

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
им. А. Н. ЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

---

*На правах рукописи*

ПОТОЦКИЙ

Роман Александрович

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
ПОЛУСЭНДВИЧЕВЫХ ГАЛОГЕНИДНЫХ  
КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ**

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н. Перекалин Д.С.

Москва – 2021

**Оглавление**

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	5
«Синтез хиральных циклопентадиенов на основе природных соединений» ...	5
1.1. Введение .....	5
1.2. Циклопентадиены содержащие фрагмент (нео)ментола .....	6
1.3. Циклопентадиены содержащие фрагмент борнена.....	13
1.4. Циклопентадиены содержащие фрагмент пинена .....	17
1.5. Другие циклопентадиены.....	22
1.6. Заключение .....	23
2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	24
2.1. Циклопентадиеноновые комплексы родия (I) .....	24
2.2. Циклогексадиенильные комплексы родия (III) .....	32
2.3. Хиральные циклопентадиенильные комплексы родия (III).....	54
3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....	67
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	68
5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	95

## ВВЕДЕНИЕ

Соединения переходных металлов с различными циклопентадиенильными  $\pi$ -лигандами занимают важное место в металлоорганической химии. За счёт своих донорно-акцепторных свойств такие лиганды прочно связываются с металлом и более устойчивы к нуклеофильным и электрофильным реагентам по сравнению с другими. Такое сочетание свойств обусловило их глубокое изучение и применение в качестве эффективных катализаторов целого ряда значимых реакций органического синтеза.

Однако при глубоком и всестороннем изучении данных комплексов, задачи синтеза лигандов, как самих циклопентадиенов, так и различных родственных структур (циклопентадиеновых и циклогексадиенильных), остаются ещё мало освещёнными в научной литературе. Поэтому, принимая во внимание роль комплексов платиновых металлов в современном катализе, можно утверждать, что решение этих задач является актуальной проблемой металлоорганической химии.

Исследование структур синтезированных соединений было выполнено в лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН д.х.н. Ю.В. Нелюбиной. Элементные анализы были выполнены в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН. Спектры ЯМР были получены в лаборатории ядерного магнитного резонанса ИНЭОС РАН. Квантово-химические расчёты были выполнены д.х.н. Д.С. Перекалиным. Исследование каталитических свойств циклопентадиеновых комплексов родия было выполнено к.х.н. О.И. Афанасьевым в группе эффективного катализа ИНЭОС РАН под руководством к.х.н. Д.А. Чусова. Исследование каталитических свойств хиральных циклопентадиенильных комплексов родия было выполнено

*Введение*

А.В. Колосом в лаборатории функциональных элементоорганических соединений ИНЭОС РАН под руководством д.х.н. Д.С. Перекалина.

Автор выражает искреннюю благодарность перечисленным выше сотрудникам, а также всем сотрудникам лаборатории  $\pi$ -комплексов переходных металлов и лаборатории функциональных элементоорганических соединений за помощь в работе и полезные советы.

## 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### «Синтез хиральных циклопентадиенов на основе природных соединений»

#### 1.1. Введение

Одной из важных задач гомогенного металлокомплексного катализа является эффективный и экономичный синтез соединений, содержащих различные оптические центры. Для решения этой задачи были предложены различные хиральные лиганды – фосфины, производные аминокислот (бис-оксазолины, салены), бинола, винной кислоты и другие [1]. Однако, данные типы лигандов разрабатывались преимущественно для хирального гидрирования, поэтому открытие новых реакций (например, синдиотактическая полимеризация пропилена, реакции активации связей С–Н в аренах) потребовало разработки и исследования лигандов другой природы, в частности, хиральных циклопентадиенов (Ср) [2]. Несмотря на активную работу в этой области, широкое применение катализаторов с такими лигандами всё ещё ограничено их многостадийным синтезом с использованием довольно дорогих исходных материалов и реагентов. Чаще всего синтез хиральных циклопентадиенильных лигандов представляет сравнительно сложную синтетическую работу (см. например, синтез лиганда Крамера (*Cramer N.*) [3]), что препятствует их внедрению даже в практику научно-исследовательских лабораторий, не говоря о фармацевтических производствах.

Современные обзоры по синтезу хиральных циклопентадиенов [4, 5] не включают в себя производные терпенов. Поэтому мы решили провести литературный поиск методов синтеза лигандов на основе терпенов, чтобы в

дальнейшем на его основе разработать оптимальный и по возможности простой метод синтеза таких соединений.

В настоящем обзоре рассмотрены способы получения циклопентадиенильных, инденильных и флуоренильного лигандов из оптических активных природных терпенов или их производных. Синтез комплексов металлов на их основе, а также их химические и каталитические свойства проиллюстрированы только на нескольких примерах.

## 1.2. Циклопентадиены, содержащие фрагмент (нео)ментола

Первый пример хиральных монозамещенных циклопентадиенов (Cp), полученных из природных соединений, был представлен Каганом (*Kagan H.B.*) и соавторами [6]. Они описали получение (–)-ментил-циклопентадиена **r2** и (+)-неоментил-циклопентадиена **r4** из доступного, энантиомерно чистого (1*R*)-(–)-ментола **r1** (Схема 1.1).

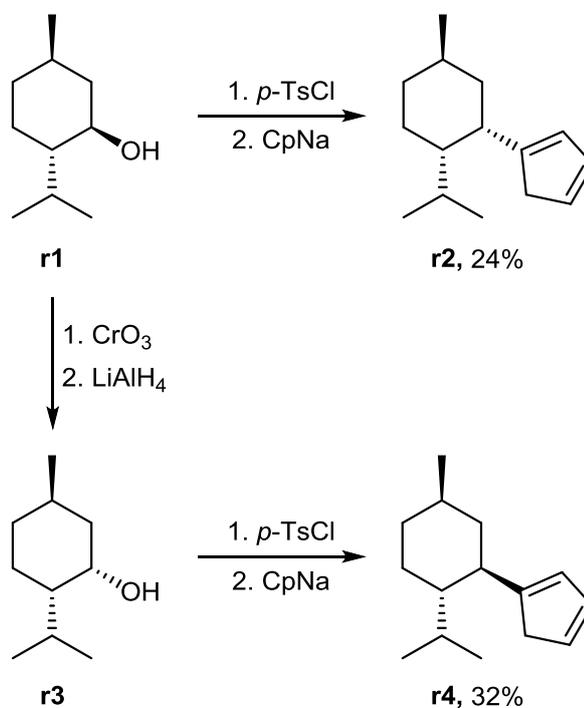


Схема 1.1

Данный синтез отличается своей простотой: после предварительной функционализации гидроксильной группы *n*-толуолсульфохлоридом, проводили замещение под действием циклопентадиенила натрия. Так как механизм реакции замещения  $S_N2$ , это приводит к обращению конфигурации реакционного центра. Для получения (1*S*)-(+)-неоментола исходный (1*R*)-(-)-ментол был подвергнут эпимеризации путём окисления с последующим восстановлением. Выход соединений **r2** составил – 24 %, **r4** – 32 %. Низкий выход целевых продуктов **r2** и **r4** обусловлен побочным процессом элиминирования под действием  $CpNa$ , что приводит к образованию значительных количеств ментена. В работе [7] было показано, что использование эфира метилсульфокислоты приводит к увеличению выхода целевого продукта **r4** более, чем в 2 раза – 77 %.

Синтез *ментил*-тетраметил-циклопентадиена – близкого аналога классического пентаметилциклопентадиена ( $Cp^*$ ) – представлен в работе [8]. Его синтез полностью аналогичен синтезу **r2**: замещение *n*-толуолсульфозфирной группы ментола под действием литиевой соли тетраметил-циклопентадиена. Выход продукта составил 20 %.

Дальнейшее развитие этого направления естественным образом шло по пути усложнения и синтеза, и структуры получаемых циклопентадиенов. Это было вызвано желанием увеличить стерическую нагрузку лиганда в конечном металлокомплексе. Так, для увеличения объёма изопропильной группы ментола в работе [9] было предложено получать его аналог – фенилнеоментол **r6**, по реакции Михаэля из (5*R*)-(+)-пулегона **r5** и фенилмагний хлорида (Схема 1.2). Дальнейшая последовательность синтеза аналогична изложенной выше для ментола. Выход целевого циклопентадиена **r7** по сумме двух последних стадий составил 42 %. В случае использования фенилментола (структурно аналогичного **r6**, но с обращённой

1. Литературный обзор 1.2. Циклопентадиены, содержащие фрагмент (нео)ментола конфигурацией оптического центра при гидроксильной группе) реакция замещения полностью подавляется процессом элиминирования.

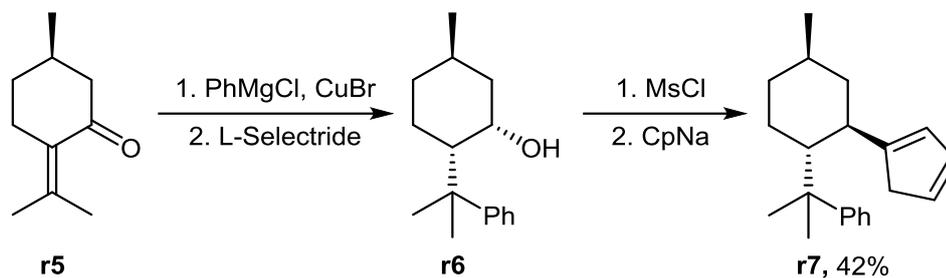


Схема 1.2

Альтернативный способ увеличения стерического эффекта Cp-лиганда введением четырех фенильных заместителей был предложен в работе [10] (Схема 1.3). Синтез циклопентадиенов **r9** и **r10** также осуществлялся путём замещения *n*-толилсульфоэфирной группы (1*R*)-(–)-ментола или (1*S*)-(+)-неомента тетрафенил-циклопентадиенилом лития. Выход лиганда **r9** составил 64 %, **r10** – 16 %. Благодаря введению хирального фрагмента в структурах **r9** и **r10** возникает дополнительный тип хиральности – спиральная.

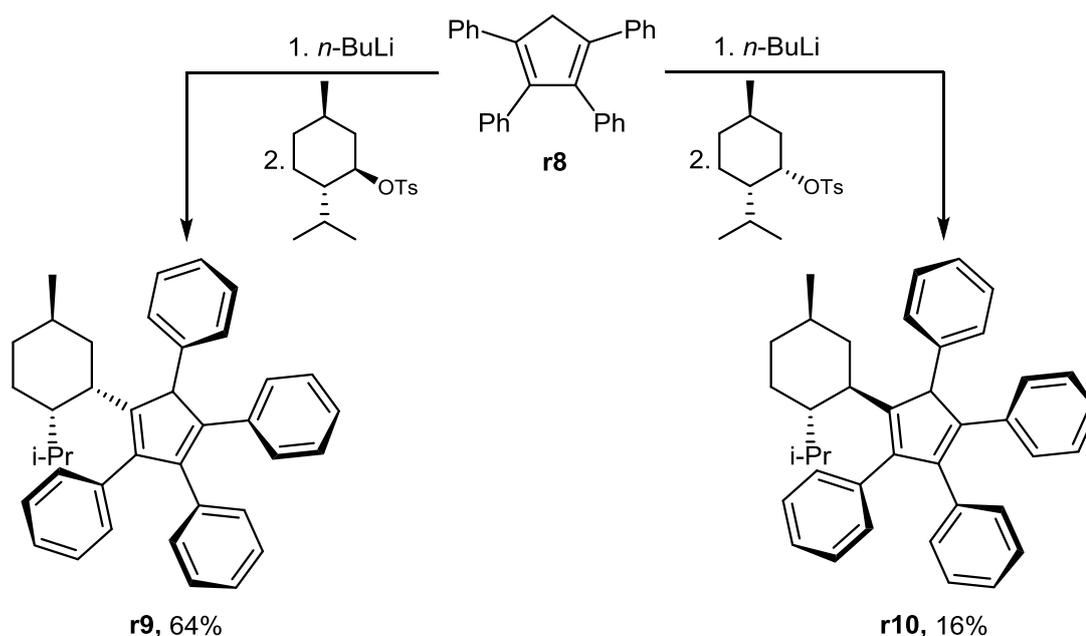


Схема 1.3

Следует отметить, что (нео)ментильные производные циклопентадиенов нашли широкое применение в синтезе *анса*-металлоценовых комплексов (Схема 1.4) [11, 12, 13, 14, 15], интерес к которым связан с использованием их в качестве стереоселективных катализаторов полимеризации.

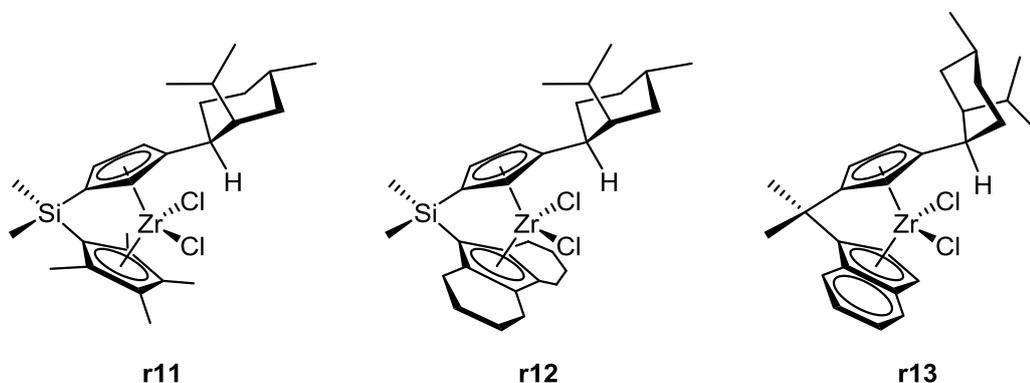


Схема 1.4

Пример синтеза одного из множества лигандов для *анса*-металлоценовых комплексов, содержащих ментильный фрагмент, представлен на схеме 1.5 [16]. В качестве исходного соединения был использован полученный ранее (Схема 1.1) *ментил*циклопентадиен, который конденсировали с молекулой ацетона для получения фульвена **r15**. Особенностью данного синтеза является присоединение флуоренил-лития к фульвену **r15**, с образованием циклопентадиенил аниона. Выход лиганда **r16** по сумме двух стадий составил 91 %. Необходимо отметить, что в *анса*-металлоценах, образующихся из таких лигандов, оптическим центром также является и атом металла. Поэтому подобные комплексы получают в виде смеси двух диастереомеров.

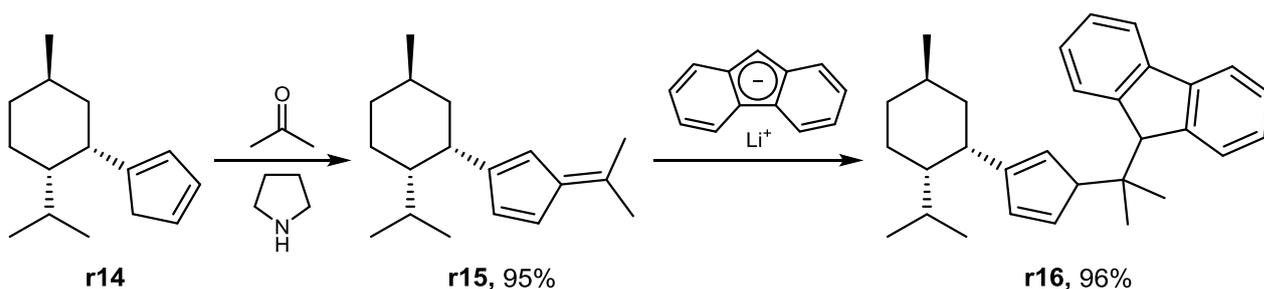


Схема 1.5

Иной подход к получению производных ментола был развит в работах Такахаши (*Takahashi S.*) и соавторов [17, 18, 19]. Было предложено получать комплексы металлов в виде смеси диастереомеров, которые далее разделяли дробной кристаллизацией. Центры хиральности в комплексах **r19a-c** располагались как в фрагменте (нео)ментола, так и на самом атоме металла (Схема 1.6). Синтез комплексов состоит из нескольких стадий: на первой стадии проводят переэтерификацию циклопентадиенилкарбоновой кислоты **r17a-c** (1*R*)-(-)-ментолом в кислых условиях; полученные таким образом лиганды **r18a-c** после координации с металлом образуют пары диастереомерных комплексов **r19a-c**, из-за возникновения планарной хиральности, которые далее разделяют кристаллизацией на отдельные диастереоизомеры **r20a-c** и **r20'a-c**.

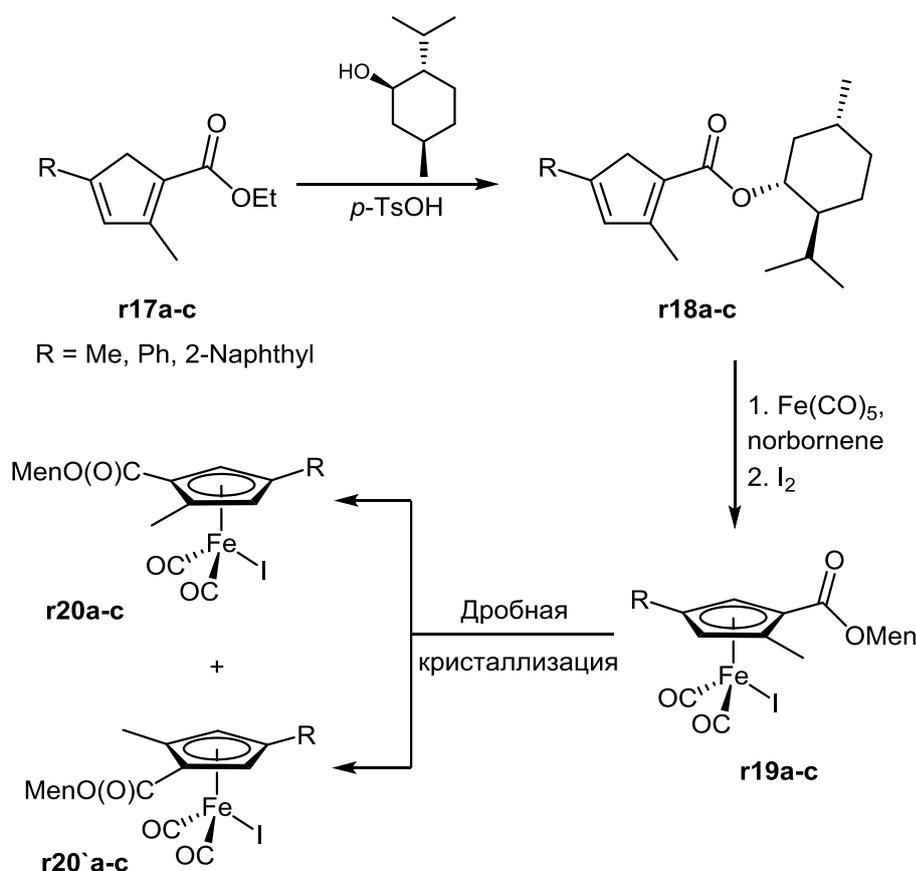


Схема 1.6

На схеме 1.7 показан пример синтеза родственных циклопентадиенам инденильных лигандов [20]. Инден, являясь СН-кислотой, легко депротонируется с образованием инденил-лития **r22**, который далее выступает в качестве нуклеофила в реакции замещения по механизму  $S_N2$ . Как уже было показано выше, это приводит к обращению конфигурации реакционного центра ментола; выход индена **r23** 37 %.

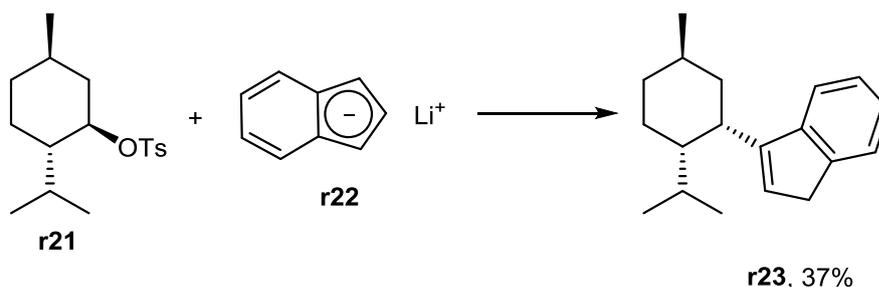


Схема 1.7

В работе [21] образование связи инденил-ментил осуществляют с помощью палладий катализируемого сочетания ментилмагний хлорида **r27** и замещённых 2-броминденов **r26a-b**. В этом случае ментильный фрагмент

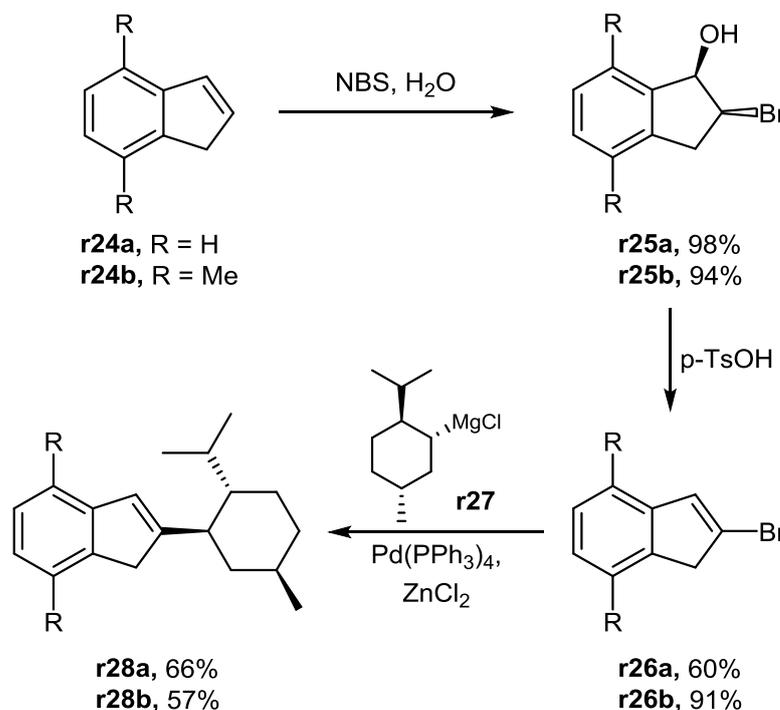


Схема 1.8

1. Литературный обзор 1.2. Циклопентадиены, содержащие фрагмент (нео)ментола  
 выступает в качестве нуклеофила, а не электрофила как было показано в примерах выше. В данной реакции палладий катализируемого сочетания характерно сохранение конфигурации хирального центра, а не его обращение. Выход инденов **r28a** и **r28b** по сумме всех стадий синтеза составил 39 % и 49 % соответственно.

Для выше представленных структур лигандов возможно свободное вращение (нео)ментильного заместителя по C–C связи, что может ухудшать стерическое влияние (нео)ментила в ходе каталитической реакции. Поэтому группой Хальтермана (*Halterman R.L.*) были синтезированы индены **r31a-b**, содержащие аннелированный фрагмент ментола [22] (Схема 1.9). В качестве исходного субстрата был взят (2*S*)-(–)-ментон (**r29**) – продукт окисления природного (1*R*)-(–)-ментола. На первой стадии проводят бензилирование ментона (**r29**) *o*-бромбензилбромидом с выходом 43 %. После чего аддукт **r30** подвергают внутримолекулярной циклизации по реакции Нозаки-Хияма-Киши (*Nozaki–Hiyama–Kishi reaction*) [23]. Данная реакция аналогична реакции Гриньяра: хлорид хрома (II) используется в эквивалентных количествах, хлорид никеля (II) – катализатор. Выход смеси **r31a** и **r31b** по сумме всех стадий составил 38 %. Однако, стереоселективность процесса невелика из-за эпитимеризации на стадии кислотнo-катализируемой реакции

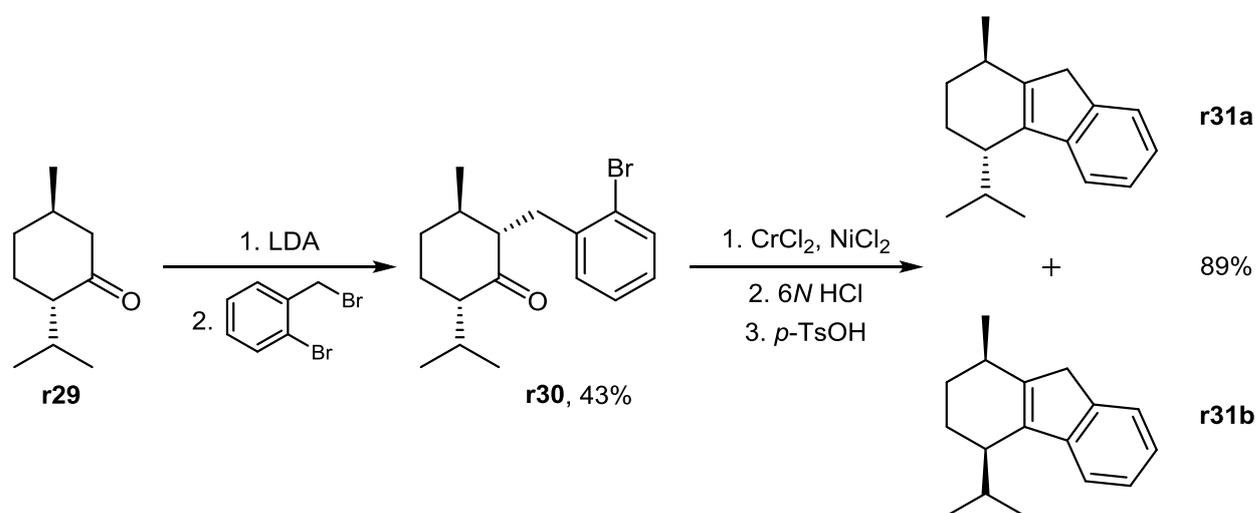


Схема 1.9

1. Литературный обзор      1.2. Циклопентадиены, содержащие фрагмент (нео)ментола дегидратации. Поэтому для увеличения соотношения *транс*- и *цис*-изомеров проводят дополнительную стадию изомеризации в присутствии *p*-TsOH, что позволяет получить индены **r31a** и **r31b** в соотношении 2:1.

Единственный пример синтеза хиральных производных флуорена, содержащих ментильный фрагмент, представлен в работе [24] (Схема 1.10). Также как и в большинстве рассмотренных ранее примеров ментилфлуорен (**r34**) был получен по реакции замещения флуорениллитием (**r33**) сульфэфирной группы ментола. Выход продукта 26 %.

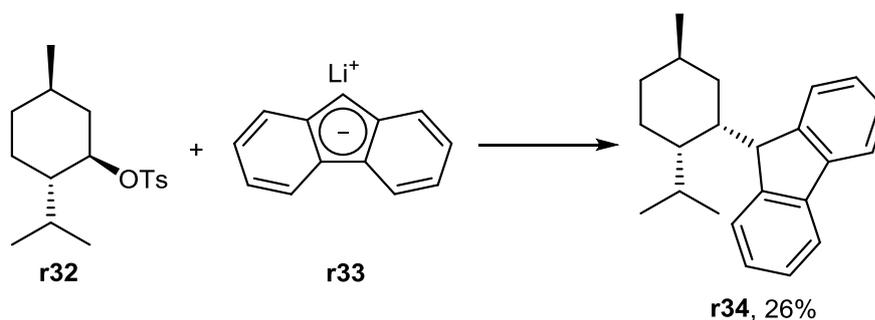


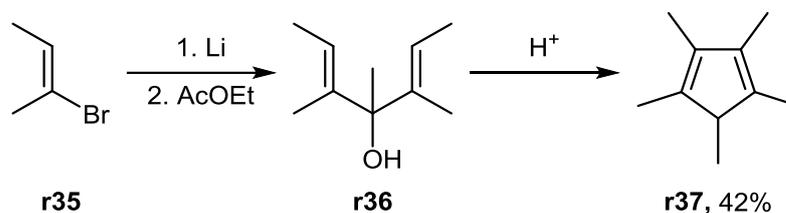
Схема 1.10

### 1.3. Циклопентадиены, содержащие фрагмент борнена

Одним из наиболее широко используемых хиральных строительных блоков для создания циклопентадиеновых лигандов является природная (1*R*)-(+)-камфора. В отличие от (нео)ментола, который в большинстве рассмотренных выше случаев связан с циклопентадиенильным лигандом одинарной связью, камфора выступает уже как часть самого цикла Cr. Это позволяет придать жёсткость конечной структуре и способствует эффективной передаче стереохимической конфигурации в ходе катализа, так как устраняется возможность свободного вращения по связи C-C.

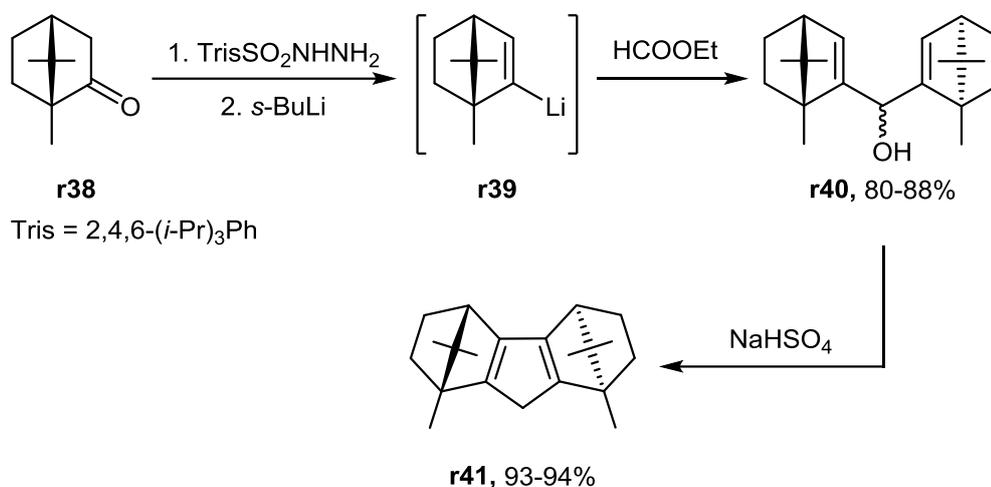
Классический  $\pi$ -лиганд пентаметилциклопентадиен  $\text{Cr}^*\text{H}$  (**r37**) получают присоединением диметил-винил-лития к этилацетату с последующей циклизацией Назарова полученного дивинола **r36** (Схема 1.11)

[25]. Выход конечного соединения **r37** достигает 42%, считая на исходный 2-бромбутен-2 (**r35**).



