{RhCp}^*](\text{PF}_6)_2$ [160,161]. Дикатионы **9** демонстрируют высокую

устойчивость к нуклеофильной атаке (не реагируют с MeCN или ДМСО), в отличие от большинства трёхпалубных комплексов. Это можно объяснить делокализацией положительного заряда по трем атомам металла, а также стерической защитой, обеспечиваемой заместителями в центральном кольце. Разложение комплексов **9** наблюдалось только при взаимодействии с ^tBuNC.

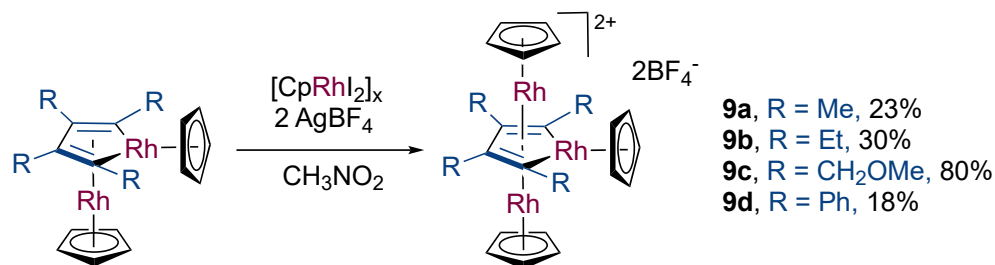


Схема 12.

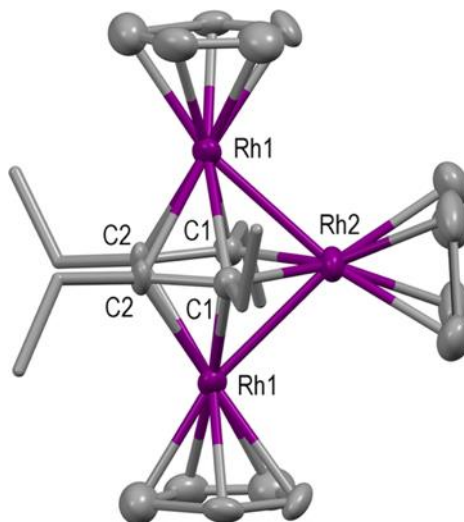


Рисунок 4. Структура трехпалубного комплекса **9b**-PF₆. Атомы показаны в виде 50% тепловых эллипсоидов; этильные группы показаны в упрощенном виде. Противоион PF₆⁻, разупорядоченная часть циклопентадиенильного лиганда и атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å): Rh1–Rh2 2.5872(9), Rh1–C1 2.228(10), Rh1–C2 2.195(9), Rh2–C1 2.074(9), Rh1–C_{4Rh plane} 1.783, расстояния Rh–Cp_{plane} не указаны из-за разупорядоченности циклопентадиенильных лигандов.

Таким образом, мы установили, что стехиометрические реакции этиленового комплекса [(C₂H₄)₂RhCl]₂ (**1**) с алкинами приводят к образованию биядерных металлоциклов [(C₄R₄)Rh₂Cl₂(C₂H₄)₂] (**4**), которые могут выступать в

качестве каталитических интермедиатов (и скорость-лимитирующих частиц) при циклотримеризации алкинов в арены. Металлациклы **4** могут быть превращены в электронно-насыщенные и каталитически инертные металлоцены $\text{CpRh}(\text{C}_4\text{R}_4\text{RhCp})$ (**5**) реакцией с CpTiI . Дальнейшее присоединение частиц $[\text{CpRh}]^{2+}$ к **5** приводит к образованию уникальных трехпалубных комплексов $\text{CpRh}(\mu\text{-C}_4\text{R}_4\text{RhCp})\text{RhCp}]^{2+}$ (**9**) с переходным металлом в центральном кольце. В целом результаты этой части исследования свидетельствуют о том, что биядерные комплексы, подобные **4** и **5**, являются типичными промежуточными продуктами реакций соединений Rh(I) с алкинами.

Реакции циклооктадиенового комплекса родия (I) с алкинами.

Столкнувшись с невозможностью получения циклопентадиенильных производных из бис-этиленового комплекса родия $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ (**1**) и алкинов, мы выбрали альтернативный исходный реагент – комплекс $[(cod)RhCl]_2$ (**10**), содержащий диеновый лиганд (Схема 13). В отличие от этилена, циклооктадиеновый лиганд прочно связан с атомом родия и не вытесняется алкинами. Поэтому для вовлечения **10** в реакции с алкинами необходимо предварительное отщепление хлоридного лиганда.

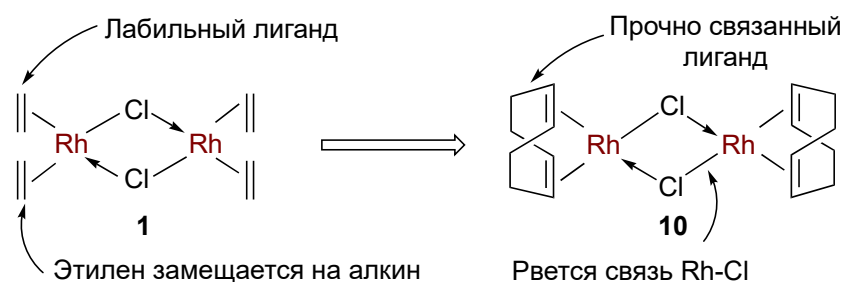


Схема 13.

Ранее в нашей лаборатории был разработан трёхстадийный синтез циклопентадиенильного комплекса родия $[(C_5H_2^tBu_2CH_2^tBu)RhCl_2]_2$ (**13**) из **10** (Схема 14) [20,26]. На первой стадии реакция **10** с *трет*-бутилацетиленом в присутствии $AgPF_6$ (в качестве акцептора хлорида) даёт катионный фульвеновый комплекс **11** PF_6 с выходом 65-85% [19]. Затем фульвен переводят в циклопентадиенильный комплекс **12** за счет присоединения гидрида к экзоциклической двойной. Финальная стадия включает окисление циклооктадиенового лиганда в **12** хлором, что даёт целевой комплекс **13**.

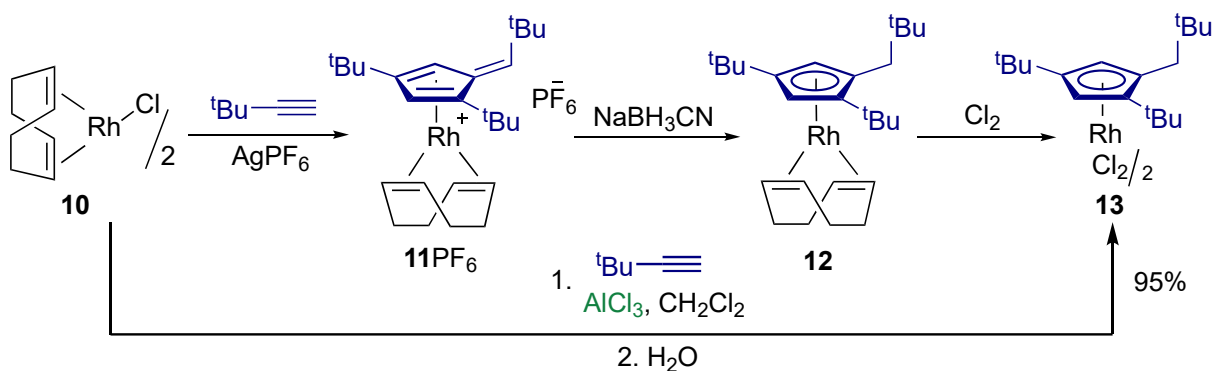


Схема 14.

В ходе оптимизации этого синтеза мы неожиданно обнаружили, что использование AlCl_3 вместо AgPF_6 позволяет получить целевой цикlopентадиенильный комплекс **13** всего в одну стадию напрямую из $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ и *трет*-бутилацетилена с выходом 95%. Интересно, что другие кислоты Льюиса, такие как BF_3 , TiCl_4 или FeCl_3 , не давали соединений **11** или **13**. С другой стороны, использование устойчивого к гидролизу InBr_3 привело к образованию фульвенового комплекса **11** InBr_4 с выходом 70%. По-видимому, реакция $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ с *трет*-бутилацетиленом в присутствии AlCl_3 также первоначально приводит к образованию катиона **11**, который далее реагирует с HCl , образующимся при гидролизе AlCl_3 , с образованием **13** (схема 15).

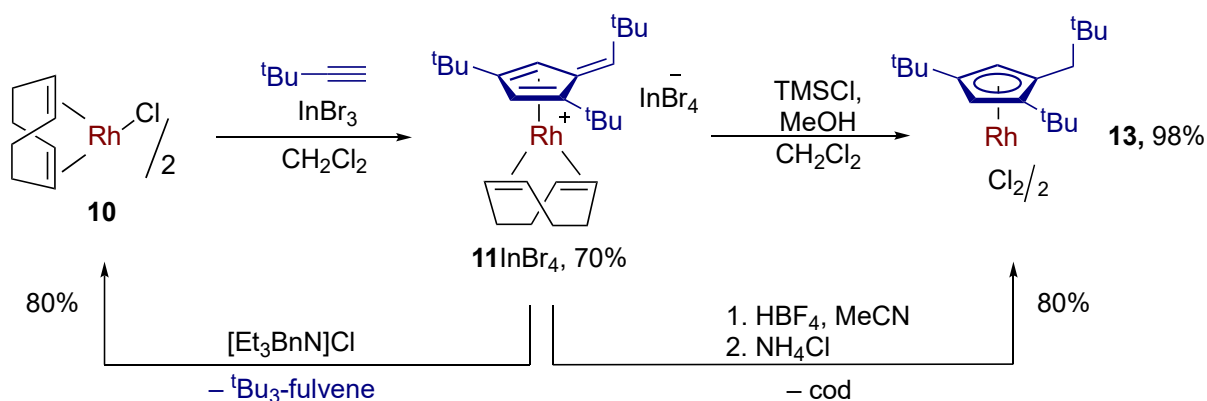


Схема 15.

С помощью дополнительного эксперимента мы подтвердили, что фульвеновый комплекс **11** реагирует с HCl (полученным *in situ* из TMSCl и MeOH) с образованием **13** практически с количественным выходом (схема 15). Напротив, реакция катиона **11** с хлорид-анионом в отсутствие источника протонов приводит только к вытеснению фульвена и образованию исходного соединения $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ (**10**). С другой стороны, протонирование катиона **11** с помощью HBF_4 в присутствии MeCN приводит к образованию дикатионного цикlopентадиенильного комплекса $[(\text{C}_5\text{H}_2\text{tBu}_2\text{CH}_2\text{tBu})\text{Rh}(\text{MeCN})_3][\text{BF}_4]_2$ вместе со свободным циклооктадиеном (оба идентифицированы методом ЯМР ^1H). Нам не удалось выделить дикатионный комплекс в чистом виде, но мы подтвердили, что его реакция с NH_4Cl приводит к образованию хлорида **13** с выходом 80%.

Новый одностадийный подход значительно упрощает получение комплекса **13** и делает доступным катализатором с объемным циклопентадиенильным лигандом наравне с $[(C_5H_3^tBu_2)RhCl_2]_2$ [3,162–165]. Однако этот метод не позволяет варьировать структуру лиганда, поскольку реакции $[(cod)RhCl]_2$ с другими терминальными алкинами, такими как 1-гексин, циклопропилацетилен и фенилацетилен, в присутствии $AgPF_6$ или $AlCl_3$ не привели к образованию подобных циклопентадиенильных комплексов. В реакции триметилсилилацетилена с $[(cod)RhCl]_2$ и $AgPF_6$ методом ЯМР 1H наблюдается образование фульвенового комплекса изоструктурного **11**, однако он оказывается чрезвычайно нестабильным и не может быть выделен или введен в последующие реакции. Поэтому мы исследовали возможность модификации структуры катализатора путем добавления нуклеофилов к фульвеновому комплексу **11** (родственный подход был ранее использован Лаверни и Крамером [166]). Мы обнаружили, что катион **11** реагирует с водой в присутствии основания с образованием гидроксизамещенного комплекса $(C_5H_2^tBu_2CH(OH)^tBu)Rh(cod)$ (**12OH**) с выходом 77% в виде смеси диастереомеров 1:1 (Схема 16). Существование двух диастереомеров обусловлено наличием в структуре двух видов хиральности – точечной (у атома углерода) и планарной (у циклопентадиенильного лиганда в целом). Образование диастереомеров указывает на то, что небольшой OH^- анион может атаковать экзоциклическую двойную связь фульвена с обеих сторон.

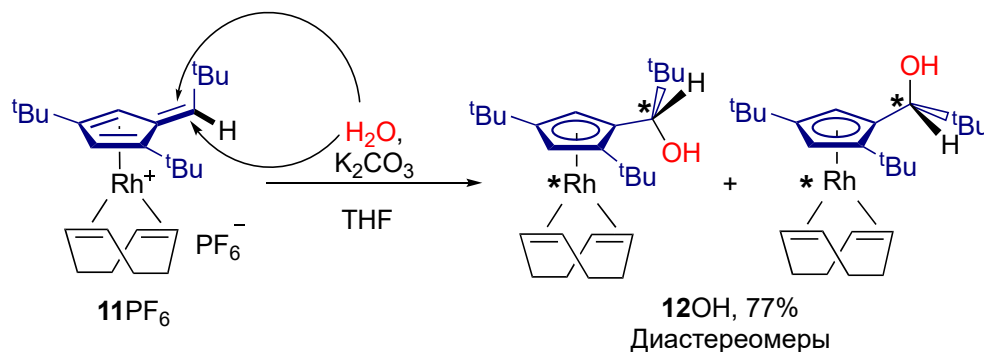


Схема 16.

В отличие от воды, спирты реагируют с комплексом **11** диастереоселективно. Нуклеофильное присоединение происходит только с

менее затрудненной стороны фульвеновой двойной связи (со стороны противоположной атому родия) с образованием комплексов **12OR** с выходами 80–97% (схема 17). Первичные спирты, такие как MeOH и CF₃CH₂OH, реагируют заметно быстрее, чем вторичный (CF₃)₃CHOH, по-видимому, из-за меньшего стерического отталкивания. Третичные спирты не вступают во взаимодействие с фульвеновым комплексом **11** из-за стерических препятствий. Мы также попытались провести реакцию фульвенового комплекса **11** с хиральными спиртами, что позволило бы разделить образующиеся планарно-хиральные цикlopентадиенильные комплексы в виде диастереомеров. Однако все исследованные хиральные спирты, такие как 1-фенилэтанол, ментол, валинол, этиловый эфир молочной кислоты и BINOL, не реагировали с **11**.

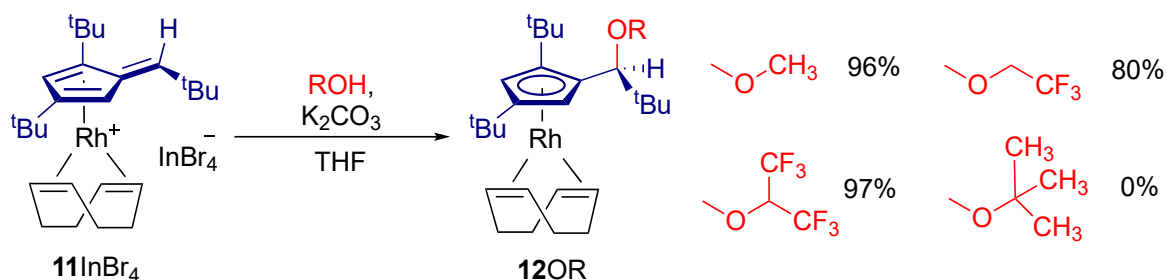


Схема 17.

Строение комплексов **12OMe**, **12OCH₂CF₃** и **12OCH(CF₃)₂** было установлено методом рентгеновской дифракции. Было обнаружено, что введение алкокси группы смещает ^tBu заместитель в сторону атома родия, что значительно увеличивает экранирование координационной сферы металла (рисунок 5).

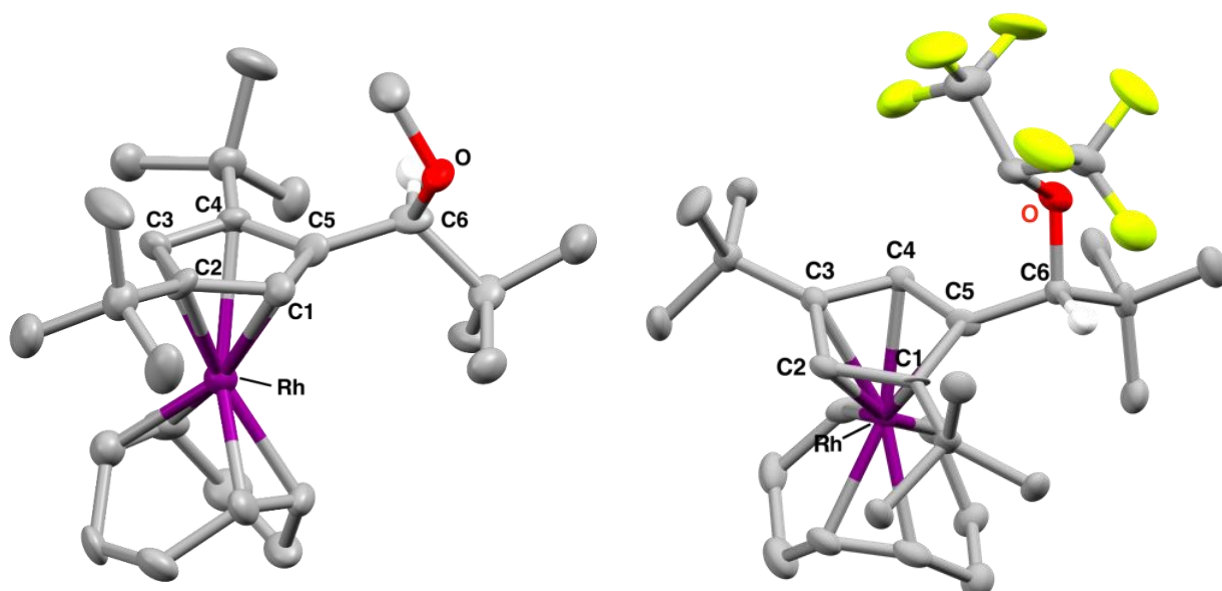


Рисунок 5. Структура цикlopentadiенильного комплекса **12-OMe** (слева) и **12-OCH(CF₃)₂** (справа). Атомы показаны в виде 50% тепловых эллипсоидов; атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) для **12-OMe**: Rh–C1 2.24(1), Rh–C2 2.25(1), Rh–C3 2.22(1), Rh–C4 2.36(1), Rh–C5 2.35(1) Rh–C₅-центроид 1.934. Избранные расстояния (Å) для **12-OCH(CF₃)₂**: Rh–C1 2.288(9), Rh–C2 2.249(9), Rh–C3 2.29(1), Rh–C4 2.191(8), Rh–C5 2.325(9) Rh–C₅-центроид 1.920.

Тетрамеризация терминальных алкинов в координационной сфере родия

Ранее Ямазаки и соавторы обнаружили, что диеновый комплекс $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ (**10**) реагирует с *трет*-бутилацетиленом в присутствии Et_3N , образуя необычный циклопентадиенильный комплекс $(^t\text{Bu}_4\text{Cp})\text{Rh}(\text{cod})$ (**14**; $^t\text{Bu}_4\text{Cp} = \text{C}_8\text{H}_3^t\text{Bu}_4$; Схема 18), построенный из четырёх молекул алкина [12]. В структуре лиганда две *трет*-бутильные группы находятся при одном атоме углерода, что указывает на миграцию во время циклизации. Синтез был описан очень кратко, а заявленный выход **14** был низким (13%) – эти факты делали получение данного соединения в глазах остальных исследователей скорее экзотическим, чем синтетически полезным. Тем не менее, сам циклопентадиенильный комплекс **14** привлекателен для применения в катализе по двум причинам: во-первых, объёмные *трет*-бутильные заместители в аннелированном кольце образуют специфическое окружение атома родия, что может приводить к высокохемо- и региоселективным реакциям; во-вторых, планарная хиральность лиганда допускает потенциальное разделение рацемического комплекса **14** на энантиомеры и их дальнейшее применение в асимметрическом катализе.

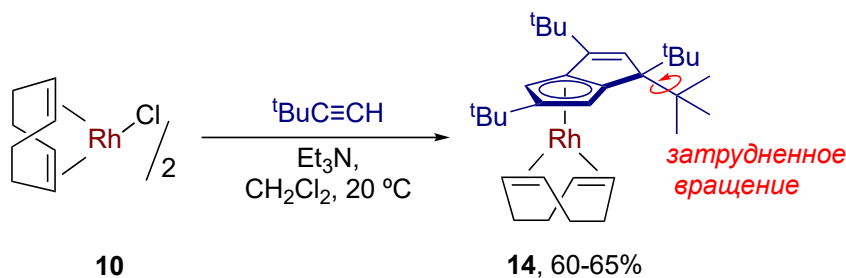


Схема 18.

Проведя оптимизацию растворителя и соотношения реагентов, мы смогли увеличить выход комплекса **14** до 60–65%, что сделало его пригодным для широкого применения. Интересно отметить, что в спектре ЯМР ^1H комплекса **14** при комнатной температуре наблюдались только три четких сигнала *трет*-бутильных заместителей, а четвертый сигнал был очень широким из-за медленного вращения ^tBu -группы, расположенной вблизи атома родия и

циклооктадиенового лиганда. Регистрации спектра при 80°C в дейтерированом толуоле делает этот сигнал четким синглетом (рисунок 6).

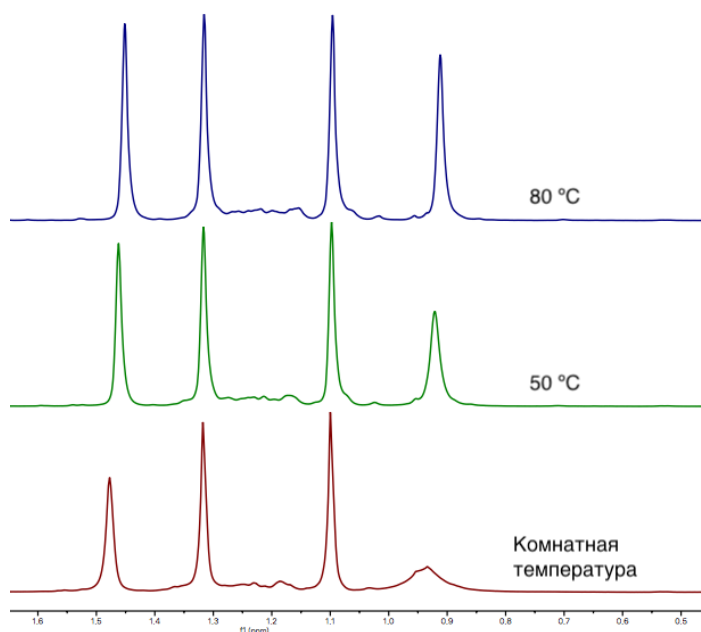


Рисунок 6. Спектр ЯМР ^1H области *tert*-бутильных заместителей циклопентадиенильного комплекса **14**, зарегистрированный при различных температурах в дейтерированом толуоле.

Стерические эффекты пенталенового лиганда в комплексе **14** были количественно проанализированы с использованием стерических карт, созданных с помощью программного пакета SambVca 2.1 (рисунок 7) [167,168]. Было обнаружено, что благодаря четвёртой *tert*-бутильной группе, выходящей за плоскость лиганда, $^t\text{Bu}_4\text{Cr}$ занимает значительно большую часть координационной сферы металла (56%) по сравнению с более распространёнными циклопентадиенильными лигандами, такими как Cr^* (46%) и $\text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2$ (46%).

Мы продолжили изучение реакций тетрамеризации других терминальных алкинов в координационной сфере родия (I). В упомянутой выше публикации Ямазаки и соавторов [12] была описана реакция триметилсилилацетилен с $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$, которая дает комплекс пенталенового типа **15** (Схема 19). Оптимизация условий реакции позволила нам выделить продукт **15** с выходом около 80%.

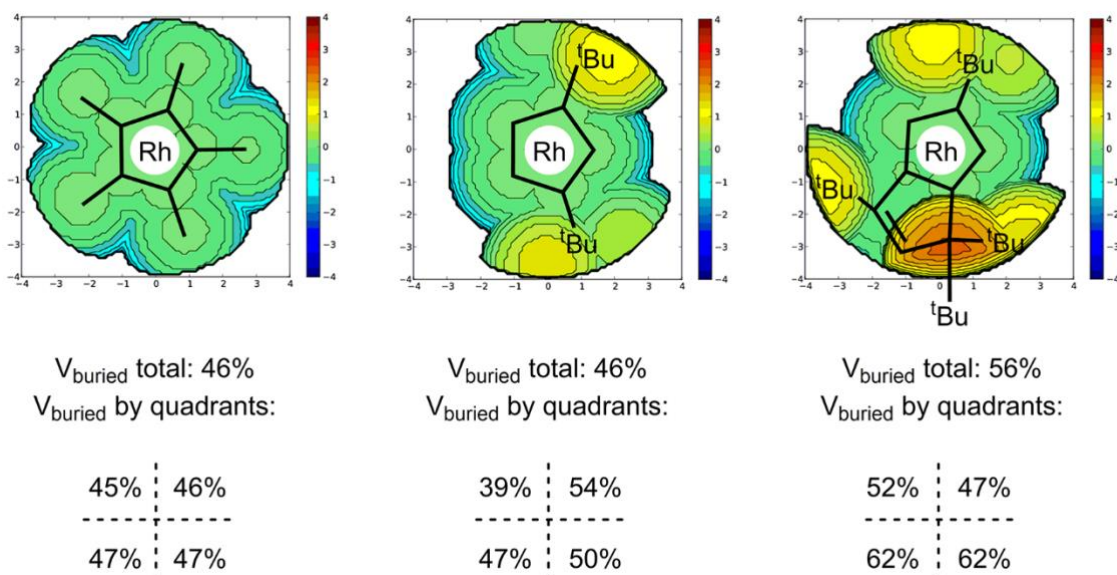


Рисунок 7. Стерические карты циклопентадиенильных лигандов Cr^* , $\text{tBu}_2\text{C}_5\text{H}_3$ и tBu_4Cp созданных с помощью SambVca 2.1. Значения V_{buried} показывают долю пространства, занимаемого лигандом в координационной сфере с радиусом 4 Å вокруг атома родия.

В реакционной смеси комплекс образуется практически с количественным выходом, однако в процессе выделения часть продукта разрушается на силикагеле. При этом использование нейтрализованного триэтиламино силикагеля или нейтральной окиси алюминия не позволяет очистить целевое соединение от побочных продуктов реакции по причине схожей хроматографической подвижности. Стоит отметить, что расположение триметилсилильных заместителей в комплексе **15** отличается от расположения *трет*-бутильных групп в структуре **14**. Это можно объяснить немного меньшим стерическим затруднением, которое создает триметилсилильная группа и как следствие отличающимся путем циклизации в координационной сфере металла.

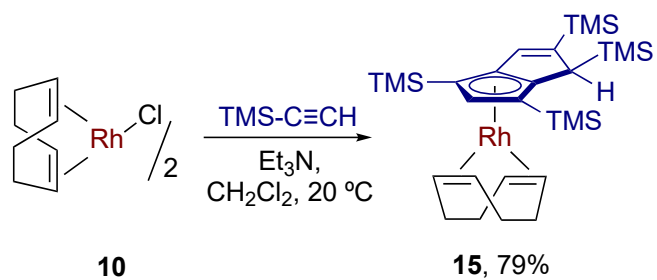


Схема 19.

Использование других терминальных алкинов таких как триизопропилсилил-ацетилен, циклопропил-ацетилен, этинил-диметил-метокси-метан, метил пропионат и фенилацетилен для циклизации в подобных условиях не приводит к образованию циклопентадиенильных производных родия.

Перекрестная циклизация двух разных алкинов в координационной сфере родия

Для расширения библиотеки родиевых катализаторов, получаемых из ацетиленов, мы решили провести со-циклизацию двух различных алкинов. Мы начали наше исследование с реакции TIPS-ацетилена (TIPS – триизопропилсилил) и этилового эфира 2-бутиновой кислоты в присутствии каталитического количества диенового комплекса $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ (5 мол.% Rh) и Et_3N (схема 20). Было обнаружено, что уже при комнатной температуре эта реакция дает фульвен **16** с почти количественным выходом. К полученному фульвену **16** без выделения можно добавить RhCl_3 и *one-pot* получить популярный катализатор $[(\text{C}_5\text{Me}_3(\text{COOEt})_2)\text{RhCl}_2]_2$ (**17**) с общим выходом 84% (в пересчёте на RhCl_3). Этот метод несколько удобнее оригинальной процедуры Шибаты и Танаки [10], поскольку требует меньше операций, использует более доступный родиевый катализатор на первом этапе и не требует хроматографического выделения продуктов.

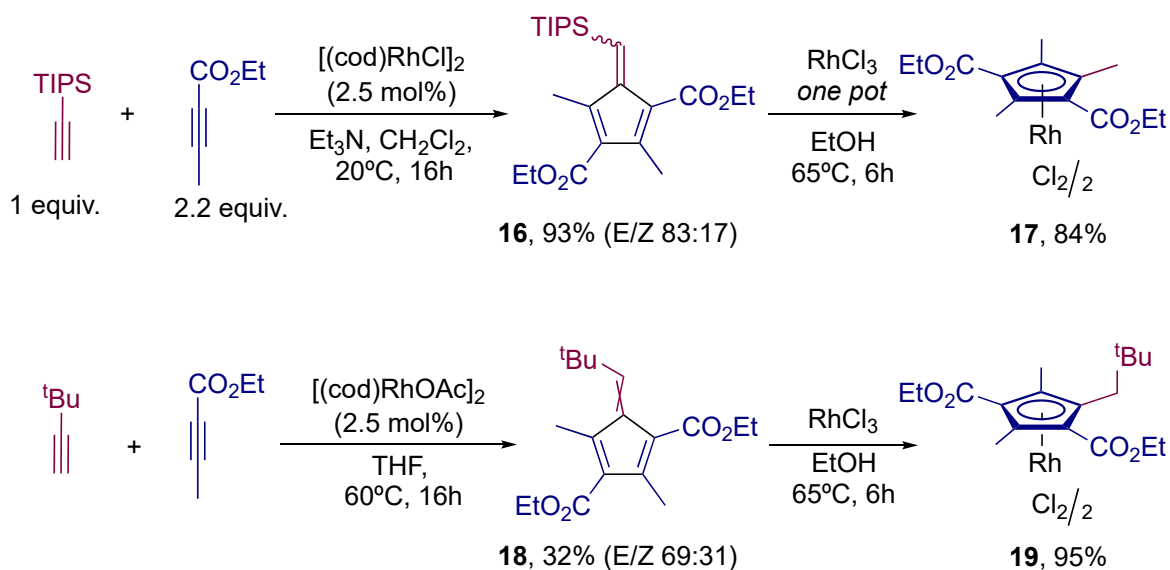


Схема 20.

В аналогичной реакции менее объемного *трет*-бутилацетилена с этиловым эфиром 2-бутиновой кислоты более эффективным катализатором оказался ацетатный комплекс родия $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{OAc})]_2$ (схема 20). Несмотря на оптимизацию условий, целевой фульвен **18** был получен лишь с умеренными выходами 20–30% (основным продуктом был комплекс **20**, см. ниже). Тем не

менее, фульвен **18** удалось выделить и превратить в соответствующий цикlopентадиенильный комплекс $[(C_5Me_2(COOEt)_2CH_2^tBu)RhCl_2]_2$ (**19**, 94%) нагреванием с $RhCl_3$ в этаноле. В отличие от силильного заместителя в соединении **16**, *трет*-бутильная группа в фульвене **18** в этом процессе не удаляется, поэтому образующийся продукт **19** имеет несколько более объемный лиганд, чем комплекс **17**. Одновременно, по сравнению с **17**, понижается симметрия лиганда в **19**, и таким образом комплекс становится планарно хиральным.

Реакция *трет*-бутилацетилен с этил-2-бутиноатом в присутствии стехиометрических количеств $[(cod)RhCl]_2$ вместо фульвена **18** или комплекса **19** дает другое цикlopентадиенильное производное — комплекс $(C_5Me_2(COOEt)_2CH(OH)^tBu)Rh(cod)$ (**20**) с гидроксизамещенным лигандом (схема 21). Появление гидроксильной группы в структуре обусловлено наличием следовых количеств воды в реакционной смеси. Примечательно, что комплекс **20** образуется в виде одного диастереомера, то есть конфигурация углеродного центра группы $CH(OH)^tBu$ зависит от конфигурации планарно-хирального цикlopентадиенильного лиганда. Это указывает на внутримолекулярный перенос гидроксила от родия к фульвену, по аналогии с механизмом, предложенным Лаверни и Крамером [166]. Строение комплекса **20** (рисунок 8) было подтверждено методом РСА. Конфигурация группы $CH(OH)^tBu$ подтверждает, что присоединение гидроксида происходит именно со стороны родия. Намеренное добавление 10 эквивалентов воды в реакционную смесь позволило увеличить выход комплекса **20** до 93%. В то же время реакция в этаноле не даёт аналогичного комплекса с этокси группой, вероятно, из-за стерических затруднений. Это коррелирует с образованием незамещённого комплекса **19**, а не **20**, при кипячении фульвена **18** с $RhCl_3$ в этаноле.

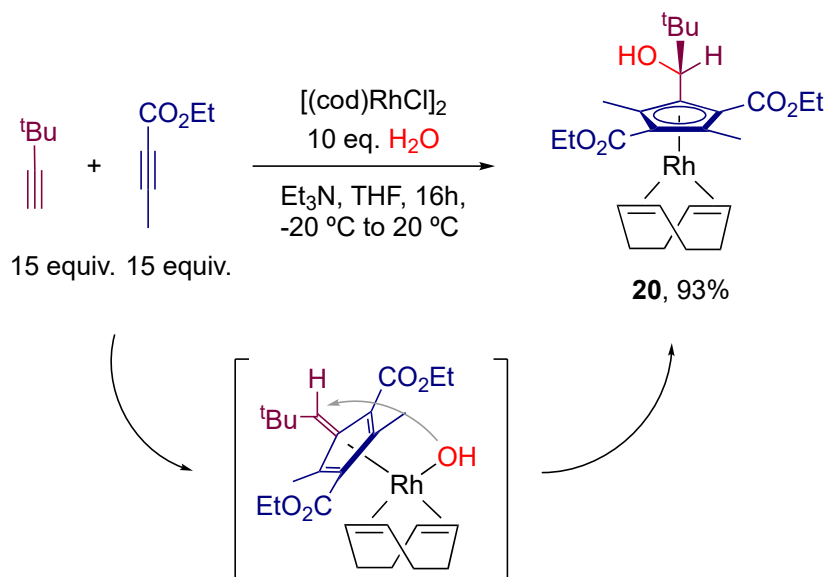


Схема 21.

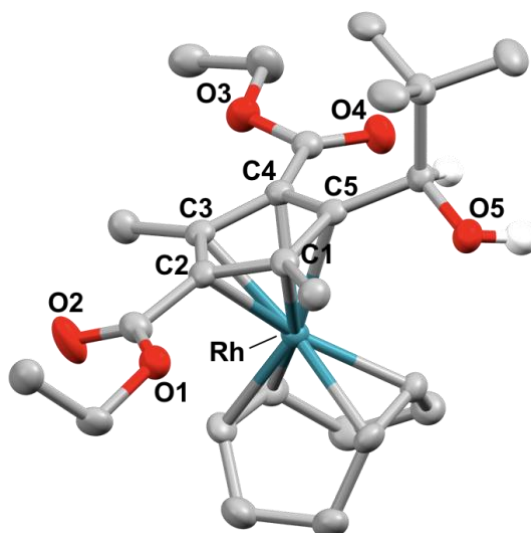


Рисунок 8. Структура циклопентадиенильного комплекса **20**. Атомы показаны в виде 50%-ных тепловых эллипсоидов; атомы водорода, за исключением атома в $\text{CH}(\text{OH})^t\text{Bu}$, опущены для ясности. Избранные длины связей (Å): Rh–C1 2.280(5), Rh–C2 2.24(8), Rh–C3 2.213(3), Rh–C4 2.265(4), Rh–C5 2.279(3), Rh–C₅-центроид 1.896.

Реакция *tert*-бутилацетилена с легкодоступным 1,4-диметокси-2-бутином и $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ неожиданно дает циклопентадиенильный комплекс **21** (выход 66%) с альдегидной группой (Схема 22). Структура этого соединения была установлена с помощью спектров ЯМР в которых присутствуют характерные сигналы группы CHO при 9.88 (^1H) и 182.8 (^{13}C) м.д. Мы

дополнительно подтвердили структуру путем сравнения экспериментального спектра ЯМР ^{13}C с предсказанным с помощью DFT-расчетов - среднее отклонение составило всего 1,3 м.д. (расчеты были выполнены Д.С. Перекалиным). Альдегидная группа предположительно образовалась за счет внутримолекулярного переноса водорода от CH_2OMe к атому углерода фульвена через родий с последующим гидролизом фрагмента $[\text{Rh}]\text{-CHOMe}$. Последнее предположение коррелирует с тем фактом, что реакция протекает чище при добавлении 10 эквивалентов воды. Однако возможны и другие механизмы образования комплекса. Альдегидная группа в соединении **21** может быть полезна для дальнейшей модификации структуры комплекса, хотя мы обнаружили, что она крайне инертна по отношению к 2,4-динитрофенилгидразину.

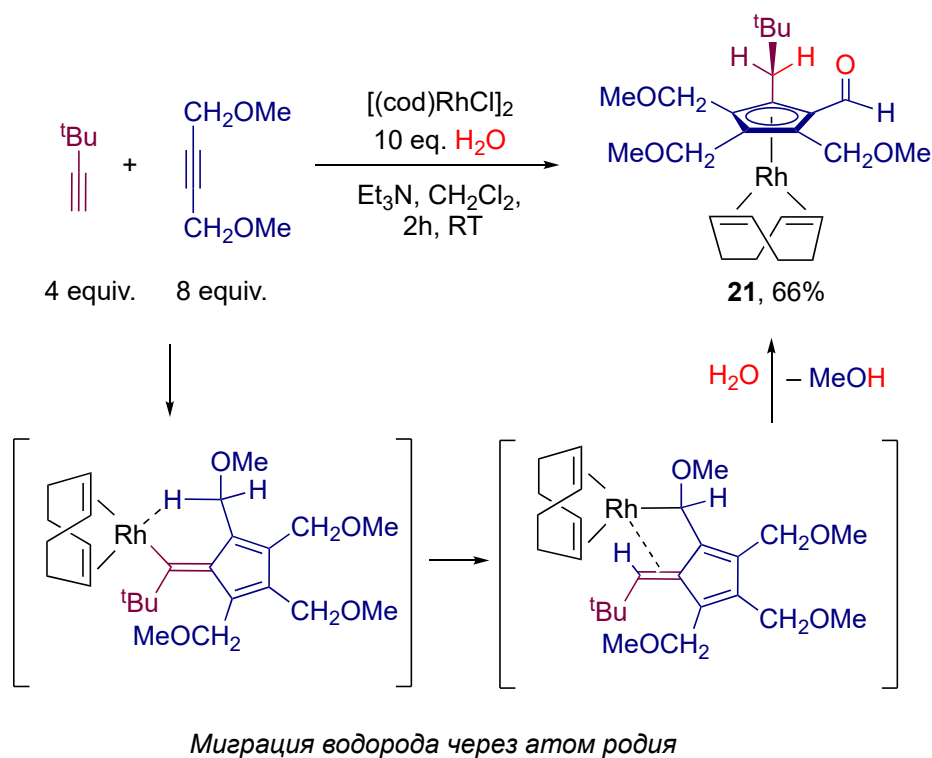


Схема 22.

Далее мы изучили перекрестные циклизации триметилсилилацетилен с интернальными алкинами в присутствии комплексов родия. Триметилсилилацетилен, в отличие от *трет*-бутилацетилен, показал более высокую склонность к образованию структур построенных из четырех молекул алкина. Так, реакция TMS-ацетилен с $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ в присутствии избытка этил

2-бутиноата привела к образованию комплекса **22** (65%), в котором пенталеновый лиганд собран из 3 молекул интернального алкина и одной молекулы терминального алкина (схема 23). Строение **22** было подтверждено рентгеноструктурным анализом (рисунок 9). В структуре комплекса метильная группа оказывается при одном атоме углерода с CO₂Et группой, что говорит о миграции заместителей в процессе циклизации лиганда.

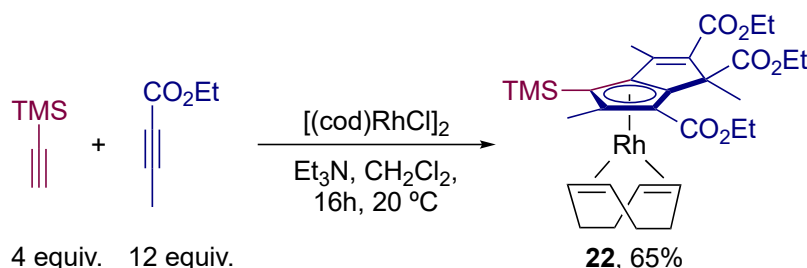


Схема 23.

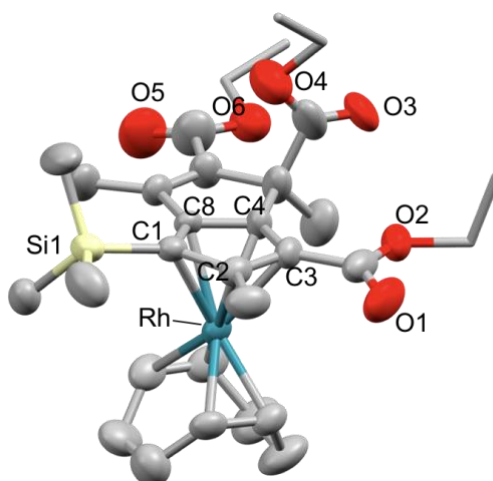


Рисунок 9. Структура циклопентадиенильного комплекса **22**. Атомы показаны в виде 50%-ных тепловых эллипсоидов, этильные группы представлены в виде палочек; атомы водорода опущены для ясности. Избранные длины связей (Å): Rh–C1 2.268(8), Rh–C2 2.211(7), Rh–C3 2.301(7), Rh–C4 2.312(7), Rh–C8 2.212(8), Rh–C₅-центроид 1.905.

Интересно, что в ходе обработки реакционной смеси синтеза **22** на хроматографической колонке наблюдались и другие продукты перекрестной циклизации. Их удалось разделить благодаря разной полярности и определить соотношение образующих структуру алкинов по ЯМР ¹H (рисунок 10). Первая жёлтая полоса содержала наименее полярный комплекс, построенный из трёх

молекул триметилсилилацетилен и одной молекулы этил-2-бутиноата. Вторая и третья жёлтые полосы содержали два изомерных продукта, построенных из двух молекул триметилсилилацетилен и двух молекул этил-2-бутиноата. Четвёртая жёлтая полоса содержала наиболее полярный целевой комплекс **22**, который был основным продуктом. Выход минорных продуктов перекрестной циклизации, упомянутых выше, не превышал 5%.

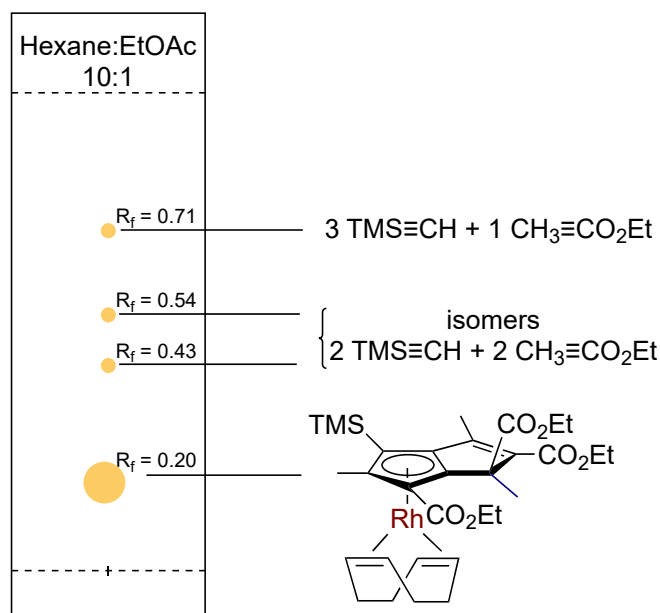


Рисунок 10. Побочные продукты перекрестной циклизации комплекса **22** обнаруженные при помощи тонкослойной хроматографии.

Реакция триметилсилилацетилен с 1,4-диметокси-2-бутином и [(cod)RhCl]₂ оказалась не препаративной. В этой реакции образуется смесь двух пенталеновых комплексов: первый построен из двух молекул интернального алкина и двух молекул терминального, а второй собран из одной молекулы интернального алкина и трех молекул терминального алкина. Выход каждого из комплексов не превышал 20%, а их хроматографическое разделение оказалось трудоемким. Однако аналогичная реакция с более активным диметилацетилендикарбоксилатом (ДМАД) селективно приводит к одному продукту с необычной структурой **23** (61%; Схема 24). Циклопентадиенильный лиганд в **23** построен из двух молекул терминального алкина и двух молекул интернального алкина. Примечательно, что одна из сложноэфирных групп

трансформировалась в мостик С–О–С. Аналогичный комплекс **23^{tBu}** был образован в реакции ДМАД с *трет*-бутилацетиленом и $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$, хотя и с более низким выходом 29%. Структура этого соединения была однозначно установлена методом рентгеновской дифракции (рисунок 11).

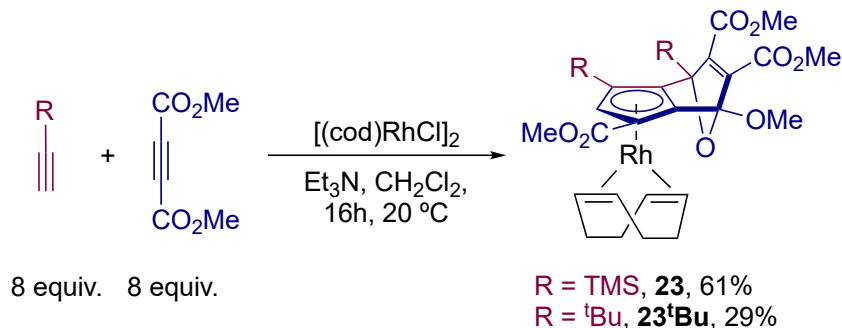


Схема 24.

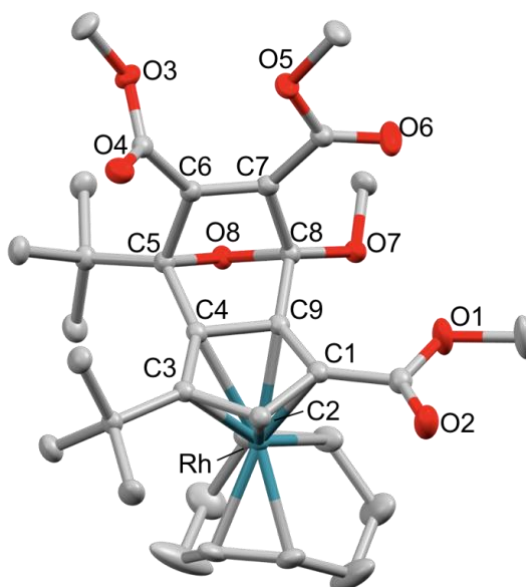


Рисунок 11. Структура циклопентадиенильного комплекса **23^{tBu}**. Атомы показаны в виде 50%-ных тепловых эллипсоидов; атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å): Rh–C1 2.2378, Rh–C2 2.2216, Rh–C3 2.3758, Rh–C4 2.3298, Rh–C9 2.1637, Rh–C_{5-центр} 1.913, C5–O8 1,445, C8–O8 1,446, C6–C7 1,341.