**Схема 1.11**

Эта последовательность с небольшим изменением на начальной стадии была использована в работе [26] с получением бисборенильного лиганда **r41** (Схема 1.12). Выход дивинола **r40** – 80–88 %, циклопентадиена **r41** – 93–94 %. Данный лиганд обладает  $C_2$  симметрией, то есть при повороте на  $180^\circ$  расположение атомов совпадает с исходным, а, следовательно, координация металла не приводит к образованию смеси диастереомеров.



**Схема 1.12**

Рассмотрим более подробно синтетические превращения лежащие в основе получения соединения **r41**. На первой стадии проводят реакцию Шапиро (*Shapiro R.H.*) – получение виниллитиевых производных из сульфогидразонов соответствующих кетонов под действием избытка основания [27]. Однако реакция имеет несколько ограничений: при использовании тозилгидразонов кетонов литированию подвергается и сама

тозилъная группа, поэтому используют 2,4,6-замещённые бензолсульфокислоты. Кроме того, необходимо использование сильных оснований (*s*-BuLi или *t*-BuLi) [26], в противном случае продуктом реакции является алкен, а не его литиевое производное [28].

Несмотря на эти ограничения данный подход был развит Хальтерманом с соавторами в работе [29]. Они показали возможность получения ряда циклопентадиенов **r43** и **r46a-b** на основе камфоры и содержащие дополнительный заместитель в Sr (метил, *трет*-бутил и фенил) (Схема 1.13). Как и в предыдущем случае, конечной стадией синтеза являлась реакция кислотно-катализируемой циклизации дивинолов **r42** и **r45a-b** в **r43** и **r46a-b** (реакция Назарова).

Авторы отмечают, что данный подход имеет ограничения: при использовании акролеина и его β-замещённых аналогов вместо циклизации Назарова происходит дегидратация с образованием триенов или изомеризация; в случае циклизации **r45b** выход лиганда **r46b** снижен, так как один из диастереомеров не вступает в реакцию Назарова.

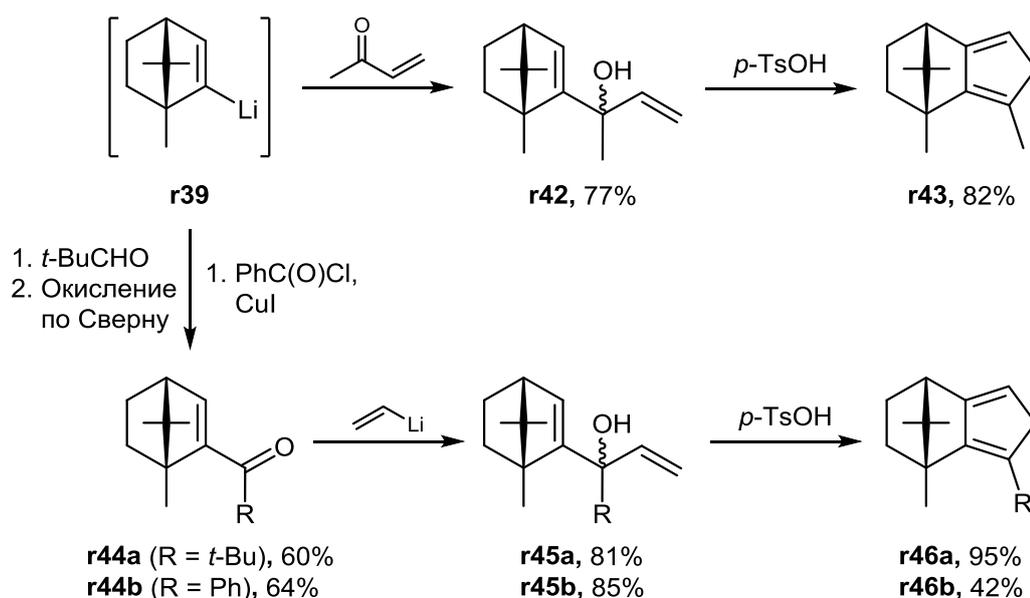


Схема 1.13

Детальное изучение циклизации дивинилкетонов по реакции Назарова отражено в работе [30].

Совершенно иной способ синтеза Ср-лигандов, содержащих борнильный фрагмент, был предложен в работах [9, 31]. Здесь в качестве ключевой стадии используется внутримолекулярная реакция Виттига дикетона **r48** (Схема 1.14), которая позволяет получить аннелированный циклопентенон **r49** с выходом 74 %. Целевой циклопентадиен **r51** получен восстановлением кетогруппы с последующей дегидратацией. Общий выход **r51** по сумме всех стадий составляет 27 %.

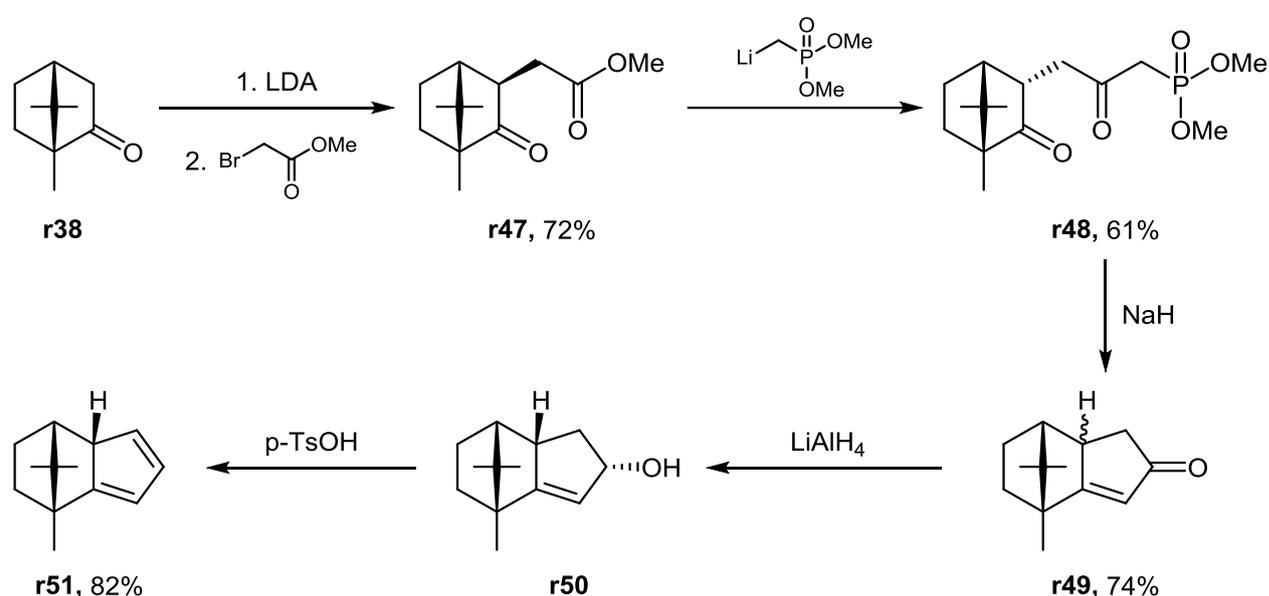


Схема 1.14

В заключении этого раздела хочется привести пример синтеза инденильного лиганда **r53** (Схема 1.15) [22]. Он полностью аналогичен синтезу, представленному выше на схеме 1.9. Однако, преимущество использования камфоры в отличие от ментола – отсутствие эписмеризации на стадии дегидратации. Общий выход **r53** 55 %.

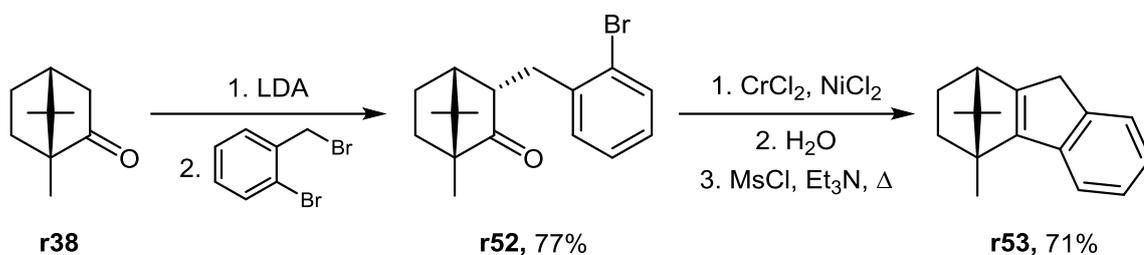


Схема 1.15

### 1.4. Циклопентадиены, содержащие фрагмент пинена

Первый пример синтеза и изучения химических свойств незамещённого циклопентадиена, содержащего фрагмент пинена, представлен в работе группы Лео Паккета (*Paquette L.A.*) [32]; позже его синтез отдельно опубликован в работе [33]. На первой стадии дегидратацией (1*R*)-(–)-нопола **r54** получают диен **r55** (нопадиен) с выходом 51 % (Схема 1.16).

Далее проводят присоединение к нопинону дибромкарбена, получаемого из бромоформа под действием щёлочи, что даёт винилдибромциклопропан **r56** с выходом 71%. На последней стадии **r56** в ходе перегруппировки Скаттебола (*Skattebøl L.*) [34] под действием избытка MeLi получают целевой продукт **r57** с выходом 77 % (Схема 1.16). Общий выход лиганда **r57** по сумме трёх стадий 42 %.

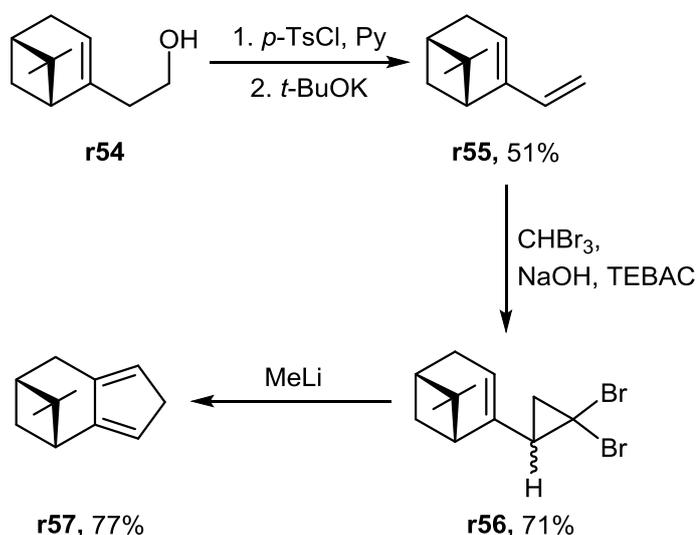


Схема 1.16

Необходимо отдельно указать на возможность прохождения побочной реакции [35] перегруппировки винилдибромциклопропана **r58** в винилаллен **r60** (перегруппировка Доэринга-ЛаФлямма (*von Doering W. E., LaFlamme P.M.*)) [36] (Схема 1.17), что приводит к снижению выхода целевого продукта **r61** и загрязнению его изомерным соединением **r60**.

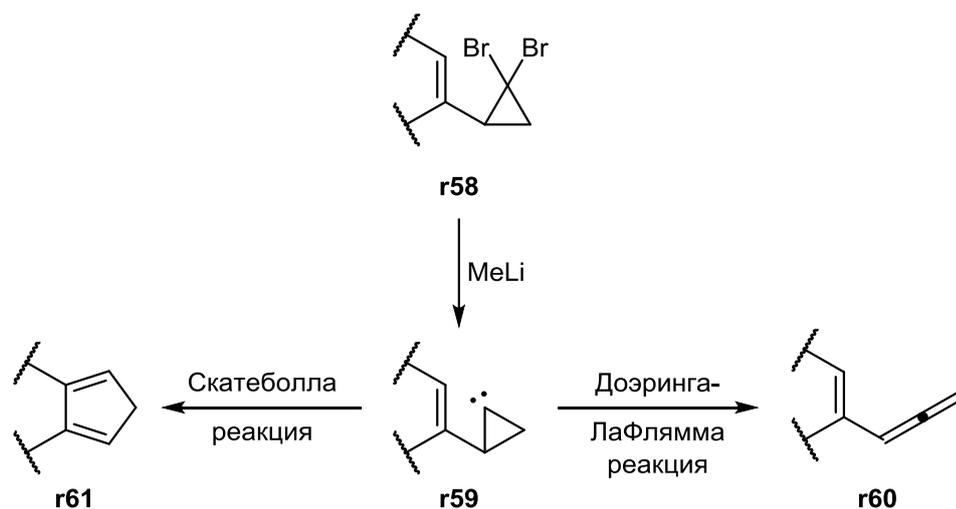


Схема 1.17

Представленный подход оказался надёжным и для получения *анса*-металлоценовых комплексов циркония (Схема 1.18) [37]. Общий выход лиганда **r65** 43 %.

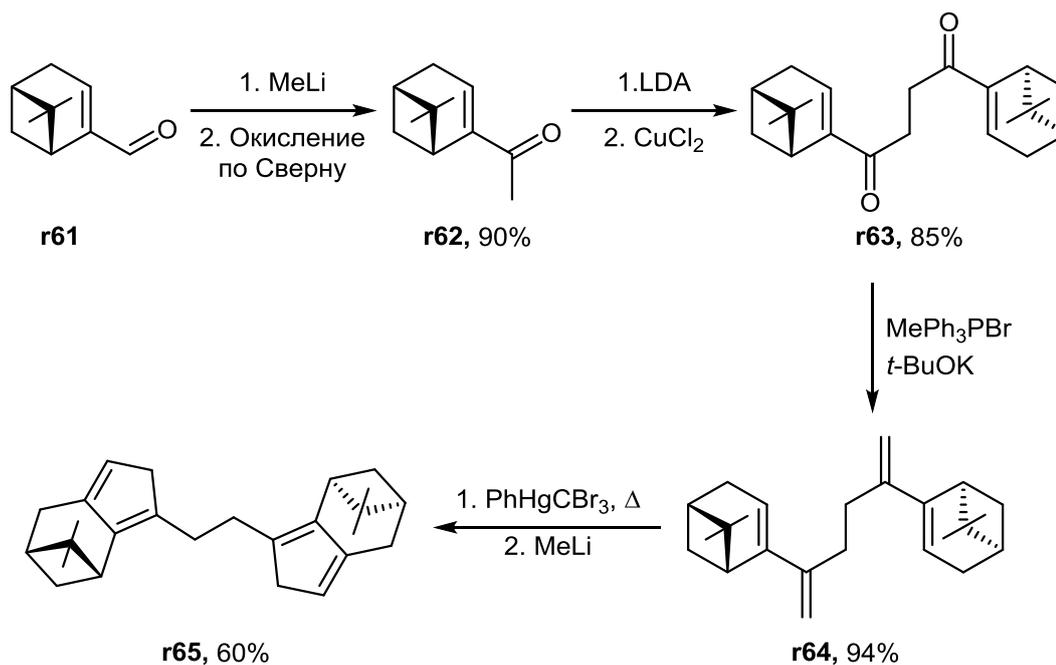


Схема 1.18

Представленный выше подход к сборке циклопентадиеновой системы позволяет сохранить бициклическую структуру пинеильного фрагмента, способного претерпевать камфеновую перегруппировку или разрыв С-С связи моста, так как не имеет стадий, требующих кислых условий.

В работе [38] представлен синтез аннелированного циклопентадиена **r67** на основе (1*S*)-(-)-вербенона **r66** (Схема 1.19), который является продуктом окисления природного β-пинена. На первой стадии вербенон модифицируют по реакции Михаэля с помощью диметилкупрата лития в 4,4-диметилнопинон (**r67**), что создаёт дополнительную пространственную нагрузку в конечном лиганде **r71**. В дальнейшем синтетический путь сборки циклопентадиенового фрагмента аналогичен представленному выше на схеме 1.14. Выход целевого продукта **r71** по совокупности всех стадий составил 7,5 %.

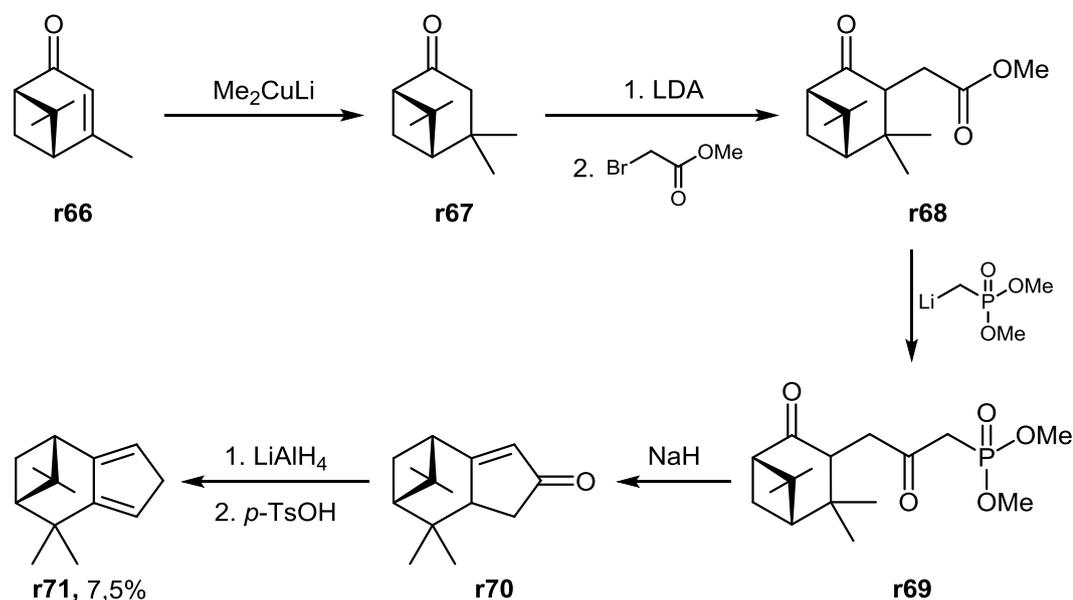


Схема 1.19

Иной подход к синтезу циклопентадиенов из (1*R*)-(+)-нопинона (**r73**) основанный на (3+2)-циклоконденсации представлен в работе [39] (Схема 1.20). В данном случае образование циклопентенона (предшественника  $\text{Cp}$ ) осуществляется с помощью сочетания α,α-дибромкетона и енамина **r74** в

присутствии катализатора  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ . Данный метод, разработанный группой Нойори (Noyori R.), позволяет получать циклопентеноны из разнообразных енаминов [40, 41]. Далее получившийся циклопентенон **r75** восстанавливают алюмогидридом лития в спирт **r76** и дегидратируют в присутствии кислоты в целевой продукт **r77**. Общий выход продукта **r77** составляет 50 %.

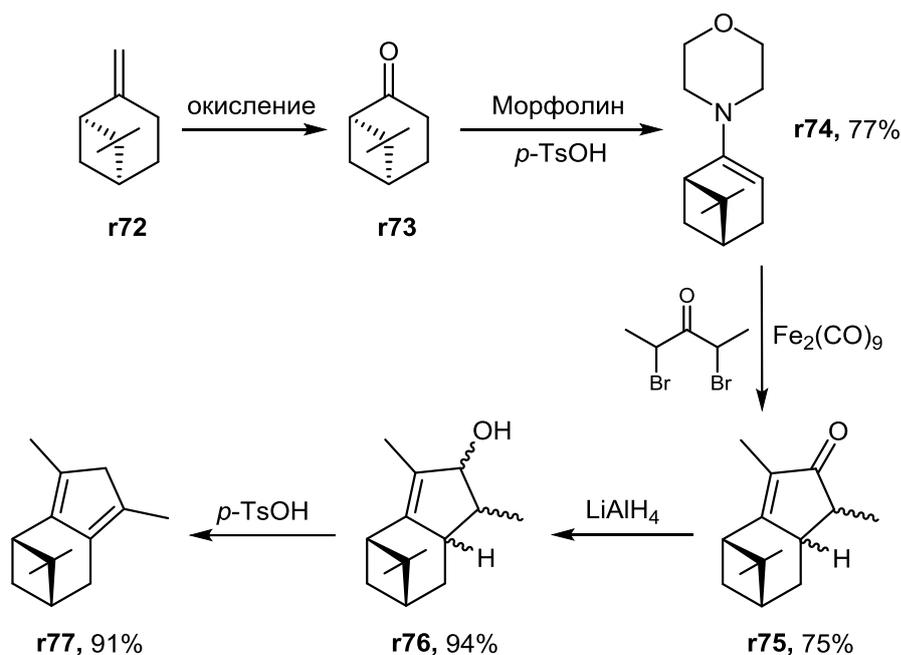


Схема 1.20

Также исходя из (1*S*)-(–)-вербенона **r66** и (1*R*)-(+)-нопинона в работе [42] показана возможность получения анеллированных инденов **r80a-b** (Схема 1.21). Для данного синтеза ключевой стадией является реакция Шапиро, которая уже была описана выше. Суммарный выход инденов **r80a-b** на 3 стадии составил около 12–17 %. Можно отметить различие данной последовательности от представленных здесь синтезов инденов (Схемы 1.10, 1.15 и 1.22): здесь структура индена образуется в ходе кислотно-катализируемой реакции Назарова, а не нуклеофильного присоединения к кетону с последующей дегидратацией.

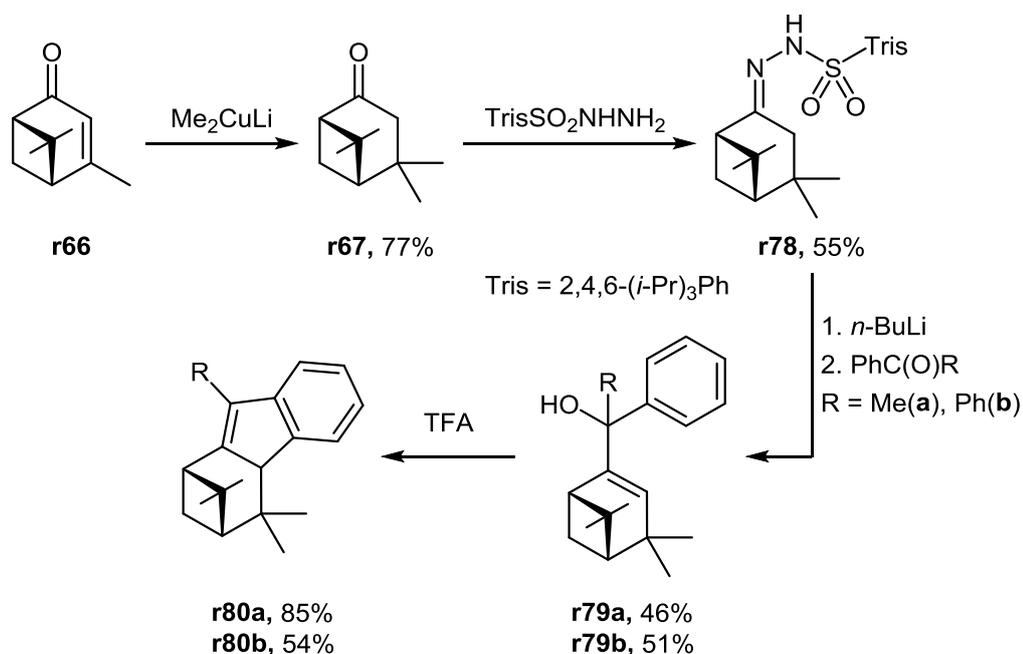


Схема 1.21

На схеме 1.22 показан синтез индена **r82** из (1*R*)-(+)-нопинона (**r73**) аналогичный синтезу инденов **r31a-b** и **r53** представленных на схемах 1.9 и 1.15 [22]. Для данной последовательности выход конечного продукта – индена **r82** в 2 раза ниже, чем при использовании камфоры, что, вероятно, связано с меньшей устойчивостью пинеильного фрагмента в условиях реакции.

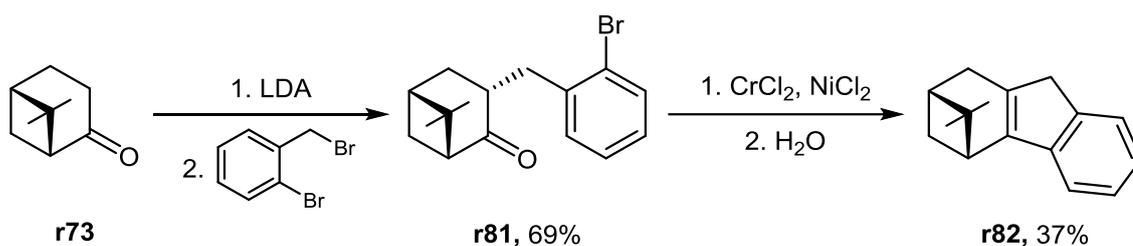


Схема 1.22

В работах [43, 44] показана возможность получения анса-металлоценовых комплексов, содержащих фрагмент (1*S*)-(-)-вербенона **r66** (Схема 1.23). На первой стадии с помощью реакции палладий катализируемого кросс-сочетания вербенона и 1,2-дибромбензола получают инден **r83** с выходом 62 %. Далее последовательно восстанавливают

кетогруппу и дегидратируют получившейся спирт до бензофульвена (**r84**). Восстановление алюмогидридом лития **r84** даёт снова инден **r85**, который далее выступая в качестве нуклеофила присоединяется к диметилфульвену с образованием целевого лиганда **r86** с общим выходом 38 %.

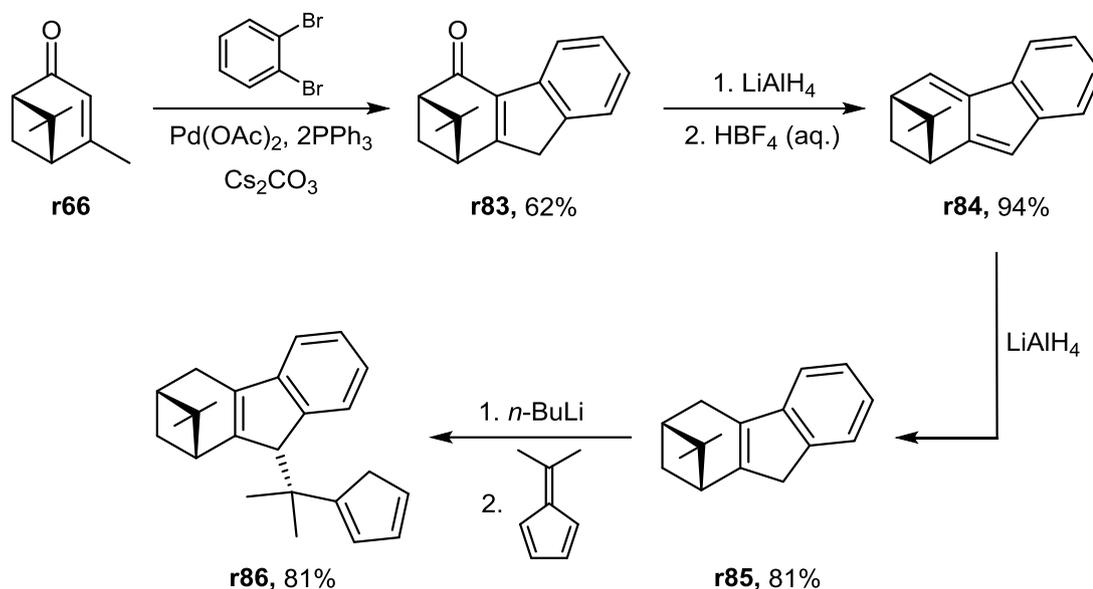


Схема 1.23

### 1.5. Другие циклопентадиены

Единственный пример циклопентадиена, не имеющий сходства с выше представленными, показан в работе [45]. Его получение основано на природном (–)- $\alpha$ -туйоне **r87** (Схема 1.24). Также как и в случае с вербеноном, здесь предварительно увеличивают стерический эффект лиганда введением дополнительной метильной группы с образованием  $\alpha,\alpha$ -диметилкетона **r88**. Далее кетон **r88** переводят в соответствующий эфир енола и трифторметансульфокислоты **r89**, который вводят в реакцию палладий катализируемого кросс-сочетания, что даёт диен **r90** с выходом 69%. Структуру циклопентадиена **r91** получают перегруппировкой Скатеболла.

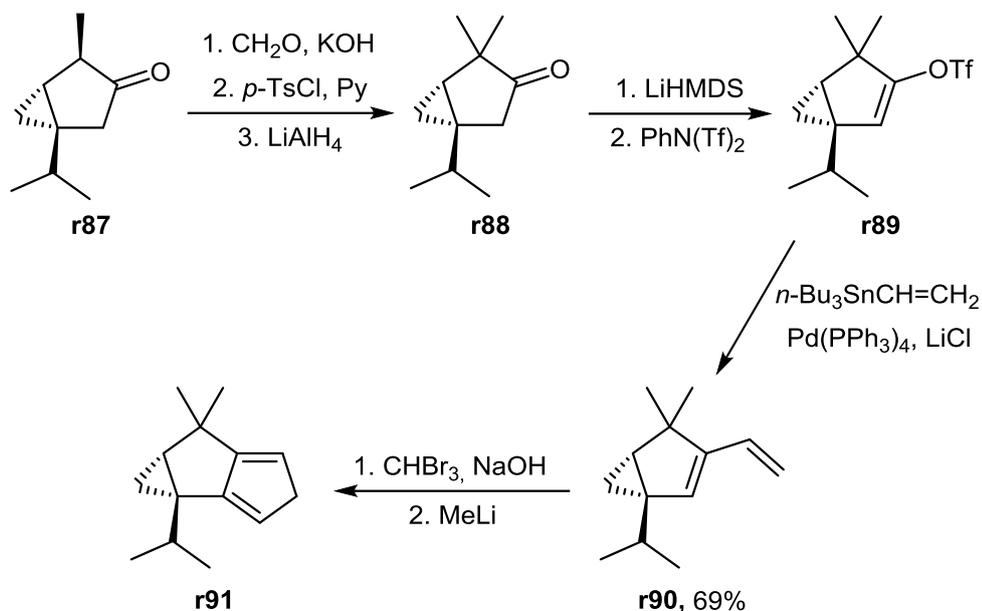


Схема 1.24

## 1.6. Заключение

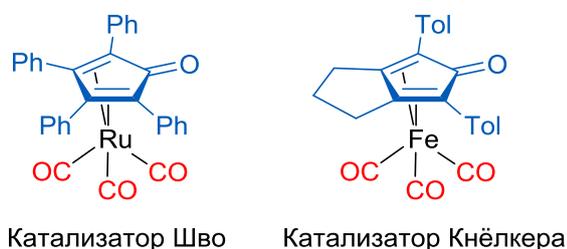
При всём разнообразии оптически активных природных соединений класса терпенов в процессе синтеза конечного лиганда возможно получить очень небольшой спектр хиральных фрагментов: ментильный, борнильный, пинеильный и фрагмент туйона. С одной стороны, это позволяет получать одинаковые структуры из различных стартовых соединений, с другой – многостадийность синтеза и отсутствие или большая стоимость противоположного энантиомера (например, (–)-ментол 700 руб/г, (+)-ментол 3800 руб/г, (+)-камфора 43 руб/г, (–)-камфора 1000 руб/г) не позволяет разработать простой и недорогой синтез хирального лиганда.