Для объяснения образования лигандов циклопентадиенильного и пенталенового типов в комплексах **15**, **20–22** мы предложили возможную общую схему (Схема 25). Реакция начинается с образования σ -алкинильного комплекса **A** из $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ и терминального алкина. Затем следует последовательное

внедрение двух алкинов по связи Rh–C; подобный процесс был хорошо установлен ранее Танигучи и Маэдой с соавторами [169,170]. Обычно терминальные алкины внедряются гораздо быстрее, чем интернальные. Однако селективная кросс-циклизация может быть достигнута, если активность терминального алкина снижена объемной группой (например, ^tBu, TMS или TIPS), а внутренний алкин активирован координирующей или электроноакцепторной группой (например, CH₂OMe или CO₂Et). В полученном интермедиате **B** атом родия расположен вблизи тройной связи, поэтому происходит внутримолекулярное внедрение с образованием σ-связанного фульвенового комплекса **C**. В случае ^tBu-ацетиленов или TIPS-ацетиленов дальнейшее внедрение алкинов затруднено стерическим отталкиванием. Поэтому интермедиат **C** может протонироваться с образованием фульвенов **16** и **18** или подвергаться присоединению воды и ароматизации с образованием циклопентадиенильных комплексов **20** или **21**. В случае менее затрудненного триметилсилилацетиленов (R' = TMS) возможно внедрение ещё одного алкина в структуру **C**, что даёт сначала интермедиат **D**, а затем, после циклизации и миграции, – комплексы пенталенового типа **15** или **22**. Этот механизм также может объяснить образование (C₈H₃^tBu₄)Rh(cod) (**14**) из четырёх молекул *трет*-бутилацетиленов. Комплекс никеля, аналогичный промежуточному соединению **E**, был недавно получен тетрамеризацией фенилацетиленов и охарактеризован с помощью рентгеноструктурного анализа [171]. Также следует упомянуть родственный синтез дигидропенталенов по реакции кросс-циклизации арилацетиленов и пропаргиловых эфиров в присутствии катализаторов [Rh(cod)₂]⁺, хотя он протекает по другому механизму, включающему внедрение карбена в связь C–H [172]. Наши попытки использовать менее объемные алкины, такие как фенилацетилен, 1-гексин или этилпропионат, привели к только образованию смесей продуктов или полимеризации алкинов.

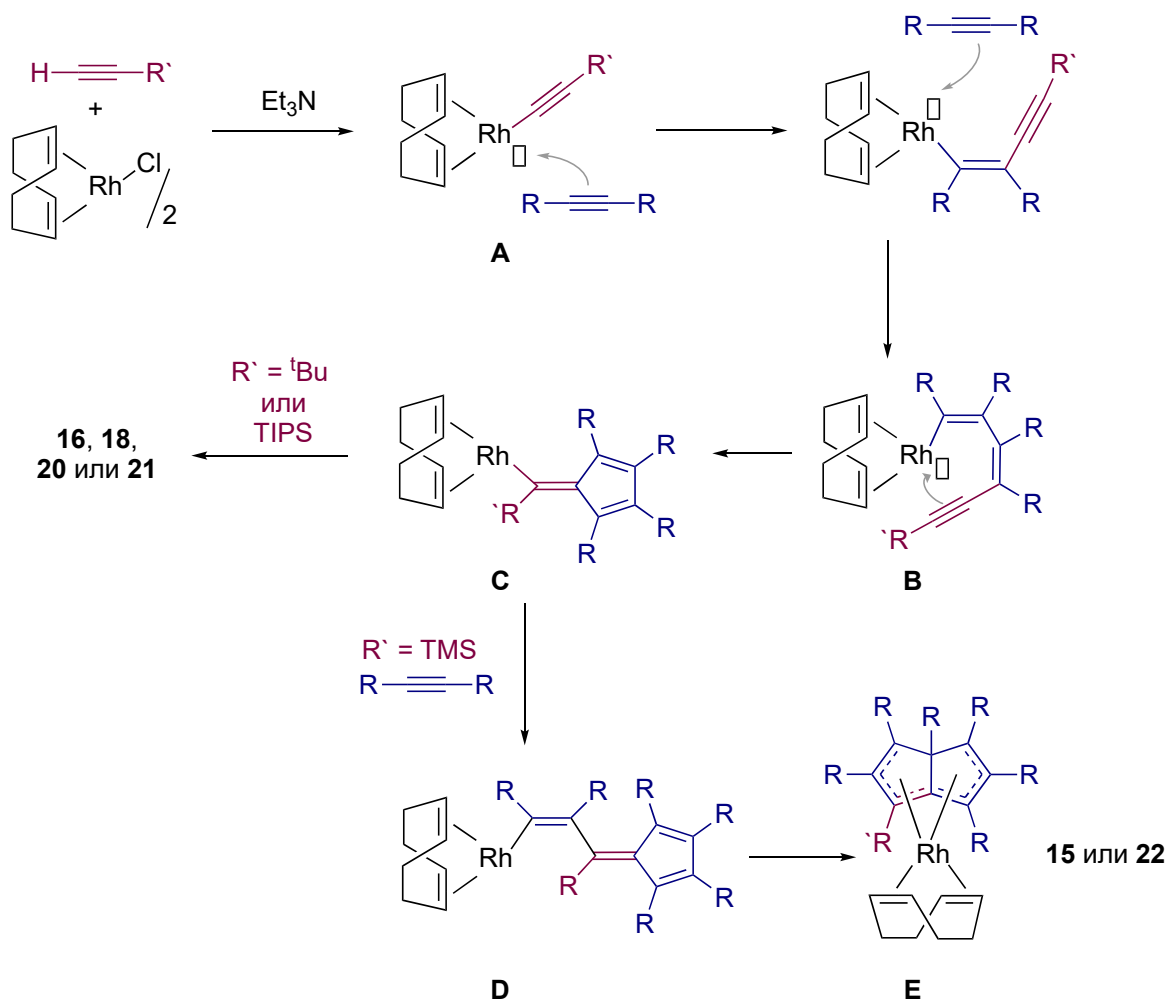


Схема 25.

Особенности реакций циклопентадиенильных комплексов родия(I) с галогенами.

Для использования в каталитических реакциях все циклооктадиеновые комплексы родия (I), были окислены галогенами до комплексов родия (III). Обычно такие реакция приводят к образованию 18-электронных димерных комплексов типа $[(C_5R_5)RhHal_2]_2$, содержащих мостиковые фрагменты Rh–Hal–Rh.

Окисление смеси диастереомеров гидроциклопентадиенильных комплексов **12OH** с помощью I_2 приводит к удалению циклооктадиена и образованию комплекса родия (III) **13OH-I₂** (94%). Дальнейший обмен галогенов, через последовательность реакций отрыва иодидного лиганда при помощи $AgBF_4$ и последующего присоединения галогенидов из солей аммония ($[Et_3NBn]Cl$ или $[Et_4N]Br$) ожидаемо приводит к образованию хлоридных и бромидных комплексов **13OH-Cl₂** и **13OH-Br₂** (схема 26). Строение этих соединений были установлены методом рентгеноструктурного анализа, который дополнительно подтвердил наличие двух диастереомерных форм. Спектры ЯМР 1H в некоординирующих растворителях ($CDCl_3$) демонстрируют сложную картину из-за образования в растворе смеси мостиковых гомо- и гетерохиральных структур. В случае использования в качестве растворителя диметилсульфоксида, димерные структуры разрушаются и наблюдается более простой спектр смеси двух диастереомерных комплексов $(C_5H_2^tBu_2CH(OH)^tBu)Rh(DMSO)X_2$.

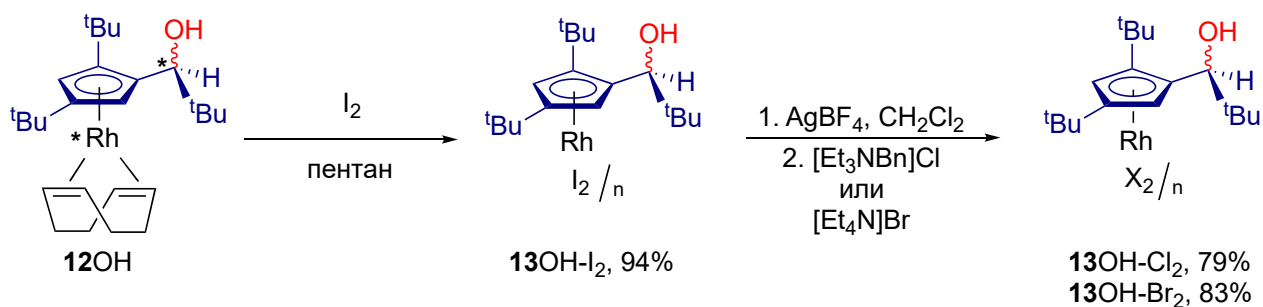


Схема 26.

Окисление циклооктадиеновых комплексов **12OR** галогенами позволило получить ожидаемые цикlopentadiенильные производные родия (III) $[(C_5H_2^tBu_2CH(OR)^tBu)RhX_2]_n$ (**13OR-X₂**) с выходами 72–98% (схема 27).

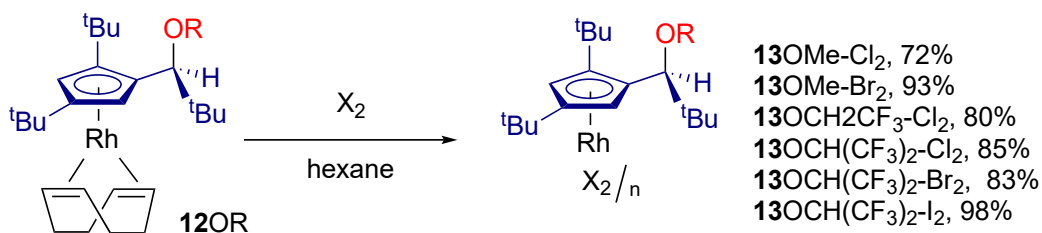


Схема 27.

Рентгеноструктурный анализ **13OMe-Cl₂** и **13OCH(CF₃)₂-Cl₂** выявил важное различие в их структурах (рисунок 12). Так, в комплексе **13OMe-Cl₂** заместитель CH(OMe)^tBu может вращаться, поэтому объемная группа ^tBu отходит от атома родия (схема 28). Это уменьшает стерическую нагрузку, благодаря чему комплекс **13OMe-Cl₂** имеет обычную димерную структуру с 18-электронной оболочкой атомов металла. С другой стороны, в комплексе **13OCH(CF₃)₂-Cl₂** аналогичное вращение невозможно из-за объемной гексафторизопропильной группы. Поэтому ^tBu группа остается вблизи атома родия, и стерические препятствия не позволяют комплексу **13OCH(CF₃)₂-Cl₂** образовать димер. Вместо этого он кристаллизуется как очень необычный мономер с ненасыщенным 16-электронным металлоцентром. Аналогичная структура была установлена также для родственного бромидного комплекса **13OCH(CF₃)₂-Br₂** методом РСА. Согласно Кембриджскому банку структурных данных, хлорид **13OCH(CF₃)₂-Cl₂** и бромид **13OCH(CF₃)₂-Br₂** являются первыми примерами мономерных галогенидов среди цикlopentadiенильных комплексов родия. Аналогичные мономерные формы были описаны ранее только для комплексов кобальта (C₅Ph₅)CoI₂ [173] и иридия (Bu₃C₅H₂)IrCl₂ [174].

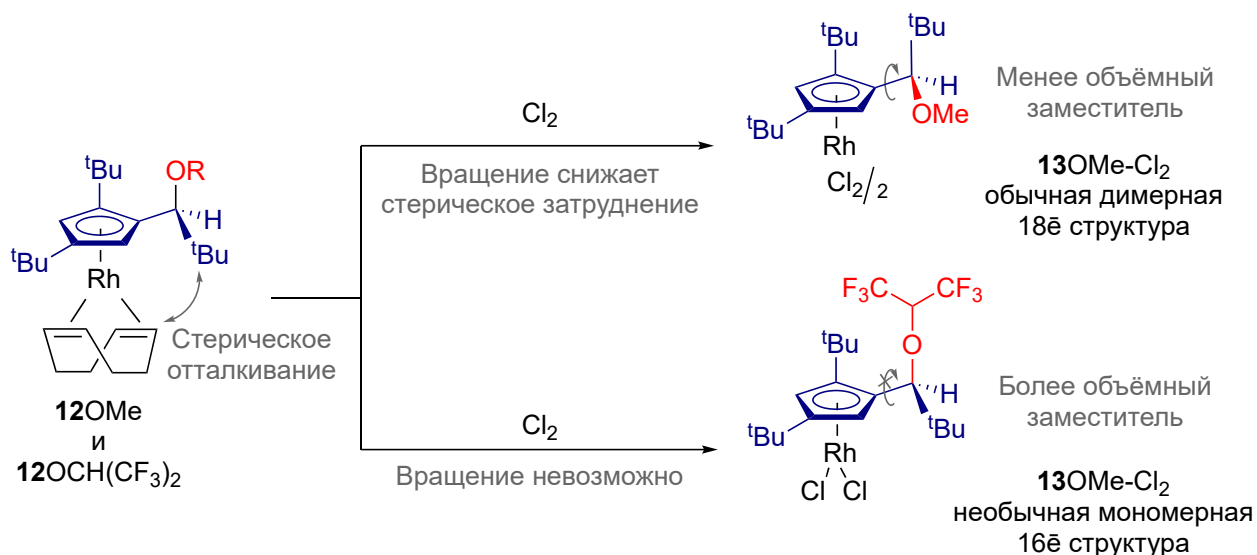


Схема 28.

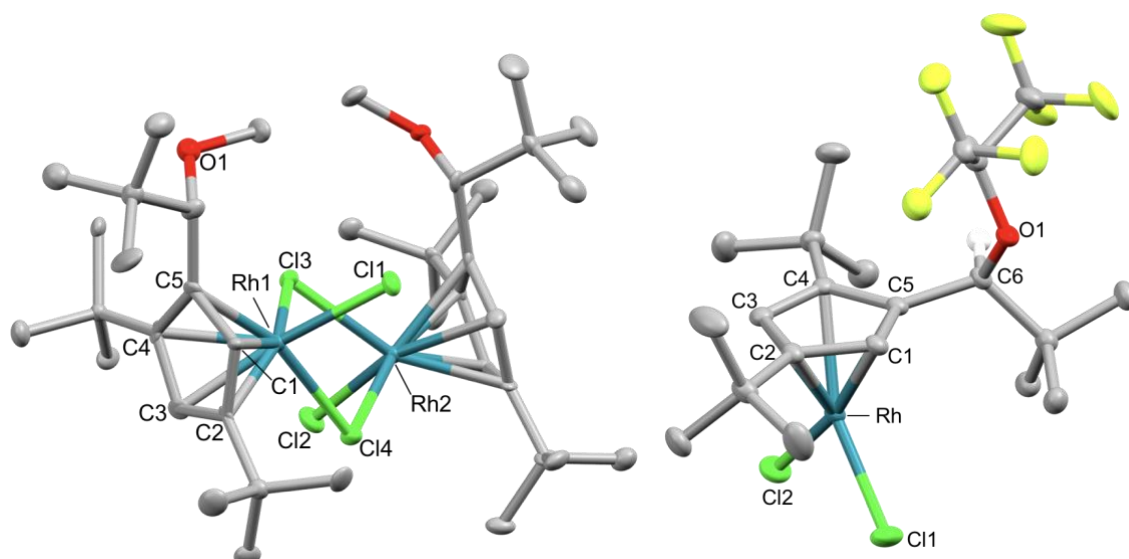


Рисунок 12. Структура циклопентадиенильных комплексов **13OMe-Cl₂** слева и **13OCH(CF₃)₂-Cl₂** справа. Атомы показаны в виде 50%-ных тепловых эллипсоидов; атомы водорода опущены для ясности. Избранные длины связей (Å) для **13OMe-Cl₂**: Rh1–Cl1 2.408(3), Rh2–Cl2 2.357(3), Rh1–Cl3 2.458(2), Rh1–Cl4 2.431(2), Rh1–C1 2.096(9), Rh1–C2 2.140(9), Rh1–C3 2.12(1), Rh1–C4 2.17(1), Rh1–C5 2.14(1), Rh–C₅-центроид 1.753. Избранные длины связей (Å) для **13OCH(CF₃)₂-Cl₂**: Rh1–Cl1 2.3173(6), Rh1–Cl2 2.3076(7), Rh1–C1 2.141(2), Rh1–C2 2.124(2), Rh1–C3 2.123(2), Rh1–C4 2.177(2), Rh1–C5 2.145(2), Rh–C₅-центроид 1.758.

Комплекс **13**ОСН(CF₃)₂-I₂ в растворах обладает необычной для таких структур изумрудной окраской, что указывает на диссоциацию одного иодидного лиганда с образованием ионного комплекса с тремя мостиками Rh–I–Rh (см. далее структуру комплекса **24**-I₂). Однако при осаждении он образует фиолетовые кристаллы с привычной димерной структурой (рисунок 13).

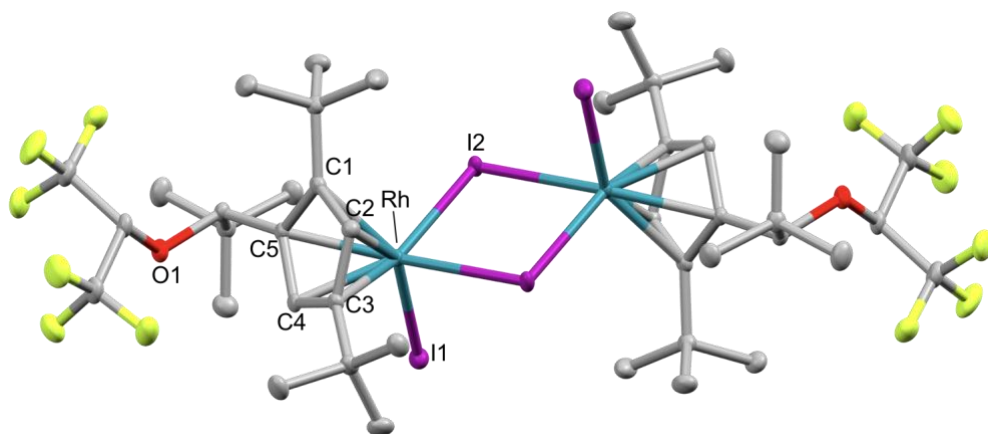


Рисунок 13. Структура циклопентадиенильного комплекса **13**ОСН(CF₃)₂-I₂. Атомы показаны в виде 50%-ных тепловых эллипсоидов; атомы водорода опущены для ясности. Избранные длины связей (Å): Rh1–I1 2.6945(3), Rh1–I2 2.7130(4), Rh1–C1 2.244(2), Rh1–C2 2.171(2), Rh1–C3 2.179(2), Rh1–C4 2.164(2), Rh1–C5 2.234(2), Rh–C₅-центроид 1.825.

Различие в стерических эффектах циклопентадиенильных лигандов хорошо видно на стерических картах [167,168] комплексов **13**, **13**ОМе-Cl₂ и **13**ОСН(CF₃)₂-Cl₂ (рисунок 14). Например, можно обратить внимание, что *неопентильная* группа СН₂^tBu в комплексе **13** практически не влияет на координационную сферу металла, поскольку за счет свободного вращения вокруг связи С–С объемный *трет*-бутильный заместитель оказывается максимально удален от атома родия. В комплексе **13**ОМе-Cl₂ *трет*-бутильная группа так же отвернута в противоположную сторону от атома металла, но введенный в структуру лиганда метокси-заместитель занимает часть координационной сферы. При введении гексафторизопропильной группы в структуру **13**ОСН(CF₃)₂-Cl₂ *трет*-бутильная группа оказывается заблокирована

рядом с атомом родия под плоскостью цикlopентадиенильного кольца и не может отдалиться от металла, тем самым создается значительная пространственная затруднение, которое наблюдается на стерической карте.

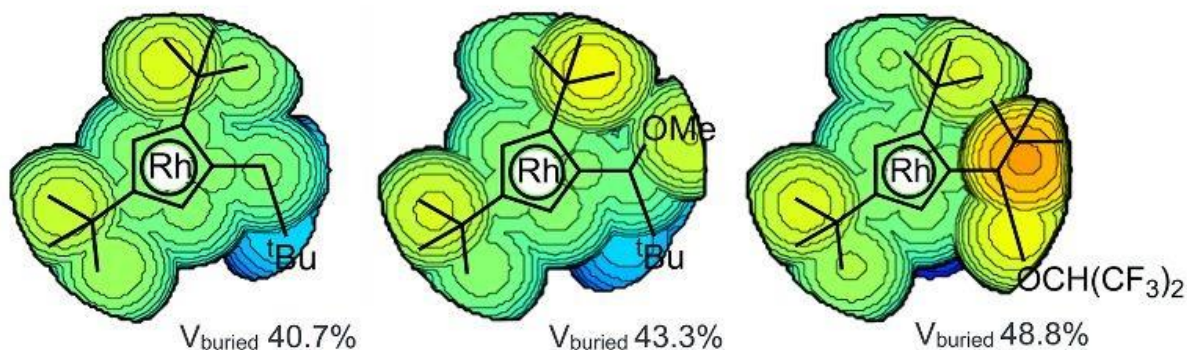


Рисунок 14. Стерические карты, демонстрирующие различие между цикlopентадиенильными комплексами **13**, **13OMe-Cl₂** и **13OCH(CF₃)₂-Cl₂** (слева направо). Значения V_{buried} показывают долю пространства, занимаемую лигандом в координационной сфере (радиус 5 Å) вокруг металла.

Окисление комплекса ($t\text{Bu}_4\text{Cp}$)Rh(cod) (**14**) хлором или бромом приводит к образованию комплексов родия (III) ($t\text{Bu}_4\text{Cp}$)RhX₂ (X = Cl (**24-Cl₂**), Br (**24-Br₂**)) с выходом около 90% (схема 29). Стоит отметить, что галогены не взаимодействуют с двойной связью в цикlopентадиенильном лиганде.

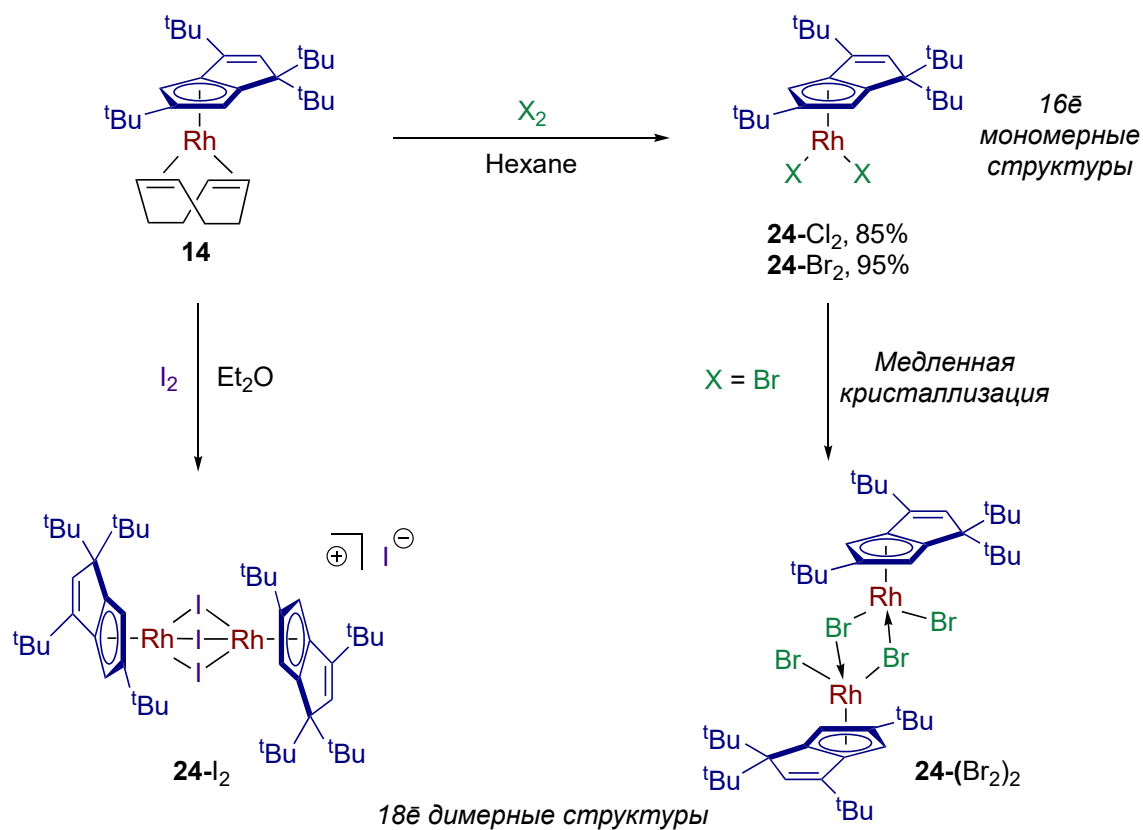


Схема 29.

Рентгеноструктурные исследования показали, что хлоридный **24-Cl₂** и бромидный **24-Br₂** комплексы являются мономерами, несмотря на наличие ненасыщенного 16-электронного металлоцентра (рисунок 15). Медленная кристаллизация мономерного бромида **24-Br₂** привела к образованию более типичной димерной 18-электронной структуры (**24-Br₂**)₂, что подтверждено методом РСА (рисунок 15).

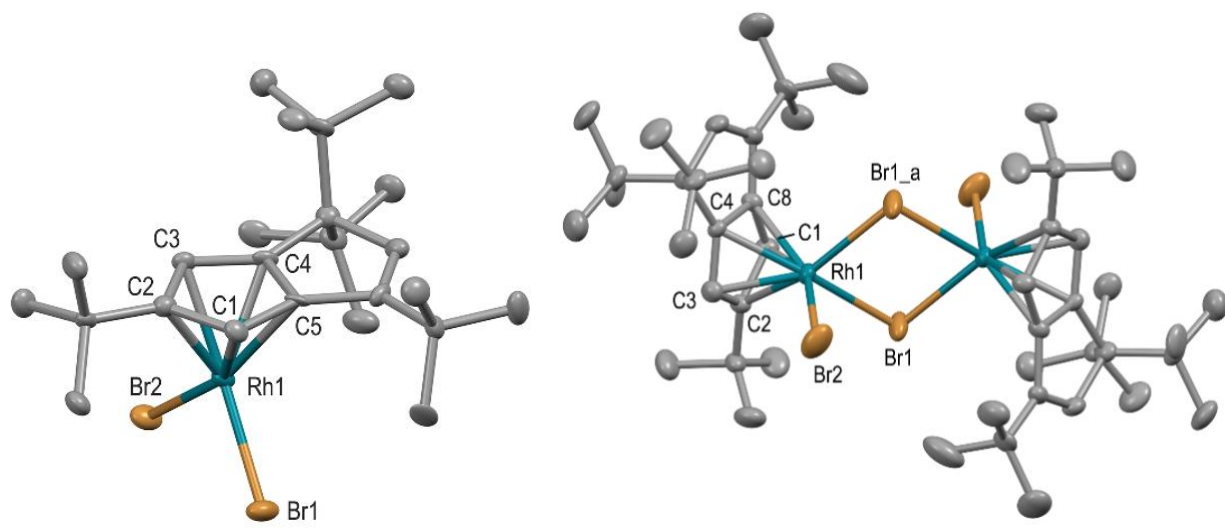


Рисунок 15. Структура циклопентадиенильных комплексов **24-Br₂** слева и (**24-Br₂**)₂ справа. Атомы показаны в виде 50% тепловых эллипсоидов; атомы водорода опущены для ясности. Избранные длины связей (Å) для **24-Br₂**: Rh1–Br1 2.4487(15), Rh1–Br2 2.4519(14), Rh1–C1 2.166(9), Rh1–C2 2.105(9), Rh1–C3 2.152(9), Rh1–C4 2.207(9), Rh1–C5 2.229(8). Избранные длины связей (Å) для (**24-Br₂**)₂: Rh1–Br1 2.5700(15), Rh1–Br1_a 2.5863(15), Rh1–Br2 2.4977(16), Rh1–C1 2.152(11), Rh1–C2 2.144(11), Rh1–C3 2.134(12), Rh1–C4 2.225(10), Rh1–C8 2.212(11).

Реакция соединения **14** с иодом неожиданно дала зелёный комплекс **24-I₂** с ионной структурой [(^tBu₄Cp)Rh(μ-I)₃Rh(Cp^tBu₄)]⁺I[–] (рисунок 16). По-видимому, образованию нейтральной димерной формы [(^tBu₄Cp)RhI₂]₂ препятствует отталкивание иодидных лигандов и ^tBu-групп. Аналогичное поведение в растворе было обнаружено нами ранее для **13**OCH(CF₃)₂-I₂. Стерическое отталкивание в соединениях **24-Cl₂** и **24-Br₂** также приводит к значительному увеличению расстояний Rh–C_{мостиковые} (2,21–2,25 Å) по сравнению с остальными связями Rh–C (2,11–2,17 Å).

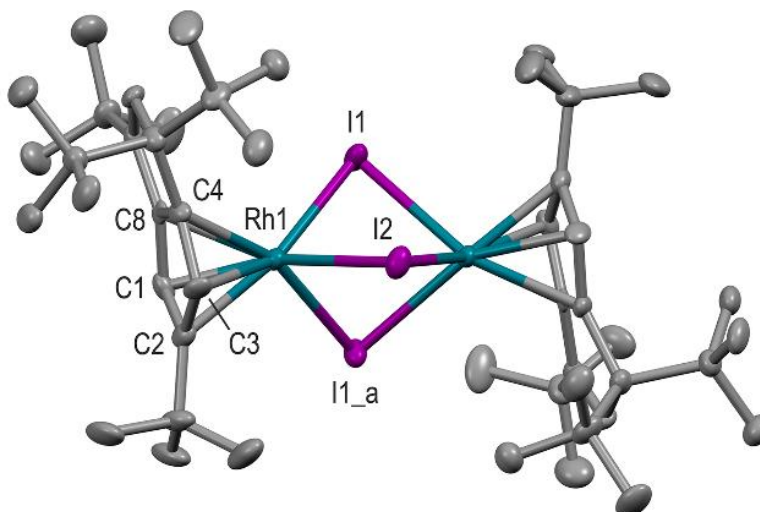


Рисунок 16. Структура катиона **24**-I₂. Атомы показаны в виде 50% тепловых эллипсоидов; разупорядоченный полииодидный анион и атомы водорода опущены для ясности. Избранные длины связей (Å): Rh1–I1 2.7391(8), Rh1–I1_a 2.7391(8), Rh1–I2 2.6714(10), Rh1–C1 2.154(8), Rh1–C2 2.158(8), Rh1–C3 2.162(9), Rh1–C4 2.251(8), Rh1–C8 2.224(8).

16-электронный бромид **24**-Br₂ реагирует с сильными двухэлектронными лигандами L, такими как фосфины, с образованием 18-электронных аддуктов (tBu₄Cp)RhBr₂L (**25**) (схема 30). Согласно спектрам ЯМР ³¹P, образование аддуктов **25** происходит для L = P(OMe)₃ (угол Толмана [175] 107°), PMe₂Ph (122°), P(OPh)₃ (128°), PBu₃ (132°) и PMePh₂ (136°), но не для более объемного PPh₃ (145°).

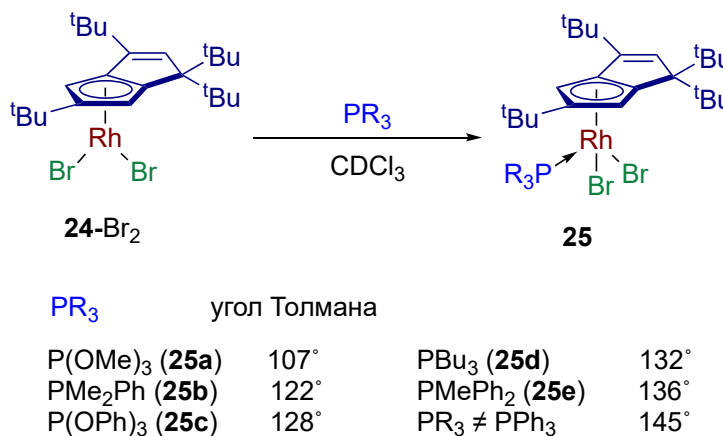


Схема 30.

Выделение и очистка этих аддуктов осложняется их высокой растворимостью и низкой стабильностью при хроматографии на Al_2O_3 . Тем не менее, нам удалось выделить и полностью охарактеризовать аддукт $(^t\text{Bu}_4\text{Cp})\text{RhBr}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})$ (**25b**, выход 85%), а также установить кристаллические структуры аддуктов **25b**, $(^t\text{Bu}_4\text{Cp})\text{RhBr}_2(\text{P}(\text{OMe})_3)$ (**25a**) и $(^t\text{Bu}_4\text{Cp})\text{RhBr}_2(\text{P}(\text{OPh})_3)$ (**25c**) (рисунок 17). Во всех трёх случаях фосфорный лиганд располагался в одной из наименее загруженных областей координационной сферы металла, что соответствовало верхнему левому квадранту на стерической карте (рисунок 7). Интересно, что связи $\text{Rh}-\text{Br}$ заметно удлиняются при переходе от **24-Br**₂ (в среднем 2,45 Å) к **25b** (в среднем 2,52 Å) из-за возросшего стерического отталкивания и донирования с атома фосфора.

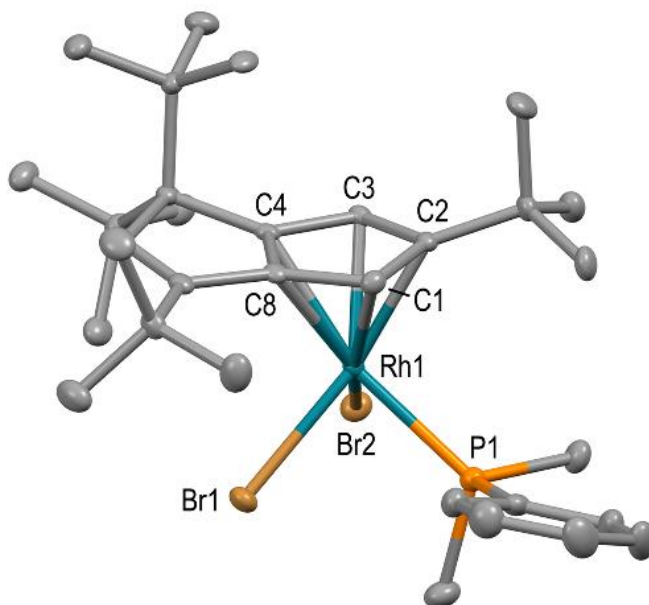


Рисунок 17. Структура фосфинового комплекса **25b**. Атомы показаны в виде 50% тепловых эллипсоидов; атомы водорода опущены для ясности. Избранные длины связей (Å): $\text{Rh1}-\text{Br1}$ 2.5284(4), $\text{Rh1}-\text{Br2}$ 2.5195(4), $\text{Rh1}-\text{P1}$ 2.3351(9), $\text{Rh1}-\text{C1}$ 2.168(3), $\text{Rh1}-\text{C2}$ 2.189(3), $\text{Rh1}-\text{C3}$ 2.187(3), $\text{Rh1}-\text{C4}$ 2.295(3), $\text{Rh1}-\text{C8}$ 2.271(3).

Реакция триметилсилил-замещенного комплекса **15** с бромом неожиданно привела к образованию смеси комплексов **26-Br**₂ и **26-Br**₃ в соотношении 1:1 (выход около 40%), в которой аллильный ТМС замещен либо водородом, либо

атомом брома (схема 31). Использование CuBr_2 в качестве бромлирующего агента вместо Br_2 способствовало образованию **26-Br₂**, однако нам не удалось получить ни один из комплексов с полной селективностью. Интересно, что винильные группы TMS и двойная связь сохранялись в присутствии избытка Br_2 .

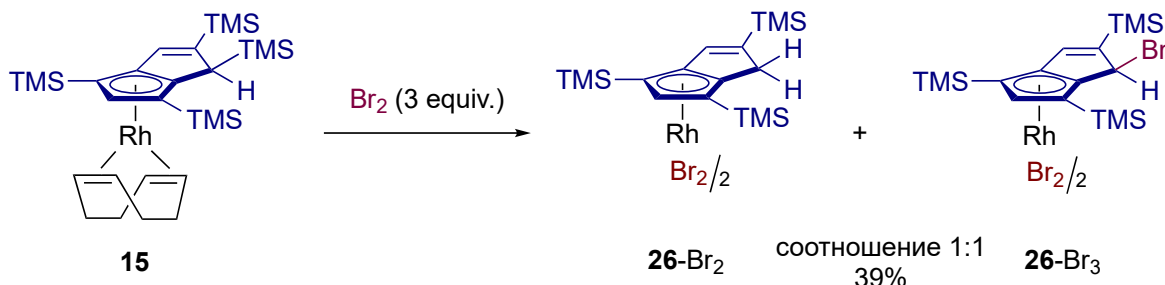


Схема 31.

Спектры ^1H ЯМР галогенидных комплексов в CDCl_3 часто были сложными, по-видимому, из-за образования олигомерных структур и затрудненного вращения объемных пи-лигандов. Однако мы обнаружили, что спектры можно упростить, пропуская СО через образец ЯМР в течение 5 мин, что приводит к образованию мономерных аддуктов $(\text{L})\text{RhX}_2(\text{CO})$ [176]. В качестве альтернативы спектры можно регистрировать в DMSO-d_6 , который также образует аддукты, однако исходные димерные комплексы не могут быть регенерированы из этих растворов. Строение комплекса **26-Br₃** было доказано методом РСА (рисунок 18).

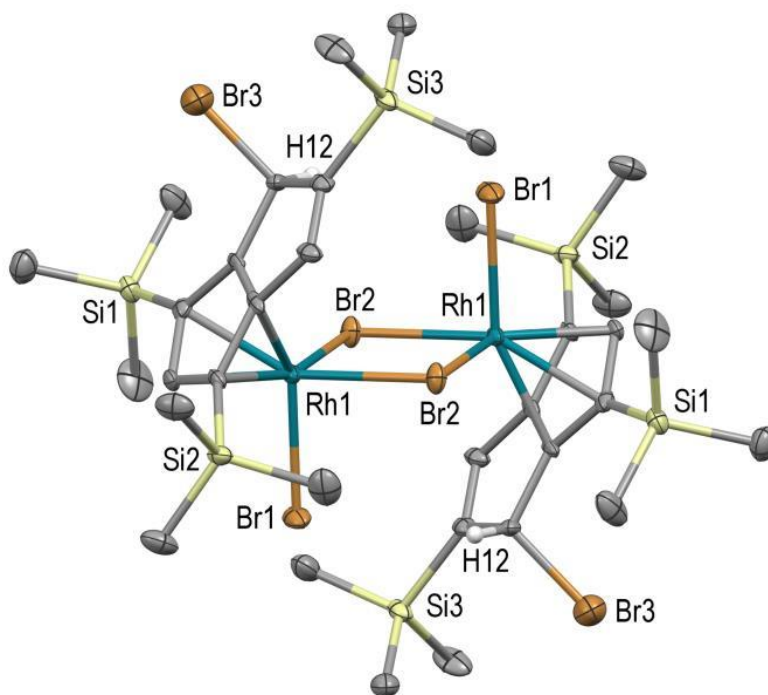


Рисунок 18. Структура циклопентадиенильного комплекса **26-Br₃**. Атомы показаны в виде 50%-ных тепловых эллипсоидов; атомы водорода опущены для ясности. Избранные длины связей (Å): Rh-C_{5-центроид} 1.775, Rh1-Br1 2.500(2), Rh1-Br2 2.552(2).

Окисление бромом циклооктадиеновых комплексов Rh(I) **20** и **22**, полученных перекрестной циклизацией алкинов, дало соответствующие комплексы Rh(III) **27-Br₂** и **28-Br₂** с выходами около 85% (Схема 32). Стоит отметить, что TMS группа и двойная связь в циклопентадиенильном лиганде **22** не затрагиваются в присутствии избытка Br₂. Структуры бромидных комплексов **27-Br₂** и **28-Br₂** были подтверждены рентгеновской дифракцией (рисунок 19).

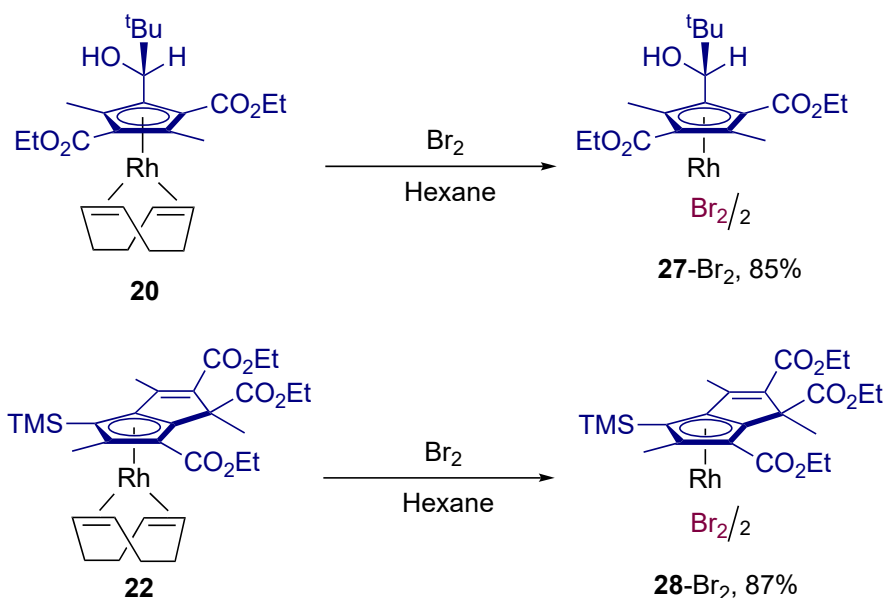


Схема 32.

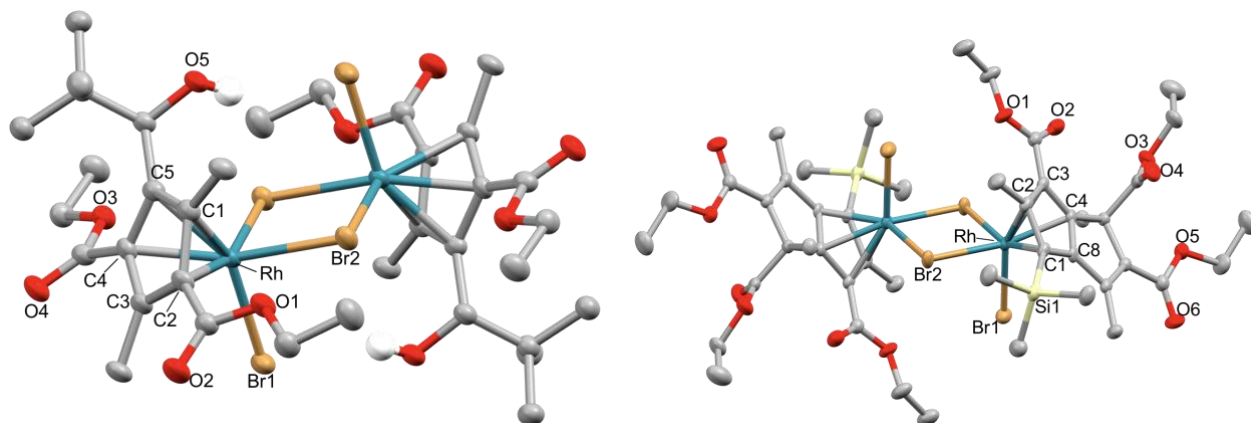


Рисунок 19. Кристаллическая структура комплексов **27-Br₂** (слева) и **28-Br₂** (справа). Атомы показаны в виде 50%-ных тепловых эллипсоидов; атомы водорода опущены для ясности. Избранные длины связей (Å) для **27-Br₂**: Rh1–Br1 2.4970(5), Rh1–Br2 2.5351(4), Rh1–C1 2.1736(1), Rh1–C2 2.1365(4), Rh1–C3 2.1979(2), Rh1–C4 2.1352(3), Rh1–C5 2.1777(2), Rh–C₅-центроид 1.783. Избранные длины связей (Å) для **28-Br₂**: Rh1–Br1 2.4894(6), Rh1–Br2 2.5520(5), Rh1–C1 2.168(4), Rh1–C2 2.170(4), Rh1–C3 2.166(4), Rh1–C4 2.138(4), Rh1–C8 2.177(3), Rh–C₅-центроид 1.782.

Аналогичная реакция комплекса **21** с молекулярным бромом протекала без окисления формильной группы, однако бромидное производное обладало очень высокой растворимостью, поэтому его не удалось полностью очистить от

примесей путем кристаллизации. Взаимодействие **23** и **23**^tBu с Br₂ сопровождались разложением циклопентадиенильных лигандов. Такое поведение крайне нехарактерно для циклопентадиенильных производных родия; в литературе не было обнаружено примеров удаления Sr лиганда в аналогичных условиях. Вместо бромидов для комплексов **21**, **23** и **23**^tBu были синтезированы соответствующие иодиды **29–31** (Схема 33). Сниженный выход для формильного производного **29** (65%) связан с его высокой растворимостью. Иодиды **30** и **31** напротив обладали низкой растворимостью в диэтиловом эфире и практически количественно выпадали из реакционной смеси.

Разделение рацемических циклопентадиенильных комплексов Rh(III).

Разделение рацемических смесей на отдельные энантиомеры является сложной и актуальной проблемой, которая на данный момент не имеет общего решения для комплексов родия. Ранее в нашей лаборатории был разработан метод разделения планарно-хиральных комплексов $[(C_5H_2^tBu_2CH_2^tBu)RhI_2]_2$ (**13-I₂**). Он основан на образовании диастереомерных аддуктов **13-I₂** с L-пролином и их последующим разделением с помощью кристаллизации. Далее вспомогательную аминокислоту удаляли при помощи HI и выделяли чистые энантиомеры R-**13-I₂** и S-**13-I₂**. Однако такой метод разделения не удалось перенести на комплексы родия с другими циклопентадиенильными лигандами. Даже незначительное изменение строения лиганда, например, введение в структуру циклопентадиенила метокси группы (**13OMe-I₂**) уже не позволяет применить описанный выше метод.

Азотсодержащие лиганды, такие как пиридин и морфолин (но не стерически затрудненные 2-фенилпиридин и дифенилпролинол), образуют аддукты с комплексом $(^tBu_4Cp)RhCl_2$ (**24-Cl₂**) согласно данным спектроскопии ЯМР 1H . Образование таких аддуктов с хиральными аминами позволяет различать энантиомеры планарно-хиральных комплексов. После скрининга ряда хиральных аминов нам удалось разделить рацемический хлорид **24-Cl₂** на отдельные энантиомеры с помощью препаративной тонкослойной хроматографии в присутствии относительно доступного D-фенилглицинола (схема 34). Эффективность разделения оценивали по спектрам ЯМР 1H хиральных комплексов **24-Cl₂** в присутствии L-1-фенилэтиламина, который также образует диастереомерные аддукты (рисунок 20). Выходы R-**24-Cl₂** и S-**24-Cl₂** составили около 35% (теоретически возможно 50%), а энантиомерная чистота – более 95% (её можно увеличить, собирая более узкие полосы на ТСХ пластине). В отсутствие данных РСА точная конфигурация разделенных энантиомерных комплексов остается неизвестной (другими словами, мы пока не знаем, какая из полос ТСХ содержит энантиомер R-**24-Cl₂**, а какая – S-**24-Cl₂**).

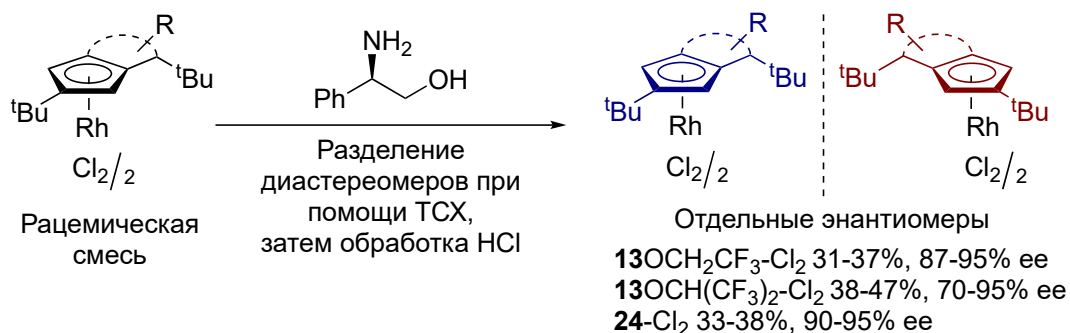


Схема 34.

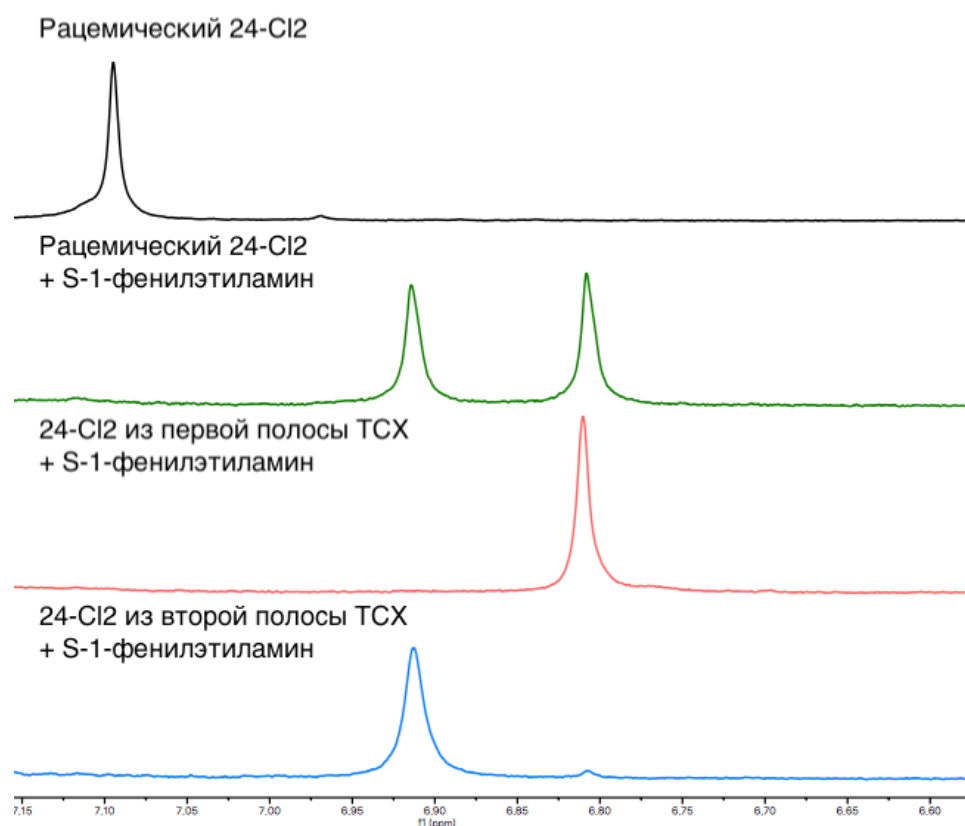


Рисунок 20. Характеристическая область спектров ЯМР ¹H (сверху вниз): 1) рацемический комплекс **24**-Cl₂; 2) рацемический **24**-Cl₂ в присутствии L-1-фенилэтиламина; 3) энантиомер **24**-Cl₂, выделенный из первой полосы ТСХ в присутствии L-1-фенилэтиламина; 4) энантиомер **24**-Cl₂, выделенный из второй полосы ТСХ в присутствии L-1-фенилэтиламина (заметен сигнал незначительного количества другого энантиомера)

Нам удалось расширить область применения этого подхода и также разделить энантиомеры планарно-хиральных комплексов **13**OCH₂CF₃-Cl₂ и

$^{13}\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\text{-Cl}_2$ с помощью препаративной тонкослойной хроматографии в присутствии D-фенилглицинола (схема 34). Энантиомерная чистота разделенных комплексов (>95% ee для основного энантиомера) так же была оценена методом ЯМР ^1H в присутствии L-фенилэтиламина.

К сожалению, такой метод разделения надежно работает только при использовании тонкослойной хроматографии и не подходит для колоночной хроматографии. Необходимы дальнейшие исследования для поиска более эффективного хирального вспомогательного лиганда, который позволил бы проводить разделение бóльших количеств комплексов, а так же был более универсален (см. обсуждение возможных методов разделения в нескольких статьях [177,178] и обзорах [179,180]). Тем не менее, предложенный нами подход может быть полезен для разделения и определения энантиомерного обогащения родственных планарно-хиральных родиевых катализаторов [181,182].

Исследование каталитической активности комплексов.

Ряд полученных галогенидных комплексов Rh(III) был испытан в качестве катализаторов в модельной реакции активации C–H связи [5,20,162,183–185], а именно взаимодействия О-пивалоил-фенилгидроксамовой кислоты **32** с 1-гексеном (схема 35). Большинство из них дают ожидаемые изомерные дигидроизохинолоны **33a,b** с хорошими выходами (80–95%), но с различной селективностью. В соответствии с ранее описанной тенденцией [162], комплексы с объемными лигандами обычно способствуют образованию 4-замещенного региоизомера **33a**. Так, катализаторы с лигандами C_5Me_5 , $C_5Me_3(CO_2Et)_2$ и $C_5Me_2(CO_2Et)_2CH_2^tBu$ дали продукт **33a** с умеренной региоселективностью 2:1, 5:1 и 5:1 соответственно. Сравнительно небольшой стерический эффект заместителей $COOEt$ можно объяснить их копланарностью с цикlopентадиенильным кольцом (см. рисунок 8). Интересно, что замена одной метильной группы в катализаторе **17** на *нео*-пентильную группу (CH_2^tBu) в **19** не влияет на региоселективность, вероятно, потому что заместитель tBu направлен в сторону от атома металла. В то же время введение группы $CH(OH)^tBu$ в лиганд оказывает гораздо более сильный эффект, поскольку OH группа направлена к родию (рисунок 8). Соответственно, комплекс **27-Br₂** с этой группой дает продукт **33a** с более высокой региоселективностью 13:1. Катализатор **13**, содержащий в лиганде два tBu заместителя обеспечивал селективное получение исключительно 4-замещенного продукт **33a** без примеси 3-замещенного дигидроизохинолина **33b**. Его алкокси-производные **13OCH₂CF₃-Cl₂** и **13OCH(CF₃)₂-Cl₂** обладают схожей активностью и региоселективностью и позволяют получить селективно продукт **33a** с выходом более 90%, не смотря на более объемный лиганд. Вопреки нашим ожиданиям, энантиоселективность катализаторов с алкокси-группами оказалась сопоставимой с родоначальным комплексом **13**, содержащим менее объемный лиганд. Реакции с участием стерически загруженного пенталенового комплекса **24-Cl₂** протекали гораздо медленнее и давали низкие выходы гетероциклических продуктов (наблюдались побочные процессы гидролиза и перегруппировки Лоссена исходного

арилгидроксомата **32**) [186]. В частности реакция **32** с 1-гексеном в присутствии хирального катализатора **24-Cl₂** дает соответствующий дигидроизохинолон **33a** с выходом всего 18% и энантиомерным избытком 19% [26,187–189]. Другой протестированный комплекс пенталенового типа **28-Br₂**, оказался значительно активнее, чем **24-Cl₂**, выход дигидроизохинолона составил 65%. Однако селективность катализатора **28-Br₂** снизилась (по сравнению с **24-Cl₂**): в реакции образуется смесь региоизомеров **33a,b** с соотношением 6:1. При исследовании активности родиевых комплексов **30-I₂** и **31-I₂**, содержащих большое количество акцепторных CO₂Me групп в циклопентадиенильном лиганде, образование гетероциклического продукта **33** не наблюдалось. Такое поведение можно связать с возможной диссоциацией циклопентадиенильного лиганда в процессе реакции.

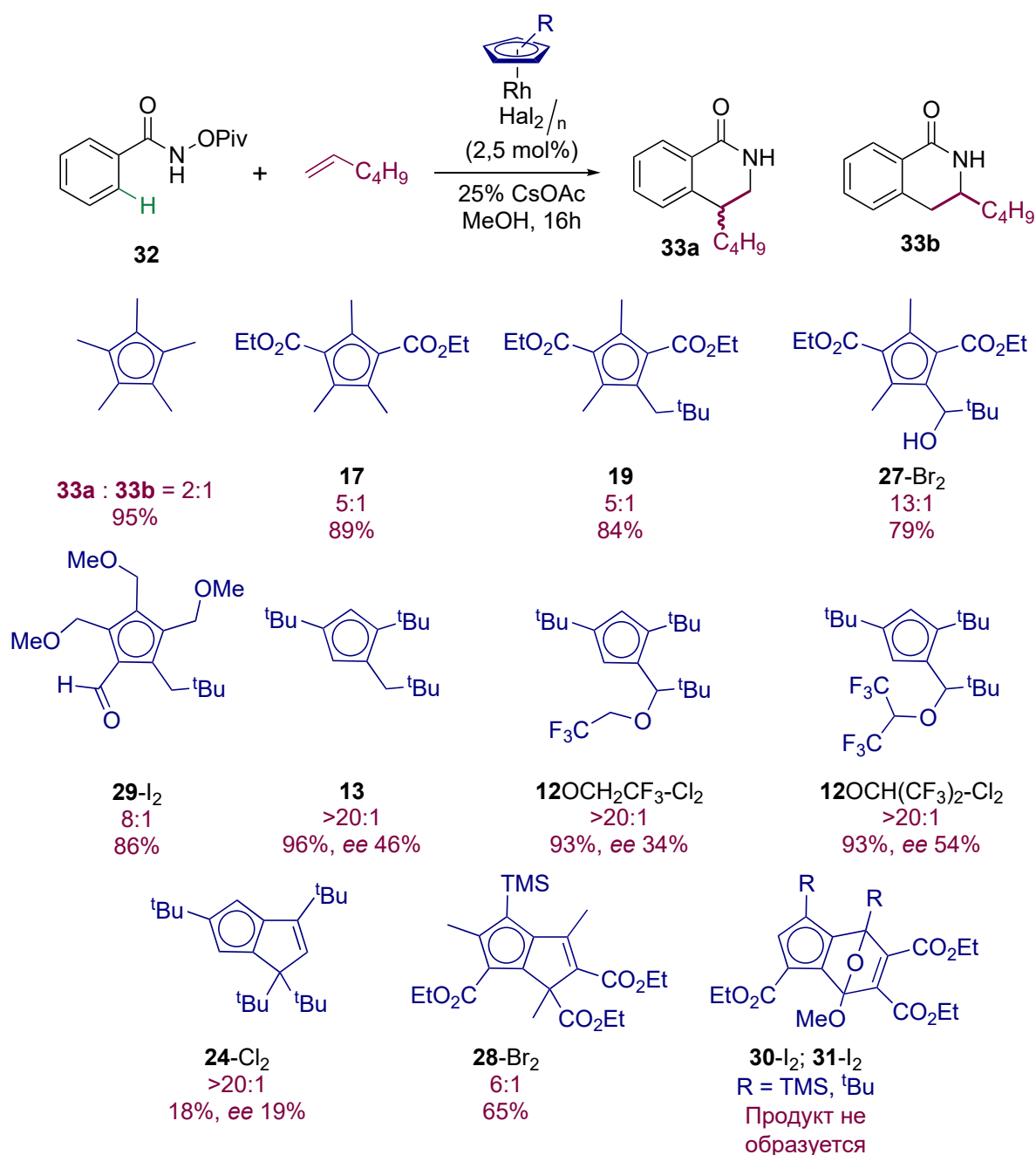


Схема 35.

Мы также исследовали реакции О-пивалоил-фенилгидроксамовой кислоты **32** с норборненом с участием хиральных циклопентадиенильных комплексов (схема 36). В этом случае благодаря симметрии используемого диена образование региоизомеров **34** невозможно. Комплекс **13** и его алкокси производные **13OCH₂CF₃-Cl₂** и **13OCH(CF₃)₂-Cl₂** обладают примерно равной активностью (при содержании металла 2,5 мол. %) и позволяют получить продукт **34** с выходом около 80%. При этом энантиоселективность комплекса **13** оказалась заметно выше (93% ee), чем у комплексов с более загруженными

циклопентадиенилами **13**OCH₂CF₃-Cl₂ (42% ee) и **13**ONH(CF₃)₂-Cl₂ (76% ee). Реакция **32** с норборненом в присутствии еще более объемного хирального катализатора **24**-Cl₂ протекала медленно [186] и давала соответствующий дигидроизохинолон **34** с выходом 35% и энантиомерным избытком 58%.

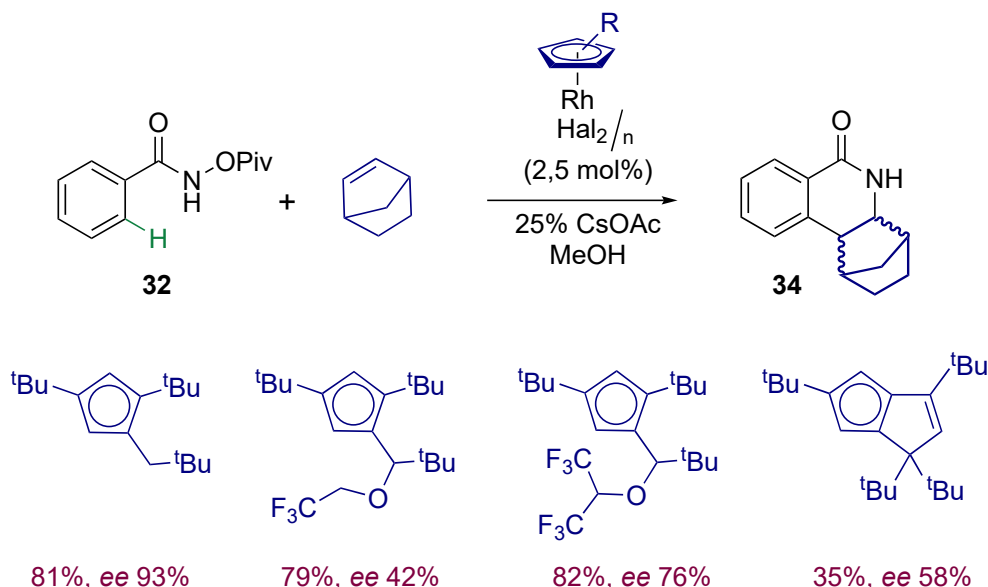


Схема 36.

Каталитическая активность трех наиболее эффективных хиральных родиевых комплексов была изучена в родственном процессе активации связи С–Н производного индолгидроксамовой кислоты **35** (схема 37) [190]. Было обнаружено, что **35** реагирует с 1-гексеном, аллиловым спиртом и норборненом в присутствии катализаторов **13**, **13**OCH₂CF₃-Cl₂ или **13**ONH(CF₃)₂-Cl₂ с образованием ожидаемых аннелированных индолов **36–38** с превосходными выходами 80-90% и высокой региоселективностью. Энантиомерная чистота производных индола **36–38** варьировалась в диапазоне 2–74% ee и была в целом ниже, чем у продуктов **33** и **34**, полученных из фенилгидроксамата **32**. И снова катализатор **13** обеспечил более высокую энантиоселективность, чем комплексы **13**OCH₂CF₃-Cl₂ или **13**ONH(CF₃)₂-Cl₂ с более объемными лигандами. Использование катализатора **24**-Cl₂ с четырьмя трет-бутильными группами приводило к очень низким выходам соединений **36–38**.

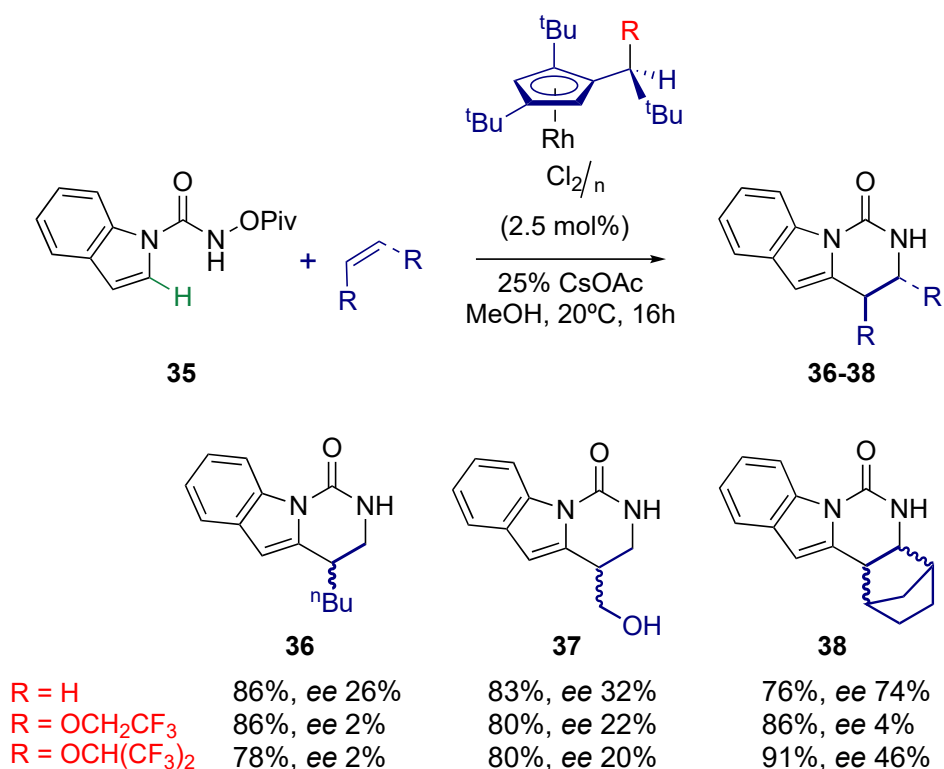


Схема 37.

В отличие от других алкенов, реакция стирола с индолгидроксаматом **35** дает два изомерных продукта **39a** и **39b**, соотношение которых коррелирует со стерической нагрузкой циклопентадиенильного лиганда катализаторов (схема 38, таблица 1). Так, наименее объемный классический катализатор [Cr^{*}RhCl₂]₂ дал только 3-замещенный изомер **39a**, хотя и с довольно низким выходом 27%. Более объемные катализаторы **13** и **13**OCH₂CF₃-Cl₂ дали смесь **39a** и **39b** в соотношениях 3:2 и 1:3. Еще более катализатор **13**OCH(CF₃)₂-Cl₂ с еще более крупным лигандом дал 4-замещенный изомер **39b** с хорошей региоселективностью 1:10 и хорошим общим выходом 80%. Наиболее объемный катализатор **24**-Cl₂ оказался слишком затруднен и не катализировал эту реакцию. Энантиомерная чистота продуктов **39a,b** во всех случаях была умеренной (10–56% ee). Следует отметить, что наблюдаемая региоселективность реакции индолгидроксамата **35** со стиролом коррелирует с аналогичной реакцией фенилгидроксамата **32** подробно изученной несколькими группами [113,191,192].

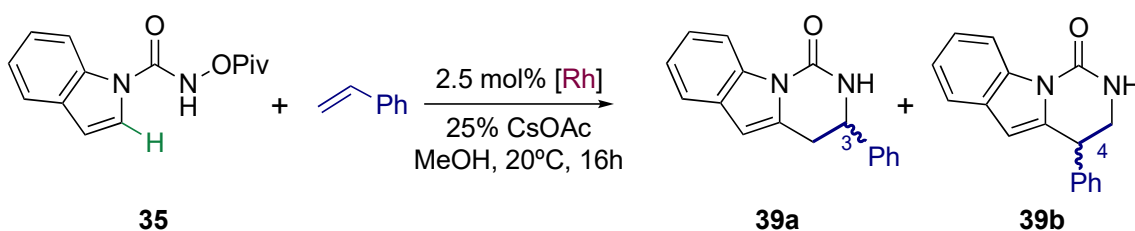


Схема 38.

Таблица 1. Зависимость региоселективности реакции индолгидроksamата **35** со стиролом от стерических эффектов катализатора.

Катализатор	Общий выход	Соотношение 39a:39b	<i>ee</i> 39a	<i>ee</i> 39b
[Cp*RhCl ₂] ₂	27%	>20:1	—	—
13	65%	3:2	32%	38%
13 OCH ₂ CF ₃ -Cl ₂	76%	1:3	10%	10%
13 OCH(CF ₃) ₂ -Cl ₂	80%	1:10	30%	56%
24 -Cl ₂	следы	—	—	—

Поскольку комплексы **24**-Hal₂ с четырьмя трет-бутильными группами проявили низкую активность в описанных выше реакциях, мы дополнительно исследовали их реакционную способность в нескольких других процессах. Нашей целью было найти реакции, в которых применение такого стерически перегруженного катализатора может быть полезно. Было обнаружено, что комплекс **24**-Br₂ (при загрузке 5 мол. %) катализирует реакции гидроksamата **32** с незамещенным этиленом и ацетиленом, давая соответствующие гетероциклы **33c** и **33d** с превосходными выходами (схема 39). Интересно, что аналогичная реакция **32** с ацетиленом в присутствии классического катализатора [Cp*RhCl₂]₂ дала лишь 48% выход продукта **33d**. По-видимому, объемные заместители катализатора **24**-Br₂ предотвращают побочные превращения ацетилена.

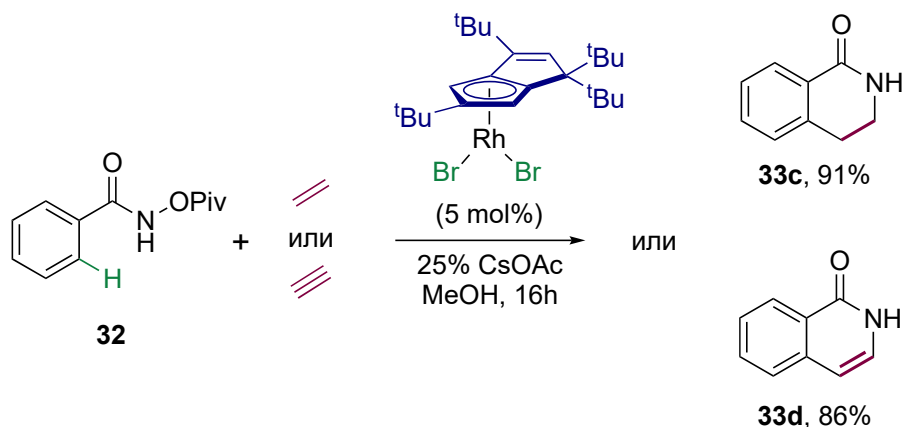


Схема 39.

При 120 °С комплекс **24-Br₂** катализировал активацию С–Н связи бензойной кислоты с последующим аннелированием с дифенилацетиленом и декарбоксилированием, давая 1,2,3,4-тетрафенилнафталин **41** с хорошим выходом 90% (схема 40). Этот результат отличался от поведения катализатора [Cr^{*}RhCl₂]₂, который дает 3,4-дифенилкумарин в тех же условиях [193]. Мы предположили, что при таких высоких температурах лиганд ^tBu₄Cr отщепляется от комплекса **24-Br₂** и реальными активными частицами являются галогениды родия типа [RhBr₂X]. Действительно при использовании в этой реакции RhCl₃ в качестве катализатора также образуется нафталин **41**, хотя и с более низким выходом 40%.

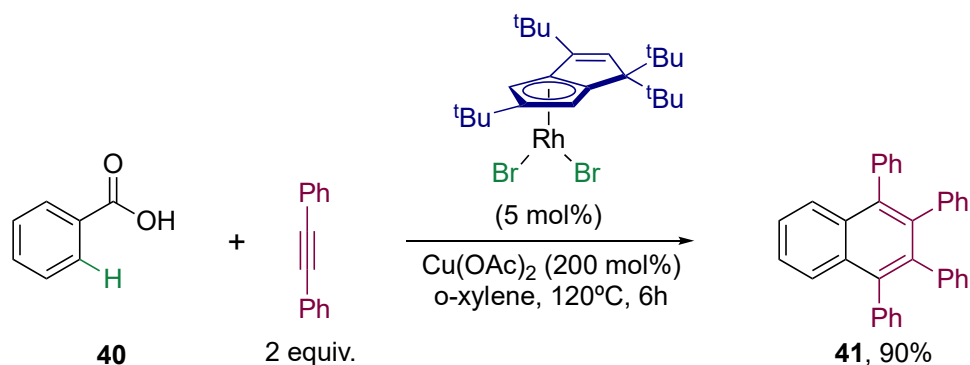


Схема 40.

Комплекс **24-Br₂** также способен катализировать образование карбеноида из фенилдиазоацетата **42** и его последующее внедрение в связи Е–Н метанола, морфолина и Et₃SiH давая соответствующие производные фенилуксусной кислоты **37-39** с выходами 35-94% (схема 41). Однако, в отличие от катализаторов [Cr^{*}RhX₂]₂ [194], которые прекрасно реагировали при комнатной

температуре, для полного расходования исходных веществ в реакции с участием **24-Br₂** требовалось длительное нагревание. Несмотря на то, что морфолин более нуклеофилен, чем метанол, он реагировал медленнее, по-видимому, потому что катализатор был ингибирован образованием 18-электронного аддукта. Аналогичные реакции внедрения **36** были описаны ранее с другими цикlopентадиенильными, циклобутadiеновыми [188,189] и диеновыми [195,196] родиевыми катализаторами.

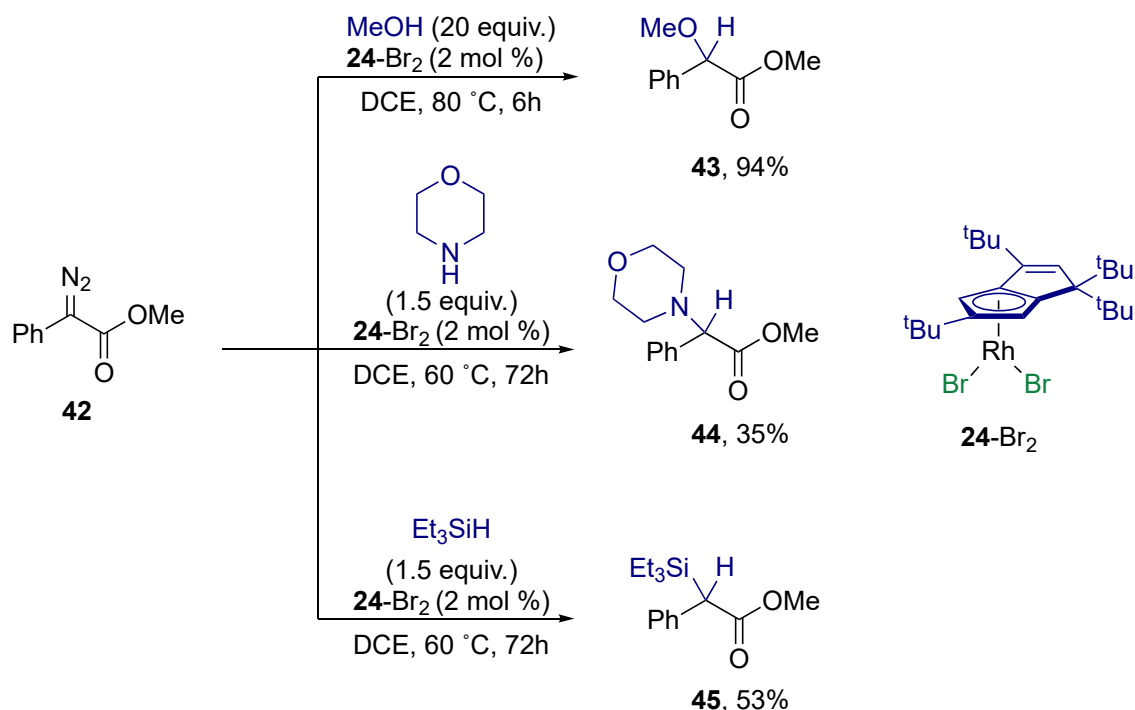


Схема 41.

5. Экспериментальная часть.

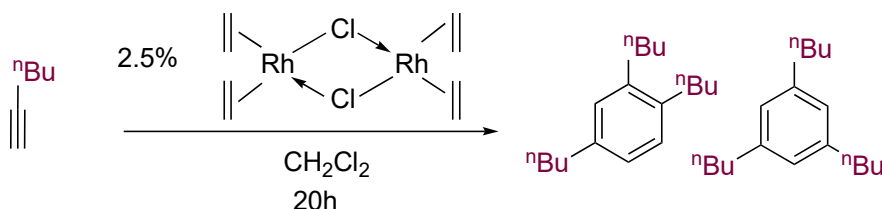
Общие детали эксперимента

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: CH_2Cl_2 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ перегоняли над CaH_2 , пентан и гексан перегоняли над натрием, Et_2O и ТГФ перегоняли над натрием с бензофеноном. Для выделения продуктов реакций использовались растворители, перегнанные согласно стандартным методикам. Комплексы $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ (**1**) и $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ (**10**) синтезировали по литературным методикам [197] и [198] соответственно. Следует отметить, что старые образцы комплекса **1** давали несколько более низкие выходы продуктов, поскольку часть исходного соединения оставалась неактивной и нерастворимой. AgBF_4 *Диоксан получали из Ag_2CO_3 и HBF_4 по литературной методике (следует отметить, что образцы содержат переменное количество диоксана, которое необходимо определять с помощью ЯМР или элементного анализа) [199]. О-Пивалоил фенилгидроксамовую кислоту (**32**) [183], и фенилдиазоацетат (**42**) [200] синтезировали по литературным методикам. Основные исходные реагенты были приобретены у крупных поставщиков (Acros, Aldrich, Macklin, Вектон) и использовались без дальнейшей очистки. Колоночная хроматография проводилась с использованием силикагеля Macherey–Nagel 60 (размер частиц: 0.04–0.063 мм). Спектры ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР были зарегистрированы на спектрометрах Bruker Avance 300, Bruker Avance 400 или Varian Inova 400. Химические сдвиги приведены в миллионных долях, по отношению к остаточным сигналам растворителя, которые использовались в качестве внутреннего стандарта. В случае спектров ^{19}F , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ сдвиги приведены относительно внешних стандартов $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, CFCl_3 и H_3PO_4 . Масс-спектры высокого разрешения были записаны на приборе TripleTOF 5600+ (Sciex), метод ионизации – электроспрей (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. Энантиомерная чистота органических продуктов измерена Е.С. Подьячевой с помощью хроматографа Shimadzu HPLC с колонками Daicel Chiralpak IA–3, IA, и IB (4.6×150 мм) и диодным детектором. Стерические карты были рассчитаны с помощью программного пакета SambVca 2.1. Рентгеноструктурный анализ выполнен Ю.В. Нелюбиной. Детали экспериментов PCA депонированы в Кембриджский банк кристаллографических данных (CCDC) под номерами **4b** (2198970), **4d** (2198972), **5a** (2198971), **7** (2198974), **9b**-PF₆ (2198975), **9d**-PF₆ (2198973), **24**-Br₂ (2093927), (**24**-Br₂)₂ (2093933), **24**-I₂ (2093931), **25a** (2093932), **25b** (2093929), **25c** (2093930), **13**CH(CF₃)₂-Br₂ (2288541), **13**CH(CF₃)₂-Cl₂ (2288542), **12**CH(CF₃)₂ (2288540), **13**CH(CF₃)₂-I₂ (2288538), **12**CH₂CF₃ (2288545), **13**OH-Br₂ (2288539), **13**OH-Cl₂ (2288536), **13**OMe-Cl₂ (2288543), **12**OMe (2288535), **11**InBr₄ (2288537), **20** (2442470), **27**-Br₂ (2442473), **26**Br₃ (2442472), **22** (2442474), **28**-Br₂ (2442471), **23**^tBu (2445768).

Каталитические реакции [(C₂H₄)₂RhCl]₂

Синтез смеси 1,2,4-трибутилбензола и 1,3,5-трибутилбензола **2a**



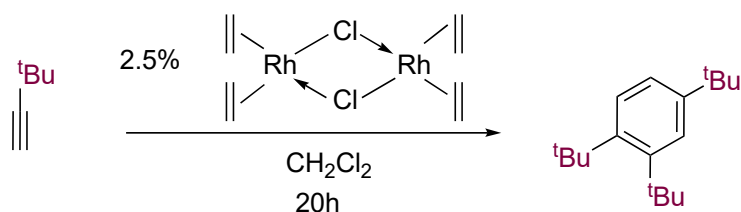
В пробирку Шленка поместили комплекс [(C₂H₄)₂RhCl]₂ (5 мг, 0,013 ммоль, 5 мол. % Rh), добавили дихлорметан (1 мл) и 1-гексин (41 мг, 57 мкл, 0,5 ммоль). Оранжевая суспензия быстро приобретает тёмно-красный оттенок, её перемешивали в течение 20 часов. Растворитель упарили в вакууме, а остаток очистили методом флэш-хроматографии на колонке с силикагелем (элюент: гексан).

Выход 13 мг (0,053 ммоль), 31%, бесцветное масло. Соотношение изомеров 1,2,4-трибутилбензола и 1,3,5-трибутилбензола составляло 6,6:1. Более высокий выход 95% (соотношение изомеров 5,3:1) был достигнут при проведении реакции в кипящем дихлорэтано в течение 3 часов.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta = 7,06$ (1H, d, $J = 7,8$ Гц, Ar-H, 1,2,4-трибутилбензол), 6,97 (1H, s, Ar-H, 1,2,4-трибутилбензол), 6,96 (1H, d, $J = 7,8$ Гц, Ar-H, 1,2,4-трибутилбензол), 6,83 (1H, s, Ar-H, 1,3,5-трибутилбензол), 2,58 (m, CH_2 , смесь двух изомеров), 1,58 (m, CH_2 , смесь двух изомеров), 1,40 (m, CH_2 , смесь двух изомеров), 0,96 (s, смесь двух изомеров).

Данные ^1H ЯМР согласуются с ранее опубликованными [201].

Синтез 1,2,4-три-трет-бутилбензола **2b**

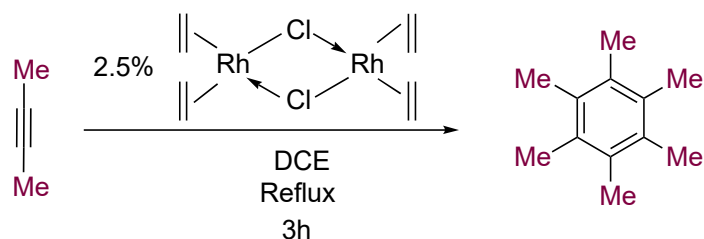


В пробирку Шленка поместили комплекс $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ (5 мг, 0,013 ммоль, 5 моль% Rh), добавили дихлорметан (1 мл) и *трет*-бутилацетилен (41 мг, 62 мкл, 0,5 ммоль). Оранжевая суспензия быстро приобретает тёмно-красный оттенок, её перемешивали в течение 20 часов. Затем растворитель упарили в вакууме, а остаток очистили методом флэш-хроматографии на колонке с силикагелем (элюент: гексан).

Выход: 23 мг (0,093 ммоль), 56%, бесцветное твёрдое вещество. Более высокий выход: 73%, был достигнут при проведении реакции в кипящем дихлорэтано в течение 3 часов.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta = 7,63$ (d, 1H, $J = 2,5$ Гц), 7,51 (d, 1H, $J = 8,6$ Гц), 7,13 (dd, 1H, $J = 8,6, 2,5$ Гц), 1,56 (s, 9H, ^tBu), 1,54 (s, 9H, ^tBu), 1,32 (s, 9H, ^tBu) м.д.

Данные ^1H ЯМР согласуются с ранее опубликованными [202].

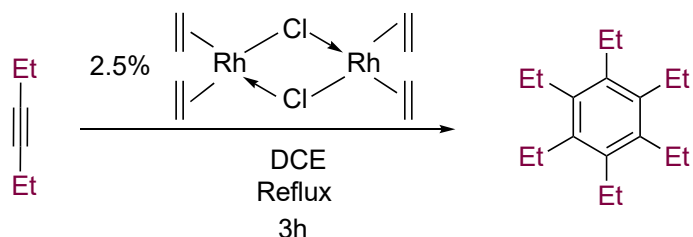
Синтез гексаметилбензола **2c**

В пробирку Шленка поместили комплекс $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ (5 мг, 0,013 ммоль, 5 моль% Rh), добавили DCE (1 мл) и 2-бутин (22 мг, 31 мкл, 0,5 ммоль). Оранжевая суспензия быстро приобретает тёмно-фиолетовый цвет. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 3 ч. Затем растворитель упаривали в вакууме, а остаток очищали методом флэш-хроматографии на колонке с силикагелем (элюент: гексан).

Выход: 14 мг (0,086 ммоль), 32%, бесцветное твёрдое вещество.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 2.25$ (s, 18H) ppm

Данные ^1H ЯМР согласуются с опубликованными ранее [203].

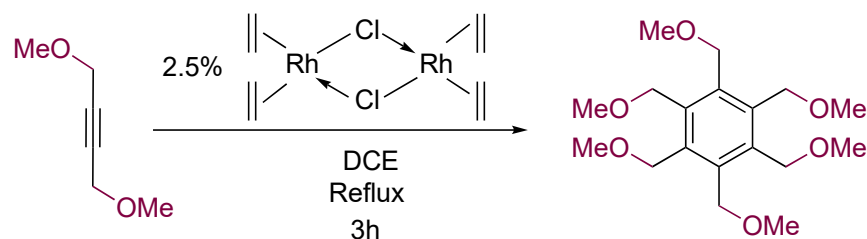
Синтез гексаэтилбензола **2d**

В пробирку Шленка поместили комплекс $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ (5 мг, 0,013 ммоль, 5 моль% Rh), добавили DCE (1 мл) и 3-гексин (41 мг, 57 мкл, 0,5 ммоль). Оранжевая суспензия быстро приобретала тёмно-фиолетовый цвет. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 3 ч. Затем растворитель упаривали в вакууме, а остаток очищали методом флэш-хроматографии на колонке с силикагелем (элюент: гексан).

Выход: 39 мг (0,158 ммоль), 95%, бесцветное твёрдое вещество.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta = 2,66$ (q, 12H, $J = 7,5$ Гц, CH_2), 1,22 (t, 18H, CH_3) м.д.

Данные ^1H ЯМР согласуются с ранее опубликованными [203].

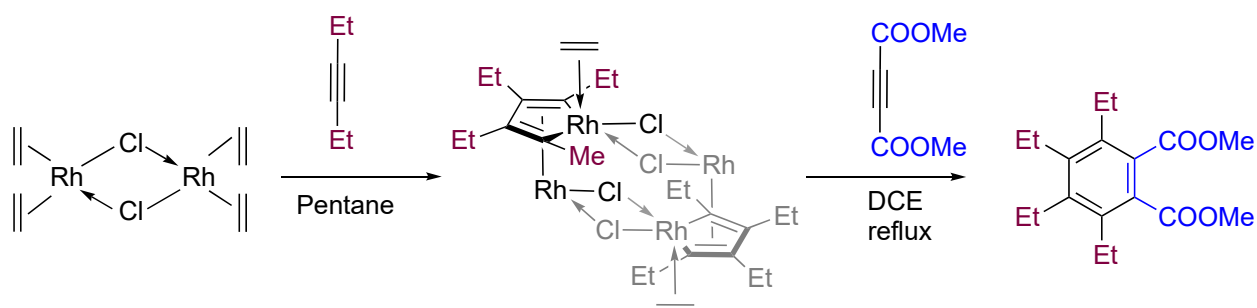
Синтез гексакис(метоксиметил)бензола **2e**

В пробирку Шленка поместили комплекс $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ (5 мг, 0,013 ммоль, 5 моль% Rh), добавили DCE (1 мл) и 1,4-диметоксибут-2-ин (57 мг, 60 мкл, 0,5 ммоль). Оранжевая суспензия быстро приобретает тёмно-фиолетовый цвет. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 3 ч. Затем растворитель упаривали в вакууме, а остаток очищали методом флэш-хроматографии на колонке с силикагелем (элюент: гексан).

Выход: 56 мг (0,162 ммоль), 95%, бесцветное твёрдое вещество.

1H ЯМР ($CDCl_3$, 400 МГц): δ = 4,58 (s, 12H, CH_3), 3,38 (с, 18H, CH_2) м.д.

Данные 1H ЯМР согласуются с ранее опубликованными [204].

Синтез диметил 3,4,5,6-тетраэтилфталата **2f**

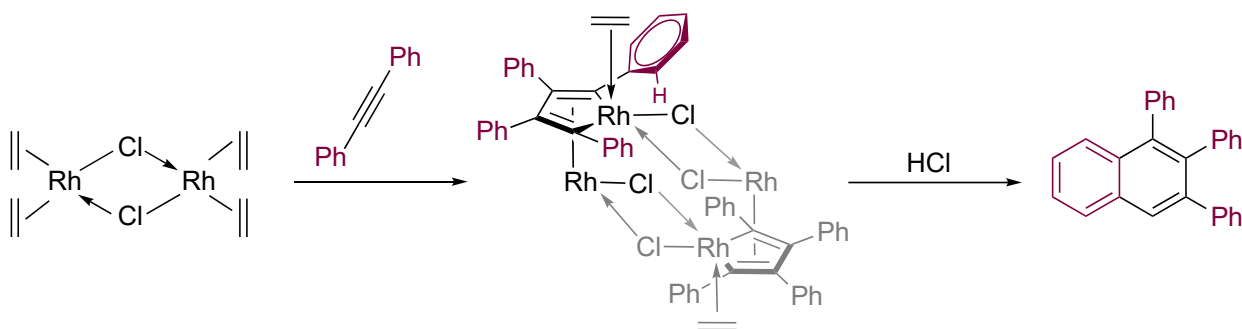
В пробирку Шленка поместили комплекс $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ (30 мг, 0,077 ммоль, 1 экв.), добавили пентан (1 мл) и 2-гексин (13 мг, 17,5 мкл, 0,154 ммоль, 2 экв.). Оранжевая суспензия быстро становилась тёмно-фиолетовым раствором, и через 20 мин образовывался тёмный осадок. Затем раствор над осадком осторожно удаляли шприцем, осадок промывали пентаном (2×1 мл) и высушивали в вакууме, получая продукт **4b** в виде тёмно-фиолетового порошка. Этот продукт растворили в DCE (1 мл) и добавили диметилацетилендикарбоксилат (11 мг, 9,5 мкл, 0,077 ммоль, 1 экв.). Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 3 ч. Затем растворитель

упаривали в вакууме, а остаток очищали методом флэш-хроматографии на колонке с силикагелем (элюент: гексан).

Выход: 7 мг (0,023 ммоль), 29%, бесцветное масло.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta = 3,84$ (s, 6H, COOMe), 2,75–2,61 (m, 8H, CH_2), 1,23–1,12 (m, 12H, CH_3) м.д. Данные ^1H ЯМР согласуются с ранее опубликованными [205].

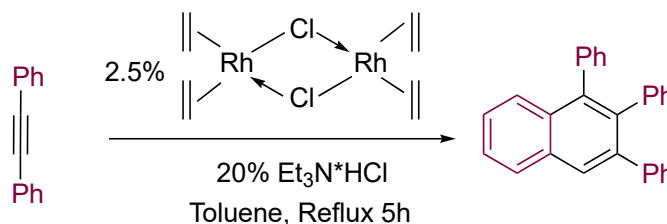
Синтез 1,2,3-трифенилнафталина **2g**



В пробирку Шленка поместили комплекс $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ (40 мг, 0,1 ммоль, 1 экв.), добавили толан (18 мг, 0,1 ммоль, 2 экв.) и ДХМ (1 мл). Оранжевая суспензия быстро приобретала тёмно-красный цвет, и через 10 мин образовался красный осадок. Растворитель удаляли в вакууме, а избыток толана удалили промыванием остатка пентаном (2×1 мл). Затем добавили дихлорэтан (1 мл) и раствор HCl в ТГФ (124 мкл, 0,077 ммоль, $c = 0,8$ моль/л, 1 экв.). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 5 ч. Растворитель затем упаривали в вакууме, а остаток очистили методом флэш-хроматографии на силикагеле (элюент: гексан- EtOAc , 10:1). Выход 7 мг (0,02 ммоль), 40%, бледно-желтое твердое вещество.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta = 7,96$ (s, 1H), 7,94 (s, 1H), 7,59 (d, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7,56–7,49 (m, 1H), 7,44–7,37 (m, 1H), 7,25–7,14 (m, 10H), 6,98–6,92 (m, 3H), 6,90–6,83 (m, 2H) ppm

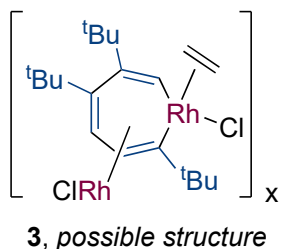
Данные ^1H ЯМР согласуются с ранее опубликованными [206].

Каталитический синтез 1,2,3-трифенилнафталина **2g**

В пробирку Шленка поместили комплекс $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ (5 мг, 0,013 ммоль, 5 мол.% Rh), добавили толан (89 мг, 0,5 ммоль) и толуол (1 мл). Оранжевая суспензия быстро приобретала тёмно-красный цвет, затем добавили $Et_3N \cdot HCl$ (14 мг, 0,1 ммоль, 20 мол. %). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 5 ч. Затем растворитель упаривали в вакууме, а остаток очищали методом флэш-хроматографии на колонке с силикагелем (элюент: гексан-EtOAc, 10:1).

Выход: 57 мг (0,160 ммоль), 64%, бесцветное твёрдое вещество.

Синтез металлоорганических соединений

Синтез **3**

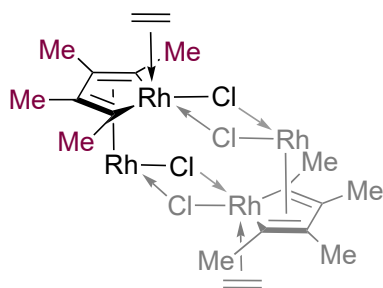
В пробирку Шленка поместили комплекс $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ (50 мг, 0,128 ммоль, 1 экв.) и пентан (0,5 мл). Затем добавили избыток *трет*-бутилацетилена (82 мг, 125 мкл, 1 ммоль, примерно 8 экв.) при активном перемешивании магнитной мешалкой. Оранжевая суспензия немедленно становится темно-коричневой. Полученную смесь перемешивали в течение 5 минут в ультразвуковой ванне. Затем раствор над осадком осторожно удалили шприцем, фиолетовый остаток растёрли с пентаном (2 x 1 мл) для удаления три-*трет*-бутилбензола и избытка алкина и сушили в вакууме. Продукт растворили в дейтерированном хлороформе и перенесли в ампулу ЯМР в атмосфере аргона. Продукт нестабилен в растворе, красно-коричневый цвет исчезает, образуется темный осадок с выделением три-*трет*-бутилбензола. В твёрдом состоянии в атмосфере аргона продукт теряет растворимость в течение нескольких часов (по-видимому, за счёт высвобождения этиленового лиганда и образования мостиков Rh–Cl–Rh). Он превращается в тёмный порошок, нерастворимый в обычных органических

растворителях. Следует отметить, что продукт также немедленно разлагается на пластинах ТСХ (SiO_2 или Al_2O_3).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 6.00 (s, 1H), 5.62 (d, 1H, $J=6.0$ Hz), 4.84 (d, 1H, $J=6.7$ Hz), 2.92 (s, br, 4H, C_2H_4), 1.66 (s, 9H, ^tBu), 1.58 (s, 9H, ^tBu), 1.48 (s, 9H, ^tBu) ppm.

^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ = 135.88, 133.32 (d, $J=2.1$ Hz), 128.78 (d, $J=1.4$ Hz), 92.47 – 92.21 (m, вероятно dd), 87.75 (d, $J=5.7$ Hz), 80.75 (d, $J=6.6$ Hz), 45.38 (d, $J=13.9$ Hz), 35.04, 33.76, 31.45 ppm.

Синтез 4a



В пробирку Шленка поместили комплекс $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ (40 мг, 0,10 ммоль, 1 экв.) и пентан (1 мл). Затем добавили избыток 2-бутина (11 мг, 15 мкл, 0,2 ммоль, 2 экв.) при перемешивании. Оранжевая суспензия немедленно приобретала тёмно-фиолетовый

цвет. Полученную смесь перемешивали в течение 40 минут в ультразвуковой ванне. Затем раствор над осадком осторожно удаляли шприцем, фиолетовый остаток растирали с пентаном (2×1 мл) для удаления избытка алкина и высушивали в вакууме.

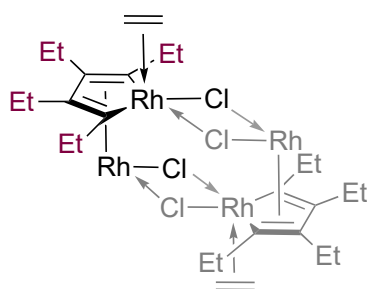
Выход 22 мг (0,025 ммоль), 53%, твёрдое вещество фиолетового цвета.

Продукт нестабилен в растворе на воздухе, фиолетовый цвет исчезает, и образуется тёмный осадок. Разложение в растворе в атмосфере аргона происходит медленно. В твердом состоянии в атмосфере аргона продукт теряет растворимость в течение 12 часов (по-видимому, за счет высвобождения этиленового лиганда и образования мостиков $\text{Rh}-\text{Cl}-\text{Rh}$). Он превращается в темный порошок, нерастворимый в обычных органических растворителях. Следует отметить, что продукт также немедленно разлагается на пластинах ТСХ (SiO_2 или Al_2O_3).

^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): δ = 3,29 (d, 4H, $J = 2,3$ Гц, C_2H_4), 2,29 (s, 6H, CH_2), 2,06 (s, 6H, CH_2) м.д.

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 101 МГц): 109,33 (dd, $J = 7,3, 2,1$ Гц), 66,76 (d, $J = 10,6$ Гц), 25,87, 13,95 ppm. Один сигнал (dd около 160 ppm) не наблюдался, предположительно, из-за его малой интенсивности. Из-за нестабильности соединения провести корректный элементный анализ не удалось.

Синтез 4b



В пробирку Шленка поместили комплекс $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ (40 мг, 0,10 ммоль, 1 экв.) и пентан (1 мл). Затем добавили избыток 3-гексина (16 мг, 23 мкл, 0,2 ммоль, 2 экв.) при перемешивании. Оранжевая суспензия через несколько минут приобретала тёмно-фиолетовый цвет.