Из всех представленных выше синтезов можно выделить основные подходы к созданию конечной структуры лиганда: нуклеофильное замещение  $\text{S}_{\text{N}}2$  типа (наиболее характерно для производных (нео)ментола), циклизация Назарова (для производных борнилена), перегруппировка Скатеболла (для производных пинена) и ряд реакций, основанных на внутримолекулярном нуклеофильном присоединении.

## 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 2.1. Циклопентадиеноновые комплексы родия (I)

С момента открытия Шво (*Shvo Y.*) с сотрудниками [46] каталитических свойств циклопентадиеноновых комплексов рутения в реакциях восстановления кетонов данный тип лиганда привлекает внимание учёных. Так в ходе исследований группой учёных под руководством Кнёлкера (*Knölker H.-J.*) были синтезированы подобные комплексы железа (Схема 2.1) [47], а в дальнейшем обнаружена их каталитическая активность [48].



**Схема 2.1.**

Такие комплексы, как правило, получают реакциями замещения лабильных лигандов на свободный циклопентадиеноны, однако этот подход затрудняет варьирование заместителей из-за труднодоступности и низкой стабильности исходных диенонов.

Более перспективным направлением получения таких комплексов являются реакции образования циклопентадиенонового лиганда непосредственно в координационной сфере металла. Недавно Чатани (*Chatani N.*) с сотрудниками [49] показали возможность получения данного типа комплексов из диенов и CO. Данный подход получил развитие в нашей работе.

В качестве исходного диена нами был выбран 4-метил-*N,N*-бис(3-*n*-толилпропил-2)бензолсульфонамид (**2**), который был получен в две стадии из пропаргилбромида, тозиламида и *n*-йодтолуола (Схема 2.2). Выбор такой



образованием ацетиленидов родия в случае терминальных алкинов, перегруппировка которых в  $\pi$ -комплексы оказывается невозможной, вследствие прочности связи Rh–C. В случае гексина-3 причина не ясна.

На основании химических свойств, растворимости, элементного анализа и характерной полосы  $2060\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре продукта **3** мы предполагаем его 16-электронную конфигурацию, которая образует многоцентровые кластеры за счёт формирования мостиковых связей Rh–Cl–Rh и Rh–O≡C–Rh, образованных по донорно-акцепторному механизму, из-за чего комплекс **3** становится нерастворимым и выпадает в виде жёлто-оранжевого порошка в ходе реакции. Однако, данное свойство упрощает выделение и очистку **3** от примеси исходного диена, который удаляли кипячением в нитрометане. Низкая растворимость комплекса **3** не позволила получить спектры  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР.

Исходя из предположения об олигомерной структуре комплекса нами было изучено взаимодействие **3** с лигандами различной природы. В частности, было обнаружено, что при реакции **3** с 2-х электронными лигандами (ДМСО и пиридин) происходит разрыв мостиковых Rh–Cl или Rh–CO связей с вытеснением молекулы CO, что подтверждалось отсутствием в ИК-спектре характерной полосы поглощения  $2060\text{ см}^{-1}$ . В результате были получены нейтральные 18-электронные комплексы (**4a–b**) с высокими выходами (Схема 2.4).

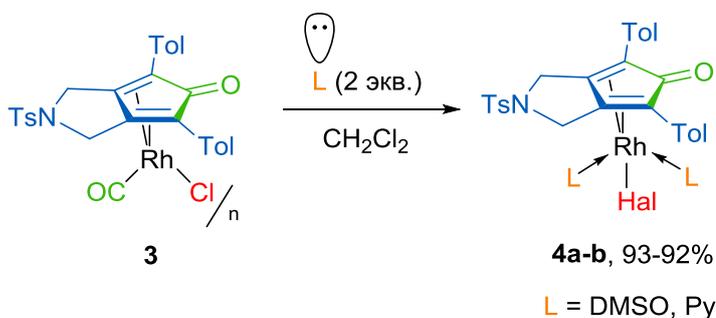
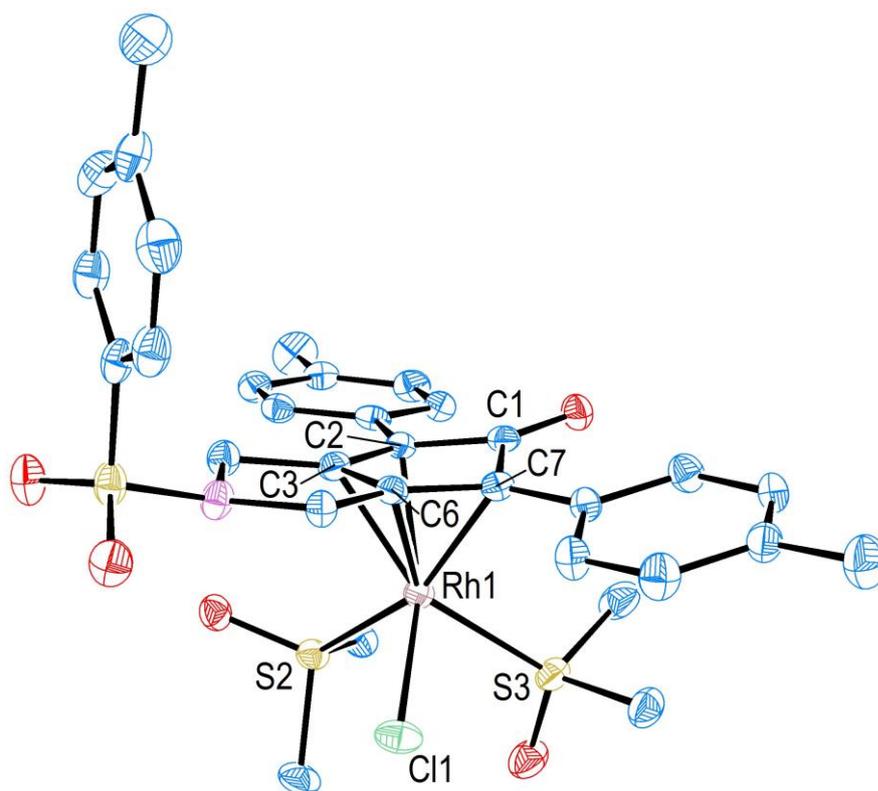


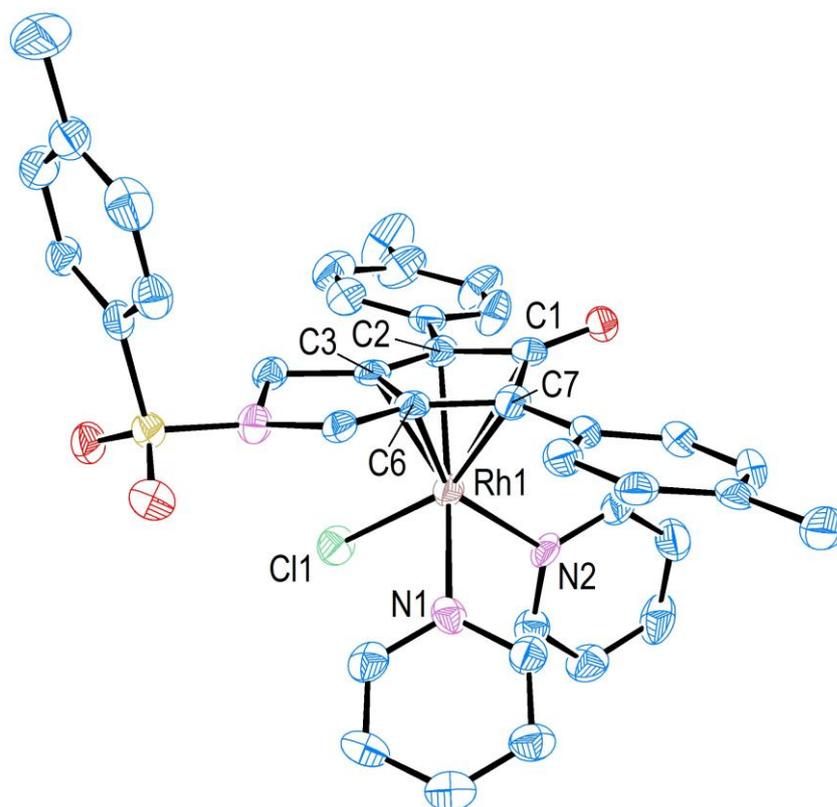
Схема 2.4

Следует отметить, что комплекс  $[(\eta^4\text{-Cpd})\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]_n$  (**3**) легко образует аддукты двойного присоединения 2-х электронных лигандов (ДМСО и пиридин) с образованием 18-электронных аддуктов **4a-b**. В тоже время родственный диеновый комплекс  $[(\text{циклооктадиен})\text{RhCl}]_2$  даёт с пиридином только 16-электронный моноаддукт –  $(\text{циклооктадиен})\text{Rh}(\text{пиридин})\text{Cl}$  [50], что связано с геометрией образующегося комплекса – плоский квадрат (реакция  $[(\text{циклооктадиен})\text{RhCl}]_2$  с ДМСО не даёт стабильного аддукта даже с одной молекулой ДМСО [51]). Эта тенденция была отмечена ранее и для аналогичных комплексов  $[(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4\text{CO})\text{RhCl}]_n$  [52]. Возможность циклопентадиеновых комплексов родия предоставлять сразу два координационных места, как мы предполагаем, может оказать положительное влияние на их каталитическую активность.



**Рисунок 2.1.** Кристаллическая структура комплекса  $(\eta^4\text{-Cpd})\text{RhCl}(\text{DMSO})_2$  (**4a**). Атомы водорода и сольватные молекулы  $\text{CHCl}_3$  не показаны для упрощения восприятия. Избранные межатомные расстояния (Å): Rh1–C1 2.436, Rh1–C2 2.181, Rh1–C3 2.145, Rh1–C6 2.173, Rh1–C7 2.224, Rh1–S2 2.320, Rh1–S3 2.361, Rh1–Cl1 2.422.

При помощи рентгеноструктурного анализа была подтверждена структура комплексов **4a** и **4b** (Рисунки 2.1 и 2.2). В кристаллических структурах комплексов хорошо видно, что СО фрагмент циклопентадиенона отклонён в противоположную сторону от атома родия и в координации с металлом участвует слабо, что характерно для подобных лигандов (например,  $[\text{Ph}_4\text{C}_4\text{C}(\text{O})\text{RhCl}]_n$  [53]).



**Рисунок 2.2.** Кристаллическая структура комплекса  $(\eta^4\text{-Cpd})\text{RhCl}(\text{Py})_2$  (**4b**). Атомы водорода не показаны для упрощения восприятия. Избранные межатомные расстояния (Å): Rh1–C1 2.382, Rh1–C2 2.150, Rh1–C3 2.106, Rh1–C6 2.090, Rh1–C7 2.140, Rh1–N1 2.144, Rh1–N2 2.112, Rh1–Cl1 2.398.

Дополнительно можно указать на слабо выраженный *транс*-эффект – удлинение связей между металлом и  $\pi$ -лигандом по отношению к *транс*-влияющему лиганду (хлорид-анион, ДМСО и пиридин) – так как удлинение связи Rh1–C7 (2,225 Å) по сравнению с Rh1–C2 (2,181 Å) в **4a** невелико. Это также характерно и для комплекса **4b**.

Взаимодействие **3** с *n*-ксилолом в присутствии  $\text{AgPF}_6$  позволяет получить катионный 18-электронный сэндвичевый комплекс **5**. В этой реакции хлорид-анион отщепляется под действием соли серебра, а диссоциация связи Rh–CO осуществляется термически при небольшом нагревании (Схема 2.5).

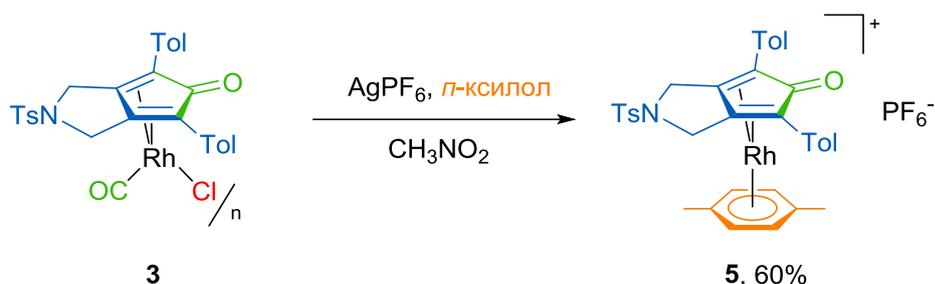
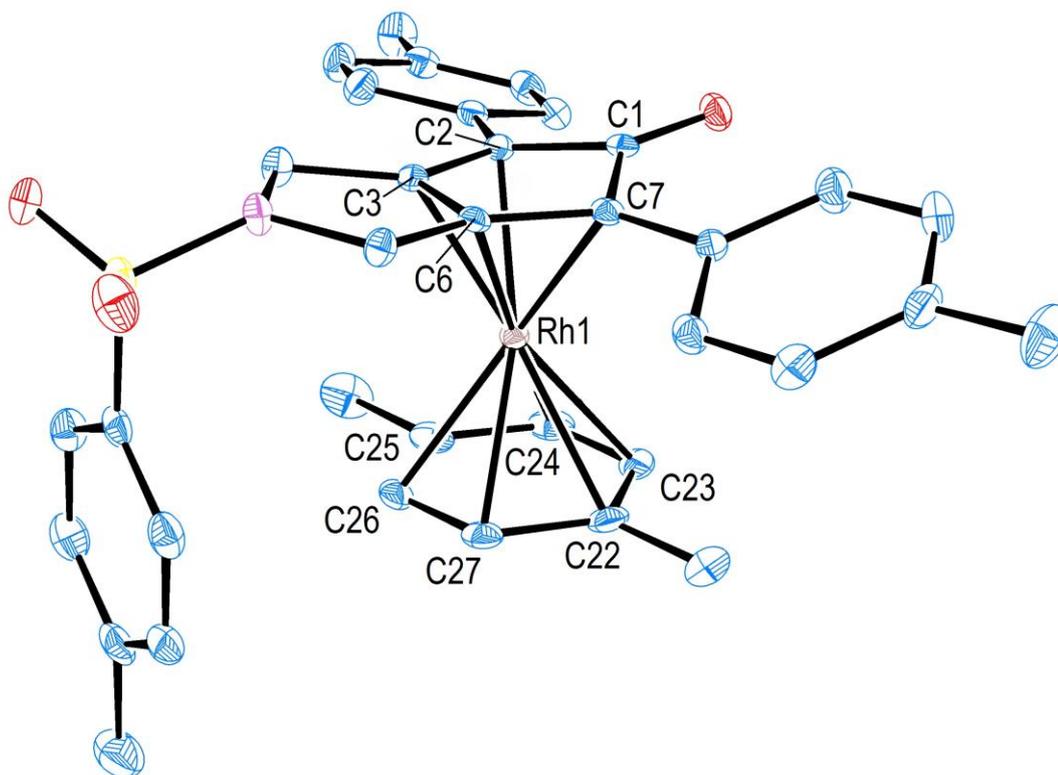


Схема 2.5

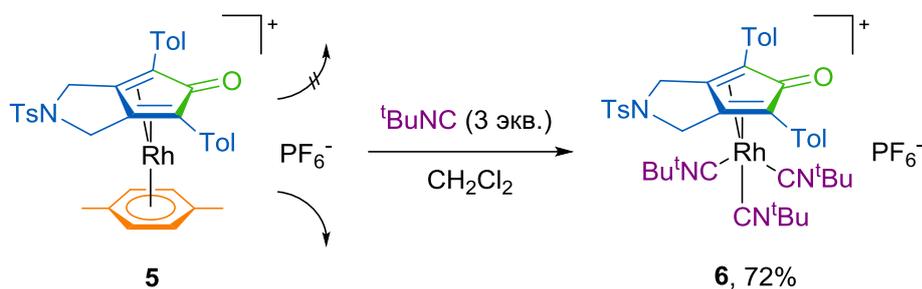
Структура комплекса **5** была подтверждена рентгеноструктурным исследованием (Рисунок 2.3).



**Рисунок 2.3.** Кристаллическая структура комплекса  $[(\eta^4\text{-Cpd})\text{Rh}(\eta^6\text{-}n\text{-ксилол})]\text{PF}_6$  (**5**). Атомы водорода и анион  $\text{PF}_6^-$  не показаны для упрощения восприятия. Избранные

межатомные расстояния (Å): Rh1–C1 2.433, Rh1–C2 2.188, Rh1–C3 2.131, Rh1–C6 2.127, Rh1–C7 2.209, Rh1–C22 2.290, Rh1–C23 2.288, Rh1–C24 2.276, Rh1–C25 2.279, Rh1–C26 2.282, Rh1–C27 2.274, Rh–C<sub>6</sub>(плоскость) 1.793.

Для сравнения прочности связи двух различных  $\pi$ -лигандов с родием в **5** мы исследовали его взаимодействие с различными лигандами: *трет*-бутилизонитрилом и более донорным ареном – *n*-анизидином. В обоих случаях наблюдалось замещение только *n*-ксилола (с сохранением циклопентадиенона) на соответствующий лиганд с образованием 18-электронных катионных комплексов  $[(\eta^4\text{-Cpd})\text{Rh}(\text{CN}^t\text{Bu})_3]\text{PF}_6$  (**6**) и  $[(\eta^4\text{-Cpd})\text{Rh}(n\text{-анизидин})]\text{PF}_6$  (Схема 2.6). Однако, производное с *n*-анизидином в свободном виде выделить не удалось. Аддукт **6** с *трет*-бутилизонитрилом был получен с выходом 72 %, структура которого сходна с примерами из литературы [54, 55].



**Схема 2.6**

В рамках сотрудничества с группой эффективного катализа ИНЭОС РАН под руководством д.х.н. Чусова Д.А. была исследована каталитическая активность полученных нами циклопентадиеновых комплексов родия в реакции восстановительного аминирования альдегидов в присутствии CO. Данная реакция отличается от ранее известных способов восстановительного аминирования источником восстановительного потенциала: в ней восстановление происходит под действием CO, который связывает кислород, переходя в CO<sub>2</sub>.

Было обнаружено, что наибольшая каталитическая активность наблюдалась для катионного сэндвичевого аренового комплекса  $[(\eta^4\text{-Cpd})\text{Rh}(\eta^6\text{-}i\text{-ксилол})]\text{PF}_6$  (**5**): выход амина **7** составил 83% при загрузке катализатора 0,5 мольных %, давлении CO 30 атмосфер, температуре реакции 120 °C и времени проведения реакции 4 часа (Схема 2.7, Таблица 1). Напротив, для остальных комплексов (**3**, **4a-b**, **6**) выход продукта **7** был значительно ниже и находился в пределах 2–26%, что связано с завершённостью внешнего электронного слоя атома родия и прочностью связи Rh-лиганд.

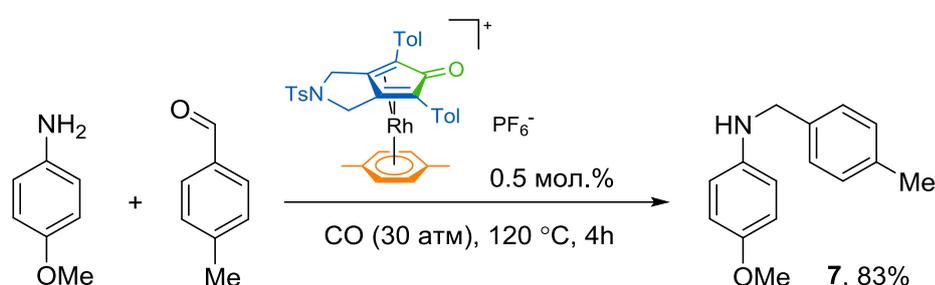


Схема 2.7

Таблица 1. Эффективность катализаторов в реакции восстановительного аминирования альдегидов.

Катализатор					
	<b>3</b>	<b>4a</b>	<b>4b</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Выход <b>7</b> , %	26	2	15	83	2

## 2.2. Циклогексадиенильные комплексы родия (III)

Родиевые комплексы на основе циклопентадиенильных лигандов нашли широкое применение в металлоорганическом синтезе и катализе. Это обусловлено такими свойствами как высокая стабильность, простота получения и высокая прочность связи Rh–Cp. В последние годы были открыты и исследованы множество реакций, катализируемых этими комплексами: C–H-активации ароматических соединений, гидрирование и другие [56]. Также предпринимаются попытки к установлению взаимосвязи каталитических свойств и типа заместителей в лиганде [57, 58]. Однако, при таком глубоком исследовании циклопентадиенильных комплексов родия об их изолобальных аналогах – циклогексадиенильных комплексах – практически ничего не известно (Схема 2.8). Так, описанных в литературе методов синтеза мостиковых циклогексадиенильных лигандов сравнительно мало: присоединение гидрид-аниона [59] или нуклеофила [60] к катионным ареновым комплексам; удаление гидрид-аниона из циклогексадиеновых комплексов [61]; координация фенолятов с комплексами родия (I) [62]; координация дикатиона  $\text{Cp}^*\text{Rh}^{2+}$  с фенолом и последующим отрывом протона OH-группы [63]. Дополнительно известно о синтезе двух отдельных примеров гептаметилциклогексадиенильных комплексов железа [64] и иридия [65].

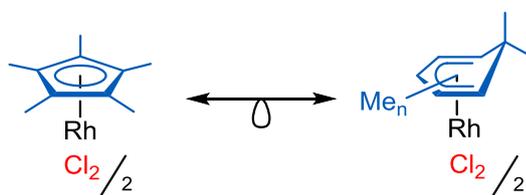


Схема 2.8

Ранее в лаборатории  $\pi$ -комплексов переходных металлов был разработан метод синтеза ареновых тетраметилциклогексадиенильных комплексов рутения реакцией тетраметилциклогексадиена и диметилоктадиенил рутений

хлорида [66]. В связи с чем нами была поставлена задача расширить этот метод на соединения родия.

Многие циклопентадиенильные комплексы родия получают нагреванием соответствующего диена и гидрата хлорида родия (III) в спирте [67, 68]. Однако использование данного метода для тетраметилциклогексадиена не дало положительного результата (Схема 2.9). Поэтому нами был разработан альтернативный синтетический подход.

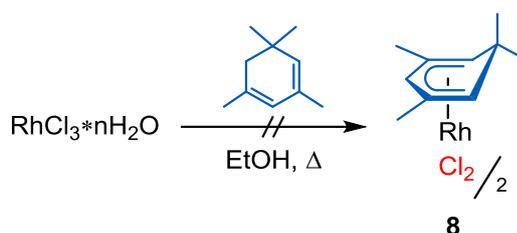


Схема 2.9

Исходный тетраметилциклогексадиен (**11**) был получен в две стадии из изофорона (**9**). На первой стадии к изофору присоединяли MeLi с образованием аллилового спирта **10**, который далее дегидратировали в кислых условиях до смеси диенов **11** и **11'** с выходом 60–70% по сумме двух стадий и в соотношении 1:1 (Схема 2.10). Разделение смеси не производилось, так как в дальнейшей реакции участвовал только диен **11**.

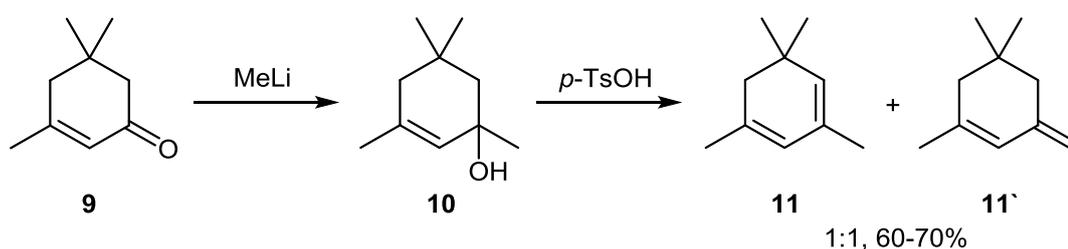


Схема 2.10

В качестве исходного металлорганического соединения был выбран легкодоступный циклооктеновый комплекс родия [(циклооктен) $_2$ RhCl] $_2$  (**12**). Целевой комплекс [( $\eta^5$ -C $_6$ H $_3$ Me $_4$ )RhBr $_2$ ] $_2$  (**15**) был получен в три стадии без выделения промежуточного аддукта **13**. На первой стадии в комплексе **12**

происходило замещение циклооктена на циклогексадиен **11**, что визуально наблюдалось как растворение исходного комплекса с образованием тёмно-красного раствора. Дальнейшее окисление промежуточного комплекса **13** *in situ* избытком брома в присутствии слабого основания  $\text{NaHCO}_3$  (Схема 2.11) дало полибромид  $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{RhBr}_3]_n$  (**14**) с выходом 73%. Для удаления связанного брома через суспензию полибромида **14** в хлороформе при кипении пропускали ток этилена до полного растворения осадка комплекса. Это позволило получить целевой комплекс **15** с выходом 91%. Общий выход комплекса **15** составил 66% считая на  $[(\text{циклооктен})_2\text{RhCl}]_2$ .

Использование больших количеств основания (10 эквивалентов) необходимо, так как образующийся в процессе окисления  $\text{HBr}$  разрушает промежуточный диеновый комплекс **13**, что приводит к снижению выхода **14**. Использование других оснований ( $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) давало продукт с более низким выходом. При использовании вместо  $\text{Br}_2$  других окислителей, таких как  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NBS}$ , происходило полное разрушение комплекса с образованием трудно разделимых продуктов.

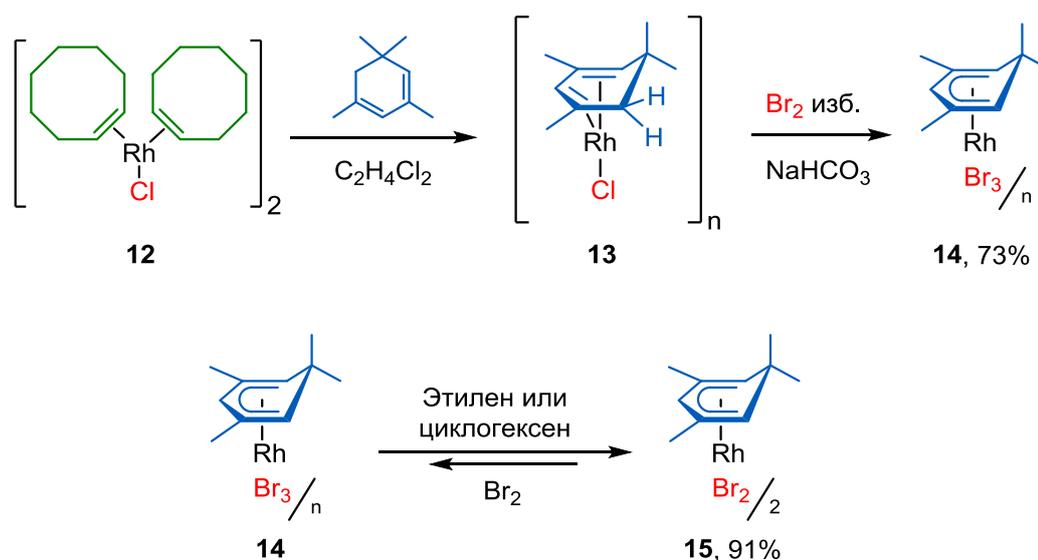


Схема 2.11

Изначально, мы не предполагали образование полибромида **14** в ходе реакции, но малая растворимость полученного продукта в органических растворителях и необычность взаимодействия с такими лигандами как пиридин и трифенилфосфин побудили нас к детальному исследованию строения **14**. В результате элементного анализа было установлено молярное соотношение Rh:Br равное 1:3. Из чего был сделан вывод о вероятной координации свободного брома и комплекса **15** образование которого, по-видимому, связано с использованием избытка брома на 2-ой стадии, что подтверждается возможностью образования **14** из **15** прибавлением свободного брома (Схема 2.11). Дополнительно был проведён ЯМР-опыт: этилен барботировался через суспензию комплекса **14** в  $\text{CDCl}_3$  при небольшом нагревании (Рисунок 2.4. Смесь до реакции). Через 2 часа осадок растворился, а по результатам ЯМР  $^1\text{H}$  (Рисунок 2.5. Смесь после реакции) образовался дибромэтан (соотношение площадей пиков сигналов протонов дибромэтана (выделен красным) и сигналов протонов метильных групп **15** (выделены синим) соответствует стехиометрии реакции), сигналы протонов родиевого комплекса **15** значений не изменили. Так как **14** не растворим в большинстве органических растворителей, это упростило его очистку до простой экстракции примесей хлористым метиленом.

Кроме тетраметилциклопентадиена **11** нами был получен лиганд сходной структуры – *бис*-триметилсиловый эфир димедона (Схема 2.12). Попытка получения родиевого комплекса указанным выше методом не привела к успеху, что связано вероятно с высокой лабильностью связей Si-O, разрушающихся под действием выделяющегося  $\text{HBr}$ . В то же время, разработанный нами синтетический путь был расширен на пентаметилциклопентадиен  $\text{Cp}^*\text{H}$ . В результате был получен комплекс  $[\text{Cp}^*\text{RhBr}_2]_2$  (**16**) (Схема 2.12) с общим выходом 47%.

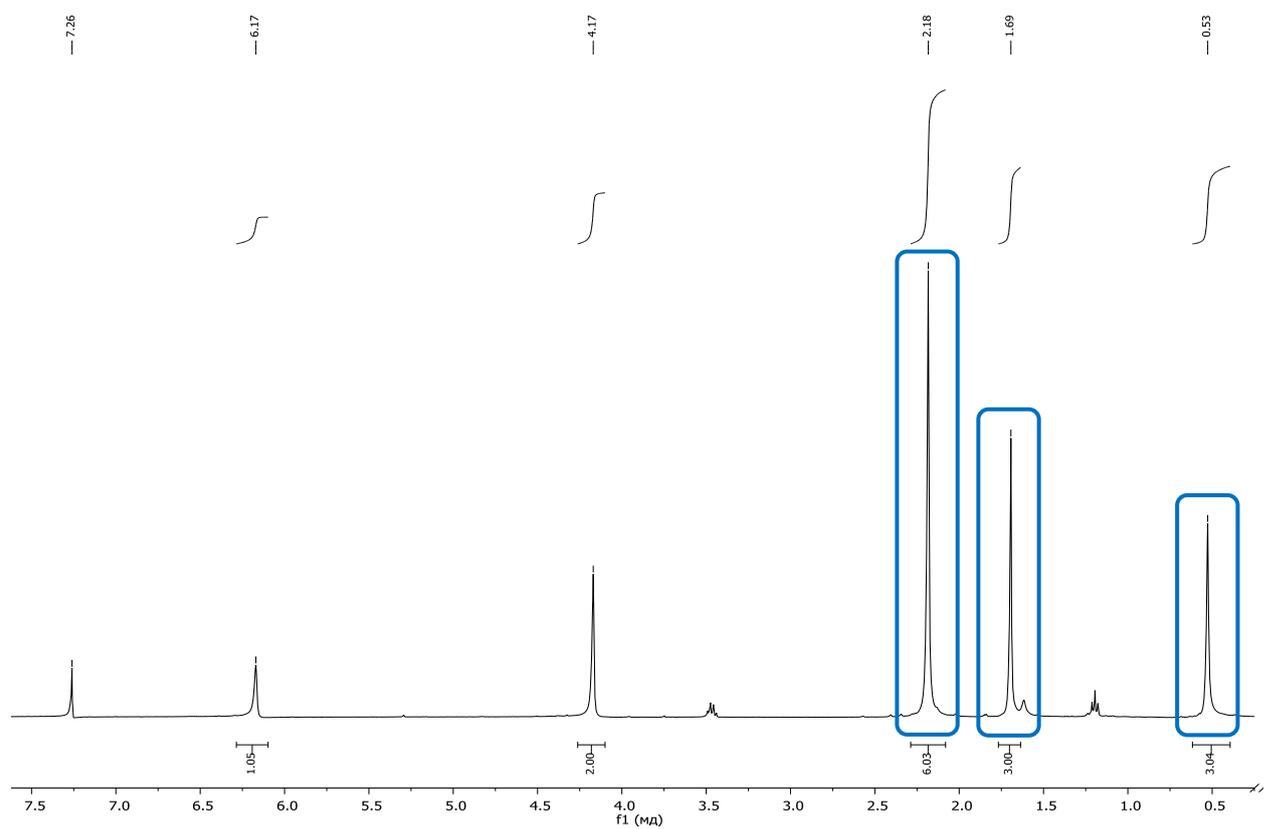


Рисунок 2.4

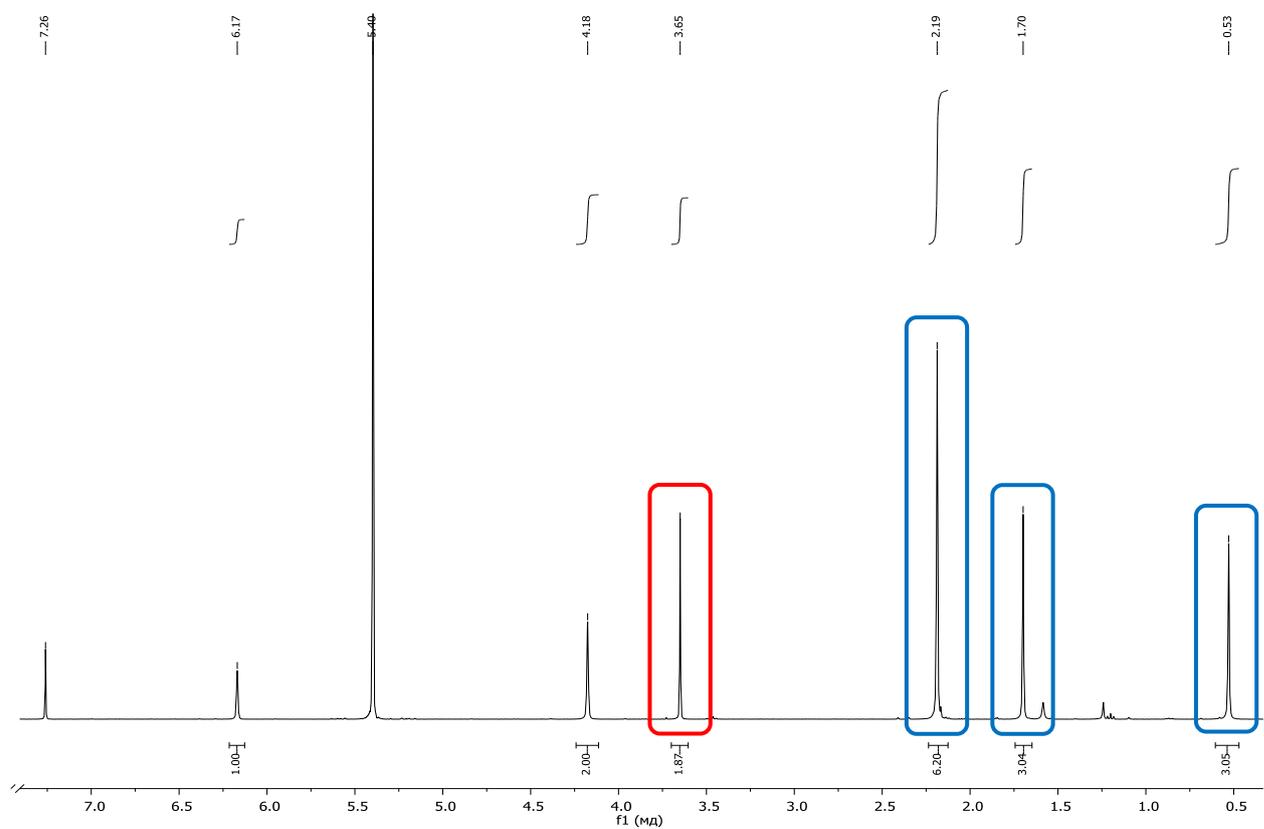


Рисунок 2.5

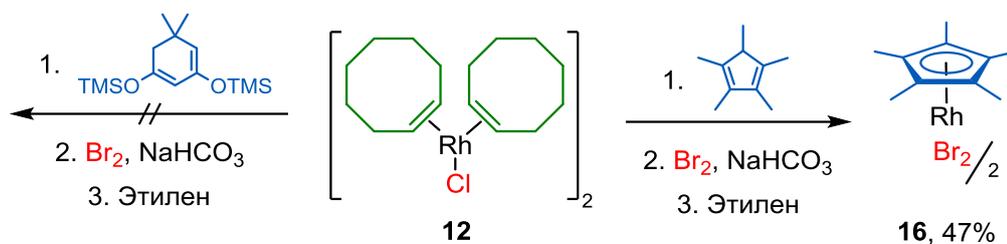


Схема 2.12

Дальнейшие усилия мы сосредоточили на синтезе и исследовании полностью метилированного лиганда  $\text{C}_6\text{Me}_7$ , который должен был прочнее связываться с атомом родия за счёт донорного электронного эффекта метильных групп, а также лучше экранировать атом металла.

В литературе [69] нами был найден подходящий источник гептаметилциклогексадиенила – триен  $\text{C}_6\text{Me}_6=\text{CH}_2$  **19**. Мы получили триен **19** за счёт исчерпывающего метилирования мезитилена с образованием стабильной соли **18** и последующим депротонированием при обработке раствором щёлочи (Схема 2.13).

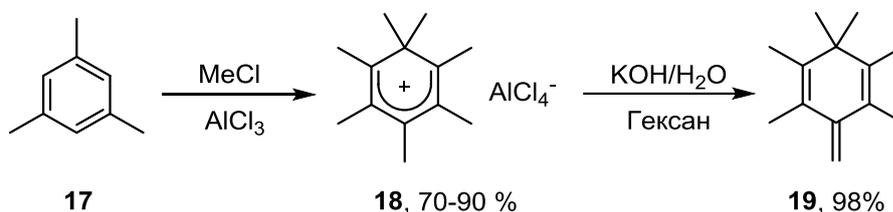
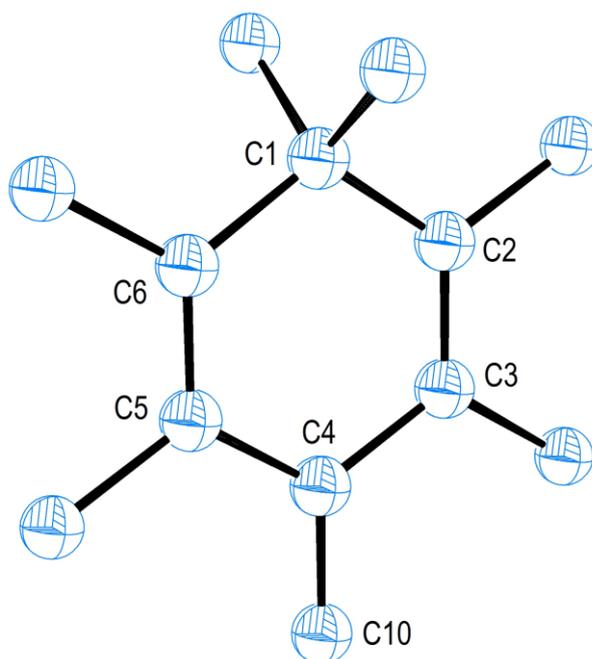


Схема 2.13

Литературная методика была нами улучшена: стадия очистки от мезитилена и продуктов его метилирования производилась на стадии получения соли **18** экстракцией примесей диэтиловым эфиром и толуолом. Это позволило повысить выход триена **19** до 98 % и упростить его получение за счёт исключения этапа удаления примесей.

Стоит отметить различия в стабильности при хранении **18** и **19**: триен **19** храниться в инертной атмосфере при  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  около 2 месяцев, тогда как соль **18** может храниться без доступа влаги и воздуха несколько лет при комнатной температуре.

Строение триена **19** было исследовано методом рентгеноструктурного анализа (Рисунок 2.6). Длины двойных и связывающих их одинарных связей (1,35 Å и 1,47 Å соответственно) близки к таковым в молекуле бутадиена (1,34 Å и 1,47 Å соответственно [70]), что указывает на сопряжение двойных связей в молекуле.



**Рисунок 2.6.** Кристаллическая структура триена  $C_6Me_6=CH_2$  (**19**). Атомы водорода не показаны для упрощения восприятия. Избранные межатомные расстояния (Å): C1–C2 1.515, C1–C6 1.518, C2–C3 1.340, C3–C4 1.476, C4–C5 1.470, C5–C6 1.343, C4–C10 1.351.

Целевой комплекс  $[(\eta^5-C_6Me_7)RhCl_2]_2$  (**21**) был получен в две стадии без выделения промежуточного аддукта **20**: замещение циклооктенового лиганда в  $[(\text{циклооктен})_2RhCl]_2$  (**12**) на триен **19**; присоединение к промежуточному комплексу **20** HCl, получаемого *in situ* из TMSCl и избытка метанола (Схема 2.14). Первая стадия – замещение циклооктена на триен – имеет сравнительно низкую скорость: для полного завершения реакции при комнатной температуре необходимо 5 суток. Это связано с большим числом метильных групп в триене **19**, которые создают значительное стерическое препятствие при координации с атомом металла.

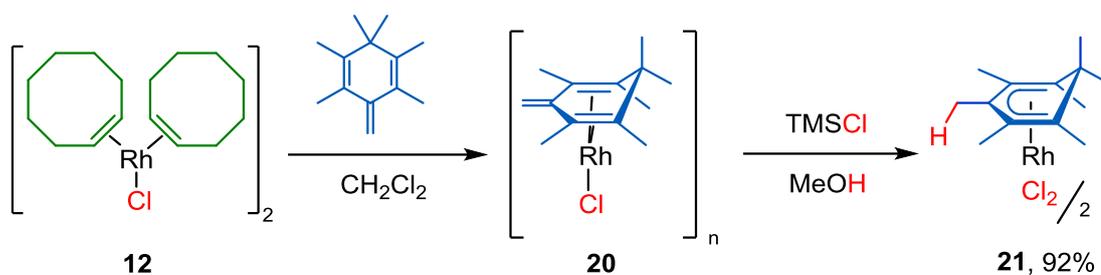


Схема 2.14

Использование в качестве источника HCl смеси триметилсилилхлорида и метанола связано с упрощением проведения синтеза: генерация сухого HCl происходит *in situ*, что позволяет избежать воды в реакционной смеси. Образующийся в результате реакции триметилметоксисилан легко удалялся при выделении комплекса.

Разработанный нами метод синтеза является новым и отличается от описанных ранее методов получения циклопентадиенильных и тетраметилциклогексадиенильных комплексов родия. При использовании в качестве исходного соединения [(циклооктен)<sub>2</sub>IrCl]<sub>2</sub> в реакциях синтеза циклогексадиенильных комплексов не привело к получению целевого продукта как в случае *тетра*-, так и в случае *гепта*-замещённого лиганда.

Для установления прочности связывания лиганда **19** с металлом мы попытались повторить синтез [(η<sup>5</sup>-C<sub>6</sub>Me<sub>7</sub>)RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**21**) используя в качестве исходного комплекса [(циклооктадиен)RhCl]<sub>2</sub>. Оказалось, что триен **19** уже не способен вытеснить циклооктадиен. Это показывает, что по силе связывания **19** занимает промежуточное положение между донорными алкенами и диенами.

Нам также удалось получить комплекс [(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>=CH<sub>2</sub>)Rh(циклооктадиен)]PF<sub>6</sub> (**23**), содержащий η<sup>6</sup>-координированный триен **19**, по реакции хлоридного комплекса [(циклооктадиен)RhCl]<sub>2</sub> (**22**) с C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>=CH<sub>2</sub> в присутствии AgPF<sub>6</sub> (Схема 2.15). Соль серебра необходима для освобождения координационных мест на атоме родия за счёт связывания атома хлора.

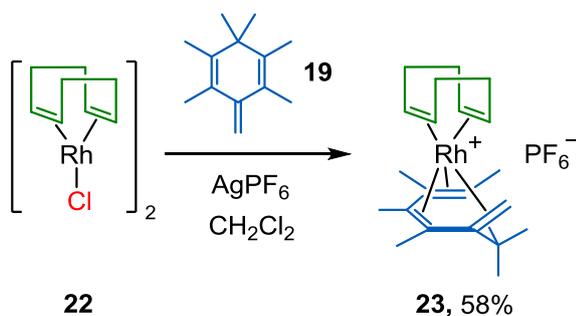
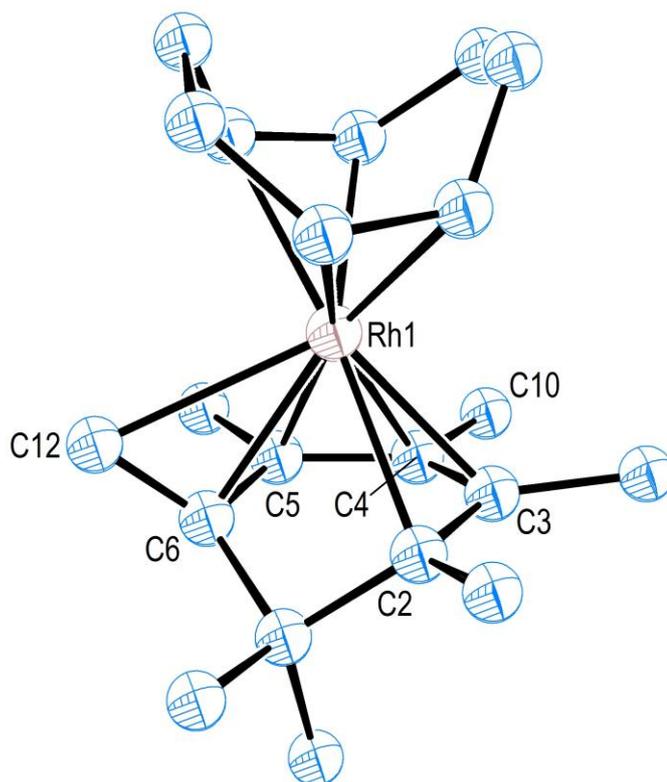


Схема 2.15

С помощью метода рентгеноструктурного анализа было исследовано строение комплекса **23** (Рисунок 2.7). В кристаллической структуре комплекса хорошо видно, что экзоциклическая двойная связь C6–C12 перемещена относительно исходного положения и сильно отклонена от плоскости цикла в сторону родия.



**Рисунок 2.7.** Кристаллическая структура комплекса  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6=\text{CH}_2)\text{Rh}(\text{циклооктадиен})][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  (**23**). Противоион и атомы водорода не показаны для упрощения восприятия. Избранные межатомные расстояния (Å): C1–C2 1.540, C1–C6 1.525, C2–C3 1.418, C3–C4 1.446, C4–C5 1.424, C5–C6 1.471, C4–C10 1.511, C6–C12 1.377, Rh1–C2 2.275, Rh1–C3 2.231, Rh1–C4 2.284, Rh1–C5 2.187, Rh1–C6 2.226, Rh1–C24 2.520.

Для установления причины миграции двойной связи нами был произведён расчёт значений энергий образования как свободных триенов, так и координированных с фрагментом [(циклооктадиен)Rh]<sup>+</sup> методом DFT (Схема 2.16). Было обнаружено, что в отсутствие координации металла триен **19** с 1,4,6-расположением двойных связей на 2,9 ккал·моль<sup>-1</sup> более стабилен, чем его изомер 1,3,6-триен **19'**. Напротив, родиевый комплекс **23** с 1,3,6-триеном на 9,5 ккал·моль<sup>-1</sup> более стабилен, чем его гипотетический изомер **23'** с 1,4,6-триеном. Следует отметить, что экзоциклическая двойная связь в комплексе **23** координирована с атомом родия, в то время как в изомере **23'** она отклонена в противоположную сторону от металла. По-видимому, эффективная координация с тремя связями 1,4,6-триена в **23'** невыгодна по геометрическим причинам.

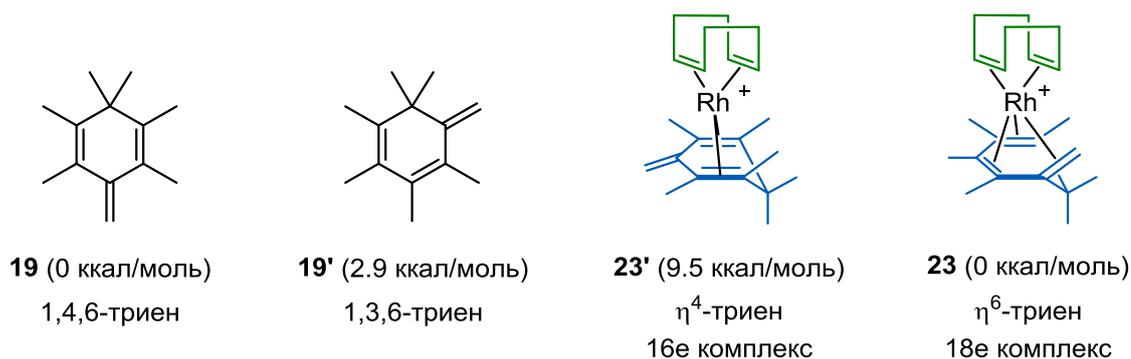
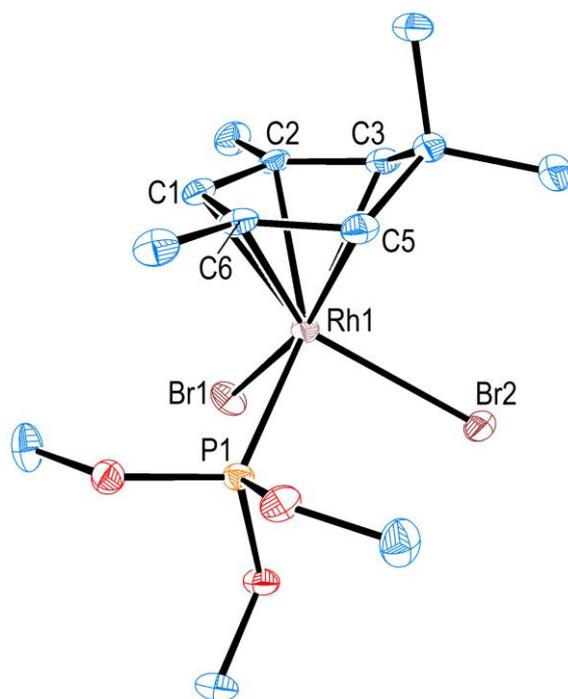


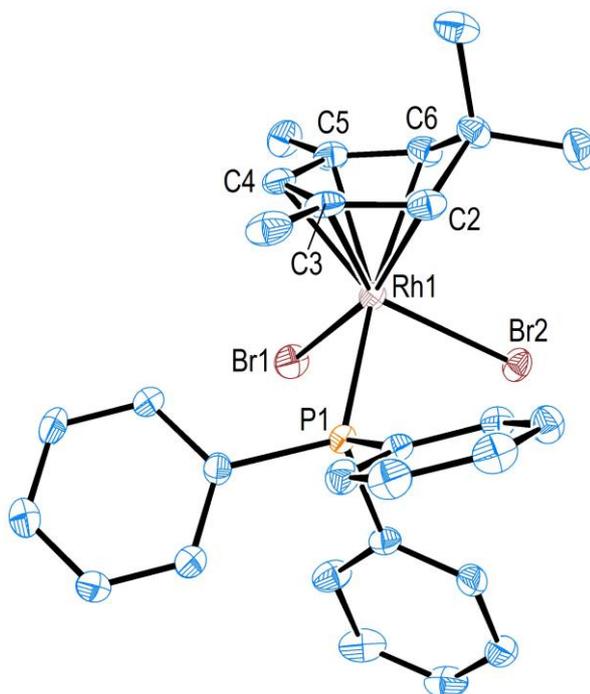
Схема 2.16

Мы предположили, что циклогексадиенильные комплексы с галогенидными лигандами [(η<sup>5</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>4</sub>)RhBr<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**15**) и [(η<sup>5</sup>-C<sub>6</sub>Me<sub>7</sub>)RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**21**) имеют димерную структуру, обусловленную образованием мостиковых связей Rh-Cl между 16-электронными фрагментами (циклогексадиенил)RhHal<sub>2</sub>, и свойства подобные своему циклопентадиенильному аналогу [Cp\*RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Для подтверждения этого предположения было изучено взаимодействие **15** и **21** с лигандами различной природы.

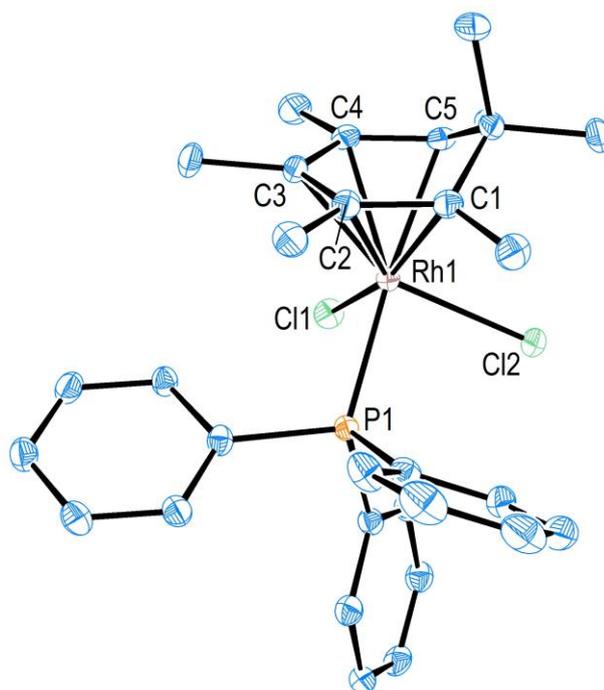




**Рисунок 2.8.** Кристаллическая структура комплекса  $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{RhBr}_2(\text{P}(\text{OMe})_3)$  (**24a**). Атомы водорода не показаны для упрощения восприятия. Избранные межатомные расстояния (Å): C5–C6 1.424, C6–C1 1.418, C1–C2 1.458, C2–C3 1.382, Rh1–C1 2.183, Rh1–C2 2.316, Rh1–C3 2.409, Rh1–C5 2.173, Rh1–C6 2.182, Rh1–P1 2.226, Rh1–Br1 2.564, Rh1–Br2 2.542.



**Рисунок 2.9.** Кристаллическая структура комплекса  $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{RhBr}_2(\text{PPh}_3)$  (**24c**). Атомы водорода не показаны для упрощения восприятия. Избранные межатомные расстояния (Å): C2–C3 1.420, C3–C4 1.420, C4–C5 1.441, C5–C6 1.392, Rh1–C3 2.166, Rh1–C6 2.329, Rh1–Br1 2.542, Rh1–Br2 2.525(10), Rh1–P1 2.315.



**Рисунок 2.10.** Кристаллическая структура комплекса  $(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_7)\text{RhCl}_2(\text{PPh}_3)$  (**24d**). Атомы водорода не показаны для упрощения восприятия. Избранные межатомные расстояния (Å): C1–C2 1.430, C2–C3 1.454, C3–C4 1.434, C4–C5 1.408, Rh1–C2 2.209, Rh1–C5 2.277, Rh1–Cl1 2.416, Rh1–Cl2 2.436, Rh1–P1 2.360.

Необходимо отметить наличие сильного *транс*-эффекта фосфорного лиганда в данных структурах: длины связи Rh1–C6 (2,329 Å) в **20c** и Rh1–C5 (2,277 Å) в **20d** расположенные в *транс*-положении к связи Rh–P имеют заметно большую длину по сравнению с остальными связями Rh–C (в среднем 2,198 Å в **20c** и 2,217 Å в **20d**). Напротив, в сходном комплексе  $\text{Cp}^*\text{RhCl}_2(\text{PPh}_3)$  длины связей Rh–C имеют близкую длину (2,193–2,217 Å) вне зависимости от лиганда, расположенного в *транс*-положении. Дополнительно можно сказать, что увеличение числа донорных заместителей (метильных групп) в кольце уменьшило значение *транс*-эффекта, а, следовательно, увеличило прямое донирование электронной плотности на металл, что способствует увеличению прочности связывания циклогексадиенильного фрагмента с родием.

Также при сравнении со сходным комплексом  $\text{Cp}^*\text{RhCl}_2(\text{PPh}_3)$  длины связей Rh–C в *транс*-положении к связи Rh–P составляют 2,211 Å и 2,217 Å,

что несколько меньше, чем для циклогексадиенильных комплексов при близком значении остальных трёх связей Rh-C (2,193 Å для  $\text{Cp}^*\text{RhCl}_2(\text{PPh}_3)$  [71]).

Для аддукта **24d** было обнаружено влияние температуры на форму сигналов метильных групп лиганда. При температуре +16 С (Рисунок 2.10) наблюдается сильно уширенный синглет (выделен красным) двух метильных групп вследствие заторможенного вращения лиганда относительно металлического центра. Если температуру образца повысить до +42 С, то вращение ускоряется и сигнал приближается к форме пика (Рисунок 2.11).