Полученную смесь перемешивали в течение 40 минут в ультразвуковой ванне. Затем раствор над осадком осторожно отбирали шприцем, фиолетовый остаток растирали с пентаном (2×1 мл) для удаления избытка алкина и высушивали в вакууме.

Выход 24 мг (0,025 ммоль), 51%, твёрдое вещество фиолетового цвета.

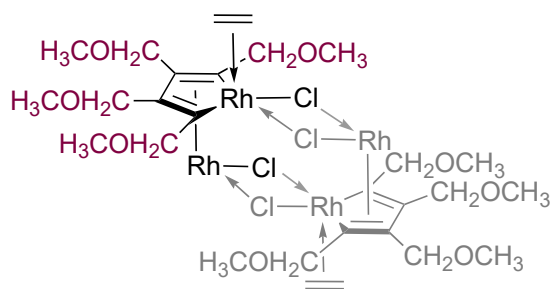
Продукт нестабилен в растворах на воздухе, фиолетовый цвет исчезает, и образуется тёмный осадок. Продукт также разлагается на пластинах ТСХ (SiO_2 , Al_2O_3). В твёрдом состоянии в атмосфере аргона продукт в течение нескольких дней теряет растворимость, превращаясь в тёмный порошок, нерастворимый в обычных органических растворителях.

Монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа, был получен путём медленного испарения раствора комплекса в CDCl_3 в ЯМР ампуле.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta = 3,38$ (d, 4H, $J = 2,5$ Гц, C_2H_4), 3,26–3,08 (m, 2H), 2,56–2,26 (m, 6H), 1,35 (t, 6H, $J = 7,6$ Гц, CH_3), 0,90 (t, 6H, $J = 7,1$ Гц, CH_3) м.д.

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 101 МГц): $\delta = 161,89$ (dd, $J = 31,3, 15,4$ Гц), 114,39 (dd, $J = 7,2, 1,7$ Гц), 65,84 (d, $J = 10,3$ Гц), 33,10, 20,28, 15,90, 13,20 м.д.

Из-за нестабильности соединения провести корректный элементный анализ не удалось.

Синтез **4c**

В пробирку Шленка поместили комплекс $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ (15 мг, 0,0385 ммоль, 1 экв.) и пентан (1 мл). К перемешиваемой смеси добавили избыток 1,4-диметокси-2-бутина (9 мг, 9,3 мкл, 0,077 ммоль, 2 экв.).

Оранжевая суспензия через несколько минут приобретала тёмно-фиолетовый цвет. Полученную смесь перемешивали в течение 30 минут в ультразвуковой ванне. Затем раствор над осадком осторожно отбирали шприцем, фиолетовый остаток растирали с пентаном (2×1 мл) для удаления избытка алкина и высушивали в вакууме.

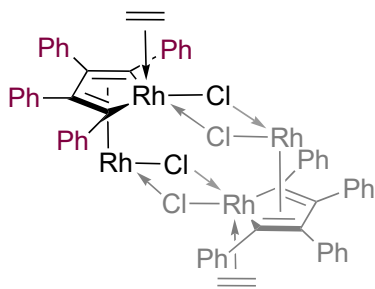
Выход 14 мг (0,013 ммоль), 70%, твёрдое вещество фиолетового цвета.

Продукт нестабилен в растворах на воздухе, фиолетовый цвет исчезает, и образуется тёмный осадок. Продукт также разлагается на пластинах ТСХ (SiO_2 , Al_2O_3). В твёрдом состоянии в атмосфере аргона в течение нескольких дней теряет растворимость, превращаясь в тёмный порошок, нерастворимый в обычных органических растворителях.

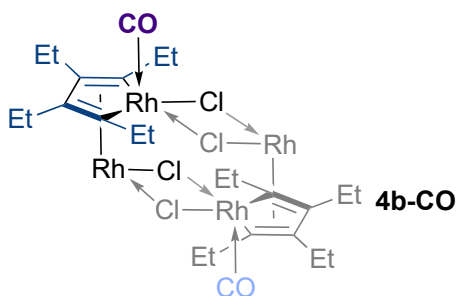
1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 4.75 (d, 2H, J = 11.8 Hz, CH_2), 4.42 (d, 2H, J = 11.5 Hz, CH_2), 4.35 (d, 2H, J = 11.6 Hz, CH_2), 4.14 – 4.04 (m, 2H), 3.73 (d, 4H, J = 2.4 Hz, C_2H_4), 3.49 (s, 6H, CH_3), 3.41 (s, 6H, CH_3) ppm.

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 101 MHz): δ = 150.83 (dd, J = 31.4, 14.8 Hz), 111.42 (dd, J = 7.7, 1.6 Hz), 75.39, 68.60 (d, J = 10.2 Hz), 66.36, 59.38, 59.33 ppm.

Из-за нестабильности соединения провести корректный элементный анализ не удалось.

Синтез **4d**

В пробирку Шленка поместили комплекс $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ (20 мг, 0,10 ммоль, 1 экв.), толан (21 мг, 0,12 ммоль, 1,2 экв.) и пентан (1 мл). Полученную смесь перемешивали в течение 20 минут в ультразвуковой ванне. Затем раствор над осадком осторожно удаляли шприцем, темно-красный остаток растирали с пентаном (2 x 1 мл) для удаления избытка алкина и высушивали в вакууме. Продукт был заметно нестабилен в растворе и быстро терял этилен, образуя нерастворимый осадок (который, тем не менее, может реагировать с $CrTi$ с образованием **5d**). Чистые спектры ЯМР для **4d** получить не удалось. Однако монокристалл, подходящий для рентгеновской дифракции, был получен медленным упариванием раствора комплекса в $CDCl_3$ в ЯМР ампуле.

Взаимодействие **4b** с монооксидом углерода.

В пробирке Шленка комплекс $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ (40 мг, 0,10 ммоль, 1 экв.) суспендировали в дихлорэтано (2 мл). К перемешиваемой смеси добавили избыток 3-гексина (16 мг, 23 мкл, 0,2 ммоль, 2 экв.). Оранжевая суспензия через несколько минут приобрела тёмно-фиолетовый цвет. Полученную смесь перемешивали в течение 30 минут в ультразвуковой ванне. Фиолетовый раствор отфильтровали (в атмосфере аргона) для удаления следов, не прореагировавшего $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ в другой сосуд шленка. Затем через раствор барботировали CO до изменения тёмно-фиолетового цвета на ярко-жёлтый. Полученный раствор кипятили с обратным холодильником в течение 10 минут до приобретения реакционным раствором тёмно-фиолетового цвета. Растворитель упаривали в вакууме. Фиолетовый остаток растирали с пентаном (2 раза по 1 мл) для удаления избытка алкина и высушивали в вакууме.

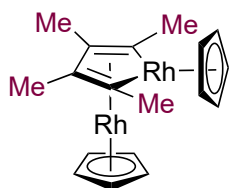
Выход 33 мг (0,083 ммоль), 83%, фиолетовое твердое вещество.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 3.07 (m, 2H, CH_2), 2.41 (m, 4H, CH_2), 2.24 (m, 2H, CH_2), 1.35 (t, 6H, J = 7.5 Hz, CH_3), 1.14 (t, 6H, J = 7.4 Hz, CH_3) ppm.

IR (KBr): 2024 cm^{-1} (CO).

Данные ^1H ЯМР и ИК-спектроскопии согласуются с ранее опубликованными [207].

Синтез 5a



В пробирке Шленка комплекс $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ (40 мг, 0,10 ммоль, 1 экв.) суспендировали в пентане (1 мл). К смеси добавили избыток 2-бутина (11 мг, 15 мкл, 0,2 ммоль, 2 экв.) при перемешивании. Оранжевая суспензия немедленно становилась темно-фиолетовой. Полученную смесь перемешивали в течение 40 минут в ультразвуковой ванне. Затем раствор над осадком осторожно удаляли шприцем, фиолетовый осадок растирали с пентаном (2 x 1 мл) для удаления избытка алкина. Затем продукт растворили в CH_2Cl_2 (1 мл) и добавили CrTi (54 мг, 0,2 ммоль, 2 экв.). Фиолетовый раствор становился темно-красным и перемешивали в течение 1 часа в ультразвуковой ванне. Полученную смесь фильтровали в атмосфере аргона для удаления TiCl и избытка CrTi . Красный раствор упаривали, а остаток сушили в вакууме, получили продукт в виде красных маслянистых кристаллов.

Выход 36 мг (0,092 ммоль), 92%, красное твердое вещество.

Продукт растворим в обычных органических растворителях. Продукт окисляется кислородом воздуха в течение нескольких дней и становится нерастворимым в неполярных растворителях. Продукт быстро разлагается на активированных пластинах для ТСХ (SiO_2 или Al_2O_3), но его можно хроматографировать в присутствии триэтиламина.

Монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа, был получен упариванием раствора комплекса в пентане в круглодонной колбе на воздухе.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 5.18 (s, 5H, Cp), 5.13 (s, 5H, Cp), 2.44 (s, 6H, CH_3), 1.99 (s, 6H, CH_3) ppm.

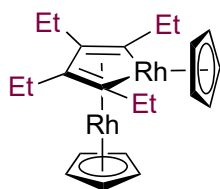
^1H NMR (C_6D_6 , 400 MHz): δ = 5.23 (s, 5H, Cp), 4.82 (s, 5H, Cp), 2.52 (s, 6H, CH_3), 1.83 (s, 6H, CH_3) ppm.

^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ = 172.85 (dd, J = 43.6, 16.1 Hz), 109.82 (dd, J = 6.3, 3.4 Hz), 83.95 (d, J = 4.3 Hz, Cp), 83.51 (d, J = 5.6 Hz, Cp), 33.45 (CH_3), 14.43 (CH_3) ppm.

^{13}C NMR (C_6D_6 , 101 MHz): δ = 172.37 (dd, J = 43.8, 16.3 Hz), 109.32 (dd, J = 6.5, 3.4 Hz), 84.13 (d, J = 4.5 Hz, Cp), 83.35 (d, J = 5.5 Hz, Cp), 33.45 (CH_3), 14.20 (CH_3) ppm.

Данные ЯМР согласуются с ранее опубликованными [153].

Синтез **5b**



В пробирке Шленка комплекс $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ (40 мг, 0,10 ммоль, 1 экв.) суспендировали в пентане (1 мл). К смеси добавили избыток 3-гексина (16 мг, 23 мкл, 0,2 ммоль, 2 экв.) при перемешивании. Оранжевая суспензия через несколько минут становилась темно-фиолетовой. Полученную смесь перемешивали в течение 40 минут в ультразвуковой ванне. Затем раствор над осадком осторожно удаляли шприцем, фиолетовый остаток растирали с пентаном (2 x 1 мл) для удаления избытка алкина. Полученный фиолетовый порошок растворили в CH_2Cl_2 (1 мл) и добавили CrTi (54 мг, 0,2 ммоль, 2 экв.). Фиолетовый раствор становился красным, его перемешивали в течение 2 часов в ультразвуковой ванне. Полученную смесь фильтровали в атмосфере аргона для удаления TiCl и избытка CrTi . Отделившийся красный раствор упаривали, а остаток высушивали, получая красное твердое вещество.

Выход: 39 мг (0,078 ммоль), 78%, красное твердое вещество.

Продукт растворим в большинстве органических растворителей. Окисляется кислородом воздуха в течение нескольких дней и становится нерастворимым в неполярных растворителях. Продукт быстро разлагается на активированных пластинах для тонкослойной хроматографии (SiO_2 или Al_2O_3), но его можно хроматографировать в присутствии триэтиламина.

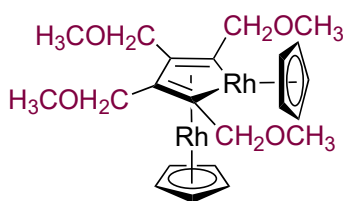
^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 5.26 (s, 5H, Cp), 5.23 (s, 5H, Cp), 2.69–2.56 (m, 2H, CH_2), 2.54–2.41 (m, 2H, CH_2), 2.33–2.13 (m, 4H, CH_2), 1.17 (t, 6H, J = 7.5 Hz, CH_3), 1.12 (t, 6H, J = 7.6 Hz, CH_3) ppm.

^1H NMR (C_6D_6 , 400 MHz): δ = 5.22 (s, 5H, Cp), 4.93 (s, 5H, Cp), 2.73 – 2.60 (m, 2H, CH_2), 2.55 – 2.42 (m, 2H, CH_2), 2.11 (q, 4H, J =7.4 Hz), 1.27 (t, 6H, J = 7.4 Hz, CH_3), 1.04 (t, 6H, J = 7.4 Hz, CH_3) ppm.

^{13}C NMR (C_6D_6 , 101 MHz): δ = 180.91 (dd, J = 43.9, 15.6 Hz), 115.09 (dd, J = 6.5, 3.2 Hz), 84.18 (d, J = 4.4 Hz, Cp), 82.84 (d, J = 5.5 Hz, Cp), 37.83, 21.16, 18.73, 17.87 ppm.

Данные ЯМР согласуются с опубликованными ранее.[153].

Синтез 5c



В пробирке Шленка комплекс $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ (40 мг, 0,10 ммоль, 1 экв.) суспендировали в пентане (1 мл). К суспензии комплекса добавили избыток 1,4-диметокси-2-бутина (23 мг, 24 мкл, 0,2 ммоль, 2 экв.). Оранжевая суспензия через несколько минут становилась тёмно-фиолетовой. Полученную смесь перемешивали в течение 40 минут в ультразвуковой ванне. Затем раствор над осадком осторожно удаляли шприцем, фиолетовый остаток растирали с пентаном (2 x 1 мл) для удаления избытка алкина. Затем фиолетовый остаток растворили в CH_2Cl_2 (1 мл) и добавили CrTi (54 мг, 0,2 ммоль, 2 экв.). Фиолетовый раствор медленно краснел, его перемешивали в течение 2 часов. Полученную смесь фильтровали в атмосфере аргона для удаления TiCl и избытка CrTi . Отделившийся красный раствор упаривали, а остаток сушили в вакууме, получая красное твердое вещество.

Выход 38 мг (0,067 ммоль), 67%, красное твердое вещество.

Продукт растворим в большинстве органических растворителей. Продукт окисляется кислородом воздуха в течение нескольких дней и становится нерастворимым в неполярных растворителях. Продукт быстро разлагается на

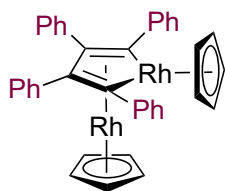
активированных пластинах для ТСХ (SiO_2 или Al_2O_3), но его можно хроматографировать в присутствии триэтиламина.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 5.30 (s, 5H, Cp), 5.20 (s, 5H, Cp), 4.28–4.17 (m, 4H, CH_2), 4.15–4.04 (m, 4H, CH_2), 3.36 (s, 6H, CH_3), 3.34 (s, 6H, CH_3) ppm.

^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ = 171.45 (dd, J = 43.8, 15.5 Hz), 109.71 (dd, J = 6.6, 3.1 Hz), 83.78 (d, J = 4.5 Hz, Cp), 82.92 (d, J = 5.8 Hz, Cp), 80.97, 67.27, 58.30, 58.04 ppm.

HMRS (ESI) рассчитано для $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{Rh}_2$ $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$: 549.0019. Найдено: 549.0004.

Синтез 5d



В пробирке Шленка комплекс $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ (40 мг, 0,10 ммоль, 1 экв.) суспендировали в пентане (1 мл). К суспензии комплекса добавили избыток толана (36 мг, 0,2 ммоль 2 экв.). Оранжевая суспензия через несколько минут приобрела тёмно-красный цвет. Полученную смесь перемешивали в течение 40 минут в ультразвуковой ванне. Затем раствор осторожно откачивали шприцем, а тёмный остаток растирали с пентаном (2 x 1 мл) для удаления избытка алкина. К остатку добавили CH_2Cl_2 (1 мл) и CrTi (54 мг, 0,2 ммоль, 2 экв.). Полученная суспензия медленно приобретала красный цвет и перемешивалась в течение 2 часов в ультразвуковой ванне. Смесь отфильтровали в атмосфере аргона для удаления TiCl и избытка CrTi . Отделившийся красный раствор упаривали, а остаток сушили в вакууме, получая красное твердое вещество.

Выход 56 мг (0,081 ммоль), 81%, красное твердое вещество.

Продукт растворим в большинстве органических растворителей, но плохо растворим в углеводородах. Продукт быстро разлагается на активированных пластинах для ТСХ (SiO_2 или Al_2O_3), но его можно хроматографировать в присутствии триэтиламина.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.04 – 6.99 (m, 5H, Ph), 6.99 – 6.91 (m, 9H, Ph), 6.86 (m, 6H, Ph), 5.64 (s, 5H, Cp), 4.97 (s, 5H, Cp) ppm.

Данные ЯМР согласуются с опубликованными ранее. [208].

Реакция толана с трихлоридом родия

В пробирке Шленка растворили $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (40 мг, 0,142 ммоль, 1 экв.) в EtOH (2 мл). Добавили большой избыток толана (252 мг, 1,42 ммоль, 10 экв.) и кипятили реакционную смесь с обратным холодильником в течение 3 ч. Образовался тёмный осадок, растворитель над ним удалили шприцем. Остаток растерли с гексаном (2×1 мл) для удаления избытка алкина и продуктов его димеризации. Затем добавили ТГФ (1,5 мл) и CrTi (45 мг, 0,170 ммоль, 1,2 экв.), и перемешивали смесь в течение 20 ч. Полученный красный раствор хроматографировали на короткой колонке (3 x 1,5 см, элюент: ТГФ- Et_3N , 10:1) в атмосфере аргона для удаления TiCl_4 и избытка CrTi . Красную фракцию собирали и упаривали, получая красное твердое вещество, состоящее из комплексов **5d** и **6**. Выход комплексов определяли методом ЯМР ^1H в присутствии стандарта.

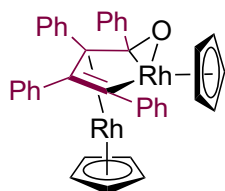
Выход **5d** 26 мг (0,038 ммоль) 27%, **6** 30 мг (0,057 ммоль), 40%.

Разделить эту смесь методом хроматографии не удалось. Однако комплекс **6** может быть выделен в чистом виде окислением **5d** на активированном силикагеле. Для этого смесь комплексов в CH_2Cl_2 упаривали с силикагелем. Этот силикагель поместили в верхнюю часть короткой колонки, а комплекс **6** элюировали смесью ПЭ : Et_2O (10:1). Продукт окисления **5d**, комплекс **7**, элюировали чистым Et_2O .

Для комплекса **6**: ^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): δ = 7,45–7,37 (m, 8H, Ph), 7,22–7,15 (m, 12H, Ph), 5,16 (s, 5H, Cp) м.д.

Данные ЯМР ^1H согласуются с опубликованными ранее [209].

Синтез 7



Комплекс **5d**, полученный, как описано выше, из комплекса $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ (40 мг, 0,10 ммоль, 1 экв.), растворили в CH_2Cl_2 на воздухе и упарили с силикагелем. Полученную смесь поместили в верхнюю часть колонки с силикагелем (2×10 см), смоченной гексаном.

Смывали красную полосу (элюент: гексан-Et₂O, 1:1), собрали и упарили, получив красный твердый комплекс.

Выход 40 мг (0,056 ммоль), 56%, красный твердый продукт.

Продукт растворим в большинстве органических растворителей, но плохо растворим в углеводородах. Монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа, был получен медленным упариванием раствора комплекса в ТГФ при -30 °С (в холодильнике).

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.92 (d, 2H, J = 7.4 Hz), 7.11–6.98 (m, 9H), 6.96 – 6.87 (m, 4H), 6.85 – 6.80 (m, 1H), 6.80 – 6.74 (m, 2H), 6.61 (d, 2H, J = 7.0 Hz), 5.51 (s, 5H, Cp), 4.93 (s, 5H, Cp) ppm.

¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 162.02 (dd, J = 31.8, 21.0 Hz), 150.45, 142.32, 138.84, 136.82, 131.75, 131.14, 129.94 (d, J = 19.0 Hz), 128.64, 127.68, 127.23, 126.82, 126.59, 126.49, 125.47 (d, J = 13.5 Hz), 124.62, 90.10 (d, J = 5.0 Hz), 86.50 (d, J = 5.4 Hz) ppm.

HMRS (ESI) рассчитано для C₃₈H₃₀ORh₂ [M+H]⁺: 709.0479. Найдено: 709.0466.

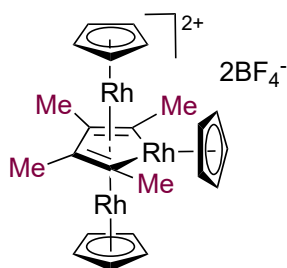
Реакция соединения **5a** с иодом

В пробирке Шленка комплекс **5a** (29 мг, 0,065 ммоль, 1 экв.) растворили в CH₂Cl₂ (3 мл). В отдельной емкости на воздухе избыток иода (33 мг, 0,13 ммоль, 2 экв.) растворили в CH₂Cl₂ (3 мл), затем полученный раствор добавили к раствору **5a**. Красный раствор немедленно стал коричневым, и образовался черный осадок [CrRhI₂]_x. Полученную смесь оставили перемешиваться на ночь. Черный осадок [CrRhI₂]_x отфильтровали, промыли CH₂Cl₂ и пентаном (3 x 2 мл) для удаления избытка иода и высушили в вакууме.

Выход [CrRhI₂]_x: 13 мг (0,015 ммоль), 23%, черное твердое вещество.

¹H ЯМР (DMSO-d₆, 400 МГц): δ = 6,09 (s, 5H) м.д.

Данные ЯМР согласованы с ранее опубликованными [210].

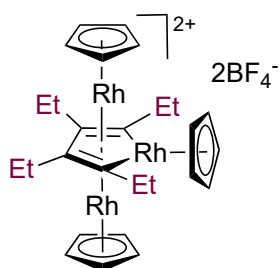
Синтез **9a**

В небольшую виаллу из темного стекла на воздухе поместили комплекс $[\text{CpRhI}_2]_x$ (37 мг, 0,088 ммоль, 1 экв.) и $\text{AgBF}_4 \cdot \text{Dioxane}$ (0,18 ммоль, 2 экв.), добавили CH_3NO_2 (1 мл). Полученную смесь перемешивали в течение 30 мин, затем отделили осадок AgI центрифугированием. Полученный оранжевый раствор $\text{CpRh}(\text{CH}_3\text{NO}_2)_3(\text{BF}_4)_2$ добавили в пробирку Шленка, в которой находился раствор соединения **5a** (39 мг, 0,088 ммоль, 1 экв.) в CH_3NO_2 (1 мл) в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов при комнатной температуре, затем упаривали в вакууме. Остаток растворили в горячем ацетоне (30 мл), отфильтровали, и красный раствор упаривали в вакууме. Остаток растирали с Et_2O , CH_2Cl_2 и сушили в вакууме, получая продукт **9a** в виде красного порошка. Выход 16 мг (0,02 ммоль), 23%, твёрдое вещество красного цвета. Полностью очистить это соединение не удалось, хотя его строение было установлена с помощью спектров ЯМР.

^1H NMR (CH_3NO_2 , 400 MHz): $\delta = 6.13$ (s, 5H, Cp), 6.01 (s, 10H, Cp), 3.32 (s, 6H, CH_3), 2.55 (s, 6H, CH_3) ppm.

^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 400 MHz): $\delta = 6.27$ (s, 5H, Cp), 6.23 (s, 10H, Cp), 3.36 (s, 6H, CH_3), 2.59 (s, 6H, CH_3) ppm.

HMRS (ESI) рассчитано для $[\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{Rh}_3]^{2+} [\text{M}]^{2+}$: 305.9633. найдено: 305.9640.

Синтез **9b**

В небольшую виаллу из темного стекла на воздухе поместили комплекс $[\text{CpRhI}_2]_x$ (40 мг, 0,094 ммоль, 1 экв.) и $\text{AgBF}_4 \cdot \text{Dioxane}$ (0,19 ммоль, 2 экв.), добавили CH_3NO_2 (1 мл). Полученную смесь перемешивали в течение 30 мин, затем отделили осадок AgI центрифугированием. Полученный оранжевый раствор $\text{CpRh}(\text{CH}_3\text{NO}_2)_3(\text{BF}_4)_2$ добавили в пробирку Шленка, в которой заранее растворили **5b** (47 мг, 0,094 ммоль, 1 экв.) в CH_3NO_2 (1 мл) в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов при

комнатной температуре, затем красный раствор упарили в вакууме. Остаток растворили в горячем ацетоне (20 мл), отфильтровали, и раствор упарили в вакууме. Остаток растирали с Et₂O, CH₂Cl₂ и сушили в вакууме, получая продукт **9b**.

Выход 24 мг (0,028 ммоль), 30%, твёрдое вещество красного цвета.

Для выращивания кристаллов аналогичный комплекс **9b**-PF₆ с противоионами PF₆ был получен с использованием AgPF₆ вместо AgBF₄*Диоксана. Кристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа, был получен путём медленной диффузии паров Et₂O в раствор комплекса в CH₃NO₂.

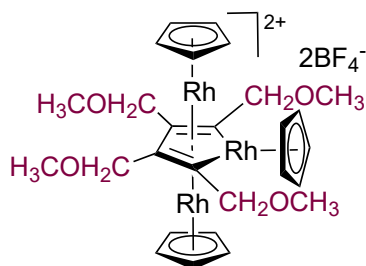
¹H NMR (CH₃NO₂, 400 MHz): δ = 6.17 (s, 10H, Cp), 6.10 (s, 5H, Cp), 3.09 (q, 4H, J = 7.7 Hz, CH₂), 2.45 (q, 4H, J = 7.5 Hz, CH₂), 1.45 (t, 6H, J = 7.6 Hz, CH₃), 0.90 (t, 6H, J = 7.5 Hz, CH₃) ppm.

¹³C NMR (CH₃NO₂, 101 MHz): δ = 91.25 (d, J = 5.1 Hz), 88.59 (m выглядит как d, J = 5.9 Hz), 36.60, 23.52, 20.86, 20.70 ppm. Сигналы атомов углерода центрального кольца C₄Rh, по-видимому, не наблюдались из-за их малой интенсивности и множественных спин-спиновых взаимодействий.

¹H NMR ((CD₃)₂CO, 400 MHz): δ = 6.44 (s, 10H, Cp), 6.29 (s, 5H, Cp), 3.18 (q, 4H, J = 7.7 Hz, CH₂), 2.52 (q, 4H, J = 7.6 Hz, CH₂), 1.49 (t, 6H, J = 7.6 Hz, CH₃), 0.95 (t, 6H, J = 7.5 Hz, CH₃) ppm.

¹³C NMR ((CD₃)₂CO, 101 MHz): δ = 92.53 (d, J = 5.2 Hz), 90.01–89.77 (m), 37.33, 24.30, 21.85, 21.70 ppm. Сигналы атомов углерода центрального кольца C₄Rh, по-видимому, не наблюдались из-за их малой интенсивности и множественных спин-спиновых взаимодействий.

HMRS (ESI) рассчитано для [C₂₇H₃₅Rh₃]²⁺ [M]²⁺: 333.9946. Найдено: 333.9953.

Синтез **9c**

В небольшую виаллу из темного стекла на воздухе поместили комплекс $[\text{CpRhI}_2]_x$ (21 мг, 0,05 ммоль, 1 экв.) и $\text{AgBF}_4 \cdot \text{Dioxane}$ (0,1 ммоль, 2 экв.) и добавили CH_3NO_2 (1 мл). Полученную смесь перемешивали в течение 30 минут, затем осадок AgI отделили центрифугированием.

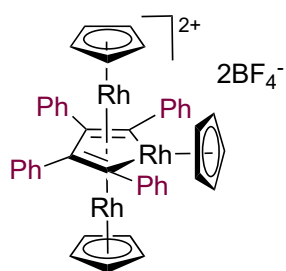
Полученный оранжевый раствор $\text{CpRh}(\text{CH}_3\text{NO}_2)_3(\text{BF}_4)_2$ добавили в пробирку Шленка, в которой заранее растворили **5c** (29 мг, 0,05 ммоль, 1 экв.) в CH_3NO_2 (1 мл) в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов при комнатной температуре, после чего пурпурный раствор упарили в вакууме. Остаток растерли с Et_2O и CH_2Cl_2 и высушили в вакууме, получив продукт **9c** в виде красного порошка. Выход 36 мг (0,04 ммоль), 80%, пурпурное твердое вещество.

^1H NMR (CH_3NO_2 , 400 MHz): δ = 6.15 (s, 10H, Cp), 6.09 (s, 5H, Cp), 4.53 (s, 4H, CH_2), 3.87 (s, 4H, CH_2), 3.66 (s, 6H, CH_3), 3.35 (s, 6H, CH_3) ppm.

^1H NMR($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 400 MHz): δ = 6.32 (s, 10H, Cp), 6.25 (s, 5H, Cp), 4.61 (s, 4H, CH_2), 3.95 (s, 4H, CH_2), 3.64 (s, 6H, CH_3), 3.33 (s, 6H, CH_3) ppm.

^{13}C NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 101 MHz): δ = 165.36 (d, J = 33.6 Hz), 92.54 (t, J = 6.2 Hz), 92.24 (d, J = 5.5 Hz), 90.34– 89.68 (m), 77.39, 66.42, 59.84, 58.97 ppm.

Элементный анализ. Рассчитано для $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{B}_2\text{F}_8\text{O}_4\text{Rh}_3 + \text{H}_2\text{O}$: C, 35.10; H, 4.04. Найдено: C, 34.89; H, 4.21.

Синтез **9d**

В небольшую виаллу из темного стекла на воздухе поместили комплекс $[\text{CpRhI}_2]_x$ (34 мг, 0,08 ммоль, 1 экв.) и $\text{AgBF}_4 \cdot \text{Dioxane}$ (0,16 ммоль, 2 экв.), добавили CH_3NO_2 (1 мл). Полученную смесь перемешивали в течение 30 мин, а осадок AgI отделяли центрифугированием. Полученный оранжевый

раствор $\text{CpRh}(\text{CH}_3\text{NO}_2)_3(\text{BF}_4)_2$ добавили в пробирку Шленка, в которой заранее растворили **5d** (56 мг, 0,08 ммоль, 1 экв.) в CH_3NO_2 (1 мл) в атмосфере аргона.

Реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов при комнатной температуре, после чего красный раствор упаривали в вакууме. Остаток растворили в горячем ацетоне (20 мл), фильтровали и упаривали в вакууме. Остаток растёрли с Et₂O, CH₂Cl₂ и сушили в вакууме, получая продукт **9d** в виде красного порошка.

Выход 15 мг (0,014 ммоль), 18%, тёмно-красное твёрдое вещество.

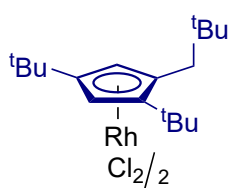
Для выращивания кристаллов аналогичный комплекс **9d**-PF₆ с противоионами PF₆ был получен с использованием AgPF₆ вместо AgBF₄*Dioxane. Кристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа, был получен путём медленной диффузии паров Et₂O в раствор комплекса в CH₃NO₂.

¹H NMR ((CD₃)₂CO, 400 MHz): δ = 7.35–7.26 (m, 6H), 7.20–7.15 (m, 4H), 7.14–7.08 (m, 6H), 6.93–6.88 (m, 4H), 6.72 (s, 10H, Cp), 6.20 (s, 5H, Cp) ppm.

¹³C NMR ((CD₃)₂CO, 101 MHz): δ = 144.56, 134.63, 131.76, 130.54, 130.32, 129.32, 129.01, 128.62, 94.85 (d, J = 5.7 Hz, Cp), 93.03 (d, J = 5.7 Hz, Cp) ppm. Сигналы атомов углерода центрального кольца C₄Rh не наблюдались, по-видимому, из-за их низкой интенсивности и множественного спин-спинового взаимодействия.

HMRS (ESI), расчётное значение для [C₄₃H₃₅Rh₃]²⁺ [M]²⁺: 429,9946. Найдено: 429,9947.

Синтез [(η⁵-1,3-^tBu₂-4-^tBuCH₂-C₅H₂)RhCl₂]₂ (**13**)



Гранулированный AlCl₃ (162 мг, 0,6 ммоль, трехкратный избыток) поместили в пробирку Шленка объемом 10 мл. Затем пробирку Шленка вакуумировали и заполнили аргоном. Al₂Cl₆ растирали шпателем внутри пробирки Шленка в атмосфере

аргона. Затем добавили 3 мл CH₂Cl₂, и вносили [(cod)RhCl]₂ (100 мг, 0,2 ммоль). Полученную смесь перемешивали в течение 10 мин. Первоначальный желтый цвет раствора изменился на зеленый, затем снова стал желтым. Затем одной порцией добавили *трет*-бутилацетилен (198 мг, 2,4 ммоль, 300 мкл, двукратный избыток), и раствор немедленно стал красным. Раствор перемешивали в течение ночи, затем добавили 1 мл концентрированной соляной кислоты, и смесь

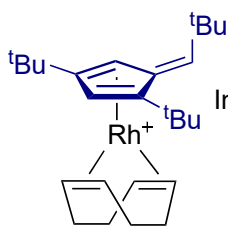
энергично перемешивали еще 20 мин. Раствор открыли на воздух и дважды промывали водой для удаления AlCl_3 . Красный органический слой высушили безводным Na_2SO_4 , упарили досуха и растерли с пентаном (3×5 мл) для получения оранжево-красного продукта, который высушили в вакууме. Продукт обладает достаточной чистотой для использования в катализе без дополнительной очистки.

Выход: 160 мг, 0,38 ммоль, 95%.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.54 (s, 1H), 5.32 (s, 1H), 2.75 (d, 1H, J = 14.9 Hz), 2.63 (d, 1H, J = 14.9 Hz), 1.43 (s, 9H), 1.34 (s, 9H), 1.00 (s, 9H) ppm.

Данные ЯМР ^1H согласуются с опубликованными ранее [20].

Синтез $[(\eta^4\text{-}1,3,6\text{-}^t\text{Bu-fulvene})\text{Rh}(1,5\text{-}\text{C}_8\text{H}_{12})]^+ \text{InBr}_4^-$ (**11InBr₄**)



Комплекс $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ (100 мг, 0,2 ммоль) и безводный InBr_3

(284 мг, 0,8 ммоль) поместили в пробирку Шленка, отвакуумировали и заполнили аргоном. Затем добавили

CH_2Cl_2 (2 мл) и перемешивали желто-зеленый раствор в

течение 5 минут. Затем одной порцией добавили *трет*-бутилацетилен (0,6 мл, 4,8 ммоль). Желто-зеленый цвет раствора медленно изменился на красный. Через 6 часов красную реакционную смесь отфильтровали, осадок в шленке промыли CH_2Cl_2 (3×3 мл), а объединенные растворы упарили досуха. Полученный красный остаток промыли Et_2O (3×5 мл) и высушили в вакууме. Получили продукт в виде красного твердого вещества. Монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа, был получен путем медленной диффузии паров Et_2O в раствор комплекса в CH_2Cl_2 при 4 °C. Выход: 250 мг, 0,28 ммоль, 70%.

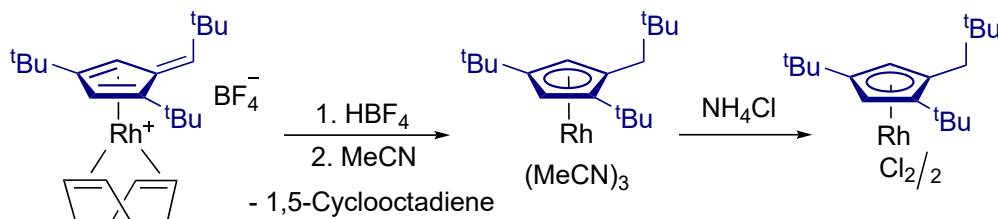
^1H NMR (400 MHz, acetone-d_6): δ = 7.52 (s, 1H), 7.01 (s, 1H), 5.76 (s, 1H), 5.72–5.66 (m, 1H), 5.58–5.48 (m, 1H), 5.48–5.39 (m, 1H), 5.37–5.31 (m, 1H), 2.83 (dd, J = 15.1, 7.7 Hz, 1H), 2.64–2.45 (m, 3H), 2.42–2.32 (m, 1H), 2.31–2.12 (m, 3H), 1.45 (s, 9H), 1.43 (s, 9H), 1.34 (s, 9H).

^{13}C NMR (101 MHz, acetone-d_6): δ = 152.5, 139.3 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 4.3 Hz), 119.8 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 5.3 Hz), 114.4 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 3.1 Hz), 104.8 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 3.5 Hz), 90.6 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ =

11.3 Hz), 88.4 (d, JRh-C = 11.1 Hz), 87.6 (d, JRh-C = 9.8 Hz), 86.7 (d, JRh-C = 10.3 Hz), 79.7 (d, JRh-C = 4.8 Hz), 39.7, 35.3, 35.1, 34.4, 33.0, 32.7 (CH₃), 30.64 (CH₃), 30.62 (CH₃), 30.0, 29.0 ppm.

Элементный анализ. Рассчитано для C₂₆H₄₂Br₄InRh×0.5Et₂O: C, 36.20%; H, 5.10%. Найдено: C, 36.10%; H, 5.05%.

Протонирование фульвенового комплекса **11** в присутствии ацетонитрила

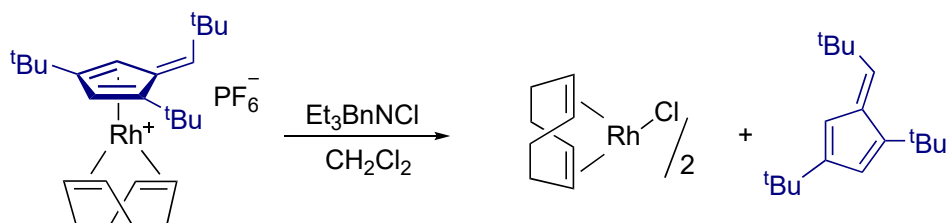


В атмосфере аргона комплекс [26] $[(\eta^5\text{-}1,3,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{-фульвен})\text{Rh}(\text{1,5-C}_8\text{H}_{12})]^+\text{BF}_4^-$ (108 мг, 0,2 ммоль) растворили в CH₂Cl₂ (1 мл). Затем добавили HBF₄×Et₂O (27 мкл, 0,2 ммоль) и перемешивали смесь в течение 1 часа. Затем добавили MeCN (62 мкл, 1,2 ммоль, 6 экв., двукратный избыток) и продолжали перемешивать реакционную смесь еще 20 минут. Красный раствор стал оранжевым, что указывает на образование комплекса $[(\eta^5\text{-}1,3,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{-фульвен})\text{Rh}(\text{MeCN})_3](\text{BF}_4)_2$. Отобрали часть реакционной смеси и зарегистрировали спектр ЯМР (был идентифицирован комплекс и свободный циклооктадиен). Наконец, добавили насыщенный водный раствор NH₄Cl и перемешивали смесь в течение ночи. Смесь открыли для доступа воздуха и отделили оранжевую органическую фазу. Органический раствор высушили безводным Na₂SO₄ и упарили досуха. Остаток растерли с пентаном (3×5 мл) и высушили в вакууме, получив комплекс **13** в виде оранжево-красного осадка.

Выход: 67 мг, 0,16 ммоль, 80%.

Данные ЯМР ¹H комплекса **13** согласуются с данными, опубликованными ранее [20].

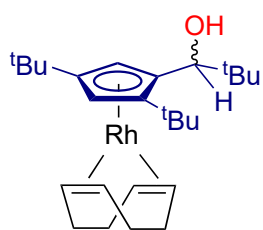
Взаимодействие фульвенового комплекса **11** с хлорид-анионом.



В атмосфере аргона комплекс [26] $[(\eta^5\text{-}1,3,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{-фульвен})\text{Rh}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})]^+\text{PF}_6^-$ (60 мг, 0,1 ммоль) растворили в CH_2Cl_2 (1 мл) и добавили $[\text{Et}_3\text{BnN}]\text{Cl}$ (23 мг, 0,1 ммоль). Красный раствор стал желтым, и реакционную смесь перемешивали в течение 6 часов. Раствор открыли на воздухе и упарили досуха. Желтый остаток растерли с пентаном (3×5 мл), объединенные пентановые растворы пропустили через короткий слой SiO_2 и упарили, получив свободный 1,3,6-*t*-Bu₃-фульвен (установлено методом ЯМР ¹H, [43] выход не измеряли). Твердый желтый остаток растворили в бензоле и отфильтровали через короткий слой SiO_2 . Полученный желтый раствор упарили досуха, получив $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ в виде желтого порошка.

Выход: 20 мг, 0,04 ммоль, 80%.

Синтез $(\eta^5\text{-}1,3\text{-}^t\text{Bu}_2\text{-}4\text{-}^t\text{Bu}(\text{OH})\text{CHC}_5\text{H}_2)\text{Rh}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})$ (**12OH**).



В атмосфере аргона комплекс [26] $[(\eta^5\text{-}1,3,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{-фульвен})\text{Rh}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})]^+\text{PF}_6^-$ (120 мг, 0,2 ммоль; также можно использовать соли BF_4^- или InBr_4^-) и K_2CO_3 (56 мг, 0,4 ммоль) суспендировали в ТГФ (1 мл) и добавили H_2O (36 мг, 2 ммоль, 36 мкл).

Цвет реакционной смеси менялся с красного на коричневый. Смесь перемешивали в течение 1 часа, затем выносили на воздух и упаривали растворитель. Остаток растворили в небольшом количестве гексана, элюировали через короткую колонку с оксидом алюминия (элюент: гексан), выпаривали и высушивали в вакууме, получая продукт **12OH** в виде желтого масла.

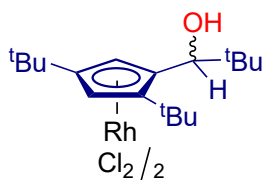
Выход: 73 мг, 0,154 ммоль, 77%.

Поскольку образуются два диастереомерных Ср лиганда, поэтому в спектре наблюдаются два набора сигналов. Предварительное отнесение изомеров обозначено как А и В.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 4.91 (s, 1H, Cp^{A}), 4.80 (s, 1H, Cp^{B}), 4.66 (s, 1H, Cp^{A}), 4.54 (s, 1H, Cp^{B}), 4.45 (s, 1H, CpCH^{B}), 4.44 (s, 1H, CpCH^{A}) 4.04 – 3.90 (m, 6H, COD^{CH}), 3.89 – 3.80 (m, 2H, COD^{CH}), 2.48 (s, 1H, OH^{A}), 2.35 – 2.11 (m, 8H, COD^{CH_2}), 2.10 – 2.01 (m, 2H, COD^{CH_2}), 1.94 – 1.75 (m, 6H, COD^{CH_2}), 1.37 (s, 1H, OH^{B}), 1.24 (s, 18H, $^t\text{Bu}^{\text{A+B}}$), 1.22 (s, 18H, $^t\text{Bu}^{\text{A+B}}$), 1.17 (s, 9H, $^t\text{Bu}^{\text{B}}$), 1.01 (s, 9H, $^t\text{Bu}^{\text{A}}$).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ = 117.76 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 5.0$ Hz), 116.57 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 3.4$ Hz), 105.68 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 4.4$ Hz), 83.31 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 3.8$ Hz), 82.83 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 3.6$ Hz), 82.49 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 3.8$ Hz), 79.06 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 4.2$ Hz), 76.52, 65.88 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 13.8$ Hz), 65.10 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 13.5$ Hz), 65.06 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 13.9$ Hz), 63.80 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 13.6$ Hz), 36.17, 35.66, 34.03, 32.49, 32.46, 32.37, 32.23, 32.21, 32.19, 31.73, 31.55, 31.25, 29.84 ppm. HRMS (ESI). Рассчитано для $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{ORh} [\text{M}]^+ = 474.2363$, Найдено 474.2352.

Синтез $[(\eta^5\text{-}1,3\text{-}^t\text{Bu}_2\text{-}4\text{-}^t\text{Bu}(\text{OH})\text{CHC}_5\text{H}_2)\text{RhCl}_2]_2$ (**13OH-Cl₂**)



В атмосфере аргона комплекс **13OH-I₂** (20 мг, 0,032 ммоль) поместили в пробирку Шленка (защищенную от света алюминиевой фольгой) и растворили в CH_2Cl_2 (2 мл). Затем добавили AgBF_4 (13 мг, 0,066 ммоль), фиолетовый раствор стал ярко-оранжевым, и образовался осадок AgI . Раствор над осадком перенесли в другую пробирку Шленка, содержащую Et_3BnNCl (15 мг, 0,064 ммоль, 2 экв.), заранее растворенный в CH_2Cl_2 (1 мл). Полученную смесь перемешивали в течение 10 минут, затем открыли на воздухе и упарили досуха. Оранжевый остаток экстрагировали бензолом и фильтровали через тонкий слой SiO_2 для удаления $[\text{Et}_3\text{BnN}][\text{BF}_4]$. Фильтрат упарили досуха, получив продукт **13OH-Cl₂** в виде оранжевого порошка.

Выход: 11 мг, 0,25 ммоль, 79%.

Монокристаллы комплекса, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены путём медленной диффузии паров пентана в раствор комплекса в CDCl_3 .

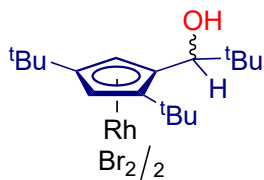
Поскольку образуются два диастереомерных Cp лиганда, в спектре наблюдаются два набора сигналов. Предварительное отнесение изомеров обозначено как А и В. Использование в качестве растворителя DMSO-d_6 при регистрации спектра является необходимым для получения мономерных комплексов и упрощения спектра.

^1H NMR (DMSO-d_6 , 400 MHz): δ = 6.33 (s, 1H, Cp^{A}), 6.12 (s, 1H, Cp^{B}), 5.81 (s, 1H, Cp^{B}), 5.70 (s, 1H), 5.16 (d, 1H, J = 6.1 Hz), 4.53 (d, 1H, J = 3.9 Hz), 4.48 (d, 1H, J = 3.7 Hz), 4.16 (d, 1H, J = 6.1 Hz), 1.44 (s, 18H), 1.28 (s, 9H), 1.27 (s, 9H), 1.03 (s, 9H), 0.95 (s, 9H) ppm.

^{13}C NMR (DMSO-d_6 , 101 MHz): δ = 132.53, 129.06, 110.51 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 6.8 Hz), 110.25 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 5.9 Hz), 107.41 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 7.4 Hz), 106.47 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 7.3 Hz), 106.32 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 7.8 Hz), 101.21 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 7.5 Hz), 92.38, 90.13 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 6.3 Hz), 87.96 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 6.0 Hz), 83.86 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 7.7 Hz), 74.32, 70.27, 51.95, 35.76, 35.42, 33.79, 33.73, 31.41, 30.90, 30.72, 30.59, 29.54, 29.48, 27.38, 26.78 ppm.

HRMS (ESI). Рассчитано для $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{ClORh} [\text{M}_{\text{мономер}} - \text{Cl}]^+ = 401.1117$. Найдено 401.1118.

Синтез $[(\eta^5\text{-}1,3\text{-}^t\text{Bu}_2\text{-}4\text{-}^t\text{Bu}(\text{OH})\text{CHC}_5\text{H}_2)\text{RhBr}_2]_2$ (**13OH-Br₂**)



В атмосфере аргона комплекс 2OH-I_2 (20 мг, 0,032 ммоль) поместили в пробирку Шленка (защищенную от света алюминиевой фольгой) и растворили в CH_2Cl_2 (2 мл). Затем добавили AgBF_4 (13 мг, 0,066 ммоль), фиолетовый раствор стал ярко-оранжевым, и образовался осадок AgI . Раствор над осадком отфильтровали в другую пробирку Шленка, содержащую Et_4NBr (21 мг, 0,064 ммоль, 2 экв.) в CH_2Cl_2 (1 мл). Реакционная смесь сразу же приобрела темно-оранжевый цвет. Смесь перемешивали в течение 10 минут, затем открыли на воздух и упарили досуха. Остаток экстрагировали бензолом и фильтровали через небольшой слой SiO_2 для

удаления $[\text{Et}_4\text{N}][\text{BF}_4]$. Фильтрат упарили досуха, получив продукт 2ОН-Br в виде оранжевого порошка.

Выход: 14 мг, 0,26 ммоль, 83%.

Монокристаллы комплекса, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены путём медленной диффузии паров пентана в раствор комплекса в CDCl_3 .

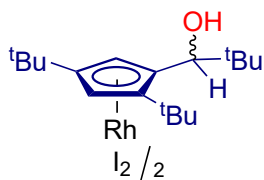
Поскольку образуются два диастереомерных Cp лиганда, в спектре наблюдаются два набора сигналов. Предварительное отнесение изомеров обозначено как А и В. Использование в качестве растворителя DMSO- d_6 при регистрации спектра является необходимым для получения мономерных комплексов и упрощения спектра.