Необычным поведением при координации *трет*-бутилизонитрила отличается трибромидный комплекс **14**. Так же, как и в случае комплексов **15** и **21** происходит вытеснение циклогексадиенильного лиганда, но из-за

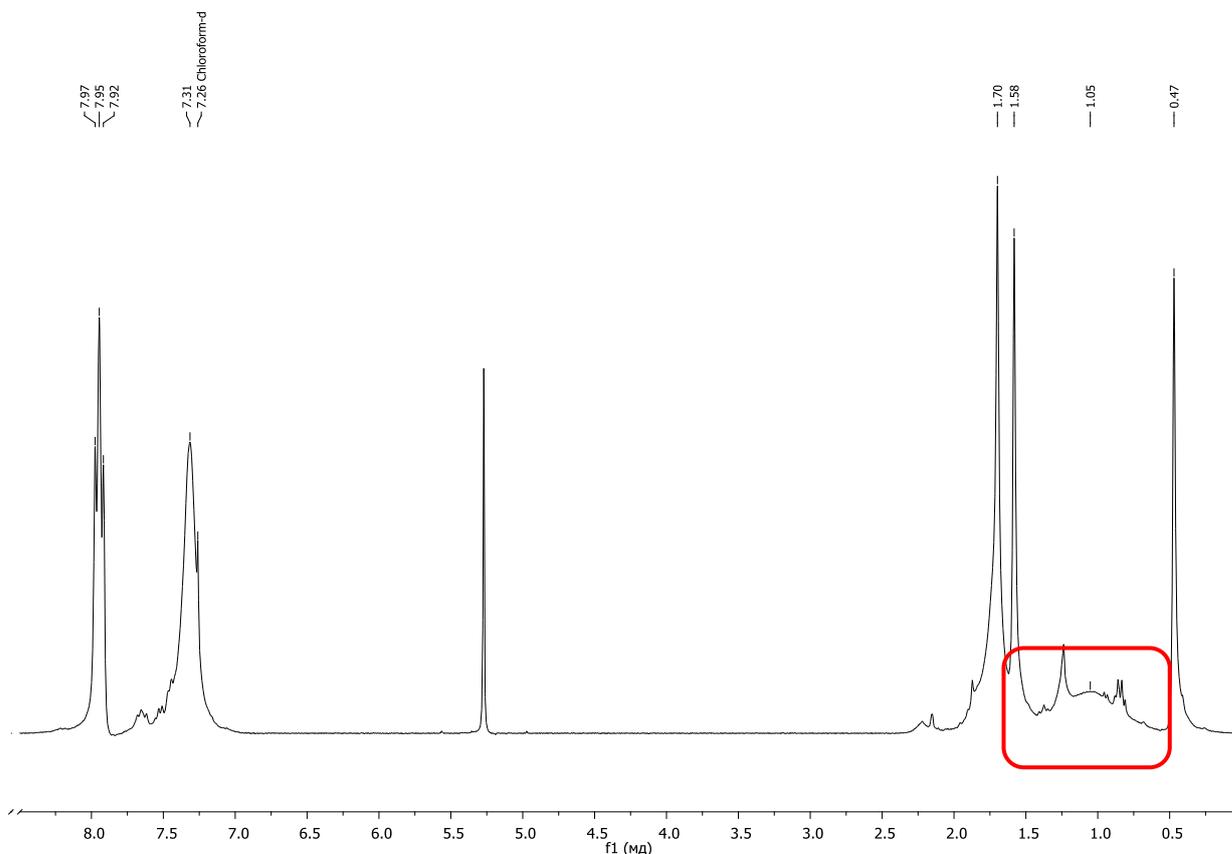


Рисунок 2.10

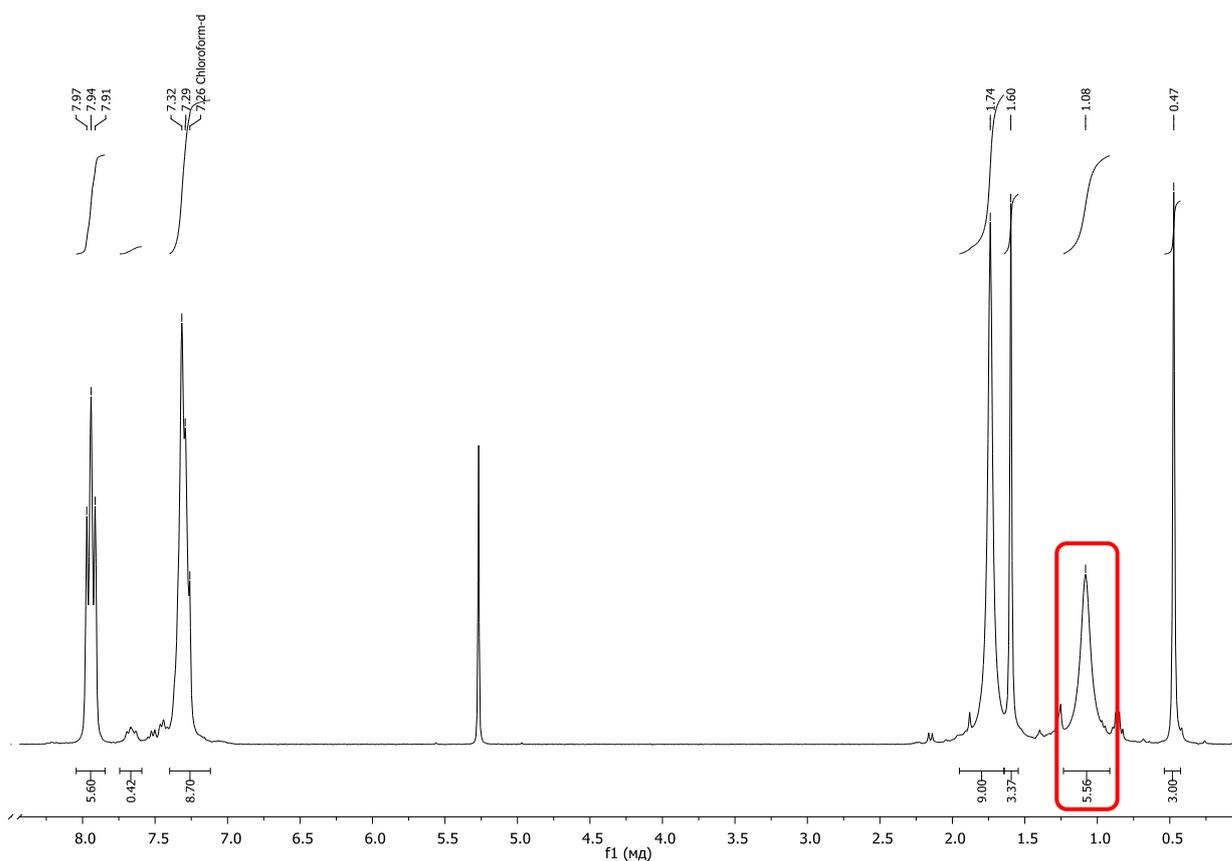


Рисунок 2.11

наличия координированного брома в молекуле в значительных количествах образуется комплекс бромида родия (III) и изонитрила –  $(t\text{-BuNC})_3\text{RhBr}_3$  (**25**) (Схема 2.18).

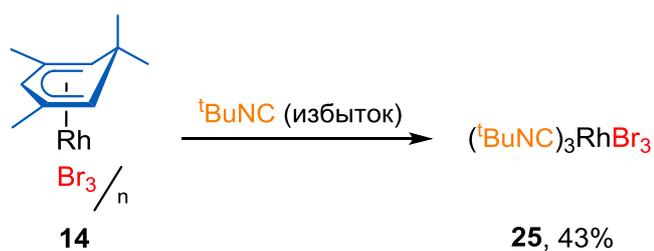
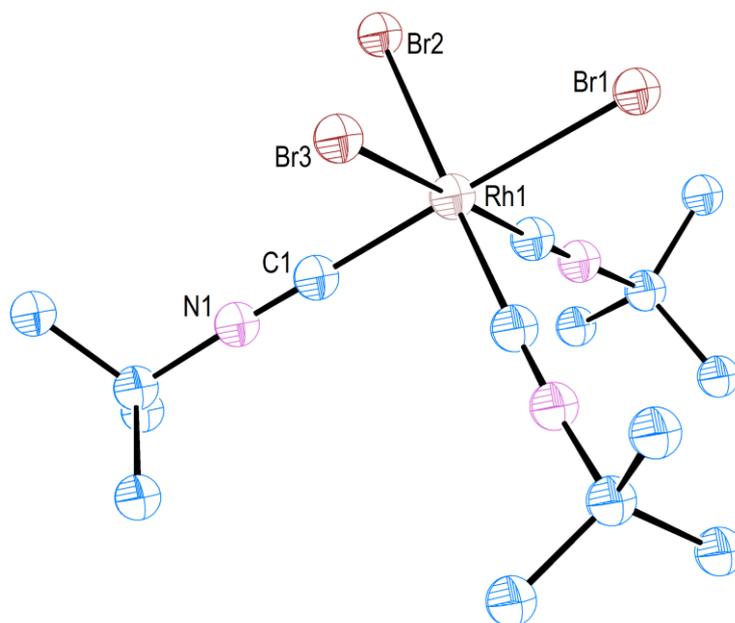


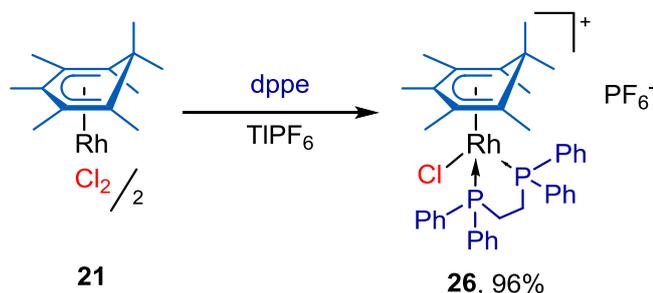
Схема 2.18

Строение соединения **25** было подтверждено с помощью метода рентгеноструктурного анализа (Рисунок 2.12).



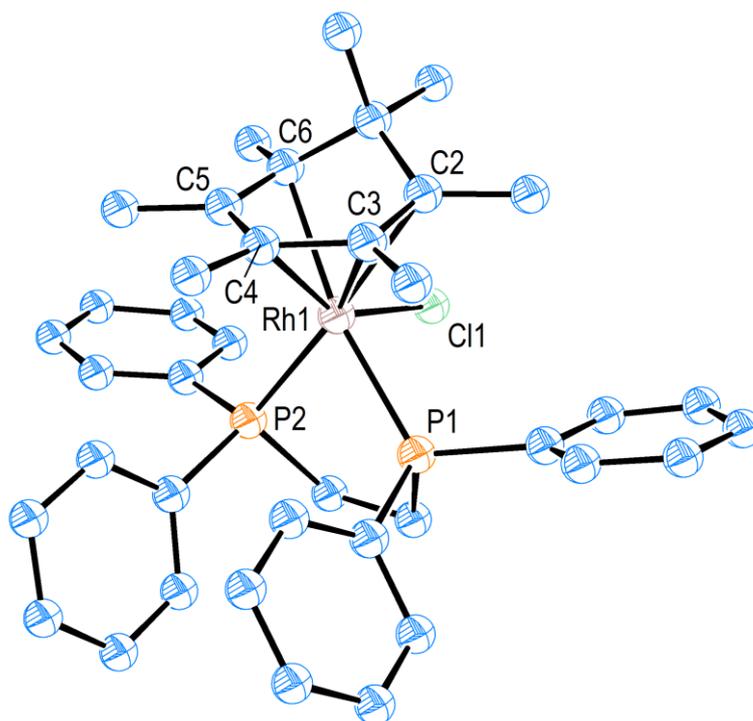
**Рисунок 2.12.** Кристаллическая структура комплекса  $(t\text{-BuNC})_3\text{RhBr}_3$  (**20**). Атомы водорода не показаны для упрощения восприятия. Избранные межатомные расстояния (Å): Rh1–Br1 2.502, Rh1–C1 1.945, C1–N1 1.143.

Для взаимодействия **21** с бидентатным 4-х электронным лигандом 1,2-бис(дифенилфосфино)этан (dppe) потребовалось дополнительно освободить координационное место на атоме родия путём связывания одного атом хлора с помощью  $\text{TIPF}_6$ . В результате был получен катионный 18-электронный комплекс **26** с выходом 96 % (Схема 2.19). Строение **26** было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (Рисунок 2.13).



**Схема 2.19**

Монокатионный комплекс **26** имеет особенности  $^1\text{H}$  ЯМР спектра: форма сигналов метиленовых групп в dppe имеет искажённую форму – уширенный триплет (Рисунок 2.14, выделены красным). Это является



**Рисунок 2.13.** Кристаллическая структура комплекса  $(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_7)\text{RhCl}(\text{dppe})\text{PF}_6$  (**26**). Атомы водорода и противоион не показаны для упрощения восприятия. Избранные межатомные расстояния (Å): C2–C3 1.432, C3–C4 1.472, C4–C5 1.512, C5–C6 1.382, Rh1–P1 2.338, Rh1–P2 2.342, Rh1–C2 2.310, Rh1–C3 2.217, Rh1–C4 2.251, Rh1–C5 2.274, Rh1–C6 2.323.

следствием медленного вращения фрагмента  $\text{Rh}(\text{dppe})\text{Cl}$  относительно лиганда, в результате чего в растворе существует смесь изомеров, имеющих несколько различные значения химических сдвигов протонов этиленового фрагмента dppe.

Также для **15** и **21** характерно образование сэндвичевых дикатионных 18-электронных комплексов **27** и **28** с донорными аренами (мезитиленом в случае **15** и гексаметилбензолом в случае **21**) с умеренными выходами (Схема 2.20). Первоначальная попытка использовать  $\text{TlBF}_4$  оказалась неудачной, вероятно, по причине меньшего сродства таллия к хлору ( $\text{IP}_{\text{TlCl}} = 1,7 \cdot 10^{-4}$ ), чем у серебра ( $\text{IP}_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10}$ ).

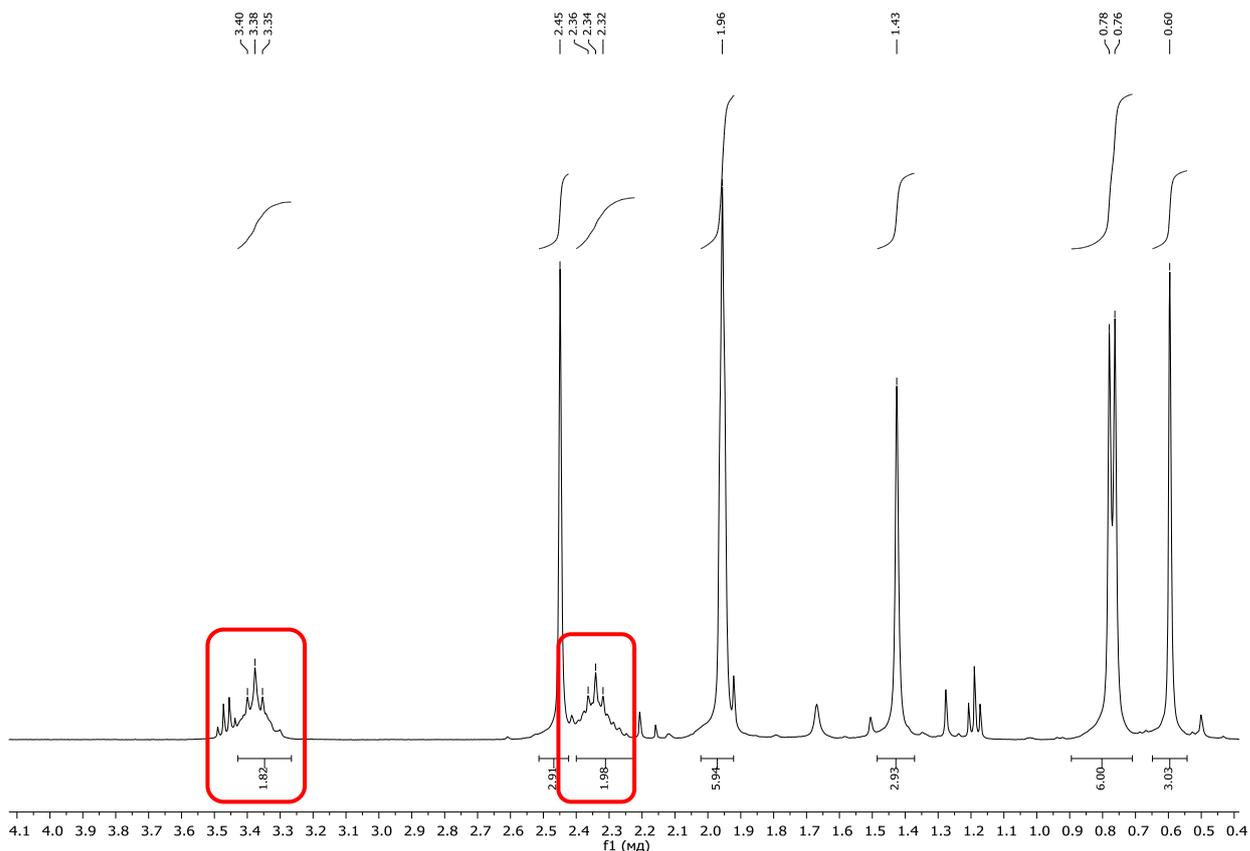


Рисунок 2.14

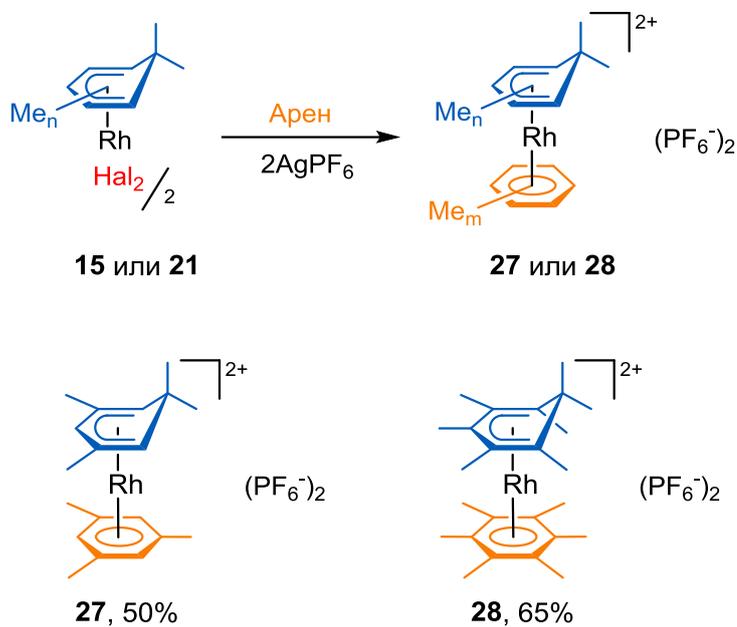


Схема 2.20

Для дикатиона **28** наблюдалось устойчивое к гидролизу при хранении на воздухе в течение месяца, что, вероятно, связано с сильным

экранированием атома родия метильными группами циклогексадиенила и гексаметилбензола.

Исследование каталитических свойств обоих циклогексадиенильных комплексов **15** и **21** проводилось на различных реакциях активации С–Н связей ароматических соединений, содержащих координирующие («направляющие») группы. Мы ожидали, что оба комплекса смогут проявить каталитические свойства сходные с таковыми у пентаметилциклопентадиенильного аналога  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ .

Мы провели серию экспериментов, в которых сравнивали каталитическую активность наших комплексов **15** и **21** с классическим катализатором  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ : нами не наблюдалось конверсии исходных соединений даже при загрузке в 10 мольных % для реакций дифенилацетилена с бензойной кислотой, ацетанилидом, *O*-Вос-фенилгидроксамовой кислотой или бензофеноноксимом (в присутствии  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  или  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  в качестве окислителей в двух первых случаях) (Схема 2.21).

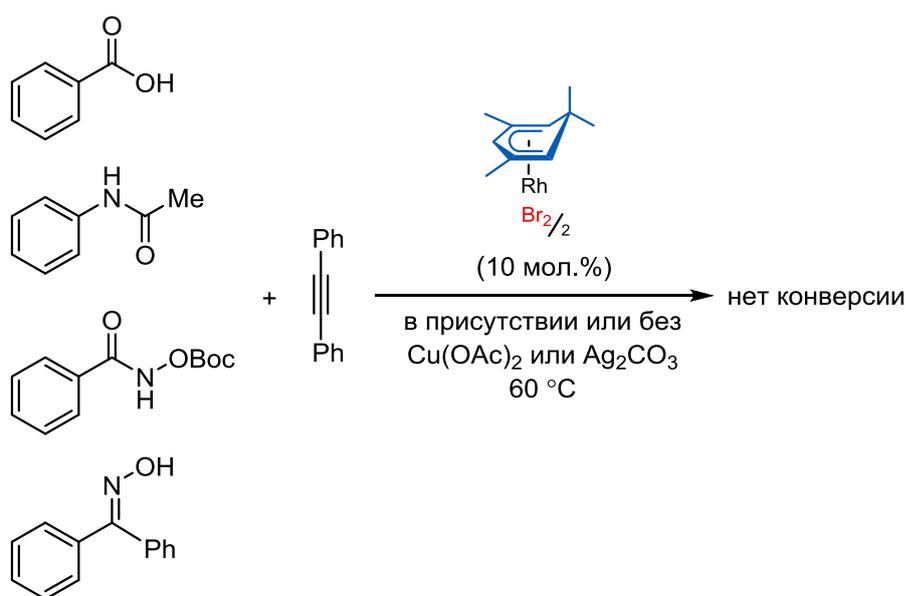


Схема 2.21

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  стехиометрической смеси *O*-пивалоил-фенилгидроксамовой кислоты, комплекса **15** и  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  в  $\text{CD}_3\text{OD}$  отсутствуют сигналы циклогексадиенильных протонов в диапазоне 3,0–6,0 м.д. Это может указывать на быстрое вытеснение циклогексадиенильного лиганда из комплекса, что объясняет отсутствие каталитической активности.

Так как реакция СН-активации является многостадийным процессом, мы предприняли попытку синтеза ключевого интермедиата – металлоцикла. Для этого была проведена стехиометрическая реакция **21** с 2-фенилпиридином в присутствии  $\text{CsOAc}$ , которая привела к образованию циклометаллированного комплекса  $(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_7)\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-Py})$  (**29**) с высоким выходом 85% (Схема 2.22). Дальнейшее взаимодействие **29** с 3-гексином в присутствии  $\text{TIOAc}$  (в качестве агента для связывания хлорид-иона) привело к образованию катиона азафенантрена **30**, на что указывает  $^1\text{H}$  ЯМР реакционной смеси.

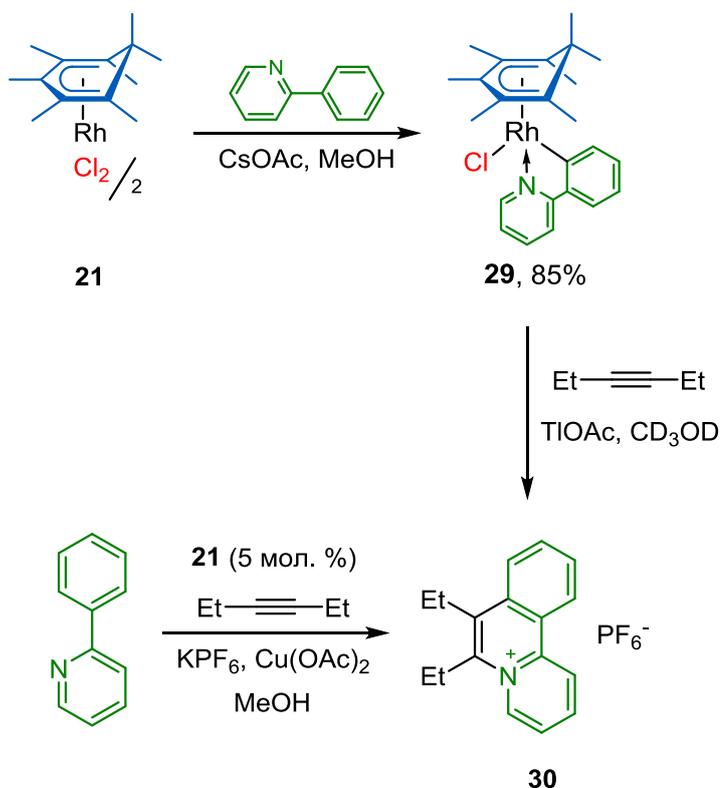
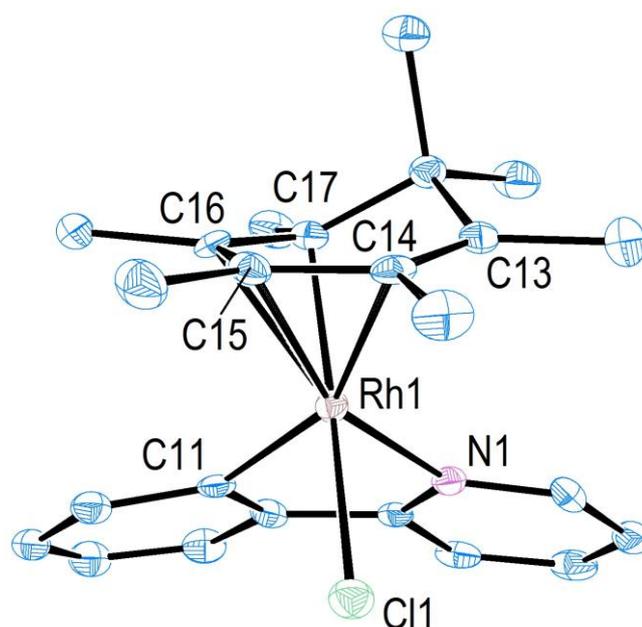


Схема 2.22

При воспроизведении этой реакции в каталитическом варианте (**21** 5 мол. %, 1 эквивалента  $\text{Cu(OAc)}_2$  и  $\text{KPF}_6$ ) был получен азафенантреновый

продукт **30** с выходом 61% (Схема 2.22). В данной реакции  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  выступает в качестве источника ацетат-иона и окислителя, а  $\text{KPF}_6$  – в качестве источника противоиона. Однако при более низкой загрузке катализатора **21** (0,5 мол. %) продукт **30** получался только в следовых количествах, что указывает на небольшое число каталитических актов в которых успевает участвовать молекула катализатора до инактивации (аналогичный результат был получен при использовании  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в качестве катализатора). Для сравнения, классический катализатор  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  (0,5 мол. %) дал 55% выход **30** в тех же условиях. Мы предполагаем, что более низкая активность комплекса **21** объясняется лёгкой заменой циклогексадиенильного лиганда в ходе реакции.



**Рисунок 2.16.** Кристаллическая структура комплекса  $(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_7)\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-Py})$  (**29**). Атомы водорода не показаны для упрощения восприятия. Избранные межатомные расстояния (Å): C13–C14 1.375, C14–C15 1.461, C15–C16 1.418, C16–C17 1.447, Rh1–C11 2.010, Rh1–C13 2.479, Rh1–C14 2.313, Rh1–C15 2.200, Rh1–C16 2.172, Rh1–C17 2.123, Rh1–N1 2.081, Rh1–Cl1 2.458.

В качестве подтверждения данного предположения можно указать на особенность связи метал-циклогексадиенил в структуре металлоцикла **29**, которая была установлена с помощью метода рентгеноструктурного анализа

(Рисунок 2.16). В частности, сильный *транс*-эффект фенильного лиганда приводит к тому, что координация циклогексадиенильного лиганда в **29** может быть описана как промежуточная между  $\eta^5$ - $C_6Me_7$  и  $\eta^3$ - $C_6Me_7$ . Действительно связи Rh1–C13 (2,479 Å) и Rh1–C14 (2,313 Å), расположенные в *транс*-положении к фенильному заместителю, значительно длиннее трёх других связей родия с циклогексадиенилом (в среднем 2,165 Å). Из-за слабого взаимодействия с металлом связь C13–C14 в лиганде  $C_6Me_7$  (1,375 Å) близка по длине к двойной связи C=C в исходном триене  $C_6Me_6=CH_2$  (в среднем 1,35 Å). Следовательно, координация циклогексадиенильного лиганда в **29** может быть описана как промежуточная между  $\eta^5$ - $C_6Me_7$  и  $\eta^3$ - $C_6Me_7$  (Схема 2.23). Ситуация отличается в связанном циклопентадиенильном комплексе  $Sr^*RhCl(C_6H_4-Py)$ , в котором лиганд  $Sr^*$   $\eta^5$ -координирован с родием (расстояния Rh–C варьируются в узком диапазоне 2,173–2,221 Å).

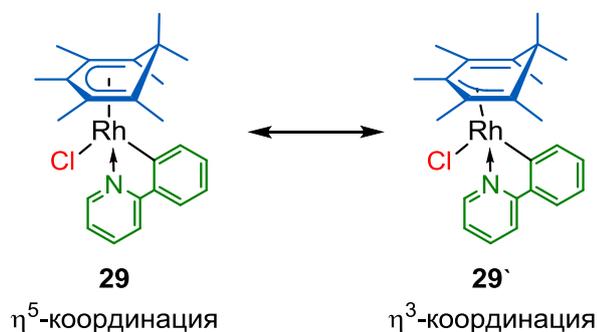


Схема 2.23

В дополнение к выше сказанному можно привести работу по сравнению энергий перехода между  $\eta^5$ - и  $\eta^3$ -координированными состояниями в реакции координации  $RH_3$  к карбонильным комплексам марганца [72]. Для циклопентадиенила относительная энергия переходного и  $\eta^3$ -координированного состояний в 1,5 и 2 раза больше, чем для циклогексадиенила (41 и 33 ккал·моль<sup>-1</sup>, 28 и 15 ккал·моль<sup>-1</sup>, соответственно), что косвенно подтверждает возможность лёгкого металлотропного перехода.

### 2.3. Хиральные циклопентадиенильные комплексы родия (III)

Катализаторы на основе комплексов переходных металлов и хиральных циклопентадиенильных лигандов нашли применение в синтезе различных оптически активных соединений [4, 5]. Однако, сложность получения и высокая стоимость таких лигандов препятствует их широкому использованию. Поэтому мы исследовали возможность синтеза циклопентадиенильных лигандов на основе доступных и дешёвых хиральных природных соединений – терпенов.

Первоначально мы опирались на синтетическую последовательность, изложенную в работе Хальтермана (*Halterman R.L.*) [29], модифицированную в соответствии с нашими задачами. Предварительно полученный гидразон (1*R*)-(+)-камфоры (**32**) реагировал с 2,1 эквивалентом *t*-BuLi по реакции Шапиро с образованием борненил-лития **33** (Схема 2.24). Дальнейшее взаимодействие с бензилиденацетоном позволило получить бис-аллиловый спирт **35** с выходом 30-50%.

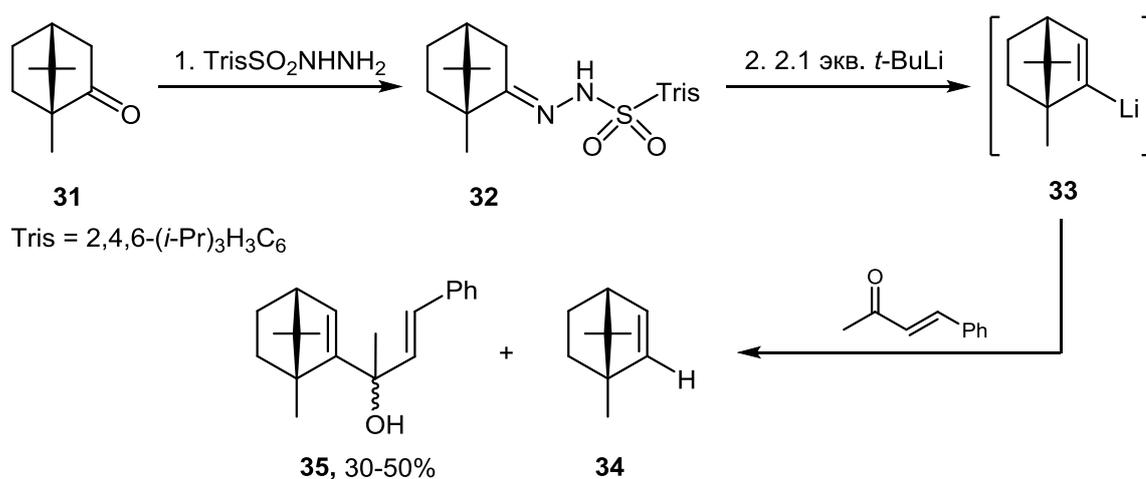


Схема 2.24

Снижение выхода спирта **35** связано с возможностью протекания побочного процесса депротонирования метильной группы исходного

2. Обсуждение результатов 2.3. Хиральные циклопентадиенильные комплексы родия (III) бензилиденацетона сильноосновным и стерически загруженным борненил-литием **33**, на что указывало образование 2-борнена (**34**) в качестве побочного продукта. Полная очистка соединения **35** также вызывала трудности.