^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ = 6.42 (s, 1H, Cp^{A}), 6.16 (s, 1H, Cp^{B}), 5.80 (s, 1H, Cp^{B}), 5.70 (s, 1H, Cp^{A}), 4.57 (s, 1H, Cp^{A}), 4.23 (s, 1H, Cp^{B}), 1.46 (s, 18H, $\text{Cp}^{\text{A+B}}$), 1.30 (s, 9H, Cp^{B}), 1.28 (s, 9H, Cp^{A}), 1.05 (s, 9H, Cp^{B}), 0.96 (s, 9H, Cp^{A}) ppm.

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 101 MHz): δ = 111.78 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 6.9 Hz), 111.35 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 5.0 Hz), 108.21 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 10.0 Hz), 107.64 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 8.1 Hz), 102.09 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 7.3 Hz), 91.79 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 7.3 Hz), 89.26 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 6.8 Hz), 87.72 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 6.8 Hz), 84.22 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 8.3 Hz), 74.18, 70.18, 35.78, 35.66, 33.95, 31.83, 31.16, 30.92, 30.82, 29.89, 29.79, 27.58, 26.91 ppm

HRMS (ESI). Рассчитано для $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{BrORh}$ [Ммономер-Br] $^+ = 445.0613$. Найдено 445.0607.

Синтез $[(\eta^5\text{-}1,3\text{-}^t\text{Bu}_2\text{-}4\text{-}^t\text{Bu}(\text{OH})\text{CHC}_5\text{H}_2)\text{RhI}_2]_2$ (**13OH-I₂**)



На воздухе к желтому раствору комплекса **12OH** (84 мг, 0,18 ммоль) в гексане (5 мл) по каплям добавили при перемешивании раствор I_2 (45 мг, 0,18 ммоль) в гексане (7 мл).

Сразу же образовался темно-фиолетовый осадок. После 5 минут перемешивания твердый остаток отделили центрифугированием, промыли пентаном (4×5 мл) для удаления остатков циклооктадиена и высушили в вакууме. Получили продукт **13OH-I₂** в виде темно-фиолетового порошка.

Выход: 103 мг, 0,083 ммоль, 94%.

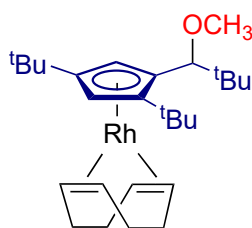
В связи с наличием двух диастереомерных Cp лигандов спектры ЯМР **13OH-I₂** в некоординирующих растворителях (например, хлороформе) чрезвычайно сложны из-за образования гомо- и гетерохиральных димеров. Спектры ЯМР в ДМСО проще, поскольку ДМСО разрушает димерные структуры и образует мономерные аддукты. Тем не менее, в спектре наблюдаются два набора сигналов (обозначенные как A и B).

¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ = 6.52 (s, 1H, Cp^A), 6.23 (s, 1H, Cp^B), 5.83 (s, 1H, Cp^B), 5.69 (s, 1H, Cp^A), 5.01 (d, 1H, J=6.9 Hz, Cp^B), 4.64 (d, 1H, J=4.2 Hz, Cp^A), 4.34 (d, 1H, J=6.5 Hz, Cp^{A+B}), 1.47 (s, 18H, Cp^{A+B}), 1.32 (s, 9H, Cp^B), 1.30 (s, 9H, Cp^A), 1.06 (s, 9H, Cp^B), 0.98 (s, 9H, Cp^A) ppm.

¹³C NMR (DMSO-d₆, 101 MHz): δ = 122.22 (d, J_{Rh-C} = 5.0 Hz), 115.40 (d, J_{Rh-C} = 2.7 Hz), 114.38 (d, J_{Rh-C} = 5.4 Hz), 111.61 (d), 110.20 (d, J_{Rh-C} = 7.2 Hz), 103.96 (d, J_{Rh-C} = 3.8 Hz), 89.22 (d, J_{Rh-C} = 6.3 Hz), 87.96 (d, J_{Rh-C} = 7.3 Hz), 87.34 (d, J_{Rh-C} = 7.6 Hz), 85.34 (d), 74.37, 70.30, 36.17, 35.88, 34.17, 33.96, 32.53, 31.71, 31.22, 30.56, 30.45, 27.93, 27.15 ppm.

HRMS (ESI). Рассчитано для C₃₆H₆₂I₃O₂Rh₂ [M-I]⁺ = 1112.9994. Найдено 1112.9972.

Синтез (η⁵-1,3-^tBu₂-4-^tBu(CH₃O)CHC₅H₂)Rh(1,5-C₈H₁₂) (**12OMe**)



В атмосфере аргона комплекс [(η⁵-1,3,6-^tBu₃-фульвен)Rh(1,5-C₈H₁₂)]⁺PF₆⁻ (101 мг, 0,17 ммоль, также можно использовать соли BF₄⁻ или InBr₄⁻) и ^tBuOK (19 мг, 0,17 ммоль) растворили в метаноле (2 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение

1 часа, затем открыли на воздух и упарили растворитель. Твердый остаток растворили в небольшом количестве гексана, пропустили через короткую колонку с оксидом алюминия, упарили и высушили в вакууме, получив комплекс **12OMe** в виде желтого масла. Следует отметить, что продукт нестабилен на колонках с силикагелем.

Выход: 79 мг, 0,16 ммоль, 96%.

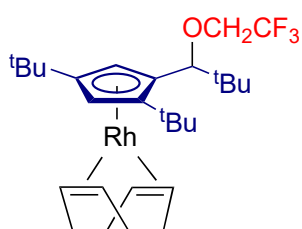
Монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа, был получен путем медленного испарения раствора комплекса в пентане.

Данные ЯМР ^1H согласуются с опубликованными ранее. [26].

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 4.68 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, CH^{Cp}), 4.47 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, CH^{Cp}), 4.07 (s, 1H, CH^{OCH_3}), 3.98–3.95 (m, 2H, COD^{CH}), 3.91–3.88 (m, 2H, COD^{CH}), 2.98 (s, 3H, OCH_3), 2.31–2.23 (m, 2H, COD^{CH_2}), 2.20–2.13 (m, 2H, COD^{CH_2}), 2.01–1.98 (m, 2H, COD^{CH_2}), 1.81–1.75 (m, 2H, COD^{CH_2}), 1.29 (s, 9H, CH_3), 1.20 (s, 9H, CH_3), 1.18 (s, 9H, CH_3).

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 119.3 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 3.1$ Hz), 118.2 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 4.8$ Hz), 105.7 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 4.1$ Hz), 83.9 (s), 83.7 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 3.6$ Hz), 80.8 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 4.2$ Hz), 66.3 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 13.9$ Hz), 65.0 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 13.8$ Hz), 56.3, 36.1, 33.1, 32.7, 32.3, 32.2, 31.8, 31.2, 27.5.

Синтез $(\eta^5\text{-}1,3\text{-}^t\text{Bu}_2\text{-}4\text{-}^t\text{Bu}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})\text{CHC}_5\text{H}_2)\text{Rh}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})$ (**12OCH₂CF₃**).



В атмосфере аргона $[(\eta^5\text{-}1,3,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{-фульвен})\text{Rh}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})]^+\text{PF}_6^-$ (120 мг, 0,2 ммоль, также можно использовать соли BF_4^- или InBr_4^-) и безводный K_2CO_3 (28 мг, 0,2 ммоль) суспендировали в ТГФ (1 мл) и добавили трифторэтанол (200 мг, 20 ммоль, 144 мкл). Реакционная смесь меняла цвет с красного на бледно-желтый. Смесь перемешивали в течение 1 часа, затем открыли на воздух и упаривали растворитель. Твердый остаток растворили в небольшом количестве гексана, раствор наносили на короткую колонку с оксидом алюминия (элюент: гексан). Желтый раствор упаривали, получая продукт в виде желтых кристаллов. Следует отметить, что комплекс нестабилен на колонках с силикагелем. Зато в отличие от большинства комплексов (циклопентадиенил) $\text{Rh}(\text{cod})$, соединения, содержащие перфторированные спирты **12OCH(CF₃)₂** и **12OCH₂CF₃**, очень легко образуют кристаллы. Монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа, был получен медленным испарением раствора комплекса в гексане.

Выход: 89 мг, 0,160 ммоль, 80%.

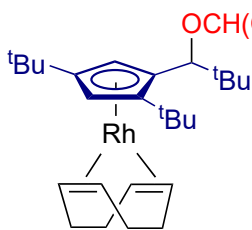
^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 4.73 (d, 1H, $J=2.4$ Hz, Cp), 4.50 (d, 1H, $J=2.5$ Hz, Cp), 4.35 (s, 1H, Cp), 4.03 – 3.86 (m, 4H, COD^{CH}), 3.54 – 3.37 (m, 1H, OCH_2CF_3), 3.30 – 3.14 (m, 1H, OCH_2CF_3), 2.34 – 2.09 (m, 4H, COD^{CH_2}), 2.04 – 1.92 (m, 2H, COD^{CH_2}), 1.85 – 1.71 (m, 2H, COD^{CH_2}), 1.28 (s, 9H, ^tBu), 1.20 (s, 9H, ^tBu), 1.19 (s, 9H, ^tBu) ppm.

^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ = 83.7 (d, $J_{\text{Rh-C}}=3.7$ Hz), 83.3, 81.3 (d, $J_{\text{Rh-C}}=3.1$ Hz), 66.7 (d, $J_{\text{Rh-C}}=13.9$ Hz), 65.5 (d, $J_{\text{Rh-C}}=13.8$ Hz), 65.21 – 64.35 (m, C-F), 36.3, 33.0, 32.6, 32.3, 32.2, 31.2, 29.8 27.3 ppm.

^{19}F NMR (CDCl_3 , 376 MHz): δ = -74.25 (t, $J=8.5$ Hz) ppm.

HRMS (ESI). Рассчитано для $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{F}_3\text{ORh}$ $[\text{M}]^+ = 556.2399$. Найдено 556.2391.

Синтез $(\eta^5\text{-}1,3\text{-}^t\text{Bu}_2\text{-}4\text{-}^t\text{Bu}((\text{CF}_3)_2\text{CHO})\text{CHC}_5\text{H}_2)\text{Rh}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})$ (**12OCH(CF₃)₂**).



В атмосфере аргона $[(\eta^5\text{-}1,3,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{-фульвен})\text{Rh}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})]^+\text{PF}_6^-$ (120 мг, 0,2 ммоль, также можно использовать соли BF_4^- или InBr_4^-) и безводный K_2CO_3 (28 мг, 0,2 ммоль) суспендировали в ТГФ (1 мл) и добавили одной порцией

HFIP (336 мг, 20 ммоль, 210 мкл). Цвет реакционной смеси менялся с красного на бледно-желтый. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа, затем открыли на воздух и упаривали растворитель. Твердый остаток растворили в небольшом количестве гексана, наносили на короткую колонку с оксидом алюминия (элюент: гексан). Желтый раствор упаривали, получая продукт в виде желтых кристаллов. Монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа, был получен медленным испарением раствора комплекса в гексане.

Выход: 121 мг, 0,194 ммоль, 97%.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 4.86 (s, 1H, Cp), 4.79 (s, 1H, Cp), 4.58 (s, 1H, Cp), 4.05 – 3.90 (m, 4H, COD^{CH}), 3.89 – 3.78 (m, 1H, $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$), 2.34 – 2.12 (m, 4H, COD^{CH_2}), 2.02 – 1.92 (m, 2H, COD^{CH_2}), 1.84 – 1.73 (m, 2H, COD^{CH_2}), 1.27 (s, 18H, ^tBu), 1.18 (s, 9H, ^tBu) ppm.

^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) : δ = 120.54 (d, $J_{\text{Rh-C}}=3.1$ Hz, C_{Cp}), 119.09 (d, $J_{\text{Rh-C}}=4.8$ Hz, C_{Cp}), 100.36 (d, $J_{\text{Rh-C}}=4.1$ Hz, C_{Cp}), 85.24 ($\text{C}^{\text{CpCH}^t\text{Bu}}$), 84.72 (d, $J_{\text{Rh-C}}=3.1$ Hz, C^{COD}),

82.52 (d, $J_{\text{Rh-C}}=4.0$ Hz, C^{COD}), 71.80 (dt, $J_{\text{F-C}}=62.8, 31.3$ Hz, C^{CF_3}), 67.22 (d, $J_{\text{Rh-C}}=13.9$ Hz, C^{COD}), 66.01 (d, $J_{\text{Rh-C}}=13.9$ Hz, C^{COD}), 36.65, 32.78 (CH_3), 32.35, 32.06 (CH_3), 31.14 (CH_3), 27.29 ppm.

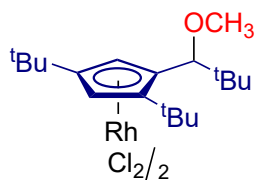
^{19}F NMR (CDCl_3 , 376 MHz) $\delta = -71.75$ (m), -72.57 (m) ppm.

HRMS (ESI). Рассчитано для $\text{C}_{29}\text{H}_{43}\text{F}_6\text{ORh}$ $[\text{M}]^+ = 624.2373$. Найдено 624.2355.

Общая методика получения хлоридных комплексов **13OR-Cl₂**.

Избыток газообразного Cl_2 барботировали через раствор жёлтого комплекса **12OR** (0,2 ммоль) в гексане (10 мл) в темноте. Защита от света важна для предотвращения побочных реакций радикального хлорирования. Сразу же образовался красный осадок. Хлор пропускали через реакционную смесь до исчезновения пятна исходного комплекса на ТСХ. Затем твёрдый остаток отделяли центрифугированием, промывали пентаном (4×5 мл) и сушили в вакууме. Продукт **13OR-Cl₂** получается в виде красного или оранжевого порошка.

Синтез $[(\eta^5\text{-}1,3\text{-}^t\text{Bu}_2\text{-}4\text{-}^t\text{Bu}(\text{CH}_3\text{O})\text{CHC}_5\text{H}_2)\text{RhCl}_2]_2$ (**13OMe-Cl₂**)



Выход: 65 мг, 0,072 ммоль, 72%.

Монокристалл комплекса, пригодный для рентгеноструктурного анализа, был получен путем медленной

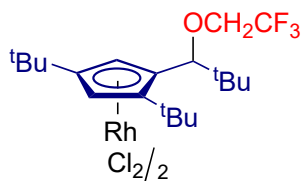
диффузии паров петролейного эфира в раствор комплекса в дихлорэтане.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 5.54$ (s, 1H, Cp), 5.49 (s, 1H, Cp), 4.19 (s, 1H, - CHOCH_3), 3.54 (s, 3H, CHOCH_3), 1.48 (s, 9H, ^tBu), 1.34 (s, 9H, ^tBu), 1.08 (s, 9H, ^tBu) ppm

^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 85.67, 81.74$ (d, $J_{\text{Rh-C}}=4.7$ Hz), 60.90, 33.02, 31.51, 30.86, 29.78, 27.97 ppm

HRMS (ESI). Рассчитано для $\text{C}_{38}\text{H}_{66}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{Rh}_2$ $[\text{M-Cl}]^+ = 865.2238$. Найдено 865.2214.

Синтез $[(\eta^5-1,3\text{-}^t\text{Bu}_2\text{-}4\text{-}^t\text{Bu}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})\text{CHC}_5\text{H}_2)\text{RhCl}_2]_2$ (**13** $\text{OCH}_2\text{CF}_3\text{-Cl}_2$)



Выход: 83 мг (0,08 ммоль) 80%

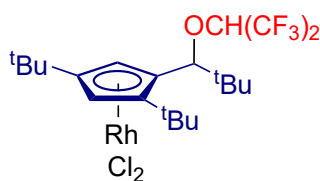
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 5.49 (s, 2H, Cp), 5.02 – 4.75 (m, 1H, OCH_2CF_3), 4.39 (s, 1H, Cp), 4.08 – 3.83 (m, 1H, OCH_2CF_3), 1.44 (s, 9H, ^tBu), 1.32 (s, 9H, ^tBu), 1.03 (s, 9H, ^tBu) ppm.

^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ = 128.03, 125.26, 122.50, 106.47 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 9.1 Hz, Cp), 85.54 (OCH_2CF_3), 83.50 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 9.6 Hz), 82.91 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 7.8 Hz), 70.32 (q, $J_{\text{F-C}}$ = 34.0 Hz, CF_3), 38.39, 33.16, 31.78 (CH_3), 30.93, 29.85 (CH_3), 27.89 (CH_3) ppm.

^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz): δ = -73.17 ppm.

HRMS (ESI). Рассчитано для $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{ClF}_3\text{ORh}$ [$\text{M}_{\text{monomer}}\text{-Cl}$] $^+$ = 483.1143. Найдено 483.1138.

Синтез $[(\eta^5-1,3\text{-}^t\text{Bu}_2\text{-}4\text{-}^t\text{Bu}((\text{CF}_3)_2\text{CHO})\text{CHC}_5\text{H}_2)\text{RhCl}_2]_2$ (**13** $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\text{-Cl}_2$)



Выход: 100 мг, 0,17 ммоль, 85%.

Монокристалл комплекса, пригодный для рентгеноструктурного анализа, был получен путем

медленной диффузии паров пентана в раствор комплекса в ДХМ.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 5.83 (s, 1H, Cp), 5.58 (s, 1H, Cp), 4.54 (s, 1H, Cp), 4.08–3.91 (m, 1H, $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$), 1.58 (s, 9H, ^tBu), 1.41 (s, 9H, ^tBu), 1.37 (s, 9H, ^tBu) ppm.

^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ = 85.26 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 3.9 Hz), 84.88, 79.03 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 8.6 Hz), 74.40–72.79 (m), 37.52, 32.59, 31.47, 30.66, 28.92, 27.21 ppm.

^{19}F NMR (CDCl_3 , 376 MHz): δ = -72.13 (bs), -72.63 (bs) ppm.

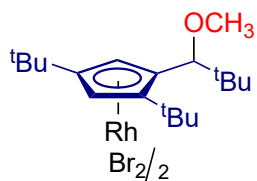
HRMS (ESI). Рассчитано для $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{ORh}$ [M-Cl] $^+$ = 551.1022. Найдено 551.1007.

Общая методика получения бромидных комплексов **13** OR-Br_2 .

К раствору комплекса **12** OR (0,2 ммоль) в гексане (5 мл) на воздухе по каплям добавили раствор Br_2 (31 мкл, 0,6 ммоль, 3 экв.) в гексане (5 мл). Реакционную смесь защищали от света алюминиевой фольгой. Сразу же образуется тёмно-

оранжевый осадок. После 5 минут перемешивания твёрдый осадок отделили центрифугированием, промыли пентаном (4×5 мл) и высушили в вакууме. Получили продукт **13OR-Br₂** в виде тёмно-оранжевого порошка.

Синтез $[(\eta^5-1,3\text{-}^t\text{Bu}_2\text{-}4\text{-}^t\text{Bu}(\text{CH}_3\text{O})\text{CHC}_5\text{H}_2)\text{RhBr}_2]_2$ (**13OMe-Br₂**)



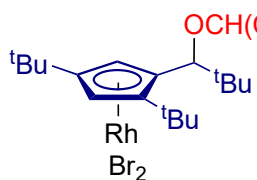
Выход: 100 мг, 0,093 ммоль, 93%.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 5.56 (s, 1H, Cp), 5.51 (s, 1H, Cp), 4.28 (s, 1H, $-\text{CH}(\text{OCH}_3)$), 3.60 (s, 3H, CHOCH_3), 1.47 (s, 9H, ^tBu), 1.32 (s, 9H, ^tBu), 1.05 (s, 9H, ^tBu) ppm.

^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ = 108.52 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 4.0$ Hz), 107.28 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 4.4$ Hz), 105.18 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 4.6$ Hz), 86.10, 82.23 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 6.1$ Hz), 81.81 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 7.4$ Hz), 61.42, 38.70, 33.29, 31.87, 30.91, 30.20, 28.21 ppm.

HRMS (ESI). Рассчитано для $\text{C}_{38}\text{H}_{66}\text{Br}_3\text{O}_2\text{Rh}_2$ $[\text{M}-\text{Br}]^+ = 997.0722$. Найдено 997.0703.

Синтез $[(\eta^5-1,3\text{-}^t\text{Bu}_2\text{-}4\text{-}^t\text{Bu}((\text{CF}_3)_2\text{CHO})\text{CHC}_5\text{H}_2)\text{RhBr}_2]_2$ (**13OCH(CF₃)₂-Br₂**)



Выход: 113 мг, 0,166 ммоль, 83%.

Монокристалл комплекса, пригодный для рентгеноструктурного анализа, был получен путем

медленной диффузии паров гексана в раствор комплекса в DCE.

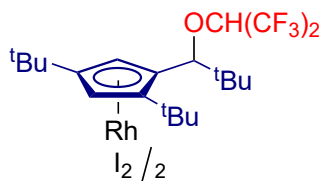
^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 5.88 (s, 1H), 5.72 (s, 1H), 4.48 (s, 1H), 4.17 – 3.84 (m, 1H, $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$), 1.61 (s, 9H, ^tBu), 1.40 (s, 9H, ^tBu), 1.31 (s, 9H, ^tBu) ppm.

^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ = 86.09 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 5.1$ Hz), 84.96, 79.02 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 7.2$ Hz), 74.40 – 73.09 (m), 37.35, 32.62, 30.83, 30.46, 28.90, 27.26 ppm.

^{19}F NMR (CDCl_3 , 376 MHz): δ = -71.98 – -72.21 (m), -72.34 – -72.55 (m) ppm.

HRMS (ESI). Рассчитано для $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{BrF}_6\text{ORh}$ $[\text{M}_{\text{monomer}}-\text{Br}]^+ = 595.0512$. Найдено 595.0500.

Синтез $[(\eta^5-1,3\text{-}^t\text{Bu}_2-4\text{-}^t\text{Bu}((\text{CF}_3)_2\text{CHO})\text{CHC}_5\text{H}_2)\text{RhI}_2]_2$ (**13** $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\text{-I}_2$)



Иодирование проводили на воздухе. К желтому раствору комплекса **12** $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ (62 мг, 0,1 ммоль) в гексане (2 мл) по каплям при перемешивании добавили раствор I_2 (25 мг, 0,1 ммоль) в гексане (5 мл). Сразу же образовался темный осадок. После 5 минут перемешивания осадок отделили центрифугированием, промыли пентаном (4×5 мл) для удаления остатков циклооктадиена и высушили в вакууме. Получили продукт **13** $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\text{-I}_2$ в виде темно-фиолетового твердого вещества. Следует отметить, что разбавленные растворы этого комплекса имеют зеленый цвет, предположительно, из-за образования ионного изомера $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{Rh}(\mu\text{-I}_3)\text{Rh}^{\text{R}}\text{Cp}]\text{I}$.

Выход: 38 мг, 0,049 ммоль, 98%.

Монокристалл комплекса, пригодный для рентгеноструктурного анализа, был получен путем медленной диффузии паров петролейного эфира в раствор комплекса в DCE.

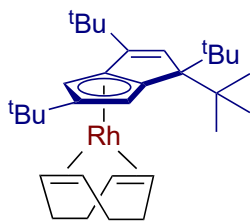
^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 5.89 (s, 1H, Cp), 5.88 (s, 1H, Cp), 4.39 (s, 1H, Cp), 4.20 – 3.96 (m, 1H, $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$), 1.63 (s, 9H, ^tBu), 1.36 (s, 9H, ^tBu), 1.17 (s, 9H, ^tBu) ppm.

^1H NMR (DMSO-d_6 , 400 MHz): δ = 6.12 (s, 1H, Cp), 5.65 (s, 1H, Cp), 5.14 (s, br, 1H, $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$), 4.83 (s, 1H), 1.42 (s, 9H, ^tBu), 1.30 (s, 9H, ^tBu), 1.22 (s, 9H, ^tBu) ppm.

^{13}C NMR (DMSO-d_6 , 101 MHz): δ = 110.58, 102.28 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 6.8$ Hz), 86.37, 86.04 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 7.7$ Hz), 80.89 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 8.0$ Hz), 74.41 – 72.75 (m), 38.31, 33.06, 31.03, 30.41, 29.77, 27.26 ppm.

^{19}F NMR (DMSO-d_6 , 376 MHz): δ = -70.82 (bs), -71.17 (bs) ppm.

HRMS (ESI). Рассчитано для $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{F}_6\text{IORh}$ $[\text{M}_{\text{monomer}}\text{-I}]^+ = 643.0378$. Найдено 643.0656.

Синтез (^tBu₄Cp)Rh(cod) (**14**).

В пробирку Шленка поместили комплекс $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ (100 мг, 0,203 ммоль, 1 экв.), дихлорметан (12 мл) и Et_3N (1,8 мл, 13 ммоль, 64 экв.). Затем одной порцией добавили *трет*-бутилацетилен (1 мл, 8,11 ммоль, 40 экв.). Желтый раствор быстро становился темно-красным, и его перемешивали в течение 2,5 ч. Растворитель удаляли в вакууме, а остаток экстрагировали гексаном (3×2 мл). Отделённый гексановый раствор подвергали колоночной хроматографии на силикагеле (30 × 2 см, элюент: гексан). Собирали основные фракции, содержащие желтый продукт ($R_f = 0,8$), некоторые фракции содержали другой металлоорганический побочный продукт ($R_f = 0,7$). Продукты во фракциях идентифицировали методом ТСХ: при экспозиции в иодной камере пятно основного продукта окрашивалось в фиолетовый цвет, а пятно побочного продукта – в красный. Разделенные фракции упаривали, остаток высушивали, получая желтый маслянистый кристаллический комплекс **14** (145 мг, 67%). Продукт можно перекристаллизовать из изопропилового спирта для получения продукта в кристаллическом виде. Продукт, полученный в виде желтого масла, медленно приобретает коричневый цвет и через несколько дней частично теряет растворимость в гексане. Перекристаллизованный комплекс стабилен на воздухе в твердом состоянии в течение нескольких месяцев.

Выход: 145 мг (0,26 ммоль), 67%.

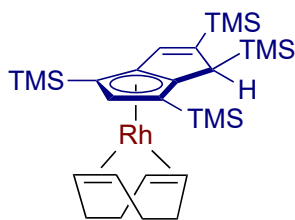
$R_f = 0,8$ в гексане.

Элементный анализ. Рассчитано для $\text{C}_{32}\text{H}_{51}\text{Rh}$: C, 71,35; H, 9,54; Rh, 19,10. Найдено: C, 71,59; H, 9,37; Rh, 19,20.

ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta = 5.81$ (s, 1H, ^tBu₄Cp), 4.76 (d, 1H, $J_{\text{Rh-H}} = 1.4$ Гц, ^tBu₄Cp), 4.39 (d, 1H, $J_{\text{Rh-H}} = 1.4$ Гц, ^tBu₄Cp), 3.98 – 3.90 (m, 2H, COD^{CH}), 3.80 – 3.72 (m, 2H, COD^{CH}), 2.36 – 2.23 (m, 2H, COD^{CH2}), 2.13 – 2.01 (m, 2H, COD^{CH2}), 2.01 – 1.91 (m, 2H, COD^{CH2}), 1.73 – 1.62 (m, 2H, COD^{CH2}), 1.40 (s, 9H, ^tBu), 1.31 (s, 9H, ^tBu), 1.08 (s, 9H, ^tBu), 0.83 (s, 9H, ^tBu).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 101 МГц): δ = 145.70, 136.43, 77.94 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 3.0 Гц, tBu_4Cr), 75.12 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 3.5 Гц, tBu_4Cr), 65.83 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 11.9 Гц, COD^{CH}), 65,69 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 12,8 Гц, COD^{CH}), 63,34, 40,30, 35,94, 33,12, 32,81, 32,55, 32,03, 30,90, 30,53, 30,49, 30,13; сигналы трех четвертичных атомов углерода лиганда tBu_4Cr не наблюдались, по-видимому, из-за того, что их интенсивности были снижены за счет спин-спинового расщепления Rh–C.

Синтез $(\text{C}_8\text{H}_3\text{TMS}_4)\text{Rh}(\text{cod})$ (комплекс **15**)



Методика, описанная в литературе [12], была модифицирована для увеличения выхода. В пробирку Шленка поместили комплекс $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (80 мг, 0,162 ммоль, 1 экв.), дихлорметан (3 мл) и Et_3N (0,36 мл, 2,59 ммоль, 16 экв.). Затем добавили одной порцией (триметилсилил)ацетилен (0,37 мл, 2,59 ммоль, 16 экв.). Желтый раствор быстро становился темно-красным, и его перемешивали в течение 3 часов. Затем реакционную смесь открыли на воздух, и темный раствор фильтровали через короткий слой Al_2O_3 . Раствор упарили в вакууме, а остаток экстрагировали гексаном (3×1 мл). Объединенный гексановый раствор концентрировали и наносили на хроматографическую колонку (SiO_2 , 30×2 см, элюент: гексан). Большинство собранных фракций содержало целевой продукт желтого цвета **15** (R_f = 0,85), некоторые фракции содержали неизвестный металлоорганический побочный продукт (R_f = 0,75). Продукты во фракциях были идентифицировали с помощью ТСХ: при экспозиции в иодной камере пятно основного продукта приобретало фиолетовую окраску, а пятно побочного продукта – коричневую. Собранные фракции упарили, а остаток высушили в вакууме, получая комплекс **15** в виде желтых маслянистых кристаллов (153 мг, 79%). Продукт может быть перекристаллизован из изопропилового спирта для получения кристаллического порошка. Маслянистый продукт медленно приобретает коричневатый оттенок и через несколько дней частично теряет растворимость в гексане. Напротив, перекристаллизованный комплекс был стабилен на воздухе в твердом состоянии

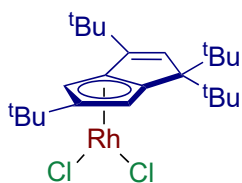
в течение нескольких месяцев в холодильнике (+4 °C). Комплекс медленно разрушается на силикагеле, что можно было заметить при очистке методом колоночной хроматографии, а иногда и на пластинах ТСХ. Мы попытались избежать разложения, используя колонку с Al_2O_3 , но в этом случае нам не удалось добиться эффективного отделения от побочного продукта.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 6.59 (s, 1H, CH^{vinyl}), 4.45 (s, 1H, Cp), 3.33–3.23 (m, 2H, CH^{cod}), 2.81–2.71 (m, 2H, CH^{cod}), 2.58 (s, 1H, CHTMS), 2.38–2.05 (m, 4H, CH_2^{cod}), 1.97 – 1.85 (m, 2H, CH_2^{cod}), 1.85 – 1.73 (m, 2H, CH_2^{cod}), 0.38 (s, 9H, TMS), 0.29 (s, 9H, TMS), 0.18 (s, 9H, TMS), –0.03 (s, 9H, TMS).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ = 153.79, 133.67, 125.61 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 3.3 Hz), 125.17 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 4.2 Hz), 97.36 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 4.9 Hz), 87.61 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 3.2 Hz), 85.62 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 2.9 Hz), 73.23 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 14.2 Hz), 68.18 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 13.9 Hz), 42.40, 32.81, 32.10, 1.87 (TMS), 1.77 (TMS), 0.60 (TMS), –0.20 (TMS).

Данные ЯМР ^1H согласуются с опубликованными ранее. [12].

Синтез $(^t\text{Bu}_4\text{Cp})\text{RhCl}_2$ (**24-Cl₂**).



Через жёлтый раствор комплекса **14** (242 мг, 0,45 ммоль) в гексане (10 мл) в темноте барботировали избыток газообразного Cl_2 . Защита от света была важна для предотвращения побочных реакций радикального хлорирования. Сразу же образовался красный осадок. Хлор барботировали до исчезновения исходного комплекса на ТСХ (R_f в гексане = 0,8). Затем твёрдый красный остаток отделили центрифугированием, промыли пентаном (4×5 мл) и высушили в вакууме. Получили продукт **24-Cl₂** в виде красного порошка. Он стабилен на воздухе как в твёрдом виде, так и в растворе. Монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа, был получен медленной диффузией паров петролейного эфира в раствор комплекса в DCE. Выход: 191 мг (0,38 ммоль), 85%.

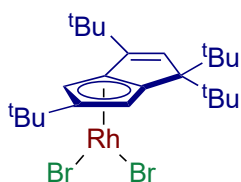
R_f = 0.25 (Hexane:EtOAc 3:1).

Элементный анализ. Рассчитано для $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{Cl}_2\text{Rh}$: C, 57.49; H, 7.84. Найдено: C, 57.27; H, 7.37.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.10 (s, 1H, $^t\text{Bu}_4\text{Cp}$), 5.53 (s, 1H, $^t\text{Bu}_4\text{Cp}$), 5.38 (s, 1H, $^t\text{Bu}_4\text{Cp}$), 1.47 (s, 9H, ^tBu), 1.42 (s, 9H, ^tBu), 1.41 (s, 9H, ^tBu), 0.96 (s, 9H, ^tBu).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ = 152.30, 144.11, 113.50 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 13.9$ Hz), 74.97 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 6.5$ Hz, $^t\text{Bu}_4\text{Cp}$), 70.63 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 7.4$ Hz, $^t\text{Bu}_4\text{Cp}$), 64.81, 39.56, 37.85, 32.84, 32.13, 30.69, 30.20, 29.57, 29.11; сигналы четырех четвертичных атомов углерода лиганда $^t\text{Bu}_4\text{Cp}$ не наблюдались, по-видимому, из-за их малой интенсивности и недостаточной растворимости комплекса.

Синтез $(^t\text{Bu}_4\text{Cp})\text{RhBr}_2$ (**24-Br₂**).



На воздухе раствор Br_2 (41 мкл, 0,797 ммоль, 3 экв.) в гексане (5 мл) добавили по каплям к перемешиваемому желтому раствору комплекса **14** (143 мг, 0,266 ммоль) в гексане (5 мл). Сразу же образовывался темно-оранжевый осадок. После 5 минут перемешивания твердый остаток отделяли центрифугированием, промывали пентаном (4×5 мл) и высушивали в вакууме, получая продукт **24-Br₂** в виде темно-оранжевого порошка. Он стабилен на воздухе как в твердом состоянии, так и в растворе. Монокристалл мономера **24-Br₂** для рентгеноструктурного анализа был получен медленной диффузией паров петролейного эфира в раствор комплекса в DCE. Монокристалл димера $(\text{24-Br}_2)_2$ был получен медленной диффузией гексана в раствор комплекса в CHCl_3 .

Выход: 148 мг (0,25 ммоль), 95%.

R_f = 0.35 (Гексан:EtOAc 3:1).

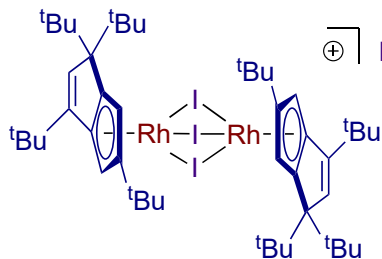
Элементный анализ. Рассчитано для $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{Br}_2\text{Rh}$: C, 48.83; H, 6.66. Найдено: C, 48.43; H, 6.48.

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.12 (s, 1H, $^t\text{Bu}_4\text{Cp}$), 5.63 (s, 1H, $^t\text{Bu}_4\text{Cp}$), 5.51 (s, 1H, $^t\text{Bu}_4\text{Cp}$), 1.43 (s, 18H, ^tBu), 1.36 (s, 9H, ^tBu), 0.96 (s, 9H, ^tBu).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ = 151.86, 144.38, 119.39 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 9.6$ Hz), 114.31 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 7.0$ Hz), 112.60 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 13.9$ Hz), 76.20 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 6.2$ Hz), 71.04 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 7.2$ Hz), 65.29, 39.80, 37.99, 32.88, 32.74, 29.65, 29.19; сигналы четырех

четвертичных атомов углерода лиганда ${}^t\text{Bu}_4\text{Cp}$ не наблюдались, по-видимому, из-за их малой интенсивности и недостаточной растворимости комплекса.

Синтез $[({}^t\text{Bu}_4\text{Cp})\text{Rh}(\mu\text{-I})_3\text{Rh}({}^t\text{Bu}_4\text{Cp})]\text{I}$ (**24-I₂**).



На воздухе к желтому перемешиваемому раствору комплекса $({}^t\text{Bu}_4\text{Cp})\text{Rh}(\text{cod})$ (20 мг, 0,037 ммоль) в Et_2O (2 мл) по каплям добавили раствор I_2 (9,4 мг, 0,037 ммоль) в гексане (2 мл). Сразу же образовывался темно-зеленый осадок. После 5 минут перемешивания твердый остаток отделяли центрифугированием, промывали пентаном (4×5 мл) для удаления остатков циклооктадиена и высушивали в вакууме. Получали продукт **24-I₂** в виде темно-зеленого порошка. Он стабилен на воздухе как в твердом виде, так и в растворе. Аналогичная реакция с избытком иода дает комплекс **24-I₂** с полииодид-анионом. Этот продукт кристаллизовали путем медленной диффузии паров петролейного эфира в раствор комплекса в DCE; кристаллы использовали для рентгеноструктурного анализа.

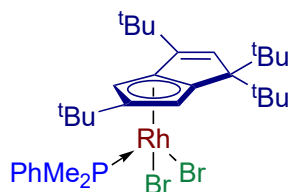
Выход: 25 мг (0,037 ммоль), 99%.

$R_f = 0.65$ (Гексан:EtOAc 3:1).

Элементный анализ. Рассчитано для $\text{C}_{48}\text{H}_{78}\text{I}_4\text{Rh}_2$: C, 42.13; H, 5.74. Найдено: C, 41.49; H, 5.63.

${}^1\text{H}$ NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.13$ (s, 1H, ${}^t\text{Bu}_4\text{Cp}$), 5.72 (s, 1H, ${}^t\text{Bu}_4\text{Cp}$), 5.71 (s, 1H, ${}^t\text{Bu}_4\text{Cp}$), 1.47 (s, 9H, ${}^t\text{Bu}$), 1.36 (s, 9H, br, ${}^t\text{Bu}$), 1.23 (s, 9H, ${}^t\text{Bu}$), 0.99 (s, 9H, ${}^t\text{Bu}$).

${}^{13}\text{C}$ NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 150.89$, 144.77, 78.99 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 5.3$ Hz), 71.77 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 5.7$ Hz), 40.32, 38.28, 32.92, 31.14, 30.22, 29.74, 29.33 сигналы пяти четвертичных атомов углерода лиганда ${}^t\text{Bu}_4\text{Cp}$ не наблюдались, по-видимому, из-за их малой интенсивности и недостаточной растворимости комплекса.

Синтез $(^t\text{Bu}_4\text{Cp})\text{RhBr}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})$ (**25b**).

Комплекс **24-Br₂** (20 мг, 0,034 ммоль, 1 экв.) растворили в CH_2Cl_2 (1 мл) и добавили фенилдиметилфосфин (5,4 мг, 5,6 мкл, 0,039 ммоль) при перемешивании. Красный раствор немедленно стал коричневым. Смесь перемешивали еще 10

минут, после чего растворитель упарили в вакууме. Коричневый остаток растерли с пентаном, получив осадок, который затем промыли пентаном (3x3 мл), Et_2O (2x2 мл) и высушили в вакууме. Монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа, был получен путем медленной диффузии паров петролейного эфира в раствор комплекса в Et_2O .

Выход: 24 мг, 85%.

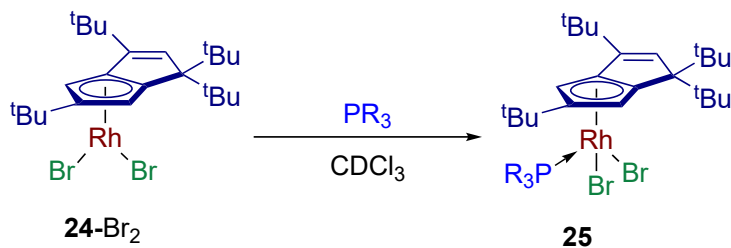
HRMS (ESI): Exact mass Рассчитано для $(^t\text{Bu}_4\text{Cp})\text{RhBrPMe}_2\text{Ph} [\text{M}-\text{Br}]^+ = 647.1889$, Найдено 647.1876.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 8.01\text{--}7.94$ (m, $2\text{H}_{\text{PMe}_2\text{Ph}}$), $7.42\text{--}7.36$ (m, $3\text{H}_{\text{PMe}_2\text{Ph}}$), 6.74 (s, 1H, $^t\text{Bu}_4\text{Cp}$), 5.17 (s, 1H, $^t\text{Bu}_4\text{Cp}$), 4.50 (s, 1H, $^t\text{Bu}_4\text{Cp}$), 2.19 (d, $3\text{H}_{\text{PMe}_2\text{Ph}}$, $J_{\text{P-H}} = 11.1$ Hz), 2.14 (d, $3\text{H}_{\text{PMe}_2\text{Ph}}$, $J_{\text{P-H}} = 11.2$ Hz), 1.41 (s, 9H, ^tBu), 1.29 (s, 9H, ^tBu), 0.97 (s, 9H, ^tBu), 0.90 (s, 9H, ^tBu).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 151.54$, 144.13, 139.37, 138.98, 132.10, 131.15 (d, $J = 8.1$ Hz), 130.36 (d, $J = 2.7$ Hz), 128.48 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 9.4$ Hz), 114.03 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 9.4$ Hz), 84.41, 66.58, 41.82 (d, $J = 4.6$ Hz), 37.90, 32.89, 31.71, 31.50, 31.07, 30.56 (d, $J_{\text{P-C}} = 7.0$ Hz), 20.20, 19.81, 19.01, 18.66.

^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz): $\delta = 1.27$ (d, $J_{\text{Rh-P}} = 136.1$ Hz).

Образование аддуктов **25** из **24-Br₂** и фосфорных лигандов в ЯМР ампуле.



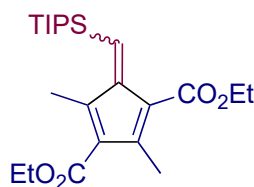
^tBu₄CpRhBr₂P(OMe)₃ (**25a**) ³¹P NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ = 107.75 (d, J_{Rh-P} = 214.6 Hz);

^tBu₄CpRhBr₂P(OPh)₃ (**25c**) ³¹P NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ = 91.38 (d, J_{Rh-P} = 238.4 Hz);

^tBu₄CpRhBr₂P(ⁿBu)₃ (**25d**) ³¹P NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ = 15.28 (d, J_{Rh-P} = 133.2 Hz);

^tBu₄CpRhBr₂PPh₂Me (**25e**) ³¹P NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ = 9.25 (d, J_{Rh-P} = 137.2 Hz).

Синтез диэтилового эфира 2,4-диметил-5-(триизопропилсилил)метилена-циклопента-1,3-диен-1,3-дикарбоновой кислоты (фульвен **16**)



К раствору [Rh(cod)Cl]₂ (2,5 мг, 0,005 ммоль) и Et₃N (28 мкл, 20 мг, 0,2 ммоль) в CH₂Cl₂ (1,0 мл) добавили (триизопропилсилил)ацетилен (45 мкл, 36 мг, 0,2 ммоль) и этил-2-бутиноат (51 мкл, 49 мг, 0,44 ммоль). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 16 часов. Полученный раствор упаривали в вакууме, а маслянистый остаток очищали методом колоночной хроматографии (элюент: гексан/EtOAc = 10:1). В результате был получен фульвен **16** в виде красного масла (75 мг, 0,185 ммоль, выход 93%, E/Z = 83:17).

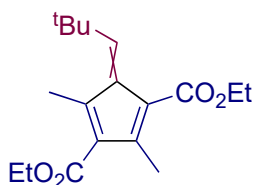
Изомеры E и Z можно разделить, используя длинную хроматографическую колонку (50 × 1 см) и градиентное элюирование (гексан/EtOAc = 100:1 – 10:1). Первое бледно-жёлтое пятно соответствует минорному Z-изомеру, второе оранжевое пятно – основному E-изомеру.

Z-изомер: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.01 (s, 1H), 4.38 – 4.21 (m, 4H, CH_2), 2.39 (s, 3H, CH_3), 2.32 (s, 3H, CH_3), 1.41 – 1.23 (m, 9H, $\text{CH}_3^{\text{Et}} + \text{CH}^{\text{TIPS}}$), 1.07 (d, 18H, $\text{CH}_3^{\text{TIPS}}$, $J=7.4$ Hz, $\text{CH}_3^{\text{TIPS}}$).

E-изомер: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.84 (s, 1H), 4.36 – 4.24 (m, 4H, CH_2), 2.44 (s, 3H, CH_3), 2.34 (s, 3H, CH_3), 1.40 – 1.21 (m, 9H, $\text{CH}_3^{\text{Et}} + \text{CH}^{\text{TIPS}}$), 1.09 (d, 18H, $\text{CH}_3^{\text{TIPS}}$, $J=7.3$ Hz, $\text{CH}_3^{\text{TIPS}}$).

Данные ЯМР ^1H согласуются с опубликованными ранее [10].

Синтез диэтилового эфира 2,4-диметил-5-(трет-бутил)метилена-циклопента-1,3-диена-1,3-дикарбоновой кислоты (фульвена **18**).



Реакцию проводят в пробирке Шленка с завинчивающейся крышкой. К раствору $[\text{Rh}(\text{cod})\text{OAc}]_2$ (8 мг, 0,015 ммоль) в ТГФ (1,0 мл) добавляют этил-2-бутиноат (70 мкл, 67 мг, 0,6 ммоль) и 3,3-диметил-1-бутин (74 мкл, 49 мг, 0,6 ммоль), и смесь перемешивают при 60 °C в течение 16 часов. Полученный раствор упарили в вакууме, а маслянистый остаток очищают колоночной хроматографией (Элюент: гексан/ EtOAc = 10:1), получая фульвен **18** в виде красного масла (30 мг, 0,098 ммоль, выход 32%, E/Z = 69:31).

HRMS (ESI+) of $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4$, m/z: рассчитано для $[\text{M}+\text{H}]^+$ 307.1904, Найдено 307.1900.

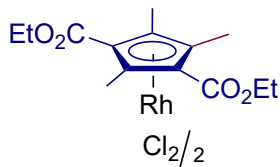
^1H NMR основной изомер (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.68 (s, 1H, CH^{tBu}), 4.34 – 4.22 (m, 4H, CH_2), 2.51 (s, 3H, CH_3), 2.31 (s, 3H, CH_3), 1.37 – 1.31 (m, 15H, $\text{CH}_3^{\text{Et}} + \text{tBu}$).

^1H NMR минорный изомер (CDCl_3 , 400 MHz): 6.67 (s, 1H, CH^{tBu}), 4.34 – 4.22 (m, 4H, CH_2), 2.32 (s, 3H, CH_3), 2.26 (s, 3H, CH_3), 1.37 – 1.31 (m, 6H, CH_3^{Et}), 1.23 (s, 9H, tBu).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) Смесь изомеров Z/E: δ = 168.08 (COOEt , minor), 166.15 (COOEt , major), 165.57 (COOEt , major), 165.45 (COOEt , minor), 161.38, 155.25, 149.20, 148.44, 147.07, 141.01, 140.34, 139.29, 136.12, 128.66, 123.83, 121.59, 60.67 (OCH_2 , minor), 60.52 (OCH_2 , major), 60.16 (OCH_2 , minor), 60.10

(OCH₂, major), 35.47 (CMe₃, minor), 33.99 (CMe₃, major), 31.66 (CMe₃, major), 30.28 (CMe₃, minor), 17.68, 15.00, 14.80, 14.47, 14.41, 14.33, 12.25.

Однореакторный синтез [(C₅Me₃(COOEt)₂RhCl₂)]₂ (комплекс **17**)

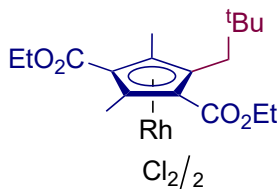


В пробирку Шленка (10 мл) поместили комплекс [Rh(cod)Cl]₂ (2,5 мг, 0,005 ммоль), этил-2-бутиноат (51 мкл, 49 мг, 0,44 ммоль), (триизопропилсилил)ацетилен (45 мкл, 36 мг, 0,2 ммоль), Et₃N (28 мкл, 20 мг, 0,2 ммоль) и CH₂Cl₂ (1,0 мл), и полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 16 часов. Растворитель упаривали непосредственно из пробирки Шленка, а остаток повторно растворили в этаноле. Затем добавили RhCl₃×3H₂O (53 мг, 0,20 ммоль), реакционную смесь перемешивали при 60 °С в течение 6 часов. Полученный темно красный раствор открыли на воздухе, упарили в вакууме, а остаток экстрагировали CH₂Cl₂ (3×1 мл). Объединённый экстракт профильтровали через тонкий слой целита, добавили гексан (6 мл) и упарили досуха (добавление гексана способствует образованию осадка). Полученный осадок промыли пентаном (3×5 мл), затем Et₂O (2×2 мл) и высушили в вакууме. Получили комплекс **17** в виде красного порошка (72 мг, 0,168 ммоль, выход 84%).

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 4.49 – 4.28 (m, 4H, CH₂), 2.23 (s, 3H, CH₃), 1.95 (s, 6H, CH₃), 1.36 (t, J=7.1 Hz, 6H, CH₃^{Et}).

Данные ЯМР ¹H согласуются с опубликованными ранее [10].

Синтез [(C₅Me₂(COOEt)₂CH₂^tBu)RhCl₂)]₂ (комплекс **19**)



В пробирку Шленка поместили RhCl₃ (80 мг, 0,28 ммоль, 1 экв.), EtOH (2 мл) и фульвен **18** (100 мг, 0,33 ммоль, 1,15 экв.). Смесь перемешивали при 80 °С в течение 3 часов, затем упаривали досуха. Остаток экстрагировали CH₂Cl₂ (3×1 мл) и фильтровали через слой целита. К фильтрату добавили гексан (6 мл), и смесь упаривали досуха. Полученный осадок промывали пентаном (3×5 мл), затем Et₂O (2×2 мл) и сушили

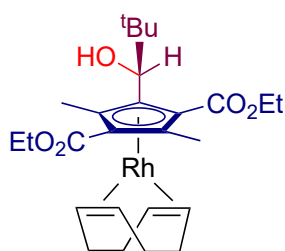
в вакууме, получая комплекс **19** в виде красного порошка (127 мг, 0,132 ммоль, выход 94%).

HRMS (ESI⁻) of C₃₆H₅₄Cl₄O₈Rh₂, m/z: рассчитано для [M/2-H]⁻ 479.0269, Найдено 479.0257.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 4.48 – 4.20 (m, 4H, 2 CO₂CH₂CH₃), 2.86 (d, 1H, J = 14.0 Hz, CH₂^tBu), 2.40 (dd, 1H, J = 14.0, 3.5 Hz, CH₂^tBu, неясна причина незначительного расщепления), 2.20 (s, 3H, CH₃), 2.02 (d, 3H, CH₃), 1.35 (bt, 6H, J=7.1 Hz CO₂CH₂CH₃), 0.87 (s, 9H, CH₃^tBu).

¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 193.164.08 (CO₂Et), 110.06 (неразрешенный d, J_{Rh-C}, Cp), 105.62 (неразрешенный d, J_{Rh-C}, Cp), 100.89 (неразрешенный d, J_{Rh-C}, Cp), 62.68 (OCH₂), 62.57 (OCH₂), 36.70, 33.99, 30.08 (C(CH₃)₃), 14.25, 14.02, 13.36, 13.06.

Синтез (C₅Me₂(COOEt)₂CH(OH)^tBu)Rh(cod) (комплекс **20**)



В пробирку Шленка поместили комплекс [Rh(cod)Cl]₂ (60 мг, 0,122 ммоль, 1 экв.), ТГФ (1 мл), H₂O (20 мкл, 10 экв.), Et₃N (0,21 мл, 1,8 ммоль, 15 экв.), этил-2-бутиноат (210 мкл, 1,8 ммоль, 15 экв.) в указанном порядке. Реакционную смесь охладили ледяной баней до -20 °С (насыщенный раствор CaCl₂). Затем растворили *трет*-бутилацетилен (216 мкл, 1,8 ммоль, 15 экв.) в ТГФ (2 мл) и добавили по каплям с помощью шприцевого насоса в течение 20 минут в пробирку шленка. Реакционную смесь оставили перемешиваться на ледяной бане, которая естественным образом нагревалась до комнатной температуры. Жёлтый раствор приобретает тёмно-красный оттенок и перемешивался ещё 16 ч. Реакционную смесь затем открыли на воздух, тёмный раствор фильтровалась через короткий слой Al₂O₃. Растворитель упаривали, а остаток растворили в минимальном количестве CH₂Cl₂. Раствор поместили наверх хроматографической колонки (SiO₂, 30×1,5 см, элюент: гексан:EtOAc, 100:1–10:1). Первая жёлтая полоса содержала фульвен **18** (R_f = 0,45, элюент: гексан:EtOAc, 10:1), вторая – целевой комплекс **20** (R_f = 0,3, элюент:

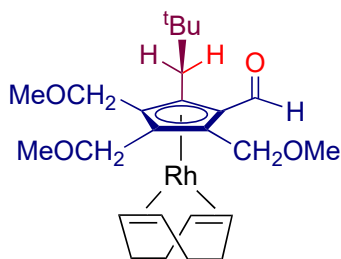
гексан:EtOAc, 10:1). Продукт во фракциях идентифицировали методом ТСХ: при экспонировании в йодной камере пятно основного продукта **20** приобретало фиолетовый цвет, в то время как пятно фульвена **18** лишь слегка темнело. Разделённые фракции упаривались, а остаток высушивался, что давало комплекс **20** в виде жёлтого кристаллического вещества (121 мг, 93%).

Синтез комплекса можно проводить при комнатной температуре, добавляя терминальный алкин одной порцией, но реакция протекает менее чисто, а выход соединения **20** снижается до 50–60%. Продукт может быть дополнительно очищен перекристаллизацией из кипящего гексана. Растворы комплекса стабильны на воздухе; деградации не наблюдалось в течение недель. Кристаллический комплекс может храниться на воздухе при комнатной температуре без потери свойств. Монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа, был получен медленным охлаждением насыщенного раствора комплекса в горячем гексане до комнатной температуры. Элементный анализ. Рассчитано для $C_{26}H_{39}O_5Rh$: C, 58.43; H, 7.35. Найдено: C, 58.60; H, 7.29.

HRMS (ESI+) of $C_{26}H_{39}O_5Rh$, m/z: рассчитано для $[M+Na]^+$ 557.1745, Найдено 557.1742.

1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 5.18 (s, 1H, $CpCH(OH)^tBu$), 4.26 (q, 2H, J = 7.1 Hz, CH_2CH_3), 4.18 (q, 2H, J = 7.1 Hz, CH_2CH_3), 3.65–3.45 (m, 4H, CH^{cod}), 2.21–2.12 (m, 10H, 2 $CpCH_3$ + CH_2^{cod}), 2.00–1.86 (m, 4H, CH_2^{cod}), 1.71 (s, 1H, $CpCH(OH)^tBu$), 1.31 (t, 3H, J = 6.2 Hz, CH_2CH_3), 1.27 (t, 3H, J = 6.3 Hz, CH_2CH_3), 0.89 (s, 9H, $CpCH(OH)^tBu$).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 101 MHz): δ = 166.50 ($CO_2CH_2CH_3$), 165.97 ($CO_2CH_2CH_3$), 110.32 (d, J = 4.4 Hz, Cp), 104.05 (Cp), 102.06 (Cp), 95.04 (Cp), 93.26 (d, J = 4.0 Hz, Cp), 75.85 ($CpCH(OH)^tBu$), 74.33 (d, J = 13.5 Hz, CH^{cod}), 72.95 (d, J = 13.6 Hz, CH^{cod}), 60.25 ($CO_2CH_2CH_3$), 59.99 ($CO_2CH_2CH_3$), 37.73, 32.30, 32.12, 26.81, 14.58, 14.51, 13.87, 12.59 (tBu).

Синтез $(C_5(CH_2OMe)_3(CHO)CH_2^tBu)Rh(cod)$ (комплекс **21**)

В пробирку Шленка поместили комплекс $[Rh(cod)Cl]_2$ (60 мг, 0,122 ммоль, 1 экв.), CH_2Cl_2 (2 мл), Et_3N (136 мкл, 0,976 ммоль, 8 экв.) и H_2O (20 мкл, 10 экв.). Затем растворили *трет*-бутилацетилен (60 мкл, 0,488 ммоль, 4 экв.) и 1,4-диметокси-2-бутин (120 мкл, 0,976 ммоль, 8 экв.) в CH_2Cl_2 (2 мл) и добавляли по каплям с помощью шприцевого насоса в течение 20 минут к интенсивно перемешиваемой реакционной смеси. Жёлтый раствор становился тёмно-красным, его перемешивали ещё 2 часа. Затем реакционную смесь открыли на воздух и фильтровали тёмный раствор через короткий слой Al_2O_3 . Растворитель упарили, остаток растворили в минимальном количестве гексана и нанесли на верх хроматографической колонки (SiO_2 , 50 x 1,5 см, элюент: гексан:EtOAc, 100:1–3:1). Продукт реакции во фракциях идентифицировали методом ТСХ: при экспонировании в иодной камере пятно основного продукта окрашивается в фиолетовый цвет. Объединенные фракции упарили, остаток сушили в вакууме. Получили соединение **21** в виде жёлтого масла (80 мг, 66%).

HRMS (ESI+) of $C_{25}H_{39}O_4Rh$, m/z : рассчитано для $[M+Na]^+$ 529.1795, Найдено 529.1790.

1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 9.88 (s, 1H, $\underline{CH}O$), 4.43 (dd, 2H, J = 15.4, 11.4 Hz, $\underline{CH}_2OCH_3$), 4.28 (dd, 2H, J = 17.1, 11.1 Hz, $\underline{CH}_2OCH_3$), 4.06 (dd, 2H, J = 11.3, 2.6 Hz, $\underline{CH}_2OCH_3$), 3.67 (bs, 4H, CH^{cod}), 3.40 (s, 3H, CH_2OCH_3), 3.39 (s, 3H, CH_2OCH_3), 3.32 (s, 3H, CH_2OCH_3), 2.43 (d, 1H, J = 13.8 Hz, $\underline{CH}_2^tBu$), 2.23–2.09 (m, 4H, CH_2^{cod}), 2.01 – 1.86 (m, 5H, CH_2^{cod} + $\underline{CH}_2^tBu$), 0.90 (s, 9H, CH_2^tBu).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 101 MHz): δ = 182.84 (CHO), 106.92 (d, J_{Rh-C} = 3.3 Hz, Cp), 106.36 (d, J_{Rh-C} = 3.2 Hz, Cp), 104.32 (d, J_{Rh-C} = 3.9 Hz, Cp), 98.96 (d, J_{Rh-C} = 3.9 Hz, Cp), 97.98 (d, J_{Rh-C} = 3.9 Hz, Cp), 73.13 (d, J_{Rh-C} = 13.4 Hz, CH^{cod}), 72.42 (d, J_{Rh-C} = 13.4 Hz, CH^{cod}), 66.04 (CH_2O), 65.26 (CH_2O), 64.80 (CH_2O), 58.87 (OCH_3), 58.41 (OCH_3), 58.20 (OCH_3), 36.68 ($\underline{CH}_2^tBu$), 32.34 (CH_2^{cod}), 32.11 (CH_2^{cod}), 29.86 ($CH(CH_3)_3$).

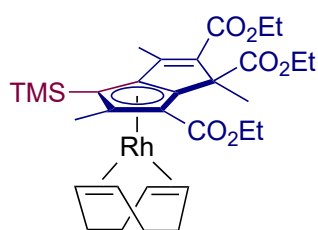
Стоит отметить, что если проводить синтез без добавления воды и с большим избытком *трет*-бутилацетилена, то наблюдается образование комплекса пенталенового типа. Лиганд в этом комплексе, предположительно, собран из двух молекул терминального алкина и двух молекул интернального алкина. Нам не удалось найти условий его селективного образования; всегда образовывалась смесь с продуктом **21**. Полного хроматографического разделения смеси комплекса **21** и пенталенового продукта достичь не удалось. Попытка селективного связывания альдегидного комплекса **21** с 2,4-динитрофенилгидразином также оказалась безуспешной.

ЯМР побочного продукта пенталенового типа:

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 5.81 (s, 1H), 4.47 – 4.37 (m, 4H, CH_2OMe), 4.32 – 4.23 (m, 2H, CH_2OMe), 4.12 (d, 1H, $J=11.1$ Hz, CH_2OMe), 3.95 (d, 1H, $J=11.2$ Hz, CH_2OMe), 3.71 – 3.62 (m, 2H, CH^{cod}), 3.53 – 3.46 (m, 2H, CH^{cod}), 3.38 (s, 6H, CH_2OMe), 3.22 (s, 3H, CH_2OMe), 3.13 (s, 3H, CH_2OMe), 2.31 – 2.18 (m, 2H, CH_2^{cod}), 2.09 – 2.00 (m, 2H, CH_2^{cod}), 1.98 – 1.87 (m, 2H, CH_2^{cod}), 1.70 – 1.58 (m, 2H, CH_2^{cod}), 1.32 (s, 9H, ^tBu), 1.09 (s, 9H, ^tBu).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ = 147.64, 136.78, 116.51 (d, $J_{\text{Rh-C}}=4.7$ Hz), 115.29 (d, $J_{\text{Rh-C}}=3.3$ Hz), 103.83 (d, $J_{\text{Rh-C}}=4.8$ Hz), 94.62 (d, $J_{\text{Rh-C}}=3.7$ Hz), 91.27 (d, $J_{\text{Rh-C}}=3.7$ Hz), 77.60, 68.20 (d, $J_{\text{Rh-C}}=6.0$ Hz), 68.06 (d, $J_{\text{Rh-C}}=5.8$ Hz), 67.46, 67.02, 66.25, 58.71, 58.29, 58.11, 58.08, 58.05, 34.68, 33.11, 32.20, 30.65, 29.85, 28.41.

Синтез $(\text{C}_8\text{Me}_3\text{TMS}(\text{COOEt})_3)\text{Rh}(\text{cod})$ **22**



В пробирку Шленка поместили комплекс $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (80 мг, 0,162 ммоль, 1 экв.), CH_2Cl_2 (1,5 мл), Et_3N (180 мкл, 1,3 ммоль, 8 экв.), этил 2-бутиноат (226 мкл, 1,94 ммоль, 12 экв.). Смесь охладил на ледяной бане до -20°C (насыщенный раствор CaCl_2). Затем (триметилсилил)ацетилен (92 мкл, 0,64 ммоль, 4 экв.) растворили в CH_2Cl_2 (2 мл) и добавили по каплям с помощью шприцевого насоса в течение 20 минут. Реакционную смесь оставили перемешиваться на ледяной бане, которая естественным образом нагревалась до

комнатной температуры. Желтый раствор становился темно-красным и дополнительно перемешивался в течение 16 часов. Затем смесь открывают на воздух и фильтруют темный раствор через короткий слой Al_2O_3 . Растворитель упарили, остаток растворили в минимальном количестве CH_2Cl_2 и помещают наверх хроматографической колонки (SiO_2 , $40 \times 1,5$ см, элюент: гексан:EtOAc, 100:1 – 5:1). Первая жёлтая полоса содержит менее полярный комплекс, по-видимому, построенный из 3 молекул (триметилсилил)ацетилен и 1 молекулы этил-2-бутиноата, согласно данным ЯМР ^1H . Вторая и третья жёлтые полосы содержат 2 изомерных продукта, построенных из 2 молекул (триметилсилил)ацетилен и 2 молекул этил-2-бутиноата. Четвёртая широкая жёлтая полоса содержит наиболее полярный целевой комплекс **22**. Комплексы во фракциях можно идентифицировать с помощью ТСХ: при экспонировании в иодной камере пятно основного продукта окрашивается в фиолетовый цвет. Фракции, содержащие основной продукт, объединили, упарили и высушили, получив комплекс **22** в виде желтых кристаллов (136 мг, 65%). Выход каждого из побочных комплексов не превысил 5% при данных оптимизированных условиях реакции.

Монокристалл, пригодный для рентгеновской дифракции, был получен медленным испарением гексанового раствора комплекса при комнатной температуре. Кристаллический комплекс может храниться на воздухе при комнатной температуре без потери своих свойств.

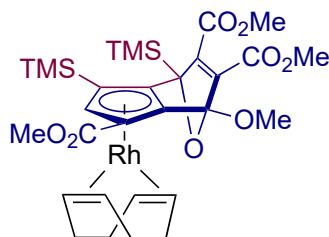
Элементный анализ. Рассчитано для $\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{O}_6\text{RhSi}$: C, 57.76; H, 7.04. Найдено: C, 57.56; H, 7.03.

HRMS (ESI⁺) $\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{O}_6\text{RhSi}$, m/z: Рассчитано для $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 667.1932, найдено 667.1932.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 4.40–4.26 (m, 1H, CH_2CH_3), 4.24–4.07 (m, 3H, CH_2CH_3), 4.05–3.89 (m, 2H, CH_2CH_3), 3.62–3.40 (m, 4H, CH^{cod}), 2.38 (s, 3H, CH_3), 2.34 – 2.21 (m, 2H, CH^{cod}), 2.18 – 2.07 (m, 2H, CH^{cod}), 2.09 – 1.96 (m, 2H, CH^{cod}), 1.95 (s, 3H, CH_3), 1.87 – 1.71 (m, 5H, $\text{CH}^{\text{cod}} + \text{CH}_3$), 1.35 (t, 3H, $J = 7.1$ Hz, CH_2CH_3), 1.25 (t, 3H, $J = 7.1$ Hz, CH_2CH_3), 1.09 (t, 3H, $J = 7.1$ Hz, CH_2CH_3), 0.43 (s, 9H, TMS).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ = 171.63, 165.23, 164.25, 150.19, 137.06, 123.67 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 3.6 Hz, Cp), 117.36 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 4.0 Hz, Cp), 108.56 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 4.2 Hz, Cp), 91.23 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 3.4 Hz, Cp), 90.81 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 3.3 Hz, Cp), 72.82 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 13.6 Hz, CH^{cod}), 71.53 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 14.0 Hz, CH^{cod}), 60.93, 59.94, 59.91, 55.10, 33.42, 30.76, 20.15, 16.53, 14.53, 14.28, 14.03, 13.50, 3.56.

Синтез $(\text{C}_9\text{HO}(\text{OMe})\text{TMS}_2(\text{COOEt})_3)\text{Rh}(\text{cod})$ **23**



В пробирку Шленка поместили комплекс $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (80 мг, 0,162 ммоль, 1 экв.), CH_2Cl_2 (2 мл) и Et_3N (180 мкл, 1,3 ммоль, 8 экв.). Реакционную смесь охладили на ледяной бане до -20°C (насыщенный раствор CaCl_2). Затем растворили (триметилсилил)ацетилен (182 мкл, 1,3 ммоль, 8 экв.) и диметилацетилендикарбоксилат (160 мкл, 1,3 ммоль, 8 экв.) в CH_2Cl_2 (2 мл) и добавили по каплям с помощью шприцевого насоса в течение 20 минут к желтому раствору в шленке. Реакционную смесь оставили перемешиваться на ледяной бане, которая естественным образом нагревалась до комнатной температуры. Желтый раствор становился темно-красным, и его дополнительно перемешивали в течение 16 часов. Реакционную смесь открывают на воздух, темный раствор фильтруют через слой Al_2O_3 . Растворитель упаривали, остаток растворили в минимальном количестве CH_2Cl_2 и наносили на верх хроматографической колонки (SiO_2 , 30 x 1,5 см, элюент: гексан:EtOAc = 1:1). Целевой продукт во фракциях идентифицировали с помощью ТСХ: при экспонировании в иодной камере пятно продукта окрашивается в фиолетовый цвет. Фракции объединяли и упаривали, получая комплекс **23** в виде желтых кристаллов (134 мг, 61%). Продукт перекристаллизовали из кипящего гексана, получая желтый микрокристаллический порошок. При комнатной температуре комплекс малорастворим в гексане, но растворим в диэтиловом эфире. Растворы комплекса стабильны на воздухе; деградации не наблюдалось в течение недель. Кристаллический комплекс может храниться на воздухе при комнатной температуре в течение месяца без потери своих свойств. По-видимому, из-за

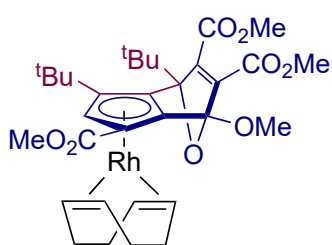
электронно-акцепторного циклопентадиенильного лиганда этот комплекс не реагирует с окислителями, такими как перекись бензоила или $[\text{Cr}_2\text{Fe}]\text{PF}_6$ (пример такой реакции см. [47]) при комнатной температуре в CH_2Cl_2 .

Элементный анализ. Рассчитано для $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{O}_8\text{RhSi}_2$: C, 52.17; H, 6.27. Найдено: C, 52.15; H, 6.44.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 4.87 (s, 1H, Cp), 4.39 (s, br, 2H, CH^{cod}), 4.18 (s, br, 2H, C CH^{cod}), 3.83 (s, 3H, CO_2CH_3), 3.74 (s, 3H, CO_2CH_3), 3.73 (s, 3H, CO_2CH_3), 3.56 (s, 3H, OCH_3), 2.30 – 2.16 (m, 2H, CH_2^{cod}), 2.16 – 2.00 (m, 4H, CH_2^{cod}), 1.94–1.78 (m, 2H, CH_2^{cod}), 0.36 (s, 9H, TMS), 0.25 (s, 9H, TMS).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ = 164.91 (COOMe), 164.71 (COOMe), 163.13 (COOMe), 157.35 (C=C), 145.74 (C=C), 134.64 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 3.7 Hz, Cp), 115.73, 112.69 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 4.3 Hz, Cp), 97.04 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 1.8 Hz, Cp), 92.81 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 4.8 Hz, Cp), 88.87 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 3.0 Hz, Cp), 82.79, 70.31 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 13.5 Hz, CH^{cod}), 70.00 (d, $J_{\text{Rh-C}}$ = 13.1 Hz, CH^{cod}), 54.68 (OCOMe), 52.25 (COOMe), 52.23 (COOMe), 51.40 (COOMe), 32.85 (CH_2^{cod}), 30.79 (CH_2^{cod}), 0.98 (TMS), –1.59 (TMS).

Синтез $\text{C}_9\text{HO}(\text{OMe})^t\text{Bu}_2(\text{COOEt})_3\text{Rh}(\text{cod})$ **23^tBu**



В пробирку Шленка поместили комплекс $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (80 мг, 0,162 ммоль, 1 экв.), CH_2Cl_2 (2 мл) и Et_3N (180 мкл, 1,3 ммоль, 8 экв.). Реакционную смесь охладили на ледяной бане до -20°C (насыщенный раствор CaCl_2). Затем растворили *трет*-бутилацетилен (160 мкл, 1,3 ммоль, 8 экв.) и диметилацетилендикарбоксилат (160 мкл, 1,3 ммоль, 8 экв.) в CH_2Cl_2 (2 мл) и добавили по каплям с помощью шприцевого насоса в течение 20 минут к раствору в шленке. Реакционную смесь оставили перемешиваться на ледяной бане, которая естественным образом нагревалась до комнатной температуры. Желтый раствор становился темно-красным и его перемешивали еще 16 часов. Затем реакционную смесь открыли на воздух, и темный раствор фильтровали через короткий слой Al_2O_3 . Растворитель упаривали, остаток растворили в минимальном количестве CH_2Cl_2 и наносили на хроматографическую колонку

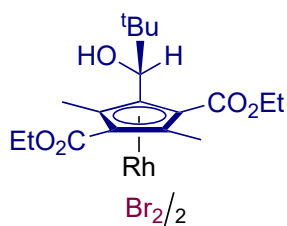
(SiO₂, 30 x 1,5 см, элюент: гексан:EtOAc = 1:1). Продукт во фракциях идентифицировали с помощью ТСХ: при экспозиции в иодной камере пятно основного продукта приобретает фиолетовый цвет. Объединенные фракции упарили, полу **23^tBu** в виде желтых кристаллов (60 мг, 29%). Продукт перекристаллизовали из кипящего гексана, получая мелкие желтые иглы. При комнатной температуре комплекс малорастворим в гексане, но растворим в диэтиловом эфире. Растворы комплекса стабильны на воздухе; деградации не наблюдалось в течение недель. Кристаллический комплекс может храниться на воздухе при комнатной температуре в течение месяца без потери своих свойств. Монокристалл, пригодный для рентгеновской дифракции, был получен путем медленного охлаждения насыщенного раствора комплекса в горячем гексане до комнатной температуры.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 5.11 (s, 1H, CH^{Cp}), 4.45 – 4.28 (m, 4H, CH^{cod}), 3.81 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.75 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.73 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.48 (s, 3H, OCH₃), 2.24–2.05 (m, 4H, CH₂^{cod}), 2.02 – 1.87 (m, 4H, CH₂^{cod}), 1.42 (s, 9H, ^tBu), 1.30 (s, 9H, ^tBu).

¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 166.96 (COOMe), 164.72 (COOMe), 162.03 (COOMe), 158.85, 143.09, 122.81 (d, J_{Rh-C} = 3.9 Hz), 120.87 (d, J_{Rh-C} = 2.1 Hz), 111.11 (d, J_{Rh-C} = 3.6 Hz), 110.36, 97.24, 87.51 (d, J_{Rh-C} = 4.2 Hz), 84.66, 70.94 (d, J_{Rh-C} = 13.2 Hz), 54.47, 52.26, 52.15, 51.28, 34.75, 32.45, 32.40, 31.85, 31.80, 27.74.

Элементный анализ. Рассчитано для C₃₂H₄₃O₈Rh: C, 58.36; H, 6.58. Найдено: C, 58.54; H, 6.60.

Синтез [(C₅Me₂(COOEt)₂CH(OH)^tBu)RhBr₂]₂ (комплекс **27-Br₂**)



На воздухе к желтому раствору комплекса **5** (121 мг, 0,227 ммоль) в гексане (3 мл) добавили Br₂ (35 мкл, 109 мг, 0,681 ммоль, 3 экв.) при перемешивании. Сразу же образовался темный красно-оранжевый маслянистый осадок. После 5

минут перемешивания твердый остаток отделили центрифугированием,

растерли с пентаном (4×5 мл) и высушили в вакууме. Получили продукт **27-Br₂** в виде темно-оранжевого порошка.

Выход 113 мг, 85%.

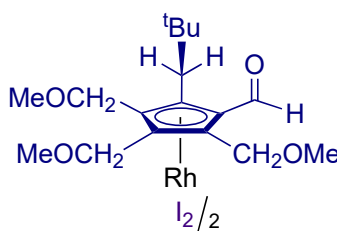
Монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа, был получен путем медленной диффузии паров петролейного эфира в раствор комплекса в DCE.

Элементный анализ. Рассчитано для C₁₈H₂₇Br₂O₅Rh: C, 36.89; H, 4.64. Найдено: C, 37.06; H, 4.82.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 4.88 (d, 1H, J = 4.7 Hz, CH(OH)^tBu), 4.35 (dq, J = 7.2, 2.3 Hz, CH₂), 4.32–4.26 (m, 2H, CH₂), 4.01 (bs, 1H, CH(OH)^tBu), 2.44 (выглядит как d, 3H, J = 5.6 Hz, CH₃), 2.35 (s, 3H, CH₃), 1.39–1.32 (m выглядит как dtd, 6H, CH₂CH₃), 0.93 (s, 9H, ^tBu).

¹³C NMR (DMSO-d₆, 101 MHz): δ = 163.46 (COOEt), 162.71 (COOEt), 117.50 (d, J_{Rh-C} = 5.3 Hz, Cp), 113.56 (d, J_{Rh-C} = 6.5 Hz, Cp), 104.33 (d, J_{Rh-C} = 5.6 Hz, Cp), 85.89 (d, J_{Rh-C} = 7.3 Hz, Cp), 82.03 (d, J_{Rh-C} = 7.5 Hz, Cp), 72.30, 62.18, 61.79, 38.07, 26.43, 14.05, 14.02, 13.83, 13.40.

Синтез (C₅(CH₂OMe)₃(CHO)CH₂^tBu)Rh(cod) (комплекс **29-I₂**)



На воздухе раствор I₂ (40 мг, 0,158 ммоль) в Et₂O (2 мл) по каплям добавили к жёлтому раствору комплекса **21** (80 мг, 0,158 ммоль) в Et₂O (2 мл) при перемешивании. Смесь приобретала тёмно-фиолетовый цвет. Через 16 часов

перемешивания небольшое количество твёрдого остатка отделяли центрифугированием и дополнительно промывали Et₂O (2 мл). Фиолетовые растворы в диэтиловом эфире объединяли и упаривали досуха. Тёмно-фиолетовое масло растирали с холодным пентаном (4×5 мл) для удаления остаточного циклооктадиена и высушивали в вакууме, получая продукт **29-I₂** в виде тёмно-фиолетового маслянистого порошка.

Выход 67 мг, 0,103 ммоль, 65%.

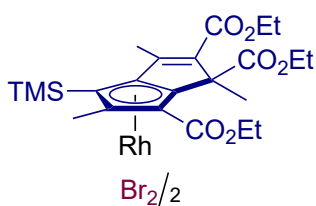
Выход продукта в реакции выше, однако продукт обладает высокой растворимостью в алифатических растворителях, поэтому значительная его часть была потеряна при очистке.

HRMS (ESI⁺) of C₃₄H₅₄I₄O₈Rh₂, m/z: рассчитано для [M-I]⁺ 1176.9057, Найдено 1176.9046.

¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ = 9.83 (s, 1H, CHO), 4.72 (d, 1H, J = 12.0 Hz, CH₂OMe), 4.48 (d, 1H, J = 12.0 Hz, CH₂OMe), 4.38 (s, 2H, CH₂OMe), 4.33 (d, 1H, J = 12.5 Hz, CH₂OMe), 4.25 (d, 1H, J = 12.1 Hz, CH₂OMe), 3.37 (s, 3H, CH₂OMe), 3.34 (s, 6H, CH₂OMe), 2.94 (d, 1H, J = 13.5 Hz, CH₂tBu), 2.84 (d, 1H, J = 13.7 Hz, CH₂tBu), 0.93 (s, 9H, CH₂tBu).

¹³C NMR (DMSO-d₆, 101 MHz): δ = 189.07 (CHO), 115.22 (d, J_{Rh-C} = 5.6 Hz), 105.56 (d, J_{Rh-C} = 5.6 Hz), 101.94 (d, J_{Rh-C} = 5.2 Hz), 99.44 (d, J_{Rh-C} = 5.8 Hz), 85.02 (d, J_{Rh-C} = 6.4 Hz), 65.69, 65.35, 65.18, 58.75, 58.52, 58.40, 37.33, 34.30, 29.25.

Синтез [(C₈Me₃TMS(COOEt)₃)RhBr₂]₂ (complex **28-Br₂**)



На воздухе к желтому раствору комплекса **22** (79 мг, 0,123 ммоль) в гексане (3 мл) добавили Br₂ (19 мкл, 59 мг, 0,368 ммоль, 3 экв.) при перемешивании. Сразу же образовался темно-красно-оранжевый маслянистый осадок. После 5

минут перемешивания твердый остаток отделили центрифугированием, растерли с пентаном (4×5 мл) и высушили в вакууме. Получили продукт **28-Br₂** в виде темно-оранжевого порошка.

Выход 75 мг, 87%.

Монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа, был получен путем медленной диффузии паров петролейного эфира в раствор комплекса в DCE.

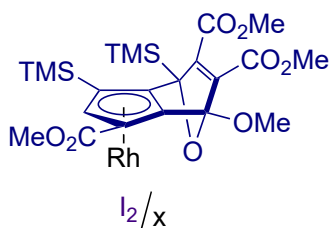
Элементный анализ. Рассчитано для C₂₃H₃₃Br₂O₆RhSi: C, 39.67; H, 4.78. Найдено: C, 39.59; H, 7.88.

¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ = 4.41–4.29 (m, 1H, CH₂), 4.28–4.13 (m, 3H, CH₂), 4.1–3.94 (m, 2H, CH₂), 2.44 (s, 3H, CH₃), 2.39 (s, 3H, CH₃), 1.82 (s, 3H, CH₃),

1.30 (t, 3H, $J = 7.2$ Hz, CH_2CH_3), 1.25 (t, 3H, $J = 7.1$ Hz, CH_2CH_3), 1.09 (t, 3H, $J = 7.0$ Hz, CH_2CH_3), 0.49 (s, 9H, TMS).

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 101 MHz): $\delta = 167.46$ ($\underline{\text{COOEt}}$), 162.68 ($\underline{\text{COOEt}}$), 162.38 ($\underline{\text{COOEt}}$), 148.68, 142.70, 132.81 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 4.7$ Hz), 114.28 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 7.3$ Hz), 107.45 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 6.7$ Hz), 87.20 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 7.3$ Hz), 84.04 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 6.3$ Hz), 62.52, 61.51, 61.03, 55.96, 18.23, 15.79, 13.84, 13.74, 13.67, 13.22, 2.08 (TMS).

Синтез $[(\text{C}_9\text{HO}(\text{OMe})\text{TMS}_2(\text{COOMe})_3)\text{RhI}_2]_x$ (комплекс **30-I₂**)



На воздухе к жёлтому раствору комплекса **23** (117 мг, 0,170 ммоль) в Et_2O (4 мл) по каплям добавили раствор I_2 (43 мг, 0,170 ммоль) в Et_2O (2 мл) при перемешивании. Через 30–40 минут образовался тёмно-фиолетовый осадок.

Реакционную смесь перемешивали ещё 16 часов, затем твердый остаток отделяли центрифугированием, промывали пентаном (4×5 мл) для удаления остатков циклооктадиена и высушивали в вакууме. Получили продукт **30-I₂** в виде тёмно-фиолетового порошка.

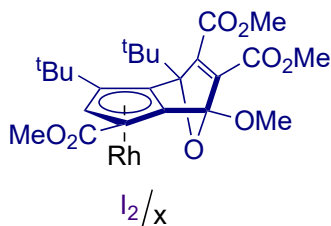
Выход 128 мг, 90%.

HRMS (ESI $^-$) of $\text{C}_{44}\text{H}_{62}\text{I}_4\text{O}_{16}\text{Rh}_2\text{Si}_4$, m/z : рассчитано для [мономер+ CH_3O] $^-$ 866.8891, Найдено 866.8868.

^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): $\delta = 6.30$ (s, 1H, Cp-H), 3.75 (s, 3H, OCH_3), 3.74 (s, 6H, 2 OCH_3), 3.60 (s, 3H, OCH_3), 0.41 (s, 9H, TMS), 0.37 (s, 9H, TMS).

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 101 MHz): $\delta = 162.57$ ($\underline{\text{COOMe}}$), 161.94 ($\underline{\text{COOMe}}$), 160.86 ($\underline{\text{COOMe}}$), 156.88, 147.61, 136.40 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 5.2$ Hz), 117.42 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 5.8$ Hz), 114.10, 102.64, 90.29 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 4.3$ Hz), 83.87, 82.01 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 6.0$ Hz), 55.19 (OMe), 53.12 (OMe), 53.06 (OMe), 52.72 (OMe), 1.41 (TMS), -0.36 (TMS).

Синтез $[(C_9HO(OMe)^tBu_2(COOMe)_3)RhI_2]_x$ (комплекс **31**-I₂)



На воздухе раствор I₂ (8 мг, 0,03 ммоль) в Et₂O (2 мл) по каплям добавили к жёлтому раствору комплекса **23**^{tBu} (20 мг, 0,03 ммоль) в Et₂O (3 мл) при перемешивании. Через 15–20 минут образовался тёмно-фиолетовый осадок.

После 2 часов перемешивания твёрдый остаток отделили центрифугированием, промыли пентаном (4×5 мл) для удаления остатков циклооктадиена и высушили в вакууме. Получили комплекс **31**-I₂ в виде тёмно-фиолетового порошка.

Выход 23 мг, 93%.

HRMS (ESI⁺) of C₄₈H₆₂I₄O₁₆Rh₂, m/z: рассчитано для [димер-I]⁺ 1480.9263,

Найдено 1480.9277; рассчитано для [мономер+Na]⁺ 826.9056, Найдено 826.9053.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 5.94 (d, 1H, J_{Rh-H} = 5.2 Hz), 3.94 (s, 3H, OCH₃), 3.85 (s, 3H, OCH₃), 3.80 (s, 3H, OCH₃), 3.71 (s, 3H, OCH₃), 1.52 (s, 9H, ^tBu), 1.35 (s, 9H, ^tBu).

Спектры зарегистрированные после пропускания CO через раствор комплекса ЯМР-ампуле:

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 6.21 (s, 1H, Cp), 3.92 (s, 3H, OCH₃), 3.84 (s, 3H, OCH₃), 3.79 (s, 3H, OCH₃), 3.69 (s, 3H, OCH₃), 1.52 (s, 9H, ^tBu), 1.38 (s, 9H, ^tBu).

¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 178.64, 177.92, 165.19, 160.68, 160.63, 157.88, 142.37, 125.41 (d, J_{Rh-C} = 4.0 Hz), 123.34 (d, J_{Rh-C} = 6.4 Hz), 122.55 (d, J_{Rh-C} = 4.6 Hz), 108.73, 97.56, 94.98 (d, J_{Rh-C} = 4.4 Hz), 85.28 (d, J_{Rh-C} = 4.8 Hz), 55.41, 53.40, 53.18, 53.04, 34.74, 34.14, 32.02, 27.8.

Разделение энантиомеров рацемических комплексов

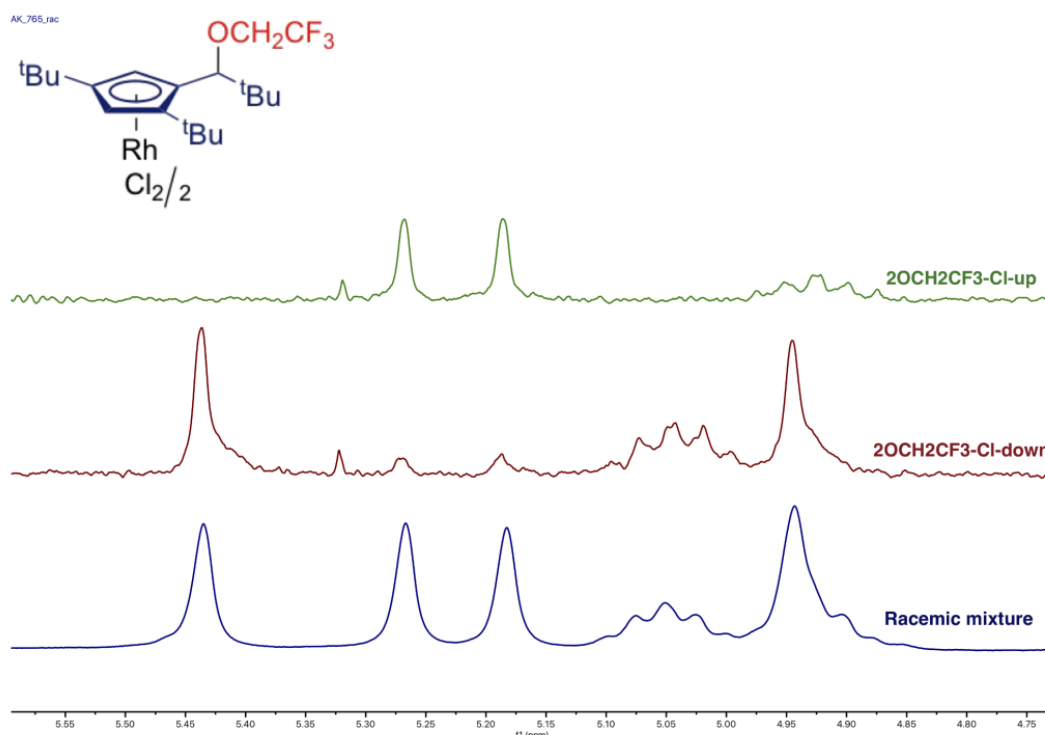
Разделение рацемической смеси **13OCH₂CF₃-Cl₂**

Разделение проводится без использования атмосферы аргона. В колбе объёмом 5 мл растворились рацемического хлоридного комплекса **13OCH₂CF₃-Cl₂** (35 мг, 0,067 ммоль, 1 экв.) и R-фенилглицинола (32 мг, 0,168 ммоль, 2,5 экв.) в ацетоне (0,4 мл). Полученную оранжево-жёлтую смесь переносят на пластину для препаративной ТСХ и элюируют смесью гексан/ацетон (3:1). Затем с пластины собирают две оранжевые полосы силикагеля и помещают по отдельности на два стеклянных фильтра Шотта. Продукты реакции смывают с силикагеля смесью ацетона и нескольких капель HCl. Полученные красные растворы упарили досуха и экстрагируют CH₂Cl₂ (5 мл). Красные растворы дважды промывают 10%-ным водным раствором HCl, сушили над безводным Na₂SO₄, упарили досуха. Полученные маслянистые остатки растирали с пентаном, получая оранжевые порошки энантиомерно чистых комплексов **13OCH₂CF₃-Cl₂-up** и **13OCH₂CF₃-Cl₂-down**.

Для оценки качества разделения энантиомерно чистый комплекс растворили в CDCl₃ и добавили 1 эквивалент S-1-фенилэтиламина (5,2 мкл, 0,04 ммоль). Цвет растворов менялся с красного на оранжевый, что свидетельствует об образовании диастереомерных аддуктов. После регистрации спектров комплекс можно регенерировать, разбавив раствор из ЯМР-ампулы CH₂Cl₂ (5 мл) и дважды промывая полученный раствор 10% водным раствором HCl. Органическую фазу сушили над безводным Na₂SO₄ и упаривали досуха. Полученное масло растирали с пентаном, получая оранжевый порошок **13OCH₂CF₃-Cl₂**. Выход изомера **13OCH₂CF₃-Cl₂-up**, собранного с верхней полосы на пластине из силикагеля: 13 мг, 37% (50% – теоретический максимум), ee > 95%.

Выход изомера **13OCH₂CF₃-Cl₂-down**, собранного с нижней полосы на пластине из силикагеля: 11 мг, 31% (50% – теоретический максимум), ee ≈ 80%. Степень очистки можно повысить, собрав более узкие полосы на пластине для ТСХ.

Спектры ЯМР ^1H индивидуальных энантиомеров **13** $\text{OCH}_2\text{CF}_3\text{-Cl}_2\text{-up}$ и **13** $\text{OCH}_2\text{CF}_3\text{-Cl}_2\text{-down}$ полностью совпадают со спектром рацемического **13** $\text{OCH}_2\text{CF}_3\text{-Cl}_2$.



Разделение рацемической смеси **13** $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\text{-Cl}_2$

Разделение проводится без использования атмосферы аргона. В колбе объёмом 5 мл растворили смесь рацемического хлоридного комплекса **13** $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\text{-Cl}_2$ (29 мг, 0,05 ммоль, 1 экв.) и R-фенилглицинола (32 мг, 0,2 ммоль, 4 экв.) в ацетоне (0,4 мл). Полученную оранжево-жёлтую смесь переносят на пластину для препаративной ТСХ и элюируют смесью гексан/ EtOAc (3:1). Затем с пластины собирают две оранжевые полосы силикагеля и помещают по отдельности на два стеклянных фильтра Шотта. Продукты реакции смывают с силикагеля смесью ацетона и нескольких капель HCl . Полученные красные растворы упарили досуха и экстрагируют CH_2Cl_2 (5 мл). Красные растворы дважды промывают 10%-ным водным раствором HCl , сушили над безводным Na_2SO_4 , упарили досуха. Полученные маслянистые остатки растирали с пентаном, получая оранжевые порошки энантиомерно чистых комплексов **13** $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\text{-Cl}_2\text{-up}$ и **13** $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\text{-Cl}_2\text{-down}$.

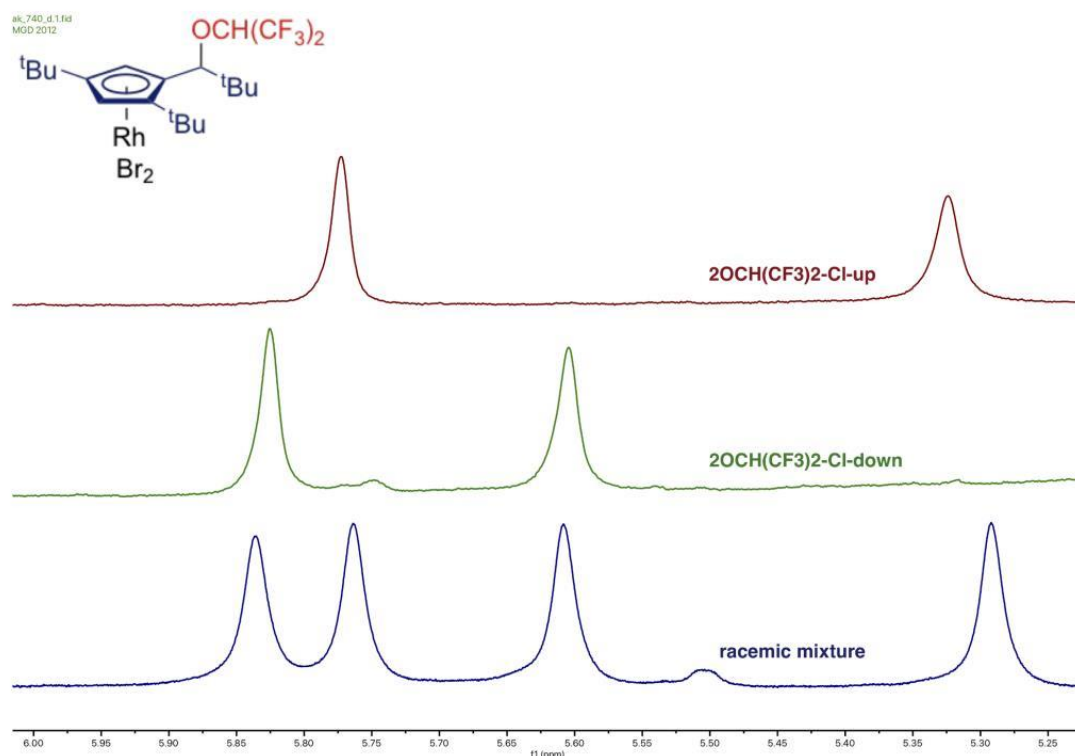
Для оценки качества разделения энантиомерно чистый комплекс растворили в CDCl_3 и добавили 1 эквивалент S-1-фенилэтиламина (5,2 мкл, 0,04 ммоль). Цвет растворов менялся с красного на оранжевый, что свидетельствует об образовании диастереомерных аддуктов. После регистрации спектров комплекс можно регенерировать, разбавив раствор из ЯМР-ампулы CH_2Cl_2 (5 мл) и дважды промывая полученный раствор 10% водным раствором HCl . Органическую фазу сушили над безводным Na_2SO_4 и упаривали досуха. Полученное масло растирали с пентаном, получая оранжевый порошок $\mathbf{13OCH}(\text{CF}_3)_2\text{-Cl}_2$.

Выход изомера $\mathbf{13OCH}(\text{CF}_3)_2\text{-Cl}_2\text{-up}$, собранного с верхней полосы на пластине из силикагеля: 11 мг, 38% (50% — теоретический максимум), $ee > 95\%$.

Выход изомера $\mathbf{13OCH}(\text{CF}_3)_2\text{-Cl}_2\text{-down}$, собранного с нижней полосы на пластине из силикагеля: 14 мг, 48% (50% — теоретический максимум), $ee \approx 80\%$.

Степень очистки можно повысить, собрав более узкие полосы на ТСХ пластине.

Спектры ЯМР ^1H индивидуальных энантиомеров $\mathbf{13OCH}(\text{CF}_3)_2\text{-Cl}_2\text{-up}$ и $\mathbf{13OCH}(\text{CF}_3)_2\text{-Cl}_2\text{-down}$ полностью совпадают со спектром рацемического $\mathbf{13OCH}(\text{CF}_3)_2\text{-Cl}_2$.



Разделение энантиомеров комплекса **24-Cl₂**.