Дополнительно был воспроизведён синтез *бис*-аллилового спирта **37** в соответствии с работой [29] (Схема 2.25). На начальной стадии также как и выше был получен борненил-литий, который далее взаимодействовал с избытком хлорангирида пивалевой кислоты с образованием неопределённого кетона **36** с выходом 86%. Далее к нему присоединяли винил-литий с образованием целевого дивинола **37** с выходом 70%.

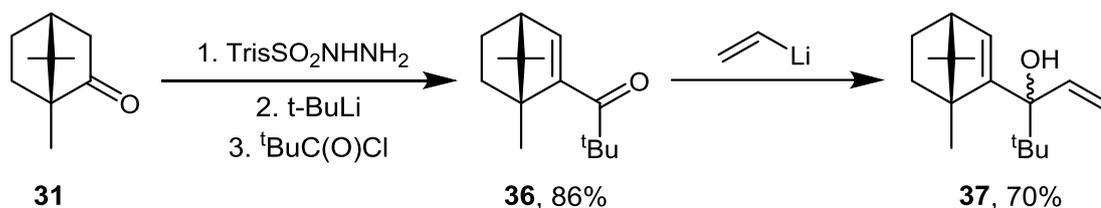


Схема 2.25

На следующей стадии *бис*-аллиловые спирт **35** и **37** вводили кислотнокатализируемую циклизацию дивинолов (реакция Назарова). Однако в случае использования в качестве катализаторов  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  была получена сложная смесь продуктов (Схема 2.26).

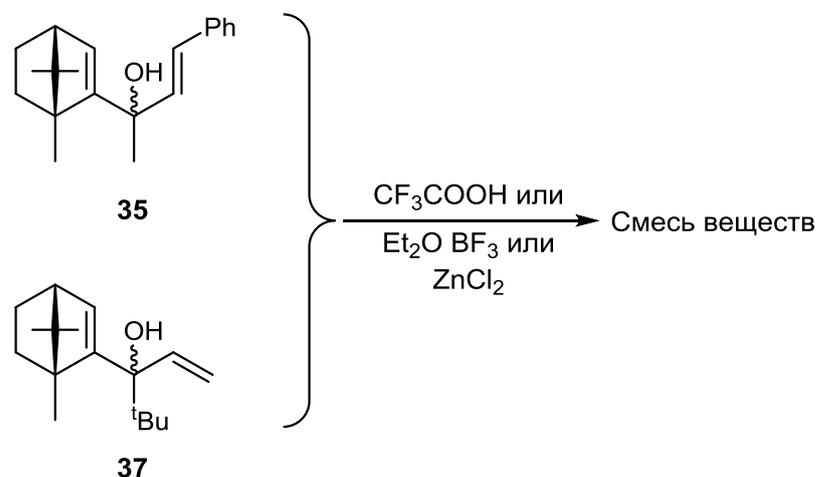


Схема 2.26

Неожиданно дивинол **35** в присутствии TsOH·H<sub>2</sub>O превращался в триен **38** с выходом 84%. Попытки превратить триен **38** в целевой циклопентадиен **39** с помощью сильных кислот (например, TfOH) не увенчались успехом (Схема 2.27). Стоит отметить, что в работе [29] также наблюдались проблемы с циклизацией по Назарову аналогичных спиртов на основе камфоры.

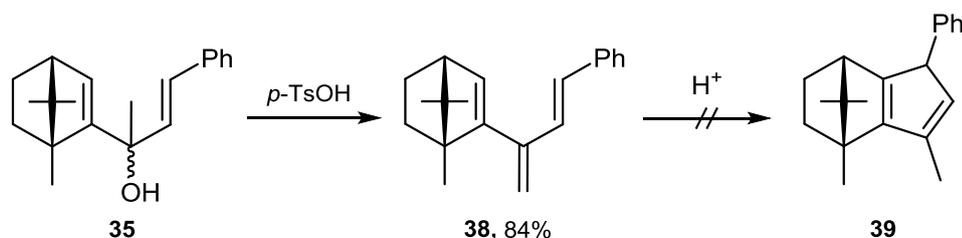


Схема 2.27

В ходе литературного поиска нами была обнаружена последовательность реакций, потенциально дающая возможность получать борненил-циклопентеноны типа **43** из камфоры и пропаргилового спирта [73] (Схема 2.28). Полученный нами из камфоры бутиндиол **40** в присутствии в качестве катализатора серной кислоты должен был первоначально элиминировать молекулу воды с образованием винилпропаргилового спирта **41**. Далее в тех же условиях последовательно проходили реакции:

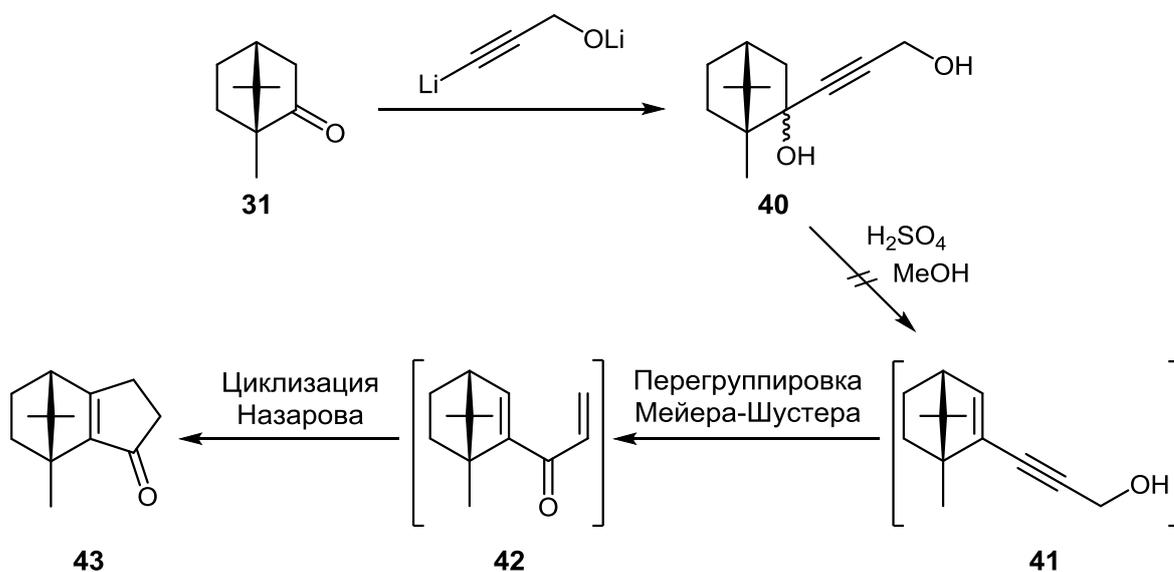
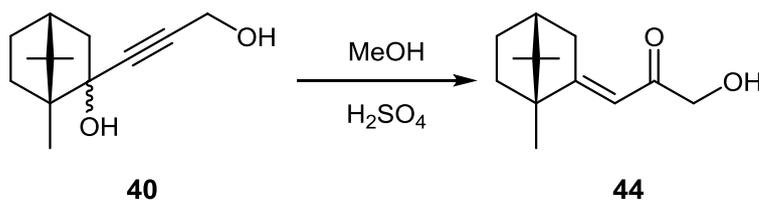


Схема 2.28

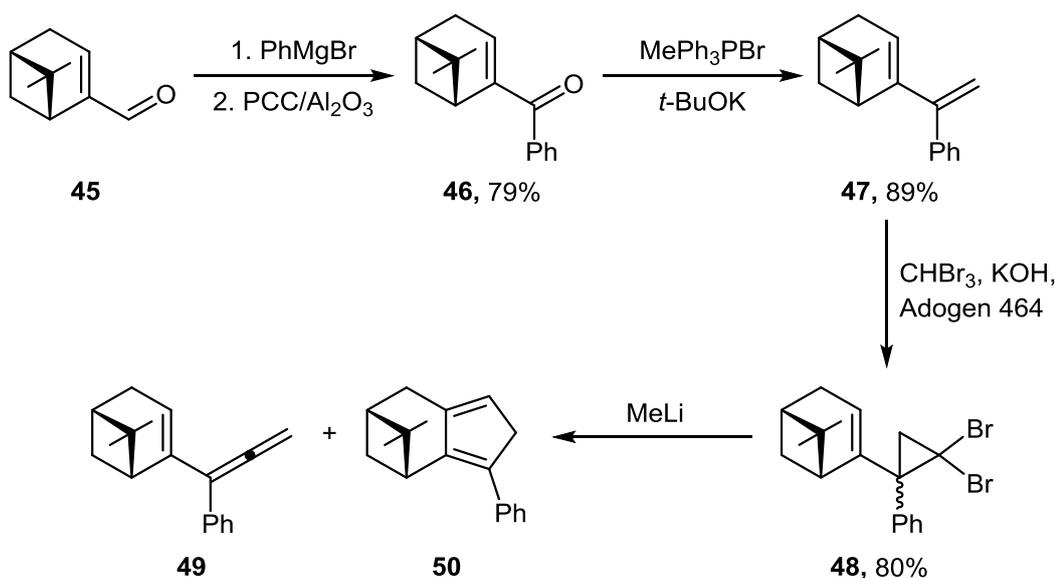
2. Обсуждение результатов 2.3. Хиральные циклопентадиенильные комплексы родия (III) перегруппировка Мейера-Шустера, что дало бы борненил-винилкетон **42**, и циклизация Назарова, приводящая к целевому циклопентенону **43**.

Однако данная последовательность не дала положительного результата. Из-за жёсткости камфорного фрагмента первоначально происходило не отщепление воды с образованием борнена, а перегруппировка Мейера-Шустера, которая привела к непредельному кетону **44** (Схема 2.29).



**Схема 2.29**

Сложности с получением целевых циклопентадиенов с помощью циклизации Назарова заставили нас использовать альтернативный путь синтеза – перегруппировку Скаттебола. Разработанный нами метод синтеза представлен на Схеме 2.30. В качестве стартового реагента был использован природный (1*R*)-(-)-миртеналь (**45**). На первой стадии проводили присоединение фенилмагнийбромида к миртеналу с последующим



**Схема 2.30**

## 2. Обсуждение результатов 2.3. Хиральные циклопентадиенильные комплексы родия (III)

окислением пиридиний хлорхроматом, нанесённым на оксид алюминия, что дало кетон **46** с хорошим общим выходом 79%. Дальнейшее олефинирование по Виттигу кетона **47** прошло с высоким выходом 89%. Циклопропанирование в системе  $\text{CHBr}_3/\text{KOH}$  привело к получению дибромциклопропана **48** в виде смеси двух диастереомеров в соотношении ~ 4:1. Эту смесь можно разделить кристаллизацией из петролейного эфира, однако это необязательно для дальнейшего синтеза.

На заключительной стадии дибромвинилциклопропан **48** под действием избытка метиллития образовывал карбен, который перегруппировывался в целевой продукт **50** (перегруппировка Скатеболла), а также в побочный винилаллен **49** (перегруппировка Доэринга-ЛаФлямма) с общим выходом 91% и соотношением **50:49** от 3:1 до 8:1. Попытка разделения смеси продуктов не увенчалась успехом, но это не вызвало проблем с дальнейшим получением хирального циклопентадиенильного комплекса. Суммарный выход данного синтеза по сумме всех стадий составил около 35-40%. Диен **50** медленно полимеризуется при комнатной температуре, но может храниться в течение нескольких месяцев в растворе гексана при  $-25\text{ }^\circ\text{C}$ .

Попытка использовать разработанную синтетическую последовательность для (1*R*)-(+)-камфоры (**31**) оказалась неудачной: полученный на первой стадии кетон **51** не вступил в реакцию Виттига (Схема 2.31). Данное поведение кетона **51**, вероятно, связано с большой стерической нагруженностью фрагментов камфоры и *трет*-бутила, препятствующих подходу иллида фосфора к карбонильной группе.

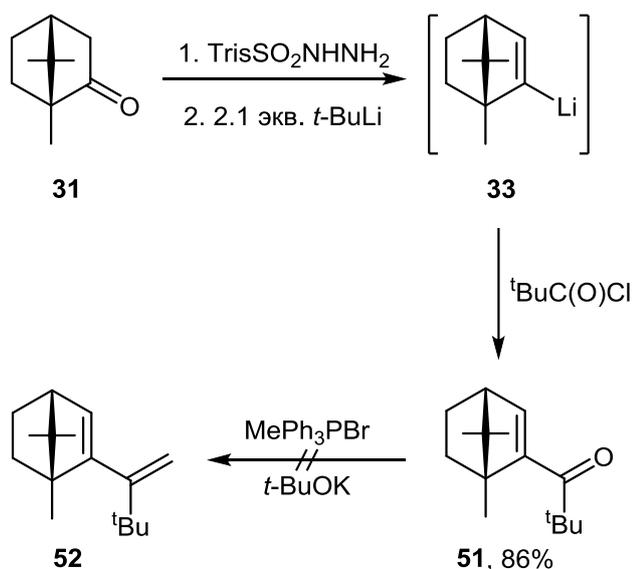


Схема 2.31

Чтобы избежать использования реагента Виттига для получения диена, нами была исследована реакция присоединения борненил-лития к ацетофенону (Схема 2.32). Как и в предыдущем случае борненил-литий был получен по реакции Шапиро. Однако, в этом случае кроме образования основного продукта присоединения **53** наблюдалось побочное литирование более кислого ацетофенона борненил-литием, что приводило к снижению выхода или полному отсутствию продукта. Выход спирта **53** находился в широких пределах 0–40%.

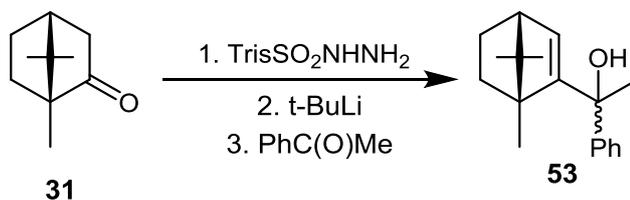


Схема 2.32

Дополнительно была исследована возможность получения борненил-лития из смеси боренил- (**54**) и камфенил-йодидов (**55**). Их смесь получается под действием молекулярного йода в присутствии триэтиламина (в качестве основания) на гидразон камфоры (Схема 2.33).

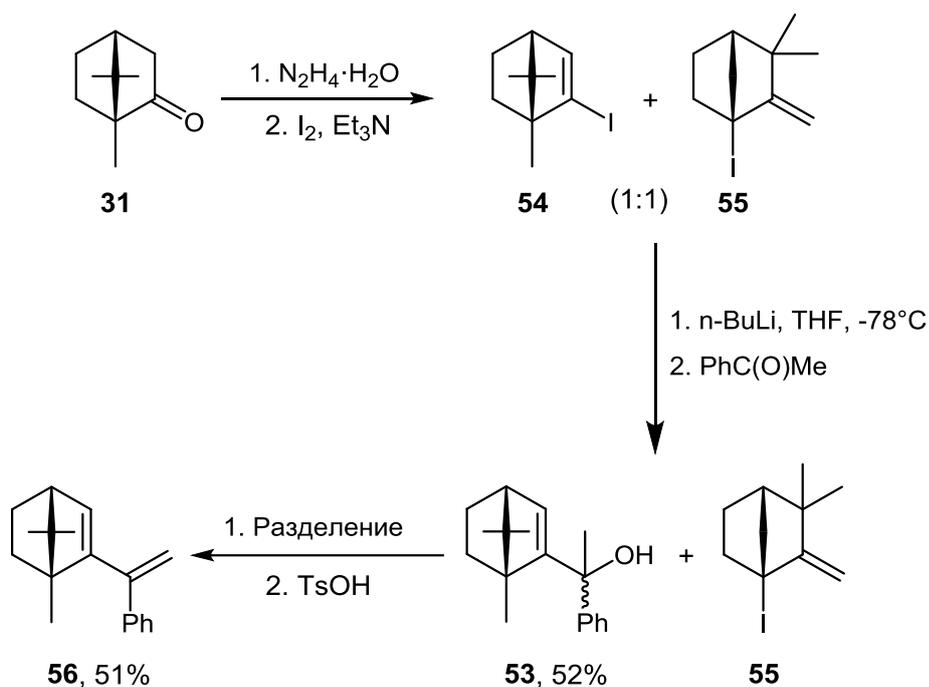


Схема 2.33

Недостаток реакции – образование изомерного камфенил-йодида (**55**) в соотношении 1:1. Выход смеси продуктов по сумме двух стадий достигал 67%. Однако дальнейшее литирование проходило селективно только с борненил-йодидом (**54**). Нуклеофильное присоединение к ацетофенону имело те же особенности (перенос лития на ацетофенон, низкий выход спирта **53**), что и в примере, описанном выше (Схема 2.24).

Таким образом, из исследованных нами подходов к синтезу хиральных циклопентадиенов единственным, давший наилучший результат – синтез на основе перегруппировки Скатеболла производного миртеналя (Схема 2.30).

Основным методом синтеза циклопентадиенильных комплексов родия является прямое взаимодействие хлорида родия (III) и диенов в кипящем этаноле или изопропанолe. При этом выход комплекса  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  составляет около 95% [74]. Однако циклопентадиен **50** в таких же условиях не дал ожидаемого комплекса  $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Myr}})\text{RhCl}_2]_2$  (**57**) (здесь и далее  $\text{Cp}^{\text{Myr}}$  – (4*R*,6*R*)-5,5-диметил-3-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-4,6-метаноинденил), что,

2. Обсуждение результатов 2.3. Хиральные циклопентадиенильные комплексы родия (III)

вероятно, связано с низкой стабильностью диена **50** в присутствии выделяющегося HCl (Схема 2.34).

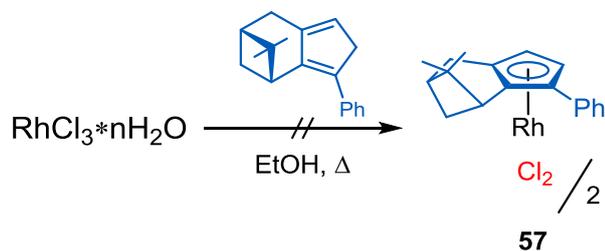


Схема 2.34

В связи с чем был использован метод, недавно разработанный Крамером и соавторами (*Cramer N.*) [75]. Суть метода заключается во взаимодействии [(циклооктадиен)Rh(OAc)]<sub>2</sub> (**58**) с циклопентадиеном, в результате чего образуется соответствующий циклопентадиенильный комплекс и слабая уксусная кислота. Таким образом нами был получен циклопентадиенильный комплекс ( $\eta^5\text{-Cp}^{\text{Myr}}$ )Rh(cod) (**59**) с высоким выходом 77% (Схема 2.35). Примечательно, что координация происходила избирательно с менее затрудненной стороной лиганда Cp<sup>Myr</sup>, что подтверждалось наличием только одного набора сигналов от диастереомерного комплекса в спектре ЯМР <sup>1</sup>H

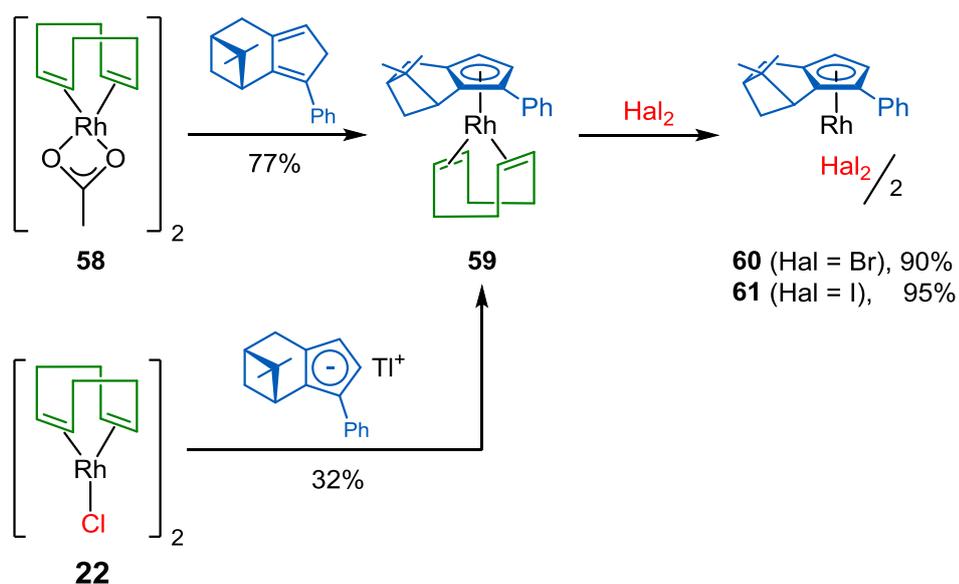


Схема 2.35

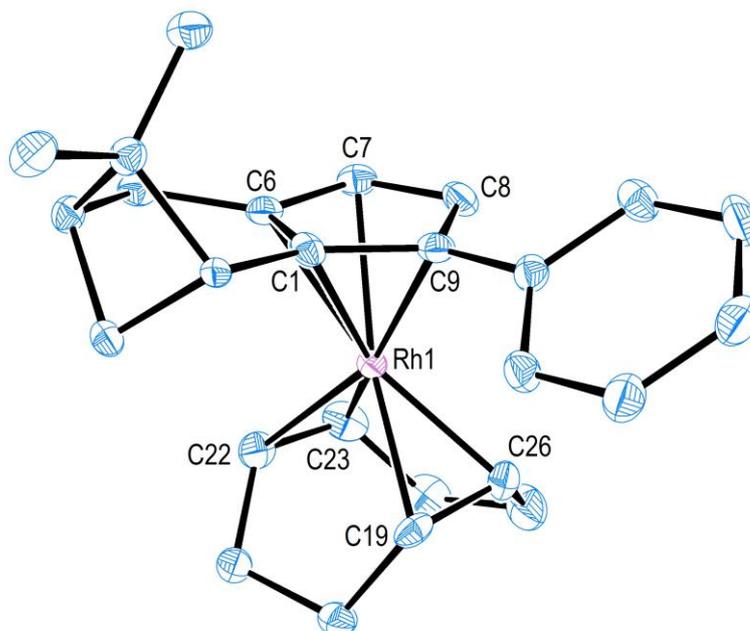
2. Обсуждение результатов 2.3. Хиральные циклопентадиенильные комплексы родия (III) неочищенного продукта. Комплекс **59** был также получен реакцией циклопентадиена **50** с этоксидом таллия и последующим добавлением [(циклооктадиен)RhCl]<sub>2</sub>, но с более низким выходом 32%.

Жёлтый комплекс **59** стабилен в твёрдом состоянии, но заметно разлагается в растворе на воздухе в течение суток (появляется коричневатый цвет). Он хорошо растворяется в неполярных органических растворителях, поэтому его можно отделить от избытка исходного циклопентадиена **50** и винилаллена **49** только с помощью колоночной хроматографии в петролейном эфире. Чтобы избежать этих осложнений, нейтральный комплекс **59** можно превратить в стабильные на воздухе и менее растворимые галогенидные комплексы родия (III) [(η<sup>5</sup>-Cp<sup>Myr</sup>)RhHal<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**60**, **61**; Hal = Br, I; 90–95 %) (Схема 2.35) путём окисления молекулярным бромом или йодом. Примечательно, что комплексы **60** и **61** также могут быть получены непосредственно из циклопентадиена **50** без выделения промежуточного соединения **59**.

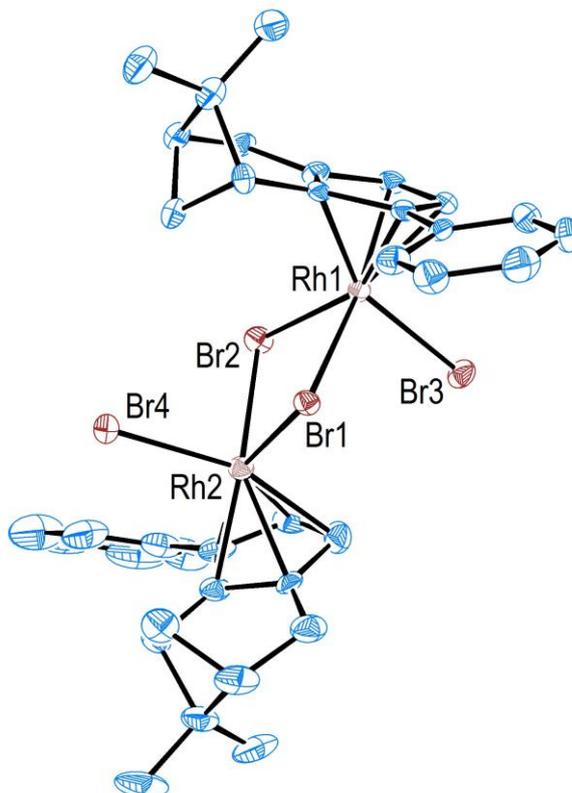
Структуры полученных нами комплексов **59** (Рисунок 2.17) и **60** (Рисунок 2.18) были подтверждены методом рентгеноструктурного анализа, который подтвердил координацию металла с менее затрудненной стороной лиганда, то есть стороной противоположной группе CMe<sub>2</sub>.

Сотрудником лаборатории π-комплексов переходных металлов ИНЭОС РАН А.В. Колосом была исследована каталитическая активность полученных хиральных циклопентадиеновых комплексов родия (III).

Каталитические свойства комплекса **59** были протестированы в стандартной реакции C–H активации *O*-пивалоил-фенилгидроксамовой кислоты **62** с различными алкенами: стирол, децен-1 и норборнен (схема 2.36). Образование активных форм катализатора проводили путём окисления исходного комплекса родия (I) **59** *in situ* пероксидом бензоила, как было предложено в работе Крамера [75].



**Рисунок 2.17.** Кристаллическая структура комплекса  $(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Myr}})\text{Rh}(\text{циклооктадиен})$  (**59**). Атомы водорода не показаны для упрощения восприятия. Избранные межатомные расстояния (Å): Rh1–C1 2.285, Rh1–C6 2.282, Rh1–C7 2.277, Rh1–C8 2.259, Rh1–C9 2.226, Rh1–C19 2.118, Rh1–C22 2.109, Rh1–C23 2.125, Rh1–C26 2.104, Rh1–Cp<sup>Myr</sup> 1.911.



**Рисунок 2.18.** Кристаллическая структура комплекса  $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Myr}})\text{RhBr}_2]_2$  (**60**). Атомы водорода не показаны для упрощения восприятия. Избранные межатомные расстояния (Å): Rh1–Br1 2.584, Rh1–Br2 2.564, Rh1–Br3 2.529, Rh2–Br1 2.562, Rh2–Br2 2.552, Rh2–Br4 2.516, Rh1–Cp<sup>Myr</sup> 1.889, Rh2–Cp<sup>Myr</sup> 1.854.



2. Обсуждение результатов 2.3. Хиральные циклопентадиенильные комплексы родия (III)

катализатором **59** была умеренной (16-36% *ee*). Только минорный 3-октилзамещенный изомер **63b** был получен с высоким значением *ee* 94%. Эnantioселективность была почти такой же ( $\pm 1\%$  *ee*), когда в качестве катализаторов использовались генерируемые *in situ* **59** или **60**. Аналогичные результаты были получены, когда в качестве исходного реагента использовалась *O*-Вос-фенилгидроксая кислота вместо *O*-пивалоил производного **62**.

В попытке объяснить наблюдаемую энантиоселективность мы построили стерические карты трёх катализаторов **59**, **64** и **65** с различными хиральными циклопентадиенильными лигандами, используя программу SambVca 2.1 (Схема 2.37) [77]. Карты показывают объём пространства, занимаемого лигандами вокруг центрального атома родия. Видно, что в случае катализаторов **64** и **65** основное стерическое влияние оказывают

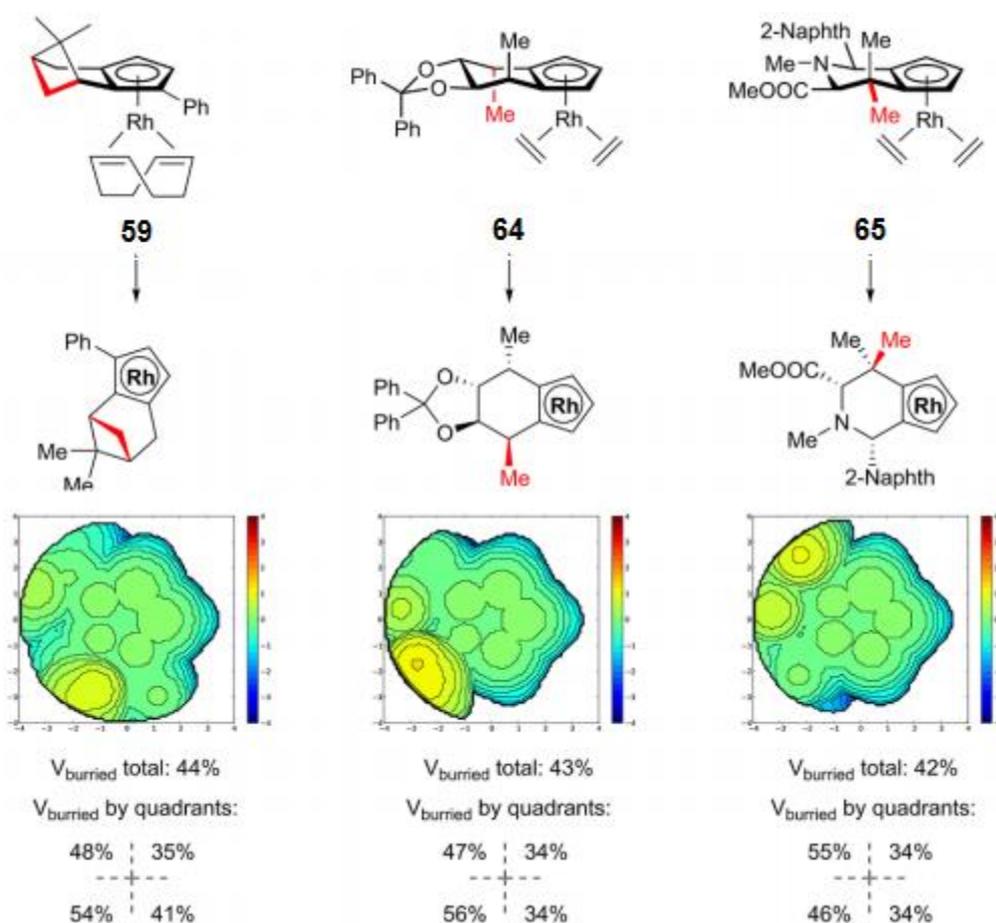


Схема 2.37

2. Обсуждение результатов 2.3. Хиральные циклопентадиенильные комплексы родия (III)

метильные группы циклопентадиенильных лигандов, показанные красным. В случае **59** стерическое влияние обеспечивается в основном группой  $\text{CH}_2$  пинеильного каркаса. Интересно, что ранее описанные катализаторы **64** и **65** дали продукт **63a** с почти таким же энантиомерным избытком (92 и 90% *ee*), но с противоположной конфигурацией [78, 79]. Это коррелирует с очень похожими стерическими картами противоположной симметрии. Наш новый катализатор **59** кажется менее асимметричным, поскольку он имеет заместители как справа, так и слева от ключевой группы  $\text{CH}_2$ . Это отражается на стерической карте в виде 48% и 41% объёма, занятым лигандом в верхнем левом и нижнем правом квадрантах соответственно (по сравнению с 47% и 34% в катализаторе **64**). Вероятно, это приводит к менее эффективной энантиомерной индукции (36% *ee*). Однако численные различия между объёмами, занимаемыми лигандами ( $V_{\text{buried}}$ ) в комплексах **59** и **64**, невелики. Поэтому, наиболее вероятно, что стерические карты могут правильно предсказать тип энантиомерного продукта (R или S), но имеют ограниченную эффективность для предсказания энантиомерного избытка в таких реакциях.