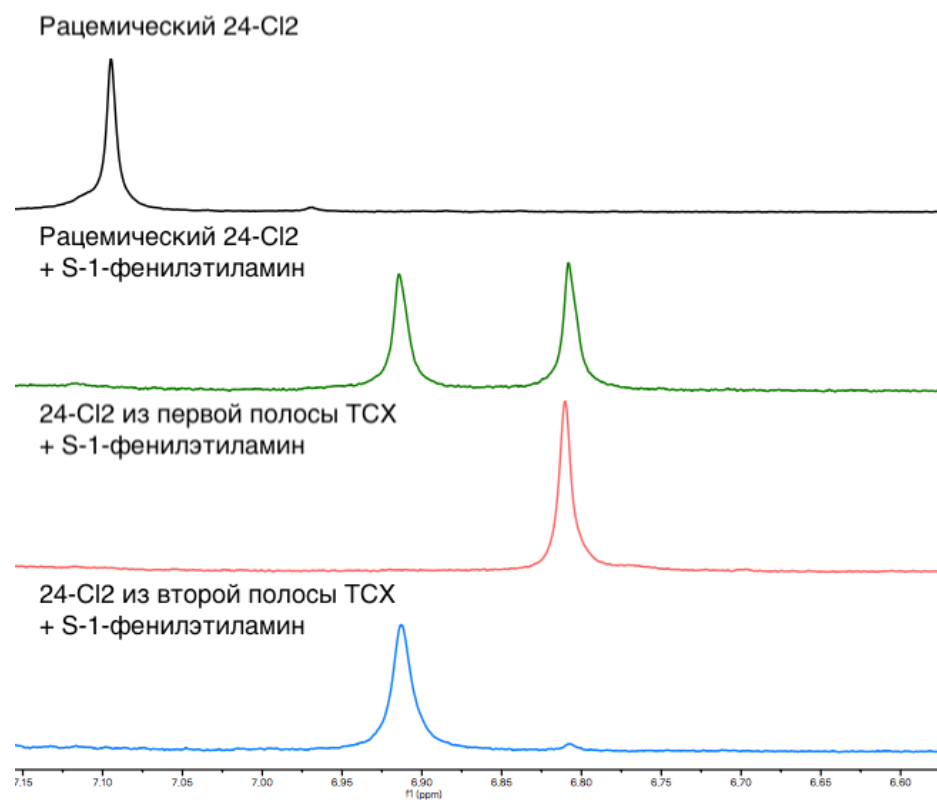
Разделение проводится без использования атмосферы аргона. В колбе объёмом 5 мл растворили смесь рацемического хлоридного комплекса **24-Cl₂** (40 мг, 0,08 ммоль, 1 экв.) и R-фенилглицинола (93 мг, 0,68 ммоль, 8,5 экв.) в ацетоне (0,4 мл). Полученную оранжево-желтую смесь наносили на пластинку для препаративной ТСХ (Silica gel N, размер частиц 2–20 мкм). Элюировали пластинку ацетоном. Затем полосы силикагеля с диастереомерными фракциями собирали по отдельности и промывали смесью ацетона с несколькими каплями HCl. Полученные красные фракции упаривали досуха, экстрагировали CH₂Cl₂ (5 мл), и растворы дважды промывали 10%-ным водным раствором HCl для удаления остатков R-фенилглицинола. Затем красную органическую фазу сушили над безводным Na₂SO₄ и упаривали досуха. Полученные маслянистые остатки растирали с пентаном с получением оранжевого порошка энантиомеров **24-Cl₂**.

Для оценки качества разделения к красным растворам комплексов в CDCl₃ добавили 1 эквивалент S-1-фенилэтиламина (5,2 мкл, 0,04 ммоль). Цвет растворов менялся на оранжевый из-за образования диастереомерных аддуктов. После регистрации спектров ЯМР ¹H энантиомеры **24-Cl₂** регенерировали. Образцы растворили в CH₂Cl₂ (5 мл) и дважды промывали 10% водным раствором HCl. Органическую фазу отделяли, сушили над безводным Na₂SO₄ и упаривали досуха. Полученные маслянистые остатки растирали с пентаном с получением оранжевого порошка энантиомеров **24-Cl₂**.

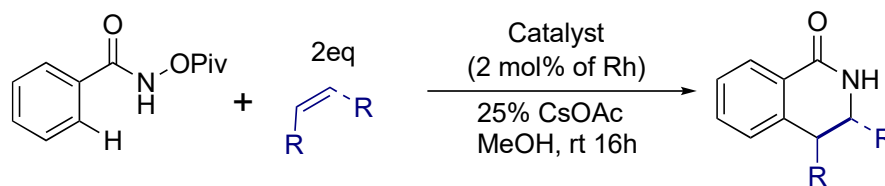
Выход **24-Cl₂**, выделенного из первой (верхней) полосы на пластине ТСХ: 15 мг, 38% (теоретически возможен выход 50%), ee > 95%.

Выход **24-Cl₂**, выделенного из второй (нижней) полосы на пластине ТСХ: 13 мг, 33% (теоретически возможен выход 50%), ee ≈ 80%. Степень очистки можно повысить, собрав более узкие полосы на ТСХ пластине.

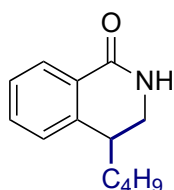
Спектры ЯМР ¹H обоих энантиомеров **24-Cl₂** в отсутствие S-1-фенилэтиламина полностью совпадают со спектром рацемического **24-Cl₂**.



Каталитические реакции



Общая методика: О-пивалоилгидроксамат **32** (22 мг, 0,10 ммоль), родиевый катализатор (2 мкмоль, 2 моль% Rh) и CsOAc (5 мг, 0,025 ммоль, 25 моль%) поместили в реакционную вialу и растворили в метаноле (0,5 мл) на воздухе. Затем к раствору добавили соответствующий алкен (0,20 ммоль, 2,0 эквив.). Полученную смесь перемешивали в течение 16 часов, после чего растворитель упаривали в вакууме. Остаток подвергали колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: CH₂Cl₂:EtOAc 5:1), что позволило получить целевые дигидроизохинолоны в виде белых твердых веществ.

4-бутил-3,4-дигидроизохинолин-1(2H)-он (**33a**)

Катализатор Cr^{*}RhCl₂/2: Общий выход 95%. Соотношение изомеров (**33a:33b**) 2:1.

Катализатор **13**OCH₂CF₃·Cl₂: Выход 19 мг (0.093 ммоль, 93%), *ee* = 34%

Катализатор **13**OSH(CF₃)₂·Cl₂: Выход 19 мг (0.093 ммоль, 93%), *ee* = 54%

Катализатор **24**·Cl₂: Выход 7 мг (0.036 ммоль, 18%), *ee* = 19%

Катализатор **17**: Общий выход 89%. Соотношение изомеров (**33a:33b**) 5:1.

Катализатор **19**: Общий выход 84%. Соотношение изомеров (**33a:33b**) 5:1.

Катализатор **27**-Br₂: Общий выход 79%. Соотношение изомеров (**33a:33b**) 13:1.

Катализатор **29**-I₂: Общий выход 86%. Соотношение изомеров (**33a:33b**) 8:1.

Катализатор **28**-Br₂: Общий выход 65%. Соотношение изомеров (**33a:33b**) 6:1.

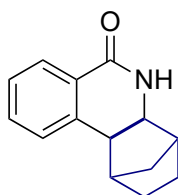
HRMS (ESI): Exact mass Рассчитано для C₁₃H₁₇NO [M+H]⁺ 204.1383, Найдено 204.1391.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.05 (dd, 1H, J=7.8, 1.4 Hz), 7.45 (td, 1H, J=7.5, 1.4 Hz), 7.34 (td, 1H, J=7.6, 1.2 Hz), 7.20 (d, 1H, J=7.5 Hz), 6.75 (s, 1H), 3.71 (dd, 1H, J=12.5, 4.4 Hz), 3.39 (dt, 1H, J=12.5, 3.9 Hz), 2.82 (tt, 1H, J=7.6, 3.8 Hz), 1.68 (q, 2H, J=7.2 Hz), 1.40 – 1.23 (m, 4H), 0.88 (t, 3H, J=7.0 Hz) ppm.

^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ = 166.41, 143.40, 132.20, 128.19, 127.11, 44.21, 38.00, 33.16, 29.66, 22.80, 14.11. Сигналы двух четвертичных атомов углерода не наблюдались из-за их малой интенсивности.

HPLC: Chiralpak IA-3 column (4.6×150 mm), гептан/*i*-PrOH 90:10, 1.0 ml/min; t_r = 5.5 min, t_r = 6.2 min

1,3,4,4a,5,10b-гексагидро-1,4-метанофенантридин-6(2H)-он (**34**)



Катализатор **13** $\text{OCH}_2\text{CF}_3\cdot\text{Cl}_2$: Выход 17 мг (0,080 ммоль, 80%)

бесцветное твердое вещество, ee = 42%

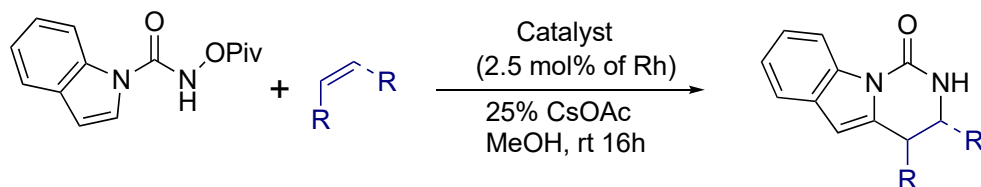
Катализатор **13** $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\cdot\text{Cl}_2$: Выход 18 мг (0,085 ммоль, 85%), ee = 76%

Катализатор **24** $\cdot\text{Cl}_2$: Выход 15 мг (0.07 ммоль, 35%), ee = 58%

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.09 (d, 1H, J =7.8 Hz), 7.45 (t, 1H, J =7.5 Hz), 7.22 (d, 1H, J =7.7 Hz), 6.45 (s, 1H), 3.81 (d, 1H, J =8.9 Hz), 3.12 (d, 1H, J =8.9 Hz), 2.32 (s, 1H), 2.25 (d, 1H, J =3.9 Hz), 1.70 – 1.62 (m, 3H), 1.52 (t, 1H, J =8.8 Hz), 1.25 (d, 1H, J =3.0 Hz), 1.18 (d, 1H, J =10.6 Hz) ppm.

Спектр ЯМР ^1H согласуется с ранее опубликованным [26].

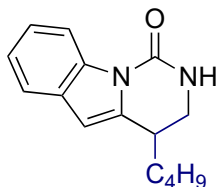
HPLC: Chiralpak IA-3 column (4.6×150 mm), гептан/*i*-PrOH 90:10, 1.0 ml/min; t_r = 7.0 min, t_r = 16.6 min.



Общая методика: N-(пивалоилокси)-1H-индол-1-карбоксамида **35** (26,0 мг, 0,10 ммоль), родиевый комплекс (2,5 мкмоль, 2,5 моль%) и CsOAc (4,8 мг, 0,025 ммоль, 25 моль%) поместили в реакционный флакон и растворили в метаноле (0,5 мл). Затем к перемешиваемому раствору добавили соответствующий алкен (0,20 ммоль, 2,0 экв.). Через 16 часов раствор разбавили CH_2Cl_2 и перенесли в круглодонную колбу. В колбу добавили силикагель, а растворитель удалили в вакууме. Очистку проводили методом флэш-хроматографии на силикагеле

(элюент указан для каждого случая) с получением 3,4-дигидропиримидо[1,6-а]индол-1(2H)-онов.

Гетероцикл **36**



Элюент: гексан/EtOAc 3/1. Бесцветное твердое вещество

Катализатор $\text{Cr}^*\text{RhCl}_2/2$: Выход 12 мг (0,05 ммоль, 50%)

Катализатор **13**: Выход 20 мг (0,083 ммоль, 83%), ee = 26%

Катализатор **13**OCH₂CF₃-Cl₂: Выход 21 мг (0,086 ммоль, 87%), ee = 2%

Катализатор **13**OCH(CF₃)₂-Cl₂: Выход 19 мг (0,079 ммоль, 79%), ee = 2%

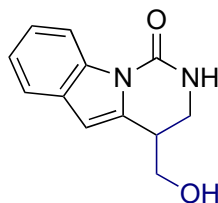
¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.33 (d, 1H, J=8.2 Hz), 7.50 (d, 1H, J=7.7 Hz), 7.32 – 7.11 (m, 2 H), 6.35 (s, 1H), 6.30 (s, 1H), 3.72 – 3.40 (m, 1H), 3.26 (t, 1H, J=10.1 Hz), 3.10 (s, 1H), 2.03 – 1.88 (m, 1H), 1.74 – 1.57 (m, 1H), 1.53 – 1.33 (m, 4H), 0.94 (t, 3H, J=6.9 Hz) ppm.

¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 152.57, 139.27, 135.46, 129.29, 123.72, 122.76, 120.07, 115.30, 102.74, 44.34, 33.65, 30.96, 29.16, 22.79, 14.07 ppm.

HRMS (APCI): Рассчитано для C₁₅H₁₉N₂O [M+H]⁺ = 243.1491, Найдено 243.1489.

HPLC: Chiralpak IA-3 column (4.6 × 150 mm), гептан/i-PrOH 80:20, 1.0 ml/min; tr = 5.2 min, tr = 6.5 min.

Гетероцикл **37**



Элюент: EtOAc/гексан 5/1. Бежевое твердое вещество

Катализатор $\text{Cr}^*\text{RhCl}_2/2$: 18 мг (0,081 ммоль, 83%)

Катализатор **13**: Выход 18 мг (0,083 ммоль, 83%), ee = 32%

Катализатор **13**OCH₂CF₃-Cl₂: Выход 17 мг (0,08 ммоль, 80%), ee

= 22%

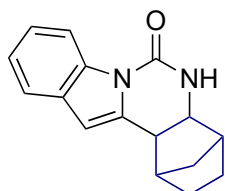
Катализатор **13**OCH(CF₃)₂-Cl₂: Выход 17 мг (0,08 ммоль, 80%), ee = 20%

¹H NMR (acetone-d₆, 400 MHz): δ = 8.29 (d, 1H, J=8.1 Hz, CH^{Ar}), 7.49 (d, 1H, J=7.6 Hz, CH^{Ar}), 7.26 – 7.08 (m, 2H, CH^{Ar}), 6.90 (s, br, 1H, NH), 6.46 (s, 1H, CH^{ind}), 3.94 (dd, 1H, J=10.7, 5.4 Hz), 3.80 (dt, 1H, J=10.7, 7.5 Hz), 3.72 – 3.62 (m, 1H), 3.57 – 3.47 (m, 1H), 3.33 (p, 1H, J=5.8 Hz), 2.99 (s, 1H, OH) ppm.

Данные ЯМР ^1H согласуются с опубликованными ранее [190].

HPLC: Chiralpak IA-3 column (4.6×150 mm), гептан/*i*-PrOH 80:20, 1.0 ml/min; $t_r = 4.7$ min, $t_r = 5.1$ min.

Гетероцикл **38**



Элюент: гексан/EtOAc 3/1.

Катализатор $\text{Cp}^*\text{RhCl}_2/2$: Выход 23 мг (0,091 ммоль, 91%)

Катализатор **13**: Выход 21 мг (0,083 ммоль, 83%), $ee = 74\%$

Катализатор **13** $\text{OCH}_2\text{CF}_3\text{-Cl}_2$: Выход 22 мг (0,087 ммоль, 87%), $ee = 4\%$

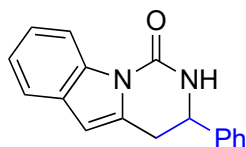
Катализатор **13** $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\text{-Cl}_2$: Выход 23 мг (0,091 ммоль, 91%), $ee = 46\%$

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 8.39$ (d, 1H, $J=8.1$ Hz), 7.49 (d, 1H, $J=7.6$ Hz), 7.31 – 7.15 (m, 2H), 6.36 (s, 1H), 6.12 (s, 1H), 3.73 (d, 1H, $J=8.6$ Hz), 3.27 (d, 1H, $J=8.7$ Hz), 2.47 (s, 1H), 2.32 (s, 1H), 1.69 – 1.59 (m, 3H), 1.52 – 1.45 (m, 1H), 1.32 – 1.21 (m, 2H) ppm

Данные ЯМР ^1H согласуются с опубликованными ранее [190].

HPLC: Chiralpak IB-3 column (4.6×150 mm), гептан/*i*-PrOH 98:2, 1.0 ml/min; $t_r = 18.3$ min, $t_r = 19.9$ min.

Гетероцикл **39a**



Элюент: гексан/EtOAc 3/1

Катализатор $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$: Выход 7 мг (0,027 ммоль, 27%)

Катализатор **13**: Выход 10 мг (0,039 ммоль, 39%), $ee = 32\%$

Катализатор **13** $\text{OCH}_2\text{CF}_3\text{-Cl}_2$: Выход 5 мг (0,019 ммоль, 19%), $ee = 10\%$

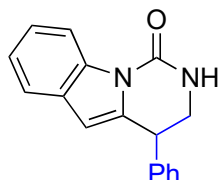
Катализатор **13** $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\text{-Cl}_2$: Выход 2 мг (0,007 ммоль, 7%), $ee = 30\%$

^1H NMR (chloroform- d , 400 MHz): $\delta = 8.36$ (d, 1H, $J=8.1$ Hz, C-H^{ind}), 7.50 (d, 1H, $J=7.7$ Hz, C-H^{ind}), 7.40 (s, 5H, C-H^{Ar}), 7.33 – 7.15 (m, 2H, C-H^{ind}), 6.34 (s, 1H), 5.56 (s, 1H), 4.83 (dd, 1H, $J=10.6, 4.3$ Hz), 3.43 – 3.29 (m, 1H), 3.27 – 3.11 (m, 1H) ppm

^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta = 152.30, 139.99, 135.37, 133.58, 129.46, 129.21, 128.73, 126.36, 123.92, 123.00, 120.16, 115.41, 104.02, 55.31, 31.99$ ppm

HRMS (APCI): Рассчитано для $C_{15}H_{19}N_2O$ $[M+H]^+ = 263.1179$, Найдено 263.1181.
HPLC: Chiralpak IA-3 column (4.6×150 mm), гептан/*i*-PrOH 80:20, 1.0 ml/min; $t_r = 5.1$ min, $t_r = 6.4$ min.

Гетероцикл **39b**



Элюент: гексан/EtOAc 3/1

Катализатор $[Cr^*RhCl_2]_2$: образование продукта не наблюдается

Катализатор **13**: Выход 7 мг (0,026 ммоль, 26%), $ee = 38\%$

Катализатор **13**OCH₂CF₃-Cl₂: Выход 15 мг (0,057 ммоль, 57%), $ee = 10\%$

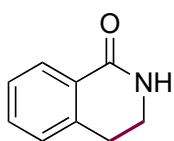
Катализатор **13**OCH(CF₃)₂-Cl₂: Выход 19 мг (0,073 ммоль, 73%), $ee = 56\%$

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 8.38$ (d, 1H, $J=8.3$ Hz), 7.46 (d, 1H, $J=7.7$ Hz), 7.34 (m, 6H), 7.22 (t, 1H, $J=7.6$ Hz), 6.38 (s, 1H), 6.09 (s, 1H), 4.42 (t, 1H, $J=7.8$ Hz), 3.66 (d, 2H, $J=8.0$ Hz) ppm. HRMS (APCI): Exact mass Рассчитано для $C_{15}H_{19}N_2O$ $[M+H]^+ = 263.1179$, Найдено 263.1181.

Данные ЯМР ¹H согласуются с опубликованными ранее [211].

HPLC: Chiralpak IA-3 column (4.6×150 mm), гептан/*i*-PrOH 80:20, 1.0 ml/min; $t_r = 6.7$ min, $t_r = 8.2$ min.

Синтез 3,4-дигидроизохинолин-1(2H)-она (**33c**).



О-пивалоилгидроксамат **32** (44,2 мг, 0,20 ммоль), комплекс **24**-Br₂ (5,9 мг, 0,01 ммоль, 5 моль-%), CsOAc (9,6 мг, 0,05 ммоль, 25 моль-%) и K₂CO₃ (55,4 мг, 0,2 ммоль, 200 моль-%) поместили в виалу

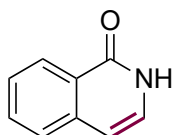
размером 20 x 45 мм, снабженную магнитным якорем. Добавили DCM (2 мл) и барботировали этилен через реакционную смесь в течение примерно 3 мин. Иглу подняли над растворителем, и виалу герметично закрыли под давлением этилена 1 атм (из резинового шарика). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 16 ч. После этого смесь перенесли в круглодонную колбу. В колбу добавили силикагель, и летучие вещества упарили при пониженном давлении. Очистку проводили методом флэш-хроматографии на силикагеле (элюент: CH₂Cl₂:EtOAc = 5:1).

Выход 27 мг (0,18 ммоль), 91%.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.02 (d, 1H, J =7.7 Hz), 7.85 (s, 1H), 7.40 (t, 1H, J = 7.5 Hz), 7.31 (t, 1H, J = 7.5 Hz), 7.17 (d, 1H, J = 7.5 Hz), 3.53 (td, 2H, J = 6.6, 2.8 Hz, CH_2), 2.93 (t, 2H, J = 6.6 Hz, CH_2) ppm.

Данные ЯМР ^1H согласуются с опубликованными ранее [183].

Синтез изохинолин-1(2H)-она (**33c**).



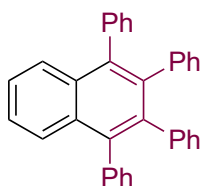
О-Пивалоилгидроксамат **32** (44,2 мг, 0,20 ммоль), комплекс **24-Br₂** (5,9 мг, 0,01 ммоль, 5 моль-%), CsOAc (9,6 мг, 0,05 ммоль, 25 моль-%) и K_2CO_3 (55,4 мг, 0,2 ммоль, 200 моль-%) поместили в вialу размером 20 x 45 мм, снабженную магнитным якорем. Добавили DCM (2 мл) и барботировали ацетилен через реакционную смесь в течение примерно 3 минут. Иглу подняли над раствором, вialу герметично закрыли под давлением ацетилена 1 атм (из резинового шарика). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 16 часов. После этого смесь перенесли в круглодонную колбу. В колбу добавили силикагель, и летучие вещества упарили при пониженном давлении. Очистку проводили методом флэш-хроматографии на силикагеле (элюент: EtOAc).

Выход 25 мг (0,17 ммоль), 86%, бесцветное твердое вещество.

^1H NMR (Acetone- d_6 , 400 MHz): δ = 8.33 – 8.26 (m, 1H), 7.69 (ddd, 1H, J = 8.3, 6.9, 1.4 Hz), 7.65 – 7.61 (m, 1H), 7.49 (ddd, 1H, J = 8.2, 6.9, 1.4 Hz), 7.24 (d, 1H, J = 7.2 Hz), 6.56 (d, 1H, J = 7.2 Hz).

Данные ЯМР ^1H согласуются с опубликованными ранее [212].

Каталитический синтез 1,2,3,4-тетрафенилнафталина (**41**).



Смесь бензойной кислоты **40** (31 мг, 0,25 ммоль), дифенилацетилена (89 мг, 0,5 ммоль), комплекса **24-Br₂** (7,4 мг, 0,0125 ммоль, 5 мол.%), $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (182 мг, 1,00 ммоль) и оксидола (2 мл) кипятили с обратным холодильником при интенсивном перемешивании в течение 6 ч. Осадки солей меди удаляли центрифугированием,

а раствор упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (1 × 15 см). Первую бесцветную полосу, содержащую непрореагировавший алкин, элюировали петролейным эфиром. Вторая слегка окрашенная полоса содержала целевой продукт и элюировалась смесью гексан/EtOAc (10:1). Упаривание растворителя и сушка дает соединение **41** в виде желтоватого масла.

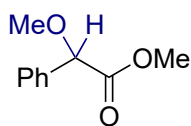
Выход: 97 mg, 90%.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.76—7.78 (m, 2H), 7.47—7.49 (m, 2H), 7.32—7.34 (m, 10H), 6.95—6.97 (m, 10 H).

Данные ЯМР ^1H согласуются с опубликованными ранее [213].

Каталитическое внедрение фенилдиазоацетата

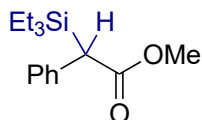
Внедрение метанола – Синтез 2-метокси-2-фенилацетата (**43**)



В атмосфере аргона раствор фенилдиазоацетата (35.2 мг, 0.2 ммоль) в DCE (1.0 мл) добавили одной порцией к раствору катализатора **24-Br₂** (2,4 мг (0,004 ммоль, 2 мол.%)) и метанола (160 мкл (4 ммоль)) в DCE (1 мл) при комнатной температуре. Полученную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 6 ч. После завершения реакции растворитель упаривали в вакууме, остаток экстрагировали пентаном, а объединённые экстракты фильтровали через слой целита. Упаривание фильтрата дает чистый продукт **43**.

Выход: 18 mg, 94%.

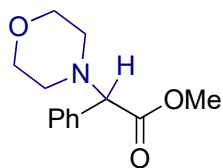
^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.48–7.41 (m, 2H), 7.41–7.30 (m, 3H), 4.78 (s, 1H, CH), 3.71 (s, 3H, CH_3), 3.40 (s, 3H, CH_3). Спектр ЯМР ^1H согласуется с ранее опубликованным [188].

Внедрение триэтилсилана - Синтез 2-триэтилсилил-2-фенилацетата (**45**).

В атмосфере аргона раствор 2-диазо-2-фенилацетата (35.2 мг, 0.2 ммоль) в DCE (1.0 мл) был добавлен одной порцией к раствору катализатора **24**-Br₂ (2,4 мг (0,004 ммоль, 2 мол.%) и Et₃SiH (48 мкл, 0,3 ммоль 1,5 экв.) в DCE (1 мл) при комнатной температуре. Полученную реакционную смесь перемешивали при 60 °С в течение 72 ч. После завершения реакции растворитель упаривали при пониженном давлении, а остаток очищали методом препаративной тонкослойной хроматографии (элюент: ПЭ:EtOAc 10:1).

Выход: 28 mg, 53%.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.36 (m, 2H), 7.32–7.24 (m, 2H), 7.17 (m, 1H), 3.68 (s, 3H, CH₃), 3.52 (s, 1H, CH), 0.90 (m, 9H, CH₃), 0.59 (m, 6H, CH₂). Спектр ЯМР ¹H согласуется с ранее опубликованным [188].

Внедрение морфолина - Синтез 2-морфолино-2-фенилацетата (**44**).

В атмосфере аргона раствор 2-диазо-2-фенилацетата (35.2 мг, 0.2 ммоль) в DCE (1.0 мл) добавили одной порцией к раствору катализатора **24**-Br₂ (2,4 мг (0,004 ммоль, 2 мол.%) и морфолина (26 мкл, 0,3 ммоль 1,5 экв.) в DCE (1 мл) при комнатной температуре. Полученную смесь перемешивали при 60 °С в течение 72 ч. После завершения реакции растворитель упаривали в вакууме, а остаток очищали методом колоночной хроматографии (элюент: ПЭ:EtOAc 5:1).

Выход: 16 mg, 35%.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.44 (m, 2H), 7.34 (m, 3H), 3.99 (s, 1H), 3.74 (m, 4H), 3.69 (m, 3H), 2.46 (d, J = 2.14 Hz, 4H).

Спектр ЯМР ¹H согласуется с ранее опубликованным [188].

6. Выводы

1. Предложен одностадийный метод синтеза разнообразных родиевых катализаторов на основе сборки циклических пи-лигандов из алкинов в координационной сфере металла.
2. Установлено, что интернальные алкины реагируют с олефиновыми комплексами родия с образованием пятичленных металлациклов, которые могут выступать в роли каталитических интермедиатов для процесса тримеризации ацетиленов.
3. Показано, что тримеризация трет-бутилацетилена в присутствии AlCl_3 позволяет получить в одну стадию циклопентадиенильный комплекс родия (III) $[(\text{C}_5\text{H}_2^t\text{Bu}_2\text{CH}_2^t\text{Bu})\text{RhCl}_2]_2$. Использование в синтезе InBr_3 позволяет остановить процесс на стадии образования фульвена и модифицировать структуру родиевого комплекса. Циклизация терминальных ацетиленов в присутствии оснований приводит к образованию комплексов с пенталеновыми лигандами.
4. Разработан новый метод разделения рацемических циклопентадиенильных комплексов на энантиомеры при помощи хроматографии в присутствии L-фенилглицинола.
5. Полученные комплексы родия катализируют C-H активацию и аннелирование ароматических гидроксамовых кислот, причем региоселективность процесса зависит от объема заместителей в циклопентадиенильном лиганде.

Перспективы дальнейшей разработки темы.

Для дальнейшего развития данной научной темы можно предложить два направления. Первое направление заключается в реакции алкинов с хиральными диеновыми комплексами родия. Второе направление – исследование реакций циклизации хиральных алкинов. Оба направления нацелены на получения энантиомерно чистых каталитически активных комплексов родия в минимальное количество стадий.

7. Список литературы

1. Nature of the Metal-cyclopentadienyl Bonding in Some Organometallic Molecules / M. J. Bennett, M. R. Churchill, M. Gerloch, R. Mason // *Nature*.— 1964.— Vol. 201.— № 4926.— P. 1318–1320.
2. Lichtenberger D.L., Electronic structure and bonding characteristics of cyclopentadienyl d8 metal-ligand complexes. Core and valence ionization study of $\text{CpM}(\text{CO})_2$ where $\text{M} = \text{Co}$ and Rh and $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ and $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ / D.L. Lichtenberger, D.C. Calabro, G.E. Kellogg // *Organometallics*.— 1984. Т.— 3.— № 11.— P. 1623–1630.
3. Piou T., Electronic and Steric Tuning of a Prototypical Piano Stool Complex: Rh(III) Catalysis for C–H Functionalization/ T. Piou, T. Rovis // *Acc. Chem. Res.*— 2018.— Vol. 51.— № 1.— P. 170–180.
4. Shaaban S. Applications of Chiral Cyclopentadienyl (Cp^X) Metal Complexes in Asymmetric Catalysis/ S. Shaaban, C. Davies, H. Waldmann // *Eur. J. Org. Chem.*— 2020.— Vol.— 2020.— № 42.— P. 6512–6524.
5. Chiral Cyclopentadienyl Ligands: Design, Syntheses, and Applications in Asymmetric Catalysis / J. Mas-Roselló, A. G. Herraiz, B. Audic [et al.] // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*— 2021.— Vol. 6.— № 24.— P. 13198–13224.
6. Halterman R.L., Vollhardt K.P.C. Synthesis and asymmetric reactivity of enantiomerically pure cyclopentadienylmetal complexes derived from the chiral pool/ R.L. Halterman, K.P.C. Vollhardt // *Organometallics*.— 1988.— Vol. 7.— № 4.— P. 883–892.
7. Halterman R.L. Synthesis and applications of chiral cyclopentadienylmetal complexes / R.L. Halterman // *Chem. Rev.*— 1992— Т. 92.— № 5.— P. 965–994.
8. Tanaka K. Synthesis and Application of Highly Substituted Cyclopentadienes / K. Tanaka // *Metallocenes in Regio- and Stereoselective Synthesis. Topics in Organometallic Chemistry* / ed. M. Hapke, M. Kitora. Springer, Cham International Publishing.— 2022.— Vol. 74.— P. 1–17.

9. Yeh W.-Y. Alkyne–Alkyne Coupling Reactions with $W(CO)(PhC\equiv CPh)_3$ and $W(NCMe)(PhC\equiv CPh)_3$ / W.-Y. Yeh, C.-L. Ho, M. Y. Chiang, I.-T. Chen // *Organometallics*.– 1997.– Vol. 16.– № 12.– P. 2698–2708.
10. Shibata Y. Catalytic [2+2+1] Cross-Cyclotrimerization of Silylacetylenes and Two Alkynyl Esters To Produce Substituted Silylfulvenes / Y. Shibata, K. Tanaka // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*– 2011.– Vol. 50.– № 46.– P. 10917–10921.
11. A new coupling reaction for the synthesis of ruthenium half-sandwich complexes with sterically demanding cyclopentadienyl ligands/ S. Gauthier, E. Solari, B. Dutta [et al.] // *Chem. Commun.*– 2007.– P. 1837–1839.
12. Komatsu H. Unprecedented Rhodium-Mediated Tetramerization of Bulky Terminal Alkynes Leading to Hydropentalenylnrhodium Complexes/ H. Komatsu, Y. Suzuki, H. Yamazaki // *Chem. Lett.*– 2001.– Vol. 30.– № 10.– P. 998–999.
13. Simons L.H. Organometallic derivatives of the transition elements/ L.H. Simons, J.J. Lagowski // *J. Organomet. Chem.*– 1983.– Vol. 249.– № 1.– C.– 195–203.
14. Cantrell R.D. The formation of substituted ferrocenes in the reaction between iron atoms, cyclopentadiene and alkynes/ R.D. Cantrell, P.B. Shevlin // *J. Am. Chem. Soc.*– 1989.– Vol. 111.– № 6.– P. 2348–2349.
15. Han W.S. Preparation of Novel Rhodonocenium Complexes via [2+2+1] Cyclotrimerization of Terminal Aryl Alkynes/ W.S. Han, S.W. Lee // *Organometallics*.– 2005.– Vol. 24.– № 5.– P. 997–1003.
16. Kalman S.E. Formation of Hydroxyindenyl and Vinylidene Ligands by Reaction of Internal Alkynes with $Cp^*Fe(CO)(NCMe)Ph$ / S.E. Kalman, T.B. Gunnoe, M. Sabat // *Organometallics*.– 2014.– Vol. 33.– № 19.– P. 5457–5463.
17. Ruthenium-catalyzed dimerization of 1,1-diphenylpropargyl alcohol to a hydroxybenzocyclobutene and related reactions / H.N. Nguyen, N. Tashima, T. Ikariya, S. Kuwata // *Inorganics*.– 2017.– Vol. 5.– № 80.– C. 1–80.
18. Chemistry of the η^1 -rhenium-coordinated triphenylcyclopropenyl ligand / C. Löwe, V. Shklover, H. W. Bosch, H. Berke // *Chem. Ber.*– 1993.– Vol. 126.– P. 1769–1779.

19. Moran G. Formation of a fulvene by trimerisation of an alkyne at a rhodium centre; crystal structure of cycloocta-1,5-diene(η^5 -1,3,6-tri-*t*-butylfulvene) rhodium hexafluorophosphate/ G. Moran, M. Green, A.G. Orpen // *J. Organomet. Chem.*—1983.— Vol. 250.— № 1.— P. c15–c20.
20. Rhodium(III) Complex with a Bulky Cyclopentadienyl Ligand as a Catalyst for Regioselective Synthesis of Dihydroisoquinolones through C-H Activation of Arylhydroxamic Acids / E.A. Trifonova, N. M. Ankudinov, M. V. Kozlov [et al.] // *Chem. Eur. J.*—2018.— Vol. 24.— № 62.— P. 16570–16575.
21. From Olefin Metathesis Catalyst to Alcohol Racemization Catalyst in One Step / S. Manzini, C. A. Urbina-Blanco, A. Poater [et al.] // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*—2012.— Vol. 51.— № 4— C. 1042–1045.
22. Collado A. Hydride alkenylcarbyne osmium complexes versus cyclopentadienyl type half-sandwich ruthenium derivatives / A. Collado, M.A Esteruelas., E. Onate // *Organometallics.*—2011.— Vol. 30.— C.— 1930–1941.
23. Zhao Q. и др. Stable Iso-osmabenzene from a Formal [3+3] Cycloaddition Reaction of Metal Vinylidene with Alkynols / Q. Zhao, L. Gong, C. Xu // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*—2011.— Vol. 50.— № 6.— P. 1354–1358.
24. Repercussion of a 1,3-Hydrogen Shift in a Hydride-Osmium-Allenylidene Complex / M. A. Esteruelas, E. Oñate, S. Paz, A. Vélez // *Organometallics.*—2021.— Vol. 40.— № 10.— P. 1523–1537.
25. Trost B.M., Rao M., Dieskau A.P. A Chiral Sulfoxide-Ligated Ruthenium Complex for Asymmetric Catalysis: Enantio- and Regioselective Allylic Substitution / // *J. Am. Chem. Soc.*—2013.— Vol. 135.— № 49.— P. 18697–18704.
26. Trifonova E.A. и др. A Planar-Chiral Rhodium(III) Catalyst with a Sterically Demanding Cyclopentadienyl Ligand and Its Application in the Enantioselective Synthesis of Dihydroisoquinolones // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*—2018.— Vol. 57.— № .— P. 7714–7718.
27. Tanaka J. и др. Rhodium-Catalyzed ortho-Bromination of O-Phenyl Carbamates Accelerated by a Secondary Amide-Pendant Cyclopentadienyl Ligand // *Chem. Eur. J.*—2020.— Vol. 26.— P. 5774–5779.

28. Agenet N. Cotrimerizations of Acetylenic Compounds / N. Agenet, O. Buisine, F. Slowinski [et al.] // Organic Reactions. 1st ed. / edited by Denmark S.E.– 2007.– P. 1–302.
29. Recent Advances in the Chemistry of Pentafulvenes / P. Preethalayam, K. S. Krishnan, S. Thulasi [et al.] // Chem. Rev.– 2017.– Vol. 117.– № 5.– P. 3930–3989.
30. Aime S. η^6 π -Arene Complexes by Cyclooligomerization of Alkynes / S. Aime // Inorganic Reactions and Methods. 1st ed. / edited by Zuckerman J.J., Hagen A.P.– 1991.– Vol. 12.– P. 255–258.
31. Kotha S. Design and Synthesis of Aromatics through [2+2+2] Cyclotrimerization / S. Kotha, K. Lahiri, G. Sreevani // Synlett.– 2018.– Vol. 29.– № 18.– P. 2342–2361.
32. Shibata Y. Rhodium(I)-Catalyzed [2+2+2] and [4+2] Cycloadditions / Y. Shibata, K. Tanaka // Rhodium Catalysis in Organic Synthesis. 1st ed. / edited by Tanaka K.– 2019.– P. 183–228.
33. Shvydkiy N.V. Cyclobutadiene complexes of platinum metals / N.V. Shvydkiy, D.S. Perekalin // Coordination Chemistry Reviews.– 2017.– Vol. 349.– P. 156–168.
34. By What Mechanisms Are Metal Cyclobutadiene Complexes Formed from Alkynes? / L.F. Veiros, G. Dazinger, K. Kirchner [et al.] // Chem. Eur. J.– 2004.– Vol. 10.– № 22.– P. 5860–5870.
35. Synthesis of substituted π -cyclopentadienyl complexes of ruthenium, rhodium and iridium by a novel reaction of intramolecular condensation of π -allyl ligand and alkyne. X-ray structure of $[\eta\text{-C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\eta\text{-C}_5\text{H}_3\text{Ph}_2\text{-1,2})]\text{BF}_4$ / Z.L. Lutsenko, G.G. Aleksandrov, P.V. Petrovskii [et al.] // J. Organomet. Chem.– 1985.– Vol. 281.– № 2-3.– P. 349.
36. Реакция 2:1-социклизации бутина-2 с π -аллильным лигандом в катионных π -аллильных комплексах рутения, осмия и родия / З. Л. Луценко, П. В. Петровский, А. А. Безрукова, А. З. Рубежов // Изв. АН, сер. хим.– 1988. № 4.– С. 855–859.
37. Older C.M. Demethylation of Coordinated Hexamethylbenzene. Carbon–Carbon Bond Activation during Ruthenium-Mediated [3 + 2] Allyl Alkyne Cycloaddition

- Reactions / C.M. Older, J.M. Stryker // *Organometallics*.– 1998.– Vol. 17.– № 26.– P. 5596–5598.
38. Reaction of tungsten(VI) alkylidyne complexes with acetylenes to give tungstenacyclobutadiene and cyclopentadienyl complexes / S. F. Pedersen, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman // *J. Am. Chem. Soc.*– 1982.– Vol. 104.– № 24.– P. 6808–6809.
39. Palladium-Assisted Formation of Carbon-Carbon Bonds. 5. Reactions of (o-Styrylaryl)palladium Complexes with Alkynes. Synthesis of Palladium Complexes with Highly Functionalized Indenyl Ligands. Crystal and Molecular Structure of (1-Benzyl-2,3-diphenyl- and 1-Benzyl-3-phenyl-5,6,7-trimethoxyindenyl)palladium(II) Complexes / J. Vicente, J.-A. Abad, R. Bergs [et al.] // *Organometallics*. 1996.– Vol. 15.– № 5.– P. 1422–1426.
40. Mono- and Dipalladated Derivatives of 2,5-Distyrylbenzene. Reactivity toward XyNC and Alkynes. Synthesis of Complexes with Indacenediide Ligands / M.-J. Fernández-Rodríguez, E. Martínez-Viviente, J. Vicente, P. G. Jones // *Organometallics*.– 2015.– Vol. 34.– № 11.– P. 2240–2254.
41. Synthesis of ruthenium phenylindenylidene, carbyne, allenylidene and vinylmethylidene complexes from $(\text{PPh}_3)_3\text{-4RuCl}_2$: A mechanistic and structural investigation / E. A. Shaffer, C.-L. Chen, A. M. Beatty [et al.] // *J. Organomet. Chem.*– 2007.– Vol. 692.– № 23.– P. 5221–5233.
42. Radhakrishnan U. Palladium catalyzed [2+2+1] cyclotrimerization of alkynes: selective synthesis of fulvenes / U. Radhakrishnan, V. Gevorgyan, Y. Yamamoto // *Tetrahedron Lett.*– 2000.– Vol. 41.– № 12.– C.– 1971–1974.
43. Trimerization of tert-Butylacetylene to 1,3,6-Tri(tert-butyl)fulvene Catalyzed by Titanium Aryloxide Compounds / E. S. Johnson, G. J. Balaich, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell // *J. Am. Chem. Soc.* 1997.– Vol. 119.– № 45.– P. 11086–11087.
44. Ligand-Controlled Chemoselectivity in the Rhodium-Catalyzed Synthesis of Pentafulvenes via (2 + 2 + 1) Alkyne Cyclotrimerization / B. Español-Sánchez, J. Moradell, M. Galiana-Cameo [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.*– 2025.– T. 64.– P. e202507424.

45. Oligomerization of Phenylacetylene to Coordinated 2,3,6-Triphenylfulvene in Molybdenum Tetracyclone Complexes / H. Adams, P. Brown, E. S. Cook [et al.] // *Organometallics*.— 2012.— Vol. 31.— № 21.— P. 7622–7624.
46. Lim M.S. Reactivity of $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\text{-2,6-}i\text{-Pr}_2)](\text{OTf})_2$ toward phosphines and alkynes / M.S. Lim, J.Y. Baeg, S.W. Lee // *J. Organomet. Chem.*— 2006.— Vol. 691.— № 19.— P. 4100–4108.
47. Burrows A.D. и др. Rhodium-promoted linear tetramerization and cyclization of 3,3-dimethylbut-1-yne / A. D. Burrows, M. Green, J. C. Jeffery [et al.] // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*— 1999.— Vol. 38.— № 20.— P. 3043–3045.
48. Buzinkai J.F. Bimetallic complexes containing the bis(tetramethylcyclopentadienyl)ethane ligand / J.F. Buzinkai, R.R. Schrock // *Inorg. Chem.*— 1989.— Vol. 28.— № 14.— P. 2837.
49. Buzinkai J.F. Heterobimetallic complexes connected by peralkylated cyclopentadienyl rings / J.F. Buzinkai, R.R. Schrock // *Organometallics*.— 1987.— Vol. 6.— № 7.— P. 1447–1452.
50. Reactions of the trimetallic neopentylidyne complex $[\{\text{Cl}_2(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})\text{Ta}(\mu\text{-CCMe}_3)\}_2\text{Zn}(\mu\text{-Cl})_2]$ with alkynes. A structural study of $[(\eta^5\text{-C}_5(\text{t-Bu})(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2)_2\text{TaCl}_2)]$ / H. Van der Heijden, A. W. Gal, P. Pasman, A. G. Orpen // *Organometallics*.— 1985.— Vol. 4.— № 10.— P. 1847–1853.
51. Emme I. Syntheses, structures and electronic properties of cationic hydroxy- and methoxy-substituted tricarbonyl(tetracyclopropylcyclopentadienyl)iron complexes / I. Emme, T. Labahn, A. de Meijere // *Eur. J. Org. Chem.*— 2006.— № 2.— P. 399–404.
52. Homogeneous catalysis of the Reppe reaction with iron pentacarbonyl: the production of propionaldehyde and 1-propanol from ethylene / R. Massoudi, J. H. Kim, R. B. King, A. D. King Jr. // *J. Am. Chem. Soc.*— 1987.— Vol. 109.— № 24.— P. 7428–7433.
53. 1,2,3,4-Tetrasubstituted Cyclopentadienes and Their Applications for Metallocenes: Efficient Synthesis through Zirconocene- and CuCl-Mediated

- Intermolecular Coupling of Two Alkynes and One Diiodomethane / W. Geng, C. Wang, J. Guang [et al.] // *Chem. Eur. J.*— 2013.— Vol.— 19.— № 26.— P. 8657–8664.
54. Formation of cyclopentadiene derivatives by reaction of zirconacyclopentadienes with 1,1-dihalo compounds / Z. Duan, W.-H. Sun, Y. Liu, T. Takahashi, // *Tetrahedron Lett.*— 2000.— Vol. 41.— № 39.— P. 7471–7474.
55. Ramírez-Contreras R. Cycloaddition and C–H Activation Reactions of a Tantalum Alkylidyne / R. Ramírez-Contreras, N. Bhuvanesh, O.V. Ozerov // *Organometallics.*— 2015.— Vol. 34.— № 7.— P. 1143–1146.
56. Guggenberger L.J. Tantalum carbyne complex / L.J. Guggenberger, R.R. Schrock // *J. Am. Chem. Soc.* 1975.— Vol. 97.— № 10.— P. 2935–2935.
57. Gal A.W. Synthesis and X-ray crystal structure of the trimetallic neopentylidyne complex $[\{\text{Cl}_2(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})\text{Ta}(\mu\text{-CCMe}_3)\}_2\text{Zn}(\mu\text{-Cl})_2]$ / A.W. Gal, H. Van Der Heijden // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*— 1983.— № 8.— P. 420–422.
58. Multiple metal-carbon bonds. 15. Octahedral alkylidene complexes of niobium and tantalum by ligand-promoted α -abstraction / G.A. Rupprecht, L. W. Messerle, J. D. Fellmann, R. R. Schrock // *J. Am. Chem. Soc.*— 1980.— Vol. 102.— № 20.— P. 6236–6244.
59. Benn H. Dichotomy of $\text{C}\equiv\text{C}$ Bonds and Formation of η -Cyclopentadienylchromium Complexes / H. Benn, G. Wilke, D. Henneberg // *Angew. Chem. Int. Ed.*— 1973.— Vol. 12.— № 12.— P. 1001–1002.
60. Intermediates of the cyclotrimerization of 2-butyne with a chromium catalyst / G. Wilke, H. Benn, R. Goddard [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.*— 1992.— Vol.— 198–200.— P. 741–748.
61. Reactivity of a two heteroatom stabilized anionic chromium(0) carbene complex towards a mono- and a disubstituted alkyne: new synthesis of γ -aminobutenolides and formation of a novel oligomer chromium(0) complex / C. Alvarez-Toledano, O. Baldovino, G. Espinoza [et al.] // *J. Organomet. Chem.*— 1997.— Vol. 540.— № 1–2.— P. 41–49.
62. Up to seven-component adducts by unprecedented multiple alkyne and carbonyl insertions in the metal-carbon bond of chromium alkoxy alkynyl carbene complexes

- / J. Barluenga, P. García-García, M. A. Fernández-Rodríguez [et al.] // Chem. Eur. J.— 2007.— Vol. 13.— № 32.— P. 9115–9126.
63. The synthesis and X-ray structural characterization of the decaphenylmolybdenocenium cation as its tetrafluoroborate salt / L. D. Field, T. He, A. F. Masters, P. Turner // Polyhedron.— 2002.— Vol. 21.— № 17.— P. 1707–1714.
 64. Reactivity and electronic property of decaphenylmetallocenes of Mo and W atoms / C.-I. Li, W.-Y. Yeh, S.-M. Peng, G.-H. Lee, // J. Organomet. Chem.— 2001.— Vol. 620.— № 1–2.— P. 106–112.
 65. Davidson J.L. The mechanism of metal-promoted alkyne cyclo-oligomerisation with isocyanides leading to cyclopentadiene derivatives. The crystal and molecular structure of $[\text{WSP}^i(\text{CNBu}^t)\{\eta^2\text{-C}_4(\text{CF}_3)_4\text{CNBu}^t\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ containing an η^2 -tetrakis(trifluoromethyl)cyclopentadienimine ligand / J.L. Davidson, W.F. Wilson, K.W. Muir // J. Chem. Soc., Chem. Commun.— 1985.— № 8.— P. 460–462.
 66. Formation of cyclopentadienyl complexes from tungstenacyclobutadiene complexes and the x-ray crystal structure of an η^3 -cyclopropenyl complex, $\text{W}[\text{C}(\text{CMe}_3)\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})](\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Cl}_3$ / R. R. Schrock, S. F. Pedersen, M. Rowen Churchill, J. W. Ziller // Organometallics.— 1984.— Vol. 3.— № 10.— P. 1574–1583.
 67. Peralkylcyclopentadienyl tungsten polyhydride complexes / J. Okuda, R. C. Murray, J. C. Dewan, R. R. Schrock // Organometallics.— 1986.— Vol. 5.— № 8.— P. 1681–1690.
 68. Formation of substituted cyclopentadienyl ligands on tungsten via reactions between the alkyne complexes $[\text{W}(\text{CO})(\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2)_3]$ ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$ or Et ; $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$) and the alkylidyne compounds $[\text{W}(\equiv\text{CR})(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$ or Me); X-ray crystal structures of $[\text{W}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})(\eta\text{-PhC}_2\text{Ph})(\eta\text{-C}_5\text{Ph}_4\text{R})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$ and $[\text{W}_2(\mu\text{-EtC}_2\text{Et})(\text{CO})_4(\eta\text{-C}_5\text{Et}_4\text{R})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$) / G. A. Carriedo, J. A. K. Howard, D. B. Lewis [et al.] // J. Chem. Soc., Dalton Trans.— 1985.— № 5.— P. 905–912.
 69. Coffield T.H. π -Dihydropentalenylmanganese Tricarbonyl / T.H. Coffield, K.G. Ihrman, W. Burns // J. Am. Chem. Soc.— 1960.— Vol. 82.— № 16.— P. 4209–4210.

70. Synthesis and alkyne-coupling chemistry of cyclomanganated 1- and 3-acetylindoles, 3-formylindole and analogs / G. J. Depree, L. Main, B. K. Nicholson [et al.] // J. Organomet. Chem.—2006.— Vol. 691.— № 4.— P. 667–679.
71. Williams J.P. Electrophilic addition of acetylenes and olefins to σ -bonded, unsaturated hydrocarbon ligands in transition-metal complexes / J.P. Williams, A. Wojcicki // Inorg. Chem.—1977.— Vol. 16.— № 12.— P. 3116–3124.
72. Plantevin V. Chemistry of Fischer-type rhenacyclobutadiene complexes. II. Reactions with alkynes and sulfonium ylides, and rearrangements induced by nitriles and pyridine / V. Plantevin, A. Wojcicki // J. Organomet. Chem.—2004.— Vol. 689.— № 11.— C.— 2013–2024.
73. Plantevin V. Chemistry of Fischer-type rhenacyclobutadiene complexes. I. Deprotonation, addition/substitution of nucleophilic reagents at α -carbon, and insertion of heteroatoms into rhenium–carbon bonds / V. Plantevin, A. Wojcicki // J. Organomet. Chem.—2004.— Vol. 689.— № 11.— C.— 2000–2012.
74. Padolik L.L. Fischer-type rhenacyclobutadiene complexes: synthesis, structure, and nucleophilic addition/substitution and oxidation reactions / L.L. Padolik, J.C. Gallucci, A. Wojcicki // J. Am. Chem. Soc.—1993.— Vol. 115.— № 22.— P. 9986–9996.
75. Plantevin V. Chemistry of Fischer-type rhenacyclobutadiene complexes. I. Deprotonation, addition/substitution of nucleophilic reagents at α -carbon, and insertion of heteroatoms into rhenium–carbon bonds / V. Plantevin, A. Wojcicki // J. Organomet. Chem. 2004.— Vol. 689.— № 11.— C.— 2000–2012.
76. Breslow R., Triarylcyclopropenium Ions. Synthesis and Stability in the Phenyl p-Anisyl Series / R. Breslow, H. W. Chang // J. Am. Chem. Soc. 1961.— Vol. 83.— № 10.— P. 2367–2375.
77. Ionic Cyclopropenium-Derived Triplatinum Cluster Complex $[(\text{Ph}_3\text{C}_3)_2\text{Pt}_3(\text{MeCN})_4]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$: Synthesis, Structure, and Perspectives for Use as a Catalyst for Hydrosilylation Reactions / D. N. Platonov, D. N. Kholodkov, I. K. Goncharova, [et al.] // Organometallics.—2021.— Vol. 40.— № 23.— P. 3876–3885.

78. Knölker H.-J. Transition Metal-Diene Complexes in Organic Synthesis, Part 14.¹Regioselective Iron-Mediated [2+2+1] Cycloadditions of Alkynes and Carbon Monoxide: Synthesis of Substituted Cyclopentadienones / H.-J. Knölker, J. Heber, C.H. Mahler // *Synlett.*– 1992.– Vol. – 1992.– № 12.– P. 1002–1004.
79. Pearson A.J. Iron carbonyl promoted conversion of α,ω -diynes to (cyclopentadienone)iron complexes / A.J. Pearson, R.J. Shively, R.A. Dubbert // *Organometallics.*– 1992.– Vol. 11.– № 12.– P. 4096–4104.
80. Pearson A.J. Iron Carbonyl Promoted Cyclocarbonylation of 3-Hydroxy α,ω -Diyne To Give (Cyclopentadienone)Iron Tricarbonyl Complexes / A.J. Pearson, R.J. Shively // *Organometallics.*– 1994.– Vol. 13.– № 2.– P. 578–584.
81. Synthesis and Catalytic Application of Knölker-Type Iron Complexes with a Novel Asymmetric Cyclopentadienone Ligand Design / C.A.M.R Van Slagmaat, K.C. Chou, L. Morick [et al.] // *Catalysts.* 2019.– Vol. 9.– № 10.– P. 790.
82. Synthesis of (*R*)-BINOL-Derived (Cyclopentadienone)iron Complexes and Their Application in the Catalytic Asymmetric Hydrogenation of Ketones / P. Gajewski, M. Renom-Carrasco, S. V. Facchini [et al.] // *Eur. J. Org. Chem.*– 2015.– Vol. – 2015.– № 25.– P. 5526–5536.
83. Akter M. (Cyclopentadienone)iron Complexes: Synthesis, Mechanism and Applications in Organic Synthesis / M. Akter, P. Anbarasan // *Chem. Asian J.*– 2021.– Vol. 16.– № 13.– P. 1703–1724.
84. Functionalized Ferrocenes from [3 + 2] Cycloadditions in Bridging Vinylalkylidene Diiron Complexes / L. Busetto, F. Marchetti, R. Mazzoni [et al.] // *Organometallics.*– 2009.– Vol. 28.– № 12.– P. 3465–3472.
85. [3+2+1] Cycloaddition involving alkynes, CO and bridging vinyliminium ligands in diiron complexes: a dinuclear version of the Doetz reaction? / L. Busetto, F. Marchetti, R. Mazzoni [et al.] // *Chem. Commun.*– 2010.– Vol. 46.– № 19.– P. 3327–3329.
86. New and Selective Routes to Functionalized Biferrocenes and Terferrocenes by [3 + 2] Cycloadditions of Alkynes with Bridging C3 Ligands in Diiron Complexes / M.

- Salmi, L. Busetto, R. Mazzoni [et al.] // *Organometallics*.— 2011.— Vol. 30.— P. 1175–1181.
87. Busetto L. и др. Ferrocenes Containing a Pendant Propargylic Chain Obtained via Addition of Propargyl Alcohol to μ -Vinyliminium Ligands in Diiron Complexes / L. Busetto, R. Mazzoni, M. Salmi [et al.] // *Organometallics*.— 2012.— Vol. 31.— № 7.— P. 2667–2674.
 88. Polysubstituted ferrocenes from [3 + 2] cycloaddition of alkynes with diiron bridging C3 ligands: Vinyliminium, bis-alkylidene and enimine / R. Mazzoni, M. Salmi, S. Zacchini [et al.] // *J. Organomet. Chem.*— 2014.— Vol. 751.— P. 336–342.
 89. Ohki Y. C–H Bond Activation of Heteroarenes Mediated by a Half-Sandwich Iron Complex of N-Heterocyclic Carbene / Y. Ohki, T. Hatanaka, K. Tatsumi // *J. Am. Chem. Soc.*— 2008.— Vol. 130.— № 50.— P. 17174–17186.
 90. Hatanaka T. Coupling of an N-Heterocyclic Carbene on Iron with Alkynes to Form η^5 -Cyclopentadienyl-Diimine Ligands / T. Hatanaka, Y. Ohki, K. Tatsumi // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*— 2014.— Vol. 53.— № 10.— P. 2727–2729.
 91. Crystal structure and stereochemical non-rigidity of octacarbonyl-(η -1,3-dimethyl-2-vinylcyclopentadienyl)- μ_3 -propylidyne-triangulo-tri-iron / S. Aime, L. Milone, E. Sappa, A. Tiripicchio // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*— 1977. № 3.— P. 227–232.
 92. Sappa E. Synthesis and crystal structure of heptacarbonyl- μ_3 -(pent-1-en-1-yl-3-ylidene)-(η -1,2,3-triethylcyclopentadienyl)-triangulo-tri-iron (3 Fe–Fe): the cleavage of an acetylenic triple bond on a metal-atom cluster / E. Sappa, A. Tiripicchio, A.M.M. Lanfredi // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*— 1978. № 6.— P. 552–556.
 93. Sanchez-Castro M.E. Oxodienyl/Alkyne Coupling Reactions in Half-Open Ruthenocenes(II) and Related Species of Ru(IV) / M.E. Sanchez-Castro, A. Ramirez-Monroy, M.A. Paz-Sandoval // *Organometallics*.— 2005.— Vol. 24.— № 12.— P. 2875–2888.
 94. Manzini S. From a Decomposition Product to an Efficient and Versatile Catalyst: The [Ru(η^5 -indenyl)(PPh₃)₂Cl] Story / S. Manzini, J.A. Fernández-Salas, S.P. Nolan // *Acc. Chem. Res.*— 2014.— Vol. 47.— № 10.— P. 3089–3101.

95. Ruthenium Half-Sandwich Complexes with Sterically Demanding Cyclopentadienyl Ligands / B. Dutta, E. Solari, S. Gauthier [et al.] // *Organometallics*.— 2007.— Vol. 26.— № 19.— P. 4791–4799.
96. Schmid R., Ruthenium-Mediated C–C Coupling Reactions of Alkynes – The Key Role of Ruthenacyclopentatriene Complexes / R. Schmid, K. Kirchner // *Eur. J. Inorg. Chem.*— 2004.— Vol.— 2004.— № 13.— P. 2609–2626.
97. Migratory insertion of acetylene in N-heterocyclic carbene complexes of ruthenium: formation of (ruthenocenylmethyl)imidazolium salts / E. Becker, V. Stingl, G. Dazinger [et al.] // *Organometallics*.— 2007.— Vol. 26.— № 6.— P. 1531–1535.
98. Comparative chemistry of $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ -allenyl and $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ -acetylide complexes: η^5 -cyclopentadienyl complexes via alkyne-allenyl coupling in the reactions of $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ with $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C(Ph):C:CH}_2\}(\mu\text{-PPh}_2)]$ and $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh}\}(\mu\text{-PPh}_2)]$. X-Ray structures of $[\{\text{Ru}_2(\text{CO})_4\{\mu\text{-}\eta^2(\text{C,O}),\eta^5\text{-C}_5\text{MePh}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{O})\}(\mu\text{-PPh}_2)\}_2]$ and $[\text{Ru}_2(\text{CO})_5\{\mu\text{-}\eta^2(\text{C,O}),\eta^5\text{-C}_5\text{HPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{O})\}(\mu\text{-PPh}_2)]$ / P. Blenkiron, S. M. Breckenridge, N. J. Taylor [et al.] // *J. Organomet. Chem.* 1996.— Vol. 506.— № 1-2.— P. 229–240.
99. Reactions of $\mu\text{-}\eta^2$ -allenyl complexes. Coupling of diphenylacetylene with $\text{Ru}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-}\sigma,\eta^2\text{-PhCC=CH}_2](\mu\text{-PPh}_2)$ and the x-ray crystal structure of a novel tetranuclear cyclopentadienyl complex $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu\text{-}\sigma(\text{C,O}),\eta^7\text{-C}_5\text{MePh}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{O})](\mu\text{-PPh}_2)]_2\cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ / S. M. Randall, N. J. Taylor, A. J. Carty [et al.] // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*— 1988. №13.— P. 870–872.
100. Bruce M.I. Cyclopentadienyl-ruthenium and -osmium chemistry. Part 6. Reactions of alkylruthenium complexes with disubstituted acetylenes / M.I. Bruce, R.C.F. Gardner, F.G.A. Stone // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*— 1979. № 5.— P. 906–913.
101. Activation reactions of 2-pyridyl and 2-pyrimidinyl alkynes with $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ / S. Li, L. Xu, L. Jiang [et al.] // *New J. Chem.*— 2019.— Vol. 43.— № .— C.— 19075–19084.

102. Oligomerization of phenylacetylene at a polynuclear site; the molecular structure of $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{12}(\mu_2\text{-CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Ph}_2)(\mu_3\text{-CPh})]$ / J. L. Haggitt, B. F. G. Johnson, A. J. Blake, S. Parsons // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*— 1995. № .— P. 1263.
103. Adams R.D. Further studies of the reactions of $\text{PtRu}_5(\mu_6\text{-C})(\text{CO})_{16}$ with alkynes: the preparation and structural characterizations of $\text{PtRu}_5(\text{CO})_{13}(\mu\text{-EtC}_2\text{Et})(\mu_3\text{-EtC}_2\text{Et})(\mu_5\text{-C})$ and $\text{Pt}_2\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}(\mu\text{-}\eta^5\text{-Et}_4\text{C}_5)(\mu_3\text{-EtC}_2\text{Et})(\mu_6\text{-C})$ / R.D. Adams, W. Wu // *J. Cluster Sci.*— 1993.— Vol. 4.— № 3.— P. 245.
104. Syntheses of Metallabenzynes from an Allenylcarbene Complex / T. B. Wen, W. Y. Hung, H. H. Y. Sung [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.*— 2005.— Vol. 127.— № 9.— P. 2856–2857.
105. Coupling reactions of an allenylcarbene complex with alkynes and styrene / T. B. Wen, W. Y. Hung, H. H. Y. Sung [et al.] // *Eur. J. Inorg. Chem.*— 2007. № 18.— P. 2693–2701.
106. Gleiter R. Reactions of Metal-Complexed Carbocyclic 4π Systems / R. Gleiter, D.B. Werz // *Organometallics.*— 2005.— Vol. 24.— № 18.— P. 4316–4329.
107. Scheuermann C.J., Ward B.D. Selected recent developments in organo-cobalt chemistry / C.J. Scheuermann, B.D. Ward // *New J. Chem.* 2008.— Vol. 32.— № 11.— P. 1850–1880.
108. Nehl H. Synthesis and reactivity of $[\eta^3\text{-allyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{cobalt(II)}$ and its derivatives / H. Nehl // *Chem. Ber.*— 1993.— Vol. 126.— № 7.— P. 1519–1527.
109. Inter- and Intramolecular Carbonylative Alkyne–Alkyne Coupling Reaction Mediated by Cobalt Carbonyl Complex / T. Shibata, K. Yamashita, K. Takagi [et al.] // *Tetrahedron.*— 2000.— Vol. 56.— № 47.— P. 9259–9267.
110. Hoffmann F. Cyclopentadienone and Hydroxycyclopentadienyl Cobalt Complexes from the Reaction of an Alkynylphenylsilane with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ / F. Hoffmann, J. Wagler, G. Roewer // *Organometallics.*— 2014.— Vol. 33.— № 20.— P. 5622–5625.
111. Preparations and characterizations of homodinuclear complexes containing flyover bridge or cyclopentadienone ligands; X-ray crystal structures of

- $\text{Co}_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\{\mu\text{-C}(\text{SiMe}_3)=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{CH}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})_2(\eta^4\text{-2,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienone})_2$ and 2,5-bis(trimethylsilyl)cyclopenta-2,4-dien-1-one / Fung-E Hong, Jyh-Yi Wu, Yueh-Chuan Huang [et al.] // *J. Organomet. Chem.*– 1999.– Vol. 580.– № 1.– P. 98–107.
112. Krüerke U. Über Organometall-Komplexe, VIII. Reaktionen von Kobaltcarbonyl-Verbindungen mit Alkinen / U. Krüerke, W. Hübel // *Chem. Ber.*– 1961.– Vol. 94.– № 11.– P. 2829–2856.
113. Divergent Synthesis of Tunable Cyclopentadienyl Ligands and Their Application in Rh-Catalyzed Enantioselective Synthesis of Isoindolinone / W.-J. Cui, Z.-J. Wu, Q. Gu, S.-L. You // *J. Am. Chem. Soc.*– 2020.– Vol. 142.– № 16.– P. 7379–7385.
114. Oxygen-Linked Cyclopentadienyl Rhodium(III) Complexes-Catalyzed Asymmetric C–H Arylation of Benzo[*h*]quinolines with 1-Diazonaphthoquinones / C. Pan, S.-Y. Yin, S.-B. Wang [et al.] // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*– 2021.– Vol. 60.– № 28.– P. 15510–15516.
115. Structure of $(\text{PhC}\equiv\text{CH})_3\text{Co}_2(\text{CO})_6$: A New $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ Catalyzed Oligomerization Sequence of an Alkyne and Carbon Monoxide / R. J. Baxter, G. R. Knox, P. L. Pauson, M. D. Spicer // *Organometallics.*– 1999.– Vol. 18.– № 2.– P. 215–218.
116. Petrovski Z. Short synthesis of methylenecyclopentenones by intermolecular Pauson-Khand reaction of allyl thiourea / Z. Petrovski, B.M.R. Martins, C.A.M. Afonso // *Tetrahedron Lett.*– 2010.– Vol. 51.– № 26.– P. 3356–3359.
117. Reactivity and Regioselectivity of Insertion of Unsaturated Molecules into M–C (M = Ir, Rh) Bonds of Cyclometalated Complexes / L. Li, Y. Jiao, W. W. Brennessel, W D. Jones // *Organometallics.*– 2010.– Vol. 29.– № 20.– P. 4593–4605.
118. Shibata Y. Rhodium-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition of Alkynes for the Synthesis of Substituted Benzenes: Catalysts, Reaction Scope, and Synthetic Applications / Y. Shibata, K. Tanaka // *Synthesis.*– 2012.– Vol. 44.– № 03.– P. 323–350.
119. Yoshizaki S., Fulvene Synthesis by Rhodium(I)-Catalyzed [2+2+1] Cycloaddition: Synthesis and Catalytic Activity of Tunable Cyclopentadienyl

- Rhodium(III) Complexes with Pendant Amides / S. Yoshizaki, Y. Shibata, K. Tanaka // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*— 2017.— Vol. 56.— № 13.— P. 3590–3593.
120. RhCl_3 -Mediated Coupling Reactions of *tert* -Butyl Acetylene / G. Kiefer, B. Dutta, E. Solari [et al.] // *Z. anorg. allg. Chem.*— 2012.— Vol. 638.— № 7–8.— P. 1114–1118.
121. Schwiebert K.E. Synthesis and isolation of highly reactive η^3 -allyl alkyne complexes of iridium via the inner-sphere η^3 -allyl triflate complex $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{OTf}$. Facile conversion to alkyne metallacyclobutane complexes by nucleophilic addition / K.E. Schwiebert, J.M. Stryker // *Organometallics*.— 1993.— Vol. 12.— № 3.— P. 600–602.
122. Müller J. π -Olefin-Iridium-Komplexe, XIII [1] Neuartige metallzentrierte Verknüpfung zweier Tolan-Moleküle / π -Olefin Iridium Complexes, XIII [1] Novel Metal-Centered Linkage of Two Tolane Molecules / J. Müller, M. Tschampel, J. Pickardt // *Z. Naturforsch. B.*— 1986.— Vol. 41.— № 1.— P. 76–78.
123. 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.
124. [2 + 2 + 1] Alkyne Cyclotrimerizations: A Metallacyclopentadiene Route to Fulvenes / J. M. O'Connor, K. Hiibner, R. Merwin [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.*— 1997.— Vol. 119.— № 15.— P. 3631–3632.
125. Stepwise Reactions of Acetylenes with Iridium Thiocarbonyl Complexes To Produce Isolable Iridacyclobutadienes and Conversion of These to either Cyclopentadienyliridium or Tethered Iridabenzene Complexes / G. R. Clark, G.-L. Lu, W. R. Roper, L. J. Wright // *Organometallics*.— 2007.— Vol. 26.— № 9.— P. 2167–2177.
126. X-Ray crystallographic determination of the structure of μ -diphenylacetylene-bis-(π -pentaphenylcyclopentadienyl)dipalladium(I) / E. Ban, P.-t. Cheng, T. Jack [et al.] // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*— 1973. № 11.— P. 368–369.

127. Jack T.R. Synthesis, structure, and reactivity of μ -diphenylacetylene-bis(η^5 -pentaphenylcyclopentadienyl)dipalladium(I) and related analogs / T.R. Jack, C.J. May, J. Powell // *J. Am. Chem. Soc.*— 1977.— Vol. 99.— № 14.— P. 4707–4716.
128. Suzuki S. Palladium-Catalyzed Regio- and Stereoselective Synthesis of (E)-1,3-Bissilyl-6-arylfulvenes from Aryl Iodides and Silylacetylenes / S. Suzuki, H. Kinoshita, K. Miura // *Org. Lett.*— 2019.— Vol. 21.— № 6.— P. 1612–1616.
129. A new synthesis of substituted fulvenes / G. C. M. Lee, B. Tobias, J. M. Holmes [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* 1990.— Vol. 112.— № 25.— P. 9330–9336.
130. Palladium-catalyzed reactions of vinyl bromides with disubstituted alkynes: a new synthesis of fulvenes / L. J. Silverberg, G. Wu, A. L. Rheingold, R. F. Heck, // *J. Organomet. Chem.*— 1991.— Vol. 409.— № 3.— P. 411–420.
131. Kim H.-J. Cyclotrimerization of phenylethyne to fulvene: reactivity of cis-dichloro(1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene)palladium(II) / H.-J. Kim, N.-S. Choi, S.W. Lee // *J. Organomet. Chem.*— 2000.— Vol. 616.— № 1–2.— P. 67–73.
132. Cramer R. μ -Dichlorotetraethylenedirrhodium(I) / R. Cramer // *Inorg. Chem.*— 1962.— Vol. 1.— № 3.— P. 722–723.
133. Kolos A.V. Synthesis of catalytically active diene and cyclopentadienyl rhodium halide complexes / A.V. Kolos, D.S. Perekalin // *Mendeleev Commun.*— 2021.— Vol. 31.— № 1.— P. 1–7.
134. Neely J.M. Chlorobis(ethylene)rhodium(I) Dimer / J.M. Neely // *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis.*— 2014.— P. 1–6.
135. Tanaka K. Transition-Metal-Catalyzed Enantioselective [2+2+2] Cycloadditions for the Synthesis of Axially Chiral Biaryls / K. Tanaka // *Chem. Asian J.*— 2009.— Vol. 4.— № 4.— P. 508–518.
136. Tan N.S.L. Polymerizations Mediated by Well-Defined Rhodium Complexes / N.S.L. Tan, A.B. Lowe // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*— 2020.— Vol. 59.— № 13.— P. 5008–5021.
137. Cramer R. Transition metal catalysis exemplified by some rhodium-promoted reactions of olefins / R. Cramer // *Acc. Chem. Res.* 1968.— Vol. 1.— № 6.— P. 186–191.

138. Rhodium-Catalyzed Mizoroki–Heck-Type Arylation of Alkenes with Aryl Chlorides under Phosphane- and Base-Free Conditions / T. Sugihara, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*— Vol. 42.— № 38.— P. 4672–4674.
139. Zhu W. Advances in Rhodium-Catalyzed Oxidative Arene Alkenylation / W. Zhu, T.B. Gunnoe // *Acc. Chem. Res.*— 2020.— Vol. 53.— № 4.— P. 920–936.
140. Rhodium-catalyzed synthesis of pyridines from alkynes and nitriles / P. Cioni, P. Diversi, G. Ingrosso [et al.] // *J. Mol. Catal.*— 1987.— Vol. 40.— № 3.— P. 337–357.
141. Examining the Factors That Govern the Regioselectivity in Rhodium-Catalyzed Alkyne Cyclotrimerization / Ò. Torres, M. Fernández, À. Díaz-Jiménez [et al.] // *Organometallics.*— 2019.— Vol. 38.— № 14.— P. 2853–2862.
142. 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.
143. Mcvey S. Reactions of acetylenes with noble-metal halides VII. The reactions of 3-hexyne and diphenylacetylene with chlorodicarbonylrhodium dimer / S. Mcvey, P.M. Maitlis // *J. Organomet. Chem.*— 1969.— Vol.— 19.— № 1.— P. 169–179.
144. Bateman L.R. Structural characterization of tetranuclear rhodium complex $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, containing a coordinate-covalent electron-pair rhodium(I)-rhodium(III)bond / L.R. Bateman, P.M. Maitlis, L.F. Dahl // *J. Am. Chem. Soc.*— 1969.— Vol. 91.— № 26.— P. 7292–7300.
145. Direct Detection of Key Intermediates in Rhodium(I)-Catalyzed [2+2+2] Cycloadditions of Alkynes by ESI-MS / M. Parera, A. Dachs, M. Solà [et al.] // *Chem. Eur. J.*— 2012.— Vol. 18.— № 41.— P. 13097–13107.
146. Roglans A. Mechanistic Studies of Transition-Metal-Catalyzed [2 + 2 + 2] Cycloaddition Reactions / A. Roglans, A. Pla-Quintana, M. Solà // *Chem. Rev.*— 2021.— Vol. 121.— № 3.— P. 1894–1979.

147. An .eta.4-benzene species mediates acetylene cyclotrimerization / C. Bianchini, K. G. Caulton, C. Chardon [et al.] // J. Am. Chem. Soc.— 1991.— Vol. 113.— № 13.— P. 5127–5129.
148. Rates and Mechanism of Rhodium-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition of Bisalkynes and a Monoalkyne / A. Dachs, A. Torrent, A. Pla-Quintana [et al.] // Organometallics.— 2009.— Vol. 28.— № 20.— P. 6036–6043.
149. Novel Metallacycle Complexes from Bis(oxazoliny)pyridine–Rhodium(I) Species and Diynes / H. Nishiyama, E. Niwa, T. Inoue [et al.] // Organometallics.— 2002.— Vol. 21.— № 13.— P. 2572–2574.
150. Rhodium/Phosphine/Amine·HBr Catalyst System for Highly Selective Cross-Cyclodimerization of Aryl- and Alkylalkynes: Efficient Access to Multisubstituted Naphthalene Derivatives / K. Sakabe, H. Tsurugi, K. Hirano [et al.] // Chem. Eur. J.— 2010.— Vol. 16.— № 2.— P. 445–449.
151. Amer I. Oligomerization of alkynes by the RhCl₃-aliquat 336 catalyst system / I. Amer, J. Blum, K.P.C. Vollhardt // Journal of Molecular Catalysis.— 1990.— Vol. 60.— № 3.— P. 323–330.
152. Dickson R. The formation of organorhodium complexes from the reaction of hexafluorobut- 2-yne and (π -C₅H₅)Rh(CO)₂ / R. Dickson, H. Kirsch // Aust. J. Chem.— 1972.— Vol. 25.— № 12.— P. 2535.
153. π -Olefin—iridium-komplexe XXIV photoreaktionen von [CpM(C₂H₄)₂](M = Rh, Ir) mit Alkinen — Fundgrube für neue π -Komplexe / J. Müller, T. Akhnoukh, P. Escarpa Gaede [et al.] // J. Organomet. Chem.— 1997.— Vol. 541.— № 1–2.— C.— 207–217.
154. Nixon J.F. Some tetraphenylcyclobutadiene complexes of rhodium / J.F. Nixon, M. Kooti // J. Organomet. Chem.— 1976.— Vol. 104.— № 2.— P. 231–239.
155. Kudinov A.R., Rybinskaya M.I. New triple-decker complexes prepared by the stacking reactions of cationic metallofragments with sandwich compounds / A.R. Kudinov, M.I. Rybinskaya // Russ Chem Bull.— 1999.— Vol. 48.— № 9.— P. 1615–1621.

156. Liu S.H A Triple-Decker Complex with a Central Metallabenzene / S. H. Liu, W. S. Ng, H. S. Chu [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed.– 2002.– Vol. 41.– № 9.– P. 1589–1591.
157. Oxidation-Induced Rearrangement from a *nido* - to a *closo* - Ruthenacyclopentadiene / T. Takao, A. Inagaki, T. Imamura, H. Suzuki // Organometallics.– 2006.– Vol. 25.– № 23.– P. 5511–5514.
158. π -olefin-iridium- komplexe XXIII umsetzungen reaktiver cycloocta-1,5-dien-rhodium- und -iridium-Verbindungen mit Alkinen / J. Müller, R. Schubert, M. Tschampel, J. Pickardt // J. Organomet. Chem.– 1995.– Vol. 502.– № 1–2.– P. 53–60.
159. Bag R. и др. Triple-Decker Sandwich Complexes of Tungsten with Planar and Puckered Middle Decks / R. Bag, R. Prakash, S. Saha [et al.]// Inorg. Chem.– 2021.– Vol. 60.– № 6.– P. 3524–3528.
160. μ -Borole triple-decker complexes as catalysts for oxidative coupling of benzoic acid with alkynes. Structure of a hybrid rhodacyclopentadienyl/borole triple-decker complex / D. A. Loginov, D. V. Muratov, Y. V. Nelyubina [et al.]// J. Mol. Catal. A Chem.– 2017.– Vol. 426.– P. 393–397.
161. Stacking reactions of the borole complex $\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh})$ with the dicationic fragments $[\text{Cp}^*\text{M}]^{2+}$ (M = Rh or Ir) / D. A. Loginov, D. V. Muratov, Z. A. Starikova [et al.] // Russ Chem Bull.– 2006.– Vol. 55.– № 9.– P. 1581–1584.
162. Correlating Reactivity and Selectivity to Cyclopentadienyl Ligand Properties in Rh(III)-Catalyzed C–H Activation Reactions: An Experimental and Computational Study / T. Piou, F. Romanov-Michailidis, M. Romanova-Michaelides [et al.] // J. Am. Chem. Soc.– 2017.– Vol. 139.– № 3.– P. 1296–1310.
163. Lee S. Direct Regio- and Diastereoselective Synthesis of δ -Lactams from Acrylamides and Unactivated Alkenes Initiated by Rh^{III} -Catalyzed C–H Activation / S. Lee, N. Semakul, T. Rovis // Angew. Chem., Int. Ed. Engl.– 2020.– Vol. 59.– № 12.– P. 4965–4969.

164. Regio- and Chemoselective Formal (4+1) Carbocyclization of Chalcones with Internal Alkynes via Rhodium(III) Catalysis / S. Song, Y. Lai, Z. Tuo [et al.] // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*— 2023.— Vol. 62.— № 30.— P. e202305983.
165. Rhodium-Catalyzed Benzylic Addition Reactions of Alkylarenes to Michael Acceptors / Y. Li, W.-Q. Wu, H. Zhu [et al.] // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*— 2022.— Vol. 61.— № 35.— P. e202207917.
166. Laverny A. Accessing Monosubstituted Cyclopentadienyl Rhodium(I) and Iridium(I) Complexes by a Simultaneous Nucleophilic Addition-Metalation Approach to Fulvenes / A. Laverny, N. Cramer // *Organometallics*.— 2020.— Vol. 39.— № 24.— P. 4444–4456.
167. SambVca 2. A Web Tool for Analyzing Catalytic Pockets with Topographic Steric Maps / L. Falivene, R. Credendino, A. Poater [et al.] // *Organometallics*.— 2016.— Vol. 35.— № 13.— P. 2286–2293.
168. Towards the online computer-aided design of catalytic pockets / L. Falivene, Z. Cao, A. Petta, [et al.] // *Nat. Chem.*— 2019.— Vol. 11.— № 10.— P. 872–879.
169. Rhodium(I) Complexes Bearing an Aryl-Substituted 1,3,5-Hexatriene Chain: Catalysts for Living Polymerization of Phenylacetylene and Potential Helical Chirality of 1,3,5-Hexatrienes / S. Sakamoto, T. Taniguchi, Y. Sakata [et al.] // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*— 2021.— Vol. 60.— № 41.— P. 22201–22206.
170. Synthesis of Pentaarylcyclobutenylrhodium(I) Complexes and Their Reactivity and Initiation Mechanism in Polymerization of Monosubstituted Acetylenes / S. Sakamoto, T. Taniguchi, Y. Sakata [et al.] // *Organometallics*.— 2022.— Vol. 41.— № 4.— P. 472–479.
171. Bakhoda A. “Gus”. Flash Communication: Nickel-Mediated Cyclotetramerization of Phenylacetylene to 1,2-Dihydropentalenylnickel Complex / A. “Gus”. Bakhoda // *Organometallics*.— 2024.— Vol. 43.— № 21.— P. 2710–2713.
172. Shibata Y. Cationic Rhodium(I) Complex-Catalyzed Cotrimerization of Propargyl Esters and Arylacetylenes Leading to Substituted Dihydropentalenes / Y. Shibata, K. Noguchi, K. Tanaka // *Org. Lett.*— 2010.— Vol. 12.— № 23.— P. 5596–5599.

173. Pentaaryl cyclopentadienyl Iron, Cobalt, and Nickel Halides / U. Chakraborty, M. Modl, B. Mühldorf [et al.] // *Inorg. Chem.*— 2016.— Vol. 55.— № 6.— P. 3065–3074.
174. Shimogawa R. Half-sandwich Cyclopentadienyl Iridium Dichloride Monomer $\text{Cp}^{\ddagger}\text{IrCl}_2$ ($\text{Cp}^{\ddagger}$: 1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl) / R. Shimogawa, T. Takao, H. Suzuki // *Chem. Lett.*— 2017.— Vol. 46.— № 2.— C.— 197–199.
175. Jover J. Computational assessment on the Tolman cone angles for P-ligands / J. Jover, J. Cirera // *Dalton Trans.*— 2019.— Vol. 48.— № 40.— P. 15036–15048.
176. You-Feng X., Yan S., Zhen P. Synthesis and reactivity of substituted cyclopentadienyl rhodium(I) and (III) complexes / X. You-Feng, S. Yan, P. Zhen // *J. Organomet. Chem.*— 2004.— Vol. 689.— № 4.— P. 823–832.
177. Planar-Chiral Cyclopentadienyl Rhodium Catalysts: Design Concept, Chiral Resolution Strategy, and Applications / C. Zhang, J. Jiang, X. Huang, J. Wang // *ACS Catal.*— 2023.— Vol. 13.— № 15.— P. 10468–10473.
178. Yan X. A Class of Readily Tunable Planar-Chiral Cyclopentadienyl Rhodium(III) Catalysts for Asymmetric C–H Activation / X. Yan, J. Jiang, J. Wang // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*— 2022.— Vol. 61.— № 23.— P. e202201522.
179. Yan X., Wang J. Advances in Exploring Cyclopentadienyl (Cp) Rhodium Catalysts Featuring Diastereotopic or Enantiotopic Cp Faces for Asymmetric C–H Activation / X. Yan, J. Wang // *Synthesis*.— 2023.— Vol. 55.— № 09.— P. 1309–1321.
180. Synthesis, stereochemical assignment, and enantioselective catalytic activity of late transition metal planar chiral complexes / D. Laws, III, C. D. Poff, E. M. Heyboer, S. B. Blakey // *Chem. Soc. Rev.*— 2023.— Vol. 52.— № 17.— P. 6003–6030.
181. Designing a Planar Chiral Rhodium Indenyl Catalyst for Regio- and Enantioselective Allylic C–H Amidation / C. M. B. Farr, A. M. Kazerouni, B. Park [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.*— 2020.— Vol. 142.— № 32.— P. 13996–14004.
182. Substituent Effects on Reactions of $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ with Diazoalkanes / M. Cui, S. Lin, H. H. Y. Sung [et al.] // *Organometallics*.— 2019.— Vol. 38.— № 4.— P. 905–915.

183. Guimond N. Rhodium(III)-Catalyzed Heterocycle Synthesis Using an Internal Oxidant: Improved Reactivity and Mechanistic Studies / Guimond N., Gorelsky S.I., Fagnou K. // J. Am. Chem. Soc.– 2011.– Vol. 133.– № 16.– P. 6449–6457.
184. Enantiospecific Synthesis of Planar Chiral Rhodium and Iridium Cyclopentadienyl Complexes: Enabling Streamlined and Computer-Guided Access to Highly Selective Catalysts for Asymmetric C-H Functionalizations. / Y. S. Ye, A. Laverny, M. D. Wodrich [et al.] // J. Am. Chem. Soc.– 2024.– Vol. 146.– № 50.– P. 34786–34795.
185. Hyster T.K. Ligand design for Rh(III)-catalyzed C–H activation: an unsymmetrical cyclopentadienyl group enables a regioselective synthesis of dihydroisoquinolones / T.K. Hyster, D.M. Dalton, T. Rovis // Chem. Sci.– 2015.– Vol. 6.– № 1.– P. 254–258.
186. Collins K.D., Glorius F. Employing a robustness screen: rapid assessment of rhodium(III)-catalysed C–H activation reactions / K.D. Collins, F. Glorius // Tetrahedron.– 2013.– Vol. 69.– № 36.– P. 7817–7825.
187. Audic B. Mild complexation protocol for chiral Cp^xRh and Ir complexes suitable for *in situ* catalysis / B. Audic, M.D. Wodrich, N. Cramer // Chem. Sci.– 2019.– Vol. 10.– № 3.– P. 781–787.
188. Insertion of carbenoids into X-H bonds catalyzed by the cyclobutadiene rhodium complexes / N. L. Loskutova, N. V. Shvydkiy, Y. V. Nelyubina, D. S. Perekalin, // J. Organomet. Chem.– 2018.– Vol. 867.– P. 86–91.
189. Shvydkiy N.V. Cyclobutadiene cobalt complexes as catalysts for insertion of diazo compounds into X–H bonds / N.V. Shvydkiy, D.S. Perekalin // Mendeleev Commun.– 2021.– Vol. 31.– № 3.– P. 350–351.
190. Zhang Y. Rh(III)-Catalyzed C–H Activation/Cyclization of Indoles and Pyrroles: Divergent Synthesis of Heterocycles / Y. Zhang, J. Zheng, S. Cui // J. Org. Chem.– 2014.– Vol. 79.– № 14.– P. 6490–6500.
191. Rh^{III} -Catalyzed C–H Activation of Aryl Hydroxamates for the Synthesis of Isoindolinones / S. Shaaban, C. Davies, C. Merten [et al.] // Chem. Eur. J.– 2020.– Vol. 26.– № 47.– P. 10729–10734.

192. Ligand-Controlled Regiodivergent Pathways of Rhodium(III)-Catalyzed Dihydroisoquinolone Synthesis: Experimental and Computational Studies of Different Cyclopentadienyl Ligands / M.D. Wodrich, B. Ye, J. F. Gonthier [et al.] // *Chem. Eur. J.*– 2014.– Vol. 20.– № 47.– P. 15409–15418.
193. Loginov D.A., Konoplev V.E. Oxidative coupling of benzoic acids with alkynes: Catalyst design and selectivity / D.A. Loginov, V.E. Konoplev // *J. Organomet. Chem.*– 2018.– Vol. 867.– P. 14–24.
194. Structures of Reactive Donor/Acceptor and Donor/Donor Rhodium Carbenes in the Solid State and Their Implications for Catalysis / C. Werlé, R. Goddard, P. Philipps [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.*– 2016.– Vol. 138.– № 11.– P. 3797–3805.
195. Chen D., Rhodium(I)-Catalyzed Highly Enantioselective Insertion of Carbenoid into Si–H: Efficient Access to Functional Chiral Silanes / D. Chen, D.-X. Zhu, M.-H. Xu // *J. Am. Chem. Soc.*– 2016.– Vol. 138.– № 5.– P. 1498–1501.
196. Synthesis of Rhodium Complexes with Chiral Diene Ligands via Diastereoselective Coordination and Their Application in the Asymmetric Insertion of Diazo Compounds into E–H Bonds / N. M. Ankudinov, D. A. Chusov, Y. V. Nelyubina, D. S. Perekalin, // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*– 2021.– Vol. 60.– № 34.– P. 18712–18720.
197. Cramer R. Di- μ -Chloro-Tetrakis(Ethene)Dirhodium(I): $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ / R. Cramer, J.A. McCleverty, J. Bray // *Inorganic Syntheses*. 1st ed. / edited by Angelici R.J.– 1990.– Vol. 28.– P. 86–88.
198. Di- μ -Chloro-Bis(η^4 -1,5-Cyclooctadiene) Dirhodium(I) / G. Giordano, R. Crabtree, R. M. Heintz, D. Forster // *Inorganic Syntheses*. 1st ed. / edited by Shriver D.F.– 1979.– Vol. 19.– P. 218–220.
199. Woodhouse M.E., Metal ion initiated charge-transfer photopolymerization of tetrahydrofuran. A mechanistic investigation / M.E. Woodhouse, F.D. Lewis, T.J. Marks // *J. Am. Chem. Soc.*– 1982.– Vol. 104.– № 21.– P. 5586–5594.
200. Copper-Catalyzed Carbenoid Insertion Reactions of α -Diazoesters and α -Diazoketones into Si–H and S–H Bonds / H. Keipour, A. Jalba, L. Delage-Laurin, T. Ollevier // *J. Org. Chem.*– 2017.– Vol. 82.– № 6.– P. 3000–3010.

201. Cyclotrimerization of alkynes catalyzed by a self-supported cyclic tri-nuclear nickel(0) complex with α -diimine ligands / L. Shen, Y. Zhao, Q. Luo [et al.] // Dalton Trans.– 2019.– Vol. 48.– № 14.– P. 4643–4649.
202. Iron-Catalyzed Cyclotrimerization of Terminal Alkynes by Dual Catalyst Activation in the Absence of Reductants / D. Brenna, M. Villa, T. N. Gieshoff [et al.] // Angew. Chem., Int. Ed. Engl.– 2017.– Vol. 56.– № 29.– P. 8451–8454.
203. (η^6 -Cyclohepta-1,3,5-triene)(η^4 -cycloocta-1,5-diene)iron(0) complex as attractive precursor in catalysis / C. Breschi, L. Piparo, P. Pertici [et al.] // J. Organomet. Chem.– 2000.– Vol. 607.– № 1–2.– P. 57–63.
204. Cobalt Octacarbonyl-Catalyzed Scalable Alkyne Cyclotrimerization and Crossed [2 + 2 + 2]-Cycloaddition Reaction in a Plug Flow Reactor / J. García-Lacuna, G. Domínguez, J. Blanco-Urgoiti, J. Pérez-Castells // Org. Lett.– 2018.– Vol.– 20.– № 17.– P. 5219–5223.
205. Reaction of aluminacyclopentadienes with aldehydes affording cyclopentadiene derivatives / H. Fang, C. Zhao, G. Li, Z. Xi, // Tetrahedron.– 2003.– Vol. 59.– № 21.– P. 3779–3786.
206. Catalytic Dimerization of Alkynes via C–H Bond Cleavage by a Platinum–Silylene Complex / T. Yoshida, M. Ohta, J. Innocent [et al.] // Organometallics.– 2020.– Vol. 39.– № 10.– P. 1678–1682.
207. Mcvey S. Reactions of acetylenes with noble-metal halides VII. The reactions of 3-hexyne and diphenylacetylene with chlorodicarbonylrhodium dimer / S. Mcvey, P.M. Maitlis // J. Organomet. Chem.– 1969.– Vol.– 19.– № 1.– P. 169–179.
208. Gardner S.A. Reactions of π -cyclopentadienyldicarbonylrhodium and π -cyclopentadienyldicarbonyliridium with disubstituted acetylenes / S.A. Gardner, P.S. Andrews, M.D Rausch // Inorg. Chem.– 1973.– Vol. 12.– № 10.– P. 2396–2402.
209. Nixon J.F. Some tetraphenylcyclobutadiene complexes of rhodium / J.F. Nixon, M. Kooti // J. Organomet. Chem.– 1976.– Vol. 104.– № 2.– P. 231–239.
210. Arene complexes $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\eta\text{-C}_6\text{R}_6)]^{2+}$ (M = Rh, Ir) / D. A. Loginov, M. M. Vinogradov, Z. A. Starikova [et al.] // Russ. Chem. Bull.– 2004.– Vol. 53.– № 9.– C.– 1949–1953.

211. Silver-promoted regioselective [4+2] annulation reaction of indoles with alkenes to construct dihydropyrimidoindolone scaffolds / L.-B. Zhang, M.-H. Zhu, W.-B. Du [et al.] // Chem. Commun.— 2019.— Vol. 55.— № 95.— P. 14383–14386.
212. Webb N.J., Marsden S.P., Raw S.A. Rhodium(III)-Catalyzed C–H Activation/Annulation with Vinyl Esters as an Acetylene Equivalent / N.J. Webb, S.P. Marsden, S.A. Raw // Org. Lett.— 2014.— Vol. 16.— № 18.— P. 4718–4721.
213. 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 // J. Org. Chem.— 2007.— Vol. 72.— № 14.— P. 5362–5367.

8. Список публикаций автора по теме диссертации

Статьи в рецензируемых журналах:

1. **Kolos A.V.** 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. – P. 3712–3719.
2. **Kolos A.V.** Synthesis of Catalytically Active Diene and Cyclopentadienyl Rhodium Halide Complexes / A. V. Kolos, D. S. Perekalin // *Mendeleev Communication* – 2021. – Vol. 31 – P. 1–7.
3. **Kolos A.V.** Catalytic and Stoichiometric Reactions of the Parent Olefin Rhodium(I) Complex with Alkynes / A. V. Kolos, Y. V. Nelyubina, D. S. Perekalin // *Organometallics* – 2022. – Vol. 41. – P. 3038–3043.
4. **Kolos A.V.** Rhodium Complexes with Planar-Chiral Cyclopentadienyl Ligands: Synthesis from Tert -Butylacetylene and Catalytic Performance in C–H Activation of Arylhydroxamates / A. V. Kolos, Y. V. Nelyubina, E. S. Podyacheva, D. S. Perekalin // *Dalton Transactions* – 2023. – Vol. 52. – P. 17005–17010.
5. **Kolos A.V.** Synthesis of Cyclopentadienyl Rhodium Catalysts by Co-Cyclization of Two Different Alkynes / A. V. Kolos, Y. V. Nelyubina, M. I. Godovikova, D. S. Perekalin // *Chemistry – a European Journal* – 2025. – Vol. 31. – P. e202501793.

Тезисы докладов:

1. **Kolos A.V.** Nelyubina Y.V., Perekalin D.S. Extremely bulky rhodium(III) catalyst with cyclopentadienyl ligand assembled by cyclotetramerization of tert-butylacetylene // VII международная конференция по химии для молодых ученых «MENDELEEV 2021». – 06–10 сентября 2021. – Россия, Санкт-Петербург. – Тезисы докладов. – С. 248.
2. **Колос А.В.,** Нелюбина Ю.В., Перекалин Д.С. Новые реакции комплексов родия с алкинами // III Научная конференция с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений». – 12–15 сентября 2022. – Россия, Казань. – Тезисы докладов. – С. 45.

3. **Kolos A.V.**, Nelyubina Y.V., Perekalin D.S. New reactions of rhodium complexes with alkynes // Конференция «Успехи синтеза и комплексообразования». 26–30 сентября 2022. – Россия, Москва. – Тезисы докладов. – С. 302.
4. **Колос А.В.**, Нелюбина Ю.В., Перекалин Д.С. Родиевые металлоциклы как пи-лиганды // IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022». 4-7 октября 2022. – Россия, Нижний-Новгород. – Тезисы докладов. – С. 105.
5. **Колос А.В.**, Нелюбина Ю.В., Перекалин Д.С. Циклизация алкинов вместо многостадийного синтеза циклопентадиенильных лигандов // Конференция «Современные проблемы органической химии». 26–30 июня 2023. – Россия, Новосибирск. – Тезисы докладов. – С. 128.
6. **Колос А.В.**, Нелюбина Ю.В., Перекалин Д.С. Циклизация алкинов вместо многостадийного синтеза циклопентадиенильных лигандов // Всероссийская конференция с международным участием "Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической химии». 03–06 июля 2023. – Россия, Санкт-Петербург. – Тезисы докладов. – С. 56.
7. **Колос А.В.**, Нелюбина Ю.В., Перекалин Д.С. Получение циклопентадиенильных комплексов родия из алкинов // XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков. 16–18 апреля 2024. – Россия, Нижний-Новгород. – Тезисы докладов. – С. 128.
8. **Колос А.В.**, Перекалин Д.С. Циклопентадиенильные комплексы родия, построенные из алкинов // Конференция «Химия неопределённых соединений: алкинов, алкенов, аренов и гетероаренов». – 19–21 июня 2024. – Россия, Санкт-Петербург. – Тезисы докладов. – С. 37.
9. **Kolos A.V.**, Nelyubina Y.V., Perekalin D.S. Rhodium Complexes with Planar-chiral Cyclopentadienyl Ligands Assembled from Alkynes // 30th International conference on organometallic chemistry «ICOMC». July 14–18, 2024. – Agra, India, P. 264.
10. **Kolos A.V.**, Nelyubina Y.V., Perekalin D.S. Rhodium complexes with planar-chiral cyclopentadienyl ligands assembled from alkynes // VIII международная

конференция по химии для молодых ученых «Mendeleev 2024». 02–06 сентября 2021. – Россия, Санкт-Петербург. – Тезисы докладов. – С. 449.

11. **Колос А.В.**, Нелюбина Ю.В., Перекалин Д.С. Циклопентадиенильные комплексы родия, построенные из алкинов // XV конференция молодых учёных по общей и неорганической химии. 08–11 апреля 2025. – Россия, Москва. – Тезисы докладов. – С. 180.
12. **Колос А.В.**, Нелюбина Ю.В., Перекалин Д.С. Самосборные родиевые катализаторы для C-H активации // Научная конференция-школа «Новые горизонты катализа и органической химии». 28–30 апреля 2025. – Россия, Москва. – Тезисы докладов. – С. 91.