### 3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза новых циклопентадиеновых комплексов родия  $(\eta^4\text{-C}_4\text{R}_4\text{CO})\text{RhL}_n$  из замещённого дипропаргилтозиламида и монооксида углерода. Обнаружена высокая каталитическая активность комплекса  $[(\eta^4\text{-C}_4\text{R}_4\text{CO})\text{Rh}(n\text{-ксилол})]\text{PF}_6$  в реакции восстановительного аминирования альдегидов.
2. Разработаны новые общие методы синтеза замещённых циклогексадиенильных комплексов родия  $(\eta^5\text{-C}_6\text{R}_7)\text{RhL}_n$  из тетраметил-1,3-циклогексадиена и гексаметил-метилен-1,4-циклогексадиена. Установлено, что циклогексадиенильный лиганд легко вытесняется из таких соединений, вероятно, вследствие перехода между  $\eta^5$ - и  $\eta^3$ -координированными состояниями. Это свойство снижает каталитическую активность комплексов в реакциях активации C–H связей в фенил-пиридине.
3. Разработан метод синтеза нового хирального циклопентадиена на основе природного (1*R*)-(–)-миртеналя и показана его стереоселективная координация с комплексами родия. Полученные соединения катализируют аннелирование производных гидроксамовой кислоты с алкенами.
4. Исследованы химические свойства полученных галогенидных комплексов родия. Показано, что для них характерно образование мостиковых связей Rh–Cl–Rh, которые разрываются при взаимодействии с 2-электронными лигандами с образованием полусэндвичевых 18-электронных аддуктов.

## 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Общие сведения

Все реакции проводились в атмосфере аргона в абсолютизированных растворителях (если не указано иное), очистка которых осуществлялась с использованием стандартных процедур [80]. Выделение всех продуктов проводилось на воздухе (если не указано иное). Комплексы [(циклооктадиен)RhCl]<sub>2</sub> [81], [(циклооктен)<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub> [82] были синтезированы по литературным методикам. Остальные реагенты были приобретены у коммерческих компаний (Acros, Aldrich, ABCR) и использовались без дальнейшей очистки.

Колоночная хроматография осуществлялась на силикагеле фирмы Acros (средний эффективный диаметр пор 0,060–0,200 мкм).

Инфракрасные спектры (ИК) регистрировали с помощью спектрометра Shimadzu IRPrestige-21. Данные рентгеноструктурного анализа регистрировали с помощью дифрактометров Bruker APEX2 и Bruker APEX2 DUO. Регистрация ЯМР-спектров <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P осуществлялась на спектрометре «Bruker Avance 400» при 20 °С (дейтерированный растворитель указан в описании синтеза соответствующего соединения). Химические сдвиги представлены в миллионных долях относительно остаточного сигнала растворителя (ацетон 2.05 <sup>1</sup>H, 29.8 <sup>13</sup>C; хлороформ 7.26 <sup>1</sup>H, 77.16 <sup>13</sup>C; нитрометан 4.33 <sup>1</sup>H, 62.80 <sup>13</sup>C; дихлорметан 5.32 <sup>1</sup>H, 53.84 <sup>13</sup>C [83]) или внешнего стандарта 85% фосфорной кислоты (<sup>31</sup>P).

### 3.1. 4-метил-*N,N*-бис(пропил-2)бензолсульфонамид (1)

К смеси *n*-толуолсульфонамида (1,00 г, 5,82 ммоль) и прокалённого K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2,41 г, 17,5 ммоль) в 60 мл ацетона добавили при перемешивании пропаргилбромид (1,25 мл, 14,6 ммоль). Реакционную смесь кипятили в

#### 4. Экспериментальная часть

течение всей ночи. Затем растворитель упарили в вакууме, разбавили диэтиловым эфиром (300 мл), промыли раствором  $\text{NaHCO}_3$  (50 мл) и сушили  $\text{MgSO}_4$ . После фильтрования растворитель упарили при пониженном давлении. Полученный продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (петролейный эфир – этилацетат 3:1). Выход 1,38 г (95 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.71$  (d,  $J = 7.8$  Гц, 2H, Ts), 7.29 (d,  $J = 7.8$  Гц, 2H, Ts), 4.16 (d,  $J = 2.7$  Гц, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.42 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.14 (t,  $J = 2.7$  Гц, 2H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

#### 3.2. 4-метил-*N,N*-бис(3-*n*-толилпропинил-2)бензолсульфон-амид (2)

В атмосфере аргона смесь *n*-йодтолуола (0,87 г, 4 ммоль),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (70 мг, 0,2 ммоль, 5 мол. %) и йодида меди (I) (70 мг, 0,2 ммоль, 5 мол. %) в 30 мл триэтиламина перемешивали в течение 5 минут. Затем добавили 4-метил-*N,N*-бис(пропинил-2)бензолсульфонамид (1) (0,49 г, 2 ммоль). Получившуюся реакционную смесь перемешивали в течение ночи при 50 °С. Триэтиламин упарили в вакууме, а продукт экстрагировали диэтиловым эфиром (3 раза по 15 мл). Органические фазы объединили и упарили растворитель. Далее продукт очищали колоночной хроматографией на силикагели (петролейный эфир – этилацетат 5:1). В результате получили диин в виде белых кристаллов. Выход 0,49 г (58 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.81$  (d,  $J = 8.1$  Гц, 2H, Ts), 7.27 (d,  $J = 8.0$  Гц, 2H, Ts), 7.13 (d,  $J = 8.0$  Гц, 4H, Tol), 7.08 (d,  $J = 7.9$  Гц, 4H, Tol), 4.45 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.35 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 143.8, 138.7, 135.4, 131.6, 129.6, 128.9, 128.0, 119.2, 85.9, 80.9, 37.5$  ( $\text{CH}_2$ ), 21.5 (Tol, Ts).

#### 4. Экспериментальная часть

### 3.3. $[(\eta^4\text{-Cpd})\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]_n$ (**3**)

Смесь диина **2** (0,121 г, 0,283 ммоль) и  $[(\text{циклооктадиен})\text{RhCl}]_2$  (0,064 г, 0,130 ммоль) в 5 мл дихлорэтана перемешивали в атмосфере аргона. Образовался прозрачный раствор красно-коричневого цвета. Далее через порученный раствор пропускали медленный ток монооксида углерода в течение 30 минут (раствор стал тёмно-коричневым). Затем оставили реакционную смесь перемешиваться в среде CO в течение 3 суток. По окончании реакции наблюдался осадок оранжевого цвета. Осадок отделяли, промывали хлористым метиленом (3 раза по 2 мл). Для удаления следов исходного диина **2** полученный комплекс кипятили в 5 мл нитрометана в течение 15 минут. Далее осадок отделяли, промывали хлористым метиленом (3 раза по 2 мл) и сушили в вакууме. Получали продукт в виде жёлтого порошка. Выход 0,108 г (67 %).

Вследствие нерастворимости комплекса **3** спектры ЯМР получить не удалось.

ИК (плёнка на KBr): 2060 (ср,  $\nu_{\text{Rh-CO}}$ ), 1670 (ср,  $\nu_{\text{Cl}}$ ), 1460 (с,  $\nu_{\text{CH}_3}$ ), 1380 (с,  $\nu_{\text{SO}_2}$ ), 1340 (ср,  $\nu_{\text{CN}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

Элементный анализ для  $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{SNRhCl}$ :

вычислено	% C 56.00, % H 4.05, % N 2.25;
найдено	% C 55.94, % H 3.91, % N 2.29.

### 3.4. $(\eta^4\text{-Cpd})\text{RhCl}(\text{DMSO})_2$ (**4a**)

В смесь диметилсульфоксида (100 мкл, 1,16 ммоль) и 2 мл хлороформа внесли комплекс  $[(\text{Cpd})\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]_n$  (**3**) (30 мг, 0,068 ммоль) и оставили перемешиваться при комнатной температуре до получения прозрачного красного раствора. Далее полученный раствор подвергают кристаллизации диффузией паров диэтилового эфира. Получившиеся красные кристаллы

#### 4. Экспериментальная часть

ромбической формы промывали пентаном (3 раза по 1 мл) и сушили в вакууме. Выход 35 мг (93 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.88$  (d,  $J = 8.2$  Гц, 4H, Tol), 7.83 (d,  $J = 8.3$  Гц, 2H, Ts), 7.25 (d,  $J = 8.3$  Гц, 2H, Ts), 7.08 (d,  $J = 8.2$  Гц, 4H, Tol), 4.96 (d,  $J = 13.4$  Гц, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.13 (d,  $J = 13.4$  Гц, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.53 (s, 12H, DMSO), 2.31 (s, 3H, Ts), 2.18 (s, 6H, Tol).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 166.7$  (CO от Cpd'), 143.1, 138.2, 133.5, 129.4, 129.2, 127.5, 127.2, 127.0, 47.0 ( $\text{CH}_2$ ), 21.0 (Tol), 20.9 (Ts).

ИК (плёнка на KBr): 1626 (с,  $\nu_{\text{CO}}$ ).

Элементный анализ для  $\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{ClNO}_5\text{S}_3\text{Rh}$ :

вычислено      % С 51.23, % Н 4.97, % N 1.87;

найдено        % С 50.60, % Н 4.84, % N 1.67.

### 3.5. ( $\eta^4$ -Cpd)RhCl(Py)<sub>2</sub> (4b)

В смесь пиридина (1 мл, 12,4 ммоль) и 2 мл хлороформа внесли комплекс  $[(\text{Cpd})\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]_n$  (**3**) (32 мг, 0,1 ммоль) и оставили перемешиваться при комнатной температуре до получения прозрачного красного раствора. Далее полученный раствор подвергли кристаллизации диффузией паров диэтилового эфира. Получившиеся красные кристаллы ромбической формы промывали пентаном (3 раза по 1 мл) и сушили в вакууме. Выход 69 мг (92 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.30$  (br.s, 4H, Py), 7.92 (d,  $J = 7.9$  Гц, 2H, Ts), 7.71 (d,  $J = 7.8$  Гц, 4H, Tol), 7.63 (br.s, 2H, Py), 7.41 (d,  $J = 7.9$  Гц, 2H, Ts), 7.09 (br.s, 4H, Py), 6.99 (d,  $J = 7.8$  Гц, 4H, Tol), 4.53 (d,  $J = 12.5$  Гц, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.95 (d,  $J = 12.5$  Гц, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.47 (s, 3H, Ts), 2.18 (s, 6H, Tol).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 162.3$  (CO от Cpd'), 151.7 (Py), 144.0, 137.5 (Py), 137.0, 134.4, 130.1, 129.7, 129.6, 127.9, 127.1, 125.1 (Py), 94.0

#### 4. Экспериментальная часть

(координированный C), 63.5 (координированный C), 48.2 (CH<sub>2</sub>), 21.7 (Ts), 21.5 (Tol).

ИК (плёнка на KBr): 1600 (ср,  $\nu_{\text{Rh-N}}$ ), 1460 (с,  $\nu_{\text{CH}_3}$ ), 1380 (с,  $\nu_{\text{SO}_2}$ ), 1340 (ср,  $\nu_{\text{CN}}$ ) см<sup>-1</sup>.

Элементный анализ для C<sub>38</sub>H<sub>35</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>SRh·H<sub>2</sub>O·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:

вычислено      % C 54.78, % H 4.60, % N 4.91;

найдено        % C 55.43, % H 4.82, % N 4.30.

### 3.6. [( $\eta^4$ -Cpd)Rh( $\eta^6$ -*n*-ксилол)]PF<sub>6</sub> (5)

К смеси комплекса [(Cpd)Rh(CO)Cl]<sub>n</sub> (3) (20 мг, 0,32 ммоль) и AgPF<sub>6</sub> (8,1 мг, 0,032 ммоль) в 1 мл нитрометана добавили *n*-ксилола (40 мкл, 0,32 ммоль). Реакционную массу красного цвета оставили перемешиваться при 60 °С в течение 5 часов, а далее при комнатной температуре в течение всей ночи. По окончании реакции отделили осадок и упарили растворитель. Получившийся коричневый продукт растворили в хлористом метиле (2 мл) и осадили комплекс диэтиловым эфиром (10 мл). Образовавшийся жёлтый осадок отделили и промыли диэтиловым эфиром (2 раза по 5 мл). Получили продукт в виде жёлтого порошка. Выход 19 мг (72 %). Продукт может быть перекристаллизован диффузией паров диэтилового эфира в раствор комплекса в ацетоне – *n*-ксилоле (несколько капель), давая комплекс в виде жёлтых друз игольчатых кристаллов.

<sup>1</sup>H NMR (400 МГц, ацетон-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 8.03 (d, J = 8.1 Гц, 4H, Tol), 7.96 (d, J = 8.0 Гц, 2H, Ts), 7.53 (d, J = 8.0 Гц, 2H, Ts), 7.36 (d, J = 8.1 Гц, 4H, Tol), 6.72 (s, 4H, *n*-ксилол), 5.08 (d, J = 14.2 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.61 (d, J = 14.2 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.44 (s, 3H, Ts), 2.37 (s, 6H, Tol), 1.90 (s, 6H, *n*-ксилол).

<sup>13</sup>C NMR (101 МГц, ацетон-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 165.7 (CO от Cpd'), 145.6, 142.2, 131.1, 130.9, 129.9, 128.9, 126.1, 117.10, 107.0 (координированные C от *n*-

#### 4. Экспериментальная часть

ксилола), 103.1 (координированные С от Cpд'), 84.2 (координированные С от Cpд'), 49.6, 21.6, 21.5, 17.20.

ИК (плёнка на KBr): 1648 (с,  $\nu_{CO}$ ).

Элементный анализ для  $C_{36}H_{35}F_6NO_3PSRh$ :

вычислено      % С 53.41, % Н 4.36, % N 1.73;

найдено        % С 53.48, % Н 4.74, % N 1.67.

### 3.7. $[(\eta^4-Cpd)Rh(t-BuNC)_3]PF_6$ (6)

К раствору комплекса  $[(Cpd)Rh(n-ксилол)]PF_6$  (3) (24 мг, 0,03 ммоль) в 1 мл хлористого метилена в инертной среде при перемешивании внесли *трет*-бутилизонитрил (8,6 мг, 0,1 ммоль, 12 мкл) и оставили перемешиваться в течение ночи. Затем реакционную смесь подвергли кристаллизации диффузией паров диэтилового эфира в раствор. Продукт получили в виде ярко-жёлтых игольчатых кристаллов. Выход 22 мг (78 %).

$^1H$  NMR (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.85 (d, J = 8.2 Гц, 4H, Tol), 7.63 (d, J = 8.3 Гц, 2H, Ts), 7.44 (d, J = 8.3 Гц, 2H, Ts), 7.18 (d, J = 8.2 Гц, 4H, Tol), 4.77 (d, J = 16.2 Гц, 2H,  $CH_2$ ), 4.33 (d, J = 16.2 Гц, 2H,  $CH_2$ ), 2.46 (s, 3H, Ts), 2.33 (s, 6H, Tol), 1.45 (s, 27H,  $(Me)_3C$ ).

$^{13}C$  NMR (101 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 172.1 (CO of Cpд'), 146.0, 139.0, 134.0, 130.4, 129.7, 127.6, 127.4, 127.2, 104.5, 74.8, 74.7, 59.6, 49.0 ( $CH_2$ ), 29.9 (t-Bu), 21.6 (Tol), 21.4 (Ts).

Элементный анализ для  $C_{43}H_{52}F_6N_4O_3PSRh$ :

вычислено      % С 54.20, % Н 5.50, % N 5.88;

найдено        % С 53.80, % Н 5.36, % N 5.78.

### 3.8. $[(\eta^5-C_6H_3Me_4)Rh(Br)Br_2]_n$ (14)

К навеске  $[(циклооктен)_2RhCl]_2$  (200 мг, 0,2572 ммоль) в атмосфере аргона добавили 2 мл дихлорэтана и избыток 1,1,3,5-

#### 4. Экспериментальная часть

тетраметилциклогексадиена-2,4 (140 мг, 1,0288 ммоль). Наблюдалось постепенное растворение исходного комплекса родия и образование насыщенного красного раствора (около 1 часа, ускоряется при небольшом нагревании). Реакционную смесь оставили перемешиваться в течение ночи при комнатной температуре (можно и через 3 часа при 35 °С). Далее добавили избыток  $\text{NaHCO}_3$  (1080 мг, 12,8593 ммоль) и смесь охладил в бане со льдом. Затем добавили по каплям раствор брома (1644 мг, 10,2875 ммоль, 530 мкл) в 4 мл дихлорэтана (вспенивание смеси). По окончании прибавления брома реакционную смесь выдержали ещё полчаса при охлаждении и перемешивании. После фильтрования через фильтр Шотта, осадок промыли дихлорэтаном (4 раза по 2 мл), упарили растворитель, а маслянистый остаток и частично выпавший продукт растёрли с 5 мл диэтилового эфира, в результате чего выпадал оранжевый осадок комплекса. Продукт отделили и промыли диэтиловым эфиром (4 раза по 5 мл). Сушили в вакууме. Выход 180 мг (73 %).

Бром определён методом рентгено-флуоресцентного анализа.  $^{13}\text{C}$  ЯМР не удалось получить вследствие малой растворимости.

$^1\text{H}$  NMR (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.17 (s, 1H), 4.17 (s, 2H), 2.18 (s, 6H), 1.69 (s, 3H), 0.53 (s, 3H).

Элементный анализ для  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{Rh}$ :

вычислено	% C 25,14, % H 3,16, % Br 50,17;
найдено	% C 24,67, % H 3,37, % Br 50,81.

### 3.9. $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{RhBr}_2]_2$ (15)

Через суспензию комплекса  $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{Rh}(\text{Br})\text{Br}_2]_n$  (14) (50 мг, 0,1046 ммоль) в 5 мл хлороформа пропускали при кипении ток этилена до полного растворения осадка (по мере необходимости вносили дополнительную порцию хлороформа). По окончании реакции (около 1 часа) раствор имел

#### 4. Экспериментальная часть

насыщенную красную окраску без опалесценции. Далее растворитель упарили, продукт растворили в небольшом количестве хлороформа и осадили диэтиловым эфиром. После сушки в вакууме получили оранжевый порошок. Выход 38 мг (91 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.16$  (s, 1H), 4.16 (s, 2H), 2.18 (s, 6H), 1.69 (s, 3H), 0.52 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 113.12$  (d,  $J = 6.5$  Гц), 85.57 (d,  $J = 6.5$  Гц), 64.82 (d,  $J = 7.2$  Гц), 39.65 (s), 35.69 (s), 26.80 (s), 21.56 (s).

Элементный анализ для  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{Rh}$ :

вычислено      % С 30.18, % Н 3.80;

найдено        % С 30.17, % Н 3.69.

### 3.10. 4-метилен-1,1,2,3,5,6-гексаметилциклогексадиен-2,5 (19)

Трёхгорлую 100 мл колбу снабдили газоподводящей трубкой, термометром и обратным холодильником со счётчиком пузырьков. После заполнения колбы аргоном внесли растёртый безводный  $\text{AlCl}_3$  (11,0 г, 0,083 моль) и мезитилен (12,0 г, 0,10 моль, 13,9 мл). Через смесь при перемешивании и нагреве пустили сильный ток хлорметана через газоподводящую трубку; реакционная смесь стала тёмно-красной. Хлорметан пропускали через смесь в течение примерно 3-х часов, в то время как температуру поддерживали на уровне 80 °С (важно время от времени проверять, чтобы трубка не была забита реакционной смесью). Затем газоподводящую трубку заменили простым вводом аргона, тёмно-красную смесь охладили до комнатной температуры.

Затвердевший продукт измельчили, поддерживая слабый ток аргона. Далее добавили 30 мл диэтилового эфира и продолжали растирание. Смесь постепенно стала ярко-желтой. Эфир декантировали, а остаток растёрли с новой порцией эфира. Смесь промывали таким образом дважды толуолом и

#### 4. Экспериментальная часть

дважды диэтиловым эфиром. После этого твёрдый продукт сушили в высоком вакууме. В результате получили соль  $[\text{C}_6\text{Me}_7]^+[\text{AlCl}_4]^-$  (**18**) в виде ярко-жёлтого порошка, чувствительного к влаге воздуха, но способного сохраняться в течение 14 месяцев в инертной атмосфере при комнатной температуре без заметного разложения. Выход составляет около 70–90%.

Для получения целевого триена **19** раствор KOH (3,4 г, 69,34 ммоль) в 20 мл воды осторожно добавили к перемешиваемой суспензии ранее полученной соли (3,0 г, 8,67 ммоль) в 20 мл гексана. Происходило растворение соли и образование двухфазной бесцветной смеси. Органический слой отделили, сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и растворитель упарили в вакууме. Продукт тотчас был перенесен в колбу Шленка, которая была заполнена аргоном. После затвердевания продукта его тщательно измельчили в порошок и сушили в вакууме масляного насоса. Триен **19** (1,51 г, выход 98 %) был получен в виде белого порошка с жёлто-коричневым оттенком чувствительным к воздуху. В атмосфере аргона при  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  его можно хранить в течение нескольких месяцев без заметного разложения. Кристаллы триена **19** для рентгеноструктурного анализа были выращены из гексана.

$^1\text{H}$  NMR (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.88$  (s, 2H), 1.87 (s, 6H), 1.84 (s, 6H), 1.13 (s, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 142.6$ , 138.7, 124.7, 102.8, 41.7, 25.0, 16.0, 15.0.

#### 3.11. $[(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_7)\text{RhCl}_2]_2$ (**21**)

Смесь  $[(\text{циклооктен})_2\text{RhCl}_2]_2$  (350 мг, 0,49 ммоль) и триена **19** (258 мг, 1,46 ммоль) перемешивали в 4 мл дихлорметана или дихлорэтана в атмосфере аргона в течение 3–5 дней. К образовавшемуся интенсивно красному раствору добавили метанол (625 мг, 19,51 ммоль, 790 мкл) и триметилсилилхлорид (1060 мг, 9,77 ммоль, 1240 мкл). Тёмно-красную

#### 4. Экспериментальная часть

реакционную смесь перемешивали 2 часа. После чего растворитель упаривали в вакууме. Маслянистый продукт растирали с 8 мл диэтилового эфира 3 раза. Осадок сушили в вакууме масляного насоса до постоянной массы. Продукт получили в виде красно-коричневого порошка. Выход 320 мг (92 %).

Вследствие низкой растворимости комплекса **21** спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР получить не удалось.

$^1\text{H}$  NMR (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.26$  (s, 3H), 1.85 (s, 6H), 1.54 (s, 3H), 1.25 (s, 6H), 0.37 (s, 3H).

Элементный анализ для  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{RhCl}_2$ :

вычислено      % С 44.47, % Н 6.03;

найдено        % С 44.22, % Н 6.04.

### 3.12. $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6=\text{CH}_2)\text{Rh}(\text{циклооктадиен})]\text{PF}_6$ (**23**)

Смесь  $[(\text{циклооктадиен})\text{RhCl}]_2$  (74 мг, 0,15 ммоль),  $\text{AgPF}_6$  (76 мг, 0,30 ммоль) и триена **19** (64 мг, 0,36 ммоль) перемешивали в 5 мл дихлорметана в атмосфере аргона в течение 1 дня. Осадок  $\text{AgCl}$  удаляли центрифугированием, и коричневый раствор упаривали в вакууме. Твёрдый остаток растворяли в 2 мл дихлорметана и продукт осаждали диэтиловым эфиром (8 мл). Осадок промывали диэтиловым эфиром (2 раза по 5 мл) и сушили в вакууме. Получили комплекс в виде жёлтого порошка. Выход 93 мг (58 %).

Для рентгеноструктурного исследования были получены монокристаллы  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6=\text{CH}_2)\text{Rh}(\text{циклооктадиен})][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ , который был синтезирован по реакции замещения  $\text{PF}_6$  аниона под действием  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  в дихлорметане.

#### 4. Экспериментальная часть

$^1\text{H}$  NMR (400 МГц, ацетон- $d_6$ ):  $\delta$  = 6.07 (s, 1H), 5.19 (s, 1H), 4.62 (bd,  $J$  = 32.7 Гц, 2H), 4.33 (bs, 1H), 3.84 (bs, 1H), 2.49 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.09 (s, 8H), 1.66 (s, 3H), 1.34 (s, 3H), 1.28 (s, 3H), 0.81 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 МГц, ацетон- $d_6$ ):  $\delta$  = 121.5 (d,  $J$  = 2.0 Гц), 116.6 (d,  $J$  = 2.7 Гц), 115.2 (d,  $J$  = 4.8 Гц), 111.9, 102.5 (d,  $J$  = 4.7 Гц), 100.4, 83.5 (d,  $J$  = 12.9 Гц), 80.0 (d,  $J$  = 4.8 Гц), 41.3, 32.0, 22.8, 16.7, 15.9, 14.7 (d,  $J$  = 8.4 Гц), 12.2.

Элементный анализ для  $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{PRh}$ :

вычислено      % С 47.38, % Н 6.06;

найдено        % С 46.13, % Н 5.89.

### 3.13. $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{RhBr}_2(\text{P}(\text{OMe})_3)$ (24a)

К комплексу  $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{RhBr}_2]_2$  (11) (20 мг, 0,0503 ммоль) в 1 мл хлороформа добавили при перемешивании триметилфосфит (6 мкл, 6,2 мг, 0,0503 ммоль). Наблюдалось растворение исходного комплекса с образованием раствора ярко-красного цвета. Далее растворитель упарили, продукт промыли петролейным эфиром (2 мл) и сушили в вакууме. Выход 22 мг (82 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.70 (s, 1H), 4.24 (s, 2H), 3.87 (d,  $J$  = 11.1 Гц, 9H), 2.16 (d,  $J$  = 4.2 Гц, 6H), 1.75 (s, 3H), 0.69 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 117.32 (s), 83.65 (d,  $J$  = 6.1 Гц), 77.48 (s), 77.16 (s), 76.84 (s), 56.29 (d,  $J$  = 7.5 Гц), 39.47 (s), 37.63 (s), 27.60 (s), 20.78 (s).

$^{31}\text{P}$  NMR (162 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 101.64 (d,  $J$  = 197.5 Гц).

Элементный анализ для  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{O}_3\text{PRh}$ :

вычислено      % С 29.91, % Н 4.63;

найдено        % С 29.36, % Н 4.82.

### 3.14. ( $\eta^5$ -C<sub>6</sub>Me<sub>7</sub>)RhCl<sub>2</sub>(P(OEt)<sub>3</sub>) (24b)

Смесь [( $\eta^5$ -C<sub>6</sub>Me<sub>7</sub>)RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**21**) (35 мг, 0,05 ммоль) и триэтилфосфита (17 мг, 0,10 ммоль, 18 мкл) в 2 мл дихлорметана перемешивали в течение 3 часов. Растворитель упарили в вакууме, и маслянистый продукт дважды растёрли с 5 мл гексана. Комплекс был получен в виде тёмно-красного порошка. Выход 42 мг (81 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 МГц, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 4.19 (p, J = 6.9 Гц, 6H), 2.02 (bs, 6H), 1.91 (s, 3H), 1.49 (s, 3H), 1.36 (bs, 6H), 1.24 (t, J = 7.0 Гц, 9H), 0.59 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (101 МГц, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 90.1 (d, J = 7.5 Гц), 64.4 (d, J = 7.8 Гц), 44.3 (d, J = 4.2 Гц), 34.8 (d, J = 3.8 Гц), 22.0, 16.3, 16.2, 15.7, 15.0, 14.8.

<sup>31</sup>P NMR (162 МГц, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 101.04 (d, J = 197.6 Гц).

Элементный анализ для C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PRh:

вычислено      % С 44.12, % Н 7.01;

найдено        % С 43.02, % Н 6.56.

### 3.15. ( $\eta^5$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>4</sub>)RhBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) (24c)

К комплексу [( $\eta^5$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>4</sub>)RhBr<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**15**) (20 мг, 0,0503 ммоль) в 1 мл хлороформа добавили при перемешивании трифенилфосфин (13,2 мг, 0,0503 ммоль). Наблюдалось растворение исходного комплекса с образованием раствора красного цвета. Далее растворитель упарили, продукт промыли петролейным эфиром (2 мл) и сушили в вакууме. Выход 31 мг (93 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.87 – 7.77 (m, 4H), 7.75 – 7.64 (m, 2H), 7.57 – 7.41 (m, 6H), 7.27 (s, 1H), 7.18 (s, 2H), 6.11 (s, 1H), 3.75 (s, 2H), 1.85 (s, 6H), 1.73 (s, 3H), 0.55 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 136.10 (d, J<sub>Rh-C</sub> = 8.9 Гц), 135.17 (d, J<sub>Rh-C</sub> = 8.7 Гц), 133.82, 131.28, 130.06 (d, J<sub>Rh-C</sub> = 3.7 Гц), 129.42, 128.97, 128.23 (d, J<sub>Rh-C</sub> = 10.1 Гц), 126.98 (d, J<sub>Rh-C</sub> = 10.9 Гц), 85.36, 39.71, 37.35, 27.80, 20.51.

<sup>31</sup>P NMR (162 МГц, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 34.63 (d, J = 131.9 Гц).

#### 4. Экспериментальная часть

Элементный анализ для  $C_{28}H_{30}Br_2PRh$ :

вычислено    % С 44.68, % Н 4.01;

найдено        % С 44.51, % Н 4.02.

#### 3.16. $(\eta^5-C_6Me_7)RhCl_2(PPh_3)$ (24d)

Смесь  $[(\eta^5-C_6Me_7)RhCl_2]_2$  (**21**) (35 мг, 0,05 ммоль) и трифенилфосфина (26 мг, 0,10 ммоль) в 2 мл дихлорметана перемешивали в течение 3 часов. Растворитель упаривали в вакууме до 1 мл, и продукт осаждали 8 мл петролейного эфира. Жёлтый осадок промывали петролейным эфиром (2 раза по 5 мл) и сушили в вакууме. Комплекс был получен в виде жёлтого порошка. Выход 54 мг (89 %).

$^1H$  NMR (400 МГц,  $CDCl_3$ , 42°C):  $\delta$  = 8.04 – 7.85 (m, 6H), 7.46 – 7.12 (m, 9H), 1.74 (bs, 9H), 1.60 (s, 3H), 1.08 (bs, 6H), 0.47 (s, 3H).

$^{13}C$  NMR (101 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 132.1 (d,  $J$  = 15.4 Гц), 130.2, 128.6 (d,  $J$  = 12.0 Гц), 127.7, 91.6 (d,  $J$  = 5.9 Гц), 44.9, 34.8 (d,  $J$  = 4.2 Гц), 22.1, 15.8, 14.7, 14.6.

$^{31}P$  NMR (162 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 20.60 (d,  $J$  = 128.2 Гц).

Элементный анализ для  $C_{31}H_{36}Cl_2PRh$ :

вычислено    % С 60.70, % Н 5.92;

найдено        % С 60.84, % Н 5.94.

#### 3.17. $(\eta^5-C_6H_3Me_4)RhBr_2(Py)$ (24e)

К комплексу  $[(\eta^5-C_6H_3Me_4)RhBr_2]_2$  (**15**) (20 мг, 0,0503 ммоль) в 1 мл хлороформа добавили при перемешивании пиридин (4,4 мг, 0,0553 ммоль, 5 мкл). Наблюдалось растворение исходного комплекса с образованием раствора оранжевого цвета. Далее растворитель упарили, образовавшееся масло растворили в минимальном количестве хлороформа и осадили смесью

#### 4. Экспериментальная часть

диэтилового и петролейного эфира (1:1). Полученный продукт в виде ярко-жёлтого порошка сушили в вакууме. Выход 20 мг (83 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.22$  (s, 2H), 7.77 (t,  $J = 7.6$  Гц, 1H), 7.33 (t,  $J = 6.6$  Гц, 2H), 6.20 (s, 1H), 3.77 (s, 2H), 1.90 (s, 6H), 1.60 (s, 3H), 0.58 (s, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 155.43$  (s), 137.92 (s), 124.98 (s), 114.96 (d,  $J = 2.8$  Гц), 83.33 (d,  $J = 5.7$  Гц), 62.71 (d,  $J = 6.3$  Гц), 39.11 (s), 35.84 (s), 26.71 (s), 20.79 (s).

Элементный анализ для  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{NRh}$ :

вычислено      % С 37.77, % Н 4.23, % N 2.94;

найдено        % С 38.00, % Н 4.16, % N 2.92.

### 3.18. $(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_7)\text{RhCl}_2(\text{Py})$ (24f)

Смесь  $[(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_7)\text{RhCl}_2]_2$  (**21**) (35 мг, 0,05 ммоль) и пиридина (30 мг, 0,38 ммоль, 30 мкл) в 4 мл дихлорметана перемешивали в течение 3 часов. Растворитель упарили в вакууме до 1 мл, и продукт осаждали петролейным эфиром (8 мл). Жёлтый осадок промывали петролейным эфиром (2 раза по 5 мл) и сушили в вакууме. Комплекс был получен в виде жёлтого порошка. Выход 80 мг (98 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.79$  (s, 2H), 7.73 (s, 1H), 7.30 (s, 2H), 2.12 (s, 3H), 1.63 (bs, 6H), 1.56 (s, 3H), 1.32 (s, 6H), 0.46 (s, 3H)

$^{13}\text{C NMR}$  (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 152.3$ , 138.2, 125.1, 91.7 (d,  $J = 3.3$  Гц), 68.4 (d,  $J = 3.0$  Гц), 44.0, 33.1, 22.7, 14.9, 14.1.

Элементный анализ для  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{NRh}$ :

вычислено      % С 50.25, % Н 3.26, % N 3.26;

найдено        % С 49.38, % Н 3.54, % N 3.54.

### 3.19. $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{RhBr}_2(t\text{-BuNC})$ (24g)

К комплексу  $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{RhBr}_2]_2$  (**15**) (20 мг, 0,0503 ммоль) в 1 мл хлороформа добавили при перемешивании *трет*-бутилизонитрил (6 мкл, 4,2 мг, 0,0503 ммоль). Наблюдалось растворение исходного комплекса с образованием раствора ярко-красного цвета. Далее растворитель упарили, твёрдый продукт промыли петролейным эфиром (2 мл) и сушили в вакууме. Выход 21 мг (87 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.33$  (s, 1H), 3.72 (s, 2H), 2.25 (s, 6H), 1.62 (s, 9H), 1.57 (s, 3H), 0.61 (s, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 119.60$  (s), 88.64 (s), 59.05 (s), 38.76 (s), 35.62 (s), 30.37 (s), 30.28 (s), 28.39 (s), 21.56 (s).

Элементный анализ для  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{NRh}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :

вычислено      % C 35.56, % H 4.81, % N 2.68;

найдено        % C 35.20, % H 4.74, % N 2.25.

### 3.20. $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{RhCl}_2]_2$

Смесь комплекса  $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{RhBr}_2]_2$  (**15**) (50 мг, 0,1046 ммоль) и  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (90 мг, 0,3264 ммоль) в 5 мл метанола (безводного) перемешивали в атмосфере аргона. Через 10–15 минут образовался светло-жёлтый осадок бромида серебра и жёлтый раствор. Через 1 час в смесь добавили триметилсилилхлорид (114 мг, 1,0464 ммоль). Спустя 2 часа осадок отделили центрифугированием, растворитель упарили. Полученный продукт растворили в небольшом количестве хлороформа и осадили диэтиловым эфиром. После сушки в вакууме получили жёлтый порошок. Выход 30 мг (93 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.23$  (s, 1H), 4.17 (s, 2H), 2.03 (s, 6H), 1.71 (s, 3H), 0.52 (s, 3H).

#### 4. Экспериментальная часть

$^{31}\text{P}$  NMR (162 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , для аддукта с  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ):  $\delta = 101.65$  (d,  $J = 197.6$  Гц).

Элементный анализ для  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{Rh}$ :

вычислено      % С 38.86, % Н 4.89;

найдено        % С 38.81, % Н 4.97.

### 3.21. $[(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_7)(\text{dppe})\text{RhCl}](\text{PF}_6)$ (26)

К смеси  $[(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_7)\text{RhCl}_2]_2$  (21) (40 мг, 0,06 ммоль), 1,2-бис(дифенилфосфино)этан (46 мг, 0,12 ммоль) и  $\text{TiPF}_6$  (40 мг, 0,12 ммоль) перемешивали в 3 мл дихлорметана в атмосфере аргона в течение 3 дней. Осадок  $\text{TiCl}$  удаляли центрифугированием, и светло-жёлтый раствор упаривали в вакууме. Остаток растворяли в 2 мл дихлорметана и продукт осаждали диэтиловым эфиром (8 мл). Осадок промывали диэтиловым эфиром (2 раза по 5 мл) и сушили в вакууме. Комплекс был получен в виде ярко жёлтого порошка. Выход 93 мг (96 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.72 - 7.61$  (m, 4H), 7.52 (t,  $J = 7.3$  Гц, 2H), 7.41 (q,  $J = 6.8$  Гц, 6H), 7.34 (t,  $J = 7.4$  Гц, 4H), 7.25 – 7.14 (m, 4H), 3.38 (t,  $J = 9.2$  Гц, 2H,  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ), 2.45 (s, 3H), 2.34 (t,  $J = 9.1$  Гц, 2H,  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ), 1.96 (s, 6H), 1.43 (s, 3H), 0.78 (s, 3H), 0.76 (s, 3H), 0.60 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 133.7 - 133.5$  (m), 133.4 – 133.2 (m), 132.3, 132.1, 130.9, 130.4, 129.3 – 129.1 (m), 129.0, 128.8 – 128.6 (m), 128.5, 111.5 (d,  $J = 4.2$  Гц), 97.1, 92.7 (d,  $J = 6.1$  Гц), 46.2 (t,  $J = 3.0$  Гц), 37.6 (t,  $J = 7.6$  Гц), 29.3, 29.1, 28.8, 21.3, 16.8, 16.5, 14.2.

$^{31}\text{P}$  NMR (162 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 55.77$  (d,  $J = 123.1$  Гц).

Элементный анализ для  $\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{ClF}_6\text{P}_3\text{Rh}$ :

вычислено      % С 54.53, % Н 5.28;

найдено        % С 53.79, % Н 5.28.

### 3.22. $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{Rh}(\eta^6\text{-1,3,5-триметилбензол})]\text{PF}_6$ (27)

К навеске  $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{RhBr}_2]_2$  (15) (48 мг, 0,1206 ммоль) и гексафторфосфата серебра (61 мг, 0,2412 ммоль) в атмосфере аргона добавили 1,5 мл нитрометана и 1,3,5-триметилбензол (145 мг, 1,206 ммоль, 200 мкл). Через 24 часа осадок бромида серебра отделили центрифугированием и промыли хлористым метиленом (2 раза по 1,5 мл). Далее органические фазы объединили и упарили растворитель. Полученный продукт растворили в небольшом количестве нитрометана и осадили диэтиловым эфиром. После сушки в вакууме получили светло-жёлтый порошок. Выход 38,5 мг (50 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 7.47$  (s, 1H), 7.27 (s, 3H), 5.05 (s, 2H), 2.65 (s, 9H), 2.32 (s, 6H), 1.56 (s, 3H), 0.82 (s, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 МГц,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 127.68$  (d,  $J = 3.0$  Гц), 117.95 (d,  $J = 6.5$  Гц), 107.04 (d,  $J = 3.9$  Гц), 100.87 (d,  $J = 6.5$  Гц), 77.36 (d,  $J = 7.5$  Гц), 40.89 (s), 35.00 (s), 27.62 (s), 20.19 (s), 20.14 (s).

Элементный анализ для  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{F}_{12}\text{P}_2\text{Rh}$ :

вычислено    % С 35.20, % Н 4.20;

найдено        % С 36.98, % Н 4.44.

### 3.23. $[(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_7)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Rh}](\text{BF}_4)_2$ (28)

Смесь  $[(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_7)\text{RhCl}_2]_2$  (21) (70 мг, 0,10 ммоль),  $\text{AgBF}_4 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  [84] ( $\omega(\text{Ag}) = 19,8\%$ , 217 мг, 0,40 ммоль) и гексаметилбензола (65 мг, 0,40 ммоль) перемешивали в 3 мл дихлорметана и 3 мл нитрометана в атмосфере аргона в течение 1 дня. Далее осадок  $\text{AgCl}$  удаляли центрифугированием, и ярко-жёлтый раствор упаривали в вакууме. Остаток растворяли в 2 мл нитрометана и продукт осаждали диэтиловым эфиром (8 мл). Осадок промывали диэтиловым эфиром (2 раза по 5 мл) и сушили в вакууме. Комплекс был получен в виде жёлтого порошка. Выход 75 мг (61 %).

#### 4. Экспериментальная часть

$^1\text{H}$  NMR (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 2.55$  (s, 3H), 2.41 (s, 18H,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ), 2.15 (s, 6H), 1.74 (s, 6H), 1.40 (s, 3H), 0.72 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 МГц,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 119.5$  (d,  $J = 3.8$  Гц), 112.0 (d,  $J = 6.6$  Гц), 108.8 (d,  $J = 6.9$  Гц), 88.0 (d,  $J = 7.5$  Гц), 45.6, 32.5, 23.2, 15.2, 14.2, 14.1, 14.0.

Элементный анализ для  $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{B}_2\text{F}_8\text{Rh}\cdot\text{CH}_3\text{NO}_2$ :

вычислено      % С 46.12, % Н 6.25, % N 2.07;

найдено        % С 45.29, % Н 6.31, % N 2.53.

#### 3.24. $(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_7)\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-Py})$ (27)

К смеси  $[(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_7)\text{RhCl}_2]_2$  (21) (50 мг, 0,071 ммоль),  $\text{CsOAc}$  (33 мг, 0,17 ммоль) и 2-фенилпиридина (27 мг, 0,17 ммоль) в атмосфере аргона добавили 3 мл метанола и перемешивали образовавшуюся суспензию 1 день. Осадок  $\text{CsCl}$  удалили центрифугированием на воздухе, и упарили растворитель в вакууме. Остаток растворяли в 2 мл хлороформа, не растворившуюся часть удаляли центрифугированием, растворитель упаривали в вакууме. Продукт промывали пентаном (2 раза по 2 мл) и сушили в вакууме. Комплекс был получен в виде жёлтого порошка. Выход 57 мг (85%).

$^1\text{H}$  NMR (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.02$  (d,  $J = 5.4$  Гц, 1H), 7.88 – 7.74 (m,  $J = 15.2, 10.6, 4.4$  Гц, 2H), 7.50 (dd,  $J = 7.6, 0.9$  Гц, 1H), 7.30 – 7.24 (m, 1H), 7.23 – 7.16 (m, 1H), 7.06 (td,  $J = 7.5, 1.2$  Гц, 1H), 6.96 (dd,  $J = 10.8, 4.0$  Гц, 1H), 2.15 (s, 3H), 2.12 (s, 3H), 1.87 (d,  $J = 1.9$  Гц, 3H), 1.69 (s, 3H), 0.97 (s, 3H), 0.62 (s, 3H), 0.26 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 172.7, 172.4, 164.2, 152.2, 143.2, 137.3, 136.8, 129.8, 123.4, 122.8, 121.5, 119.4, 115.5$  (d,  $J = 3.2$  Гц), 109.5, 108.9 (d,  $J = 7.2$  Гц), 85.9 (d,  $J = 6.0$  Гц), 58.5 (d,  $J = 12.8$  Гц), 43.8, 31.2, 24.1, 16.2, 15.2, 14.8, 14.7, 14.6.

#### 4. Экспериментальная часть

Элементный анализ для  $C_{24}H_{29}ClNRh$ :

вычислено     % С 61.35, % Н 6.22, % N 2.98;

найдено        % С 61.27, % Н 6.08, % N 3.06.

#### 3.25. (E)-4-фенил-2-((1S,4S)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ен-2-ил)бут-3-ен-2-ол (35)

К охлаждённому до  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  и перемешиваемому раствору гидразона (1R)-(+)-камфоры **32** (полученный по методу [29]) (600 мг, 1,39 ммоль) в безводном ТГФ (6 мл) добавили по каплям *t*-BuLi (2 мл, 1,42М в пентане, 2,92 ммоль, 2,1 экв.) (температура не должна превышать  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Затем баню убрали и перемешиваемый оранжевый раствор нагревали до  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Начиная с  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  начал выделяться азот, цвет смеси изменился на тёмно-красный. Колбу помещали в ледяную баню (лёд-вода) до прекращения выделения азота (примерно 20 мин). Затем реакционную смесь снова охлаждали до  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  и добавляли раствор бензилиденацетон (304 мг, 2,08 ммоль) в безводном ТГФ (3 мл). Через 20 минут раствор нагревали до комнатной температуры, и перемешивали в течение ночи. К реакционной смеси добавляли насыщенный водный раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (9 мл). Смесь переносили в делительную воронку, органический слой отделяли, водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром ( $2 \times 10$  мл). Объединённые органические слои промывали насыщенным водным раствором  $\text{NaCl}$  (10 мл) и сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель упаривали в вакууме и остаток очищали колоночной хроматографией, элюируя сначала гексаном, затем гексаном/ $\text{AcOEt}$  (2:1).  $R_f = 0.41$  (гексан/ $\text{AcOEt}$ , 10:1). Продукт **35** получали в виде жёлтого масла. Выход 204 мг (52 %). Следует отметить, что выход **35** существенно меняется, по-видимому, из-за преобладания побочного процесса депротонирования бензилиденацетоната винил-литиевым реагентом **33** при повышении температуры во время реакции.

#### 4. Экспериментальная часть

$^1\text{H}$  NMR (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.40 (d,  $J$  = 7.7 Гц, 2H), 7.33 (t,  $J$  = 7.5 Гц, 2H), 7.24 (t,  $J$  = 7.1 Гц, 1H), 6.67 (m из двух перекрывающихся дублетов диастереомеров, 1H), 6.33 (m, из двух перекрывающихся дублетов диастереомеров, 1H), 5.96–5.86 (m, 1H), 2.34–2.27 (m, 1H), 1.98–1.82 (m, 3H), 1.58–1.54 (m, 3H), 1.22–1.18 (m, 3H), 1.08–0.98 (m, 2H), 0.88–0.84 (m, 3H), 0.77 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 152.2, 137.3, 135.7, 135.4, 128.7, 128.6, 128.5, 127.3, 127.1, 127.0, 126.4, 73.9, 51.0, 33.1, 32.8, 27.9, 27.8, 25.4, 25.4, 19.8, 19.8, 19.7, 13.4. Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР сложен из-за присутствия двух диастереомеров. Здесь даются только основные сигналы.

MS(EI)  $m/z$ : 282.2  $[\text{M}]^+$ , 265.2  $[\text{M}-\text{OH}]^+$ .

#### 3.26. 1,7,7-Триметил-2-(4-фенилбута-1,3-диен-2-ил)бицикло[2.2.1]-гепт-2-ен (38)

*n*-Толуолсульфокислота (3 мг, 0,018 ммоль, 10 мол. %) была добавлена к раствору дивинола **35** (50 мг, 0,018 ммоль) в диэтиловом эфире. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение ночи. Растворитель упаривали и образовавшийся остаток очищали колоночной хроматографией (элюент гексан). Продукт **38** был выделен в виде светло-жёлтого масла. Выход 40 мг (84 %).  $R_f$  = 0,42 (гексан).

$^1\text{H}$  NMR (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.39 (d,  $J$  = 7.8 Гц, 2H), 7.30 (t,  $J$  = 7.6 Гц, 2H), 7.20 (t,  $J$  = 7.3 Гц, 1H), 6.82 (d,  $J$  = 16.0 Гц, 1H), 6.67 (d,  $J$  = 16.0 Гц, 1H), 5.94 (d,  $J$  = 2.8 Гц, 1H), 5.20 (s, 1H), 4.93 (s, 1H), 2.39 (t,  $J$  = 3.0 Гц, 1H), 1.91 (tt,  $J$  = 7.3, 4.2 Гц, 1H), 1.59 (m, 1H), 1.13–1.04 (m, 2H), 1.01 (s, 3H), 0.95 (s, 3H), 0.81 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 147.1, 143.6, 137.6, 133.3, 131.3, 130.8, 128.7, 127.6, 126.6, 114.8, 56.9, 55.5, 52.0, 32.0, 31.4, 25.8, 20.0, 12.5.

MS(EI)  $m/z$ : 265.2  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

### 3.27. Фенил-(1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ен-2-ил)-метанон (32)

Соединение **46** было получено в две стадии из (1*R*)-(-)-миртеналя.

Бромбензол (15,7 г, 0,10 моль) был добавлен по каплям к магниевой стружке (2,67 г, 0,11 моль) в сухом ТГФ (80 мл), после начала реакции наблюдалось сильное разогревание смеси. По окончании реакции, смесь перемешивали ещё 30 минут при комнатной температуре. Далее добавили по каплям раствор (1*R*)-(-)-миртеналя (15,0 г, 0,10 моль) в сухом ТГФ (20 мл). Смесь кипятили 3 часа, охлаждали (лёд-вода) и осторожно прибавляли насыщенный водный раствор NH<sub>4</sub>Cl (50 мл). Из образовавшейся эмульсии упаривали ТГФ при пониженном давлении. Остаток разбавляли диэтиловым эфиром (50 мл), промывали насыщенным водным раствором NH<sub>4</sub>Cl (50 мл), водой (50 мл). Органическую фазу сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса. Продукт – α-(2-борненил)-бензиловый спирт – был получен в виде жёлтого масла, который использовали на следующей стадии без дополнительной очистки. Выход 20,7 г (92 %) [85].

Смесь α-(2-борненил)-бензилового спирта (7,22 г, 31,6 ммоль) (полученного на первой стадии) и хлорхромата пиридина на оксиде алюминия (63,2 г, 63,2 ммоль, активность ≈ 1 ммоль/г) в дихлорметане (50 мл) перемешивали 3 часа при комнатной температуре. Осадок отделили и промыли диэтиловым эфиром (30 мл). Растворитель упарили в вакууме, остаток растворили в диэтиловом эфире (10 мл), фильтровали через слой силикагеля и растворитель упарили в вакууме. Продукт **46** получили в виде жёлтого масла и использовали без дополнительной очистки на следующей стадии. Выход 6,18 г (86 %). Аналитически чистый препарат может быть получен вакуумной дистилляцией (150–160 °С при 2 мм.рт.ст.).

<sup>1</sup>H NMR (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.69 (d, J = 7.4 Гц, 2H), 7.51 (t, J = 6.9 Гц, 1H), 7.42 (t, J = 7.3 Гц, 2H), 6.42 (s, 1H), 2.99 (t, J = 5.6 Гц, 1H), 2.59–2.46 (m, 3H), 2.18 (s, 1H), 1.38 (s, 3H), 1.21 (d, J = 9.2 Гц, 1H), 0.87 (s, 3H).

#### 4. Экспериментальная часть

$^{13}\text{C}$  NMR (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 195.7, 148.7, 140.4, 138.4, 131.6, 129.3, 128.2, 41.5, 40.4, 37.8, 32.8, 31.4, 26.0, 21.1$ .

HRMS (ESI) вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}^+$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 227,1435, найдено 227,1430.

Элементный анализ для  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}$ :

вычислено     % С 84.91, % Н 8.02;

найдено       % С 84.60, % Н 8.19.

### 3.28. 6,6-Диметил-2-(1-фенилвинил)бицикло[3.1.1]гепт-2-ен (47)

К смеси метилтрифенилфосфония бромида (12,2 г, 34,1 ммоль, 1,1 экв.) и *трет*-бутилата калия (3,83 г, 34,1 ммоль, 1,1 экв.) в атмосфере аргона добавили ТГФ (60 мл) и образовавшуюся суспензию ярко-жёлтого цвета перемешивали 30 минут. После чего был добавлен по каплям кетон **46** (7,02 г, 31,0 ммоль). Наблюдалось сильное разогревание смеси. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. Далее растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса, а полученный остаток растирали с гексаном (15 мл). Образовавшуюся суспензию фильтровали через слой силикагеля (элюент гексан) и растворитель упаривали в вакууме. Диен **47** был получен в виде жёлтого масла. Выход 6,2 г (89 %). Продукт может быть очищен перегонкой в вакууме (т. кип. 135–140 °С при 2 мм.рт.ст.).

$^1\text{H}$  NMR (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.47\text{--}7.15$  (m, 5H, Ph), 5.46 (s, 1H), 5.15 (s, 1H), 5.01 (s, 1H), 2.52–2.43 (m, 2H), 2.33 (qt,  $J = 18.6, 3.2$  Гц, 2H), 2.16–2.10 (m, 1H), 1.32 (s, 3H), 1.27 (d,  $J = 8.2$  Гц, 1H), 0.91 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 150.3, 147.9, 128.6, 127.9, 127.1, 123.6, 110.7, 43.8, 40.6, 37.9, 31.9, 31.6, 26.4, 20.9$ .

MS(EI)  $m/z$ : 225.2  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

#### 4. Экспериментальная часть

Элементный анализ для  $C_{17}H_{20}$ :

вычислено    % С 91.01, % Н 8.99;

найдено        % С 90.81, % Н 8.85.

### 3.29. 2-(2,2-Дибромо-1-фенилциклопропил)-6,6-диметилбицило[3.1.1]-гепт-2-ен (48)

К смеси диена **47** (4,00 г, 17,9 ммоль), порошка КОН (4,50 г, 80,4 ммоль, 4,5 экв.), катализатора межфазного переноса Adogen 464 (2,40 г, 1,80 ммоль, 10 мол. %) и этанола (520  $\mu$ L, 9 ммоль, 0,5 экв.) добавили дихлорэтан (80 мл). К полученной смеси при перемешивании добавляли по каплям бромформ (13,6 г, 53,6 ммоль, 3 экв.) в течение 30 минут при комнатной температуре. После чего была добавлена ещё порция порошка КОН (4,50 г, 80,4 ммоль, 4,5 экв.) и добавлен по каплям бромформ (13,6 г, 53,6 ммоль, 3 экв.) в течение 30 минут при комнатной температуре. Смесь перемешивали 30 минут, фильтровали и твёрдый остаток промывали хлористым метиленом (30 мл). Объединённые органические фракции промывали водой (3 $\times$ 80 мл), и водные фазы дополнительно экстрагировали хлористым (2 $\times$ 30 мл). Затем объединённые органические фракции сушили над  $Na_2SO_4$ . Раствор фильтровали через слой силикагеля и растворитель выпаривали в вакууме. Винилдибромциклопропан **48** получали в виде светло-коричневого полутвёрдого вещества. Выход 7,1 г (80 %). Диастереомеры можно разделить кристаллизацией. Для этого к смеси диастереомеров добавляли минимальное количество петролейного эфира. Полученный раствор выдерживали при -30 °С до тех пор, пока один из диастереомеров не выпадал в осадок в виде бесцветных игольчатых кристаллов. Приведенные ниже спектроскопические данные приведены для этого диастереомера.

#### 4. Экспериментальная часть

$^1\text{H}$  NMR (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.48\text{--}7.15$  (m, 5H, Ph), 5.60 (s, 1H), 2.65 (t,  $J = 5.3$  Гц, 1H), 2.51 (dt,  $J = 8.8, 5.8$  Гц, 1H), 2.40–2.23 (m, 2H), 2.21–2.08 (m, 2H), 2.02 (s, 1H), 1.39 (d,  $J = 8.8$  Гц, 1H), 1.21 (s, 3H), 0.09 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 148.86, 139.67, 129.81, 128.02, 127.32, 121.41, 47.09, 45.22, 40.30, 37.69, 34.34, 34.29, 32.20, 31.62, 25.97, 19.95$ .

HRMS (ESI) вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{Br}^+$   $[\text{M}-\text{Br}]^+$ : 315,0743, найдено 315,0741.

Элементный анализ для  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Br}$ :

вычислено      % С 54.57, % Н 5.09;

найдено        % С 54.37, % Н 5.02.

### 3.30. 5,5-Диметил-3-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-2H-4,6-метаноинден (50)

К охлаждённому до  $-78$  °С раствору винилдибромциклопропана **49** (3,0 г, 7,57 ммоль, 1,0 экв.) в сухом диэтиловом эфире (60 мл) при активном перемешивании добавили по каплям MeLi (10 мл, 3,1М в  $(\text{EtO})_2\text{CH}_2$ , 30,3 ммоль, 4 экв.). Смесь перемешивали 1,5 часа, добавили насыщенный водный раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (20 мл) при  $-78$  °С. Смесь нагревали до комнатной температуры. Органическую фазу промывали водой (30 мл), насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  (30 мл) и сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель удаляли в вакууме. Полученный остаток представлял смесь целевого продукт **50** и изомерного винил аллена **49**. Общая масса смеси 1,64 г (91 %). Разделение изомеров колоночной хроматографией оказалось не эффективным из-за близких значение  $R_f$  и чувствительности соединений к кислороду воздуха. Соотношение **50** и **49** было определено с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР и ГХ-МС и находилось в диапазоне от 3:1 до 8:1. Положения двойных связей в циклопентадиене **50** были приписаны так, чтобы они лучше всего соответствовали предсказанным спектрам.

#### 4. Экспериментальная часть

$^1\text{H}$  NMR (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.45\text{--}7.30$  (m, 5H, Ph), 6.05 (s, 1H,  $\text{CHCp}$ ), 3.43 (q,  $J = 20$  Гц, 2H,  $\text{CH}_2\text{Cp}$ ) 3.22 (t,  $J = 5.3$  Гц, 1H), 2.79 (q,  $J = 16$  Гц, 2H,  $\text{CH}_2^{\text{myrtenal}}$ ) 2.63 (m, 1H), 2.31 (m, 1H), 2.16 (m, 1H), 1.41 (s, 3H), 0.85 (s, 3H).

Сигналы **50**:  $^1\text{H}$  NMR (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.45$  (s, 1H), 5.12 (s, 2H), 1.36 (s, 3H), 0.96 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР спектр смеси был слишком сложным для правильного анализа.

HRMS (ESI) вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$ : 237,1638, найдено 237,1644.

### 3.31. $(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Myr}})\text{Rh}(\text{циклооктадиен})$ (**59**)

К комплексу  $[(\text{циклооктадиен})\text{Rh}(\text{OAc})]_2$  (83,0 мг, 0,155 ммоль) полученному по методу [75] и смеси аллена **49** и циклопентадиена **50** (148,0 мг, 0,62 ммоль при соотношении **50**:**49** 3:1) добавили смесь  $\text{MeOH}$  (2,5 мл) и толуола (2,5 мл). Полученный оранжевый раствор перемешивали в течение 48 часов. После чего растворители упаривали в вакууме и полученный остаток очищали колоночной хроматографией в атмосфере аргона ( $R_f = 0,9$  гексан). Жёлтую фракцию собирали и упаривали. Комплекс **59** был получен в виде жёлтого порошка. Выход 114 мг (77 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.28$  (d, 4H,  $J = 4.3$  Гц,  $\text{CH}^{\text{Ph}}$ ), 7.16 (m, 1H,  $\text{CH}^{\text{Ph}}$ ), 5.17 (d, 1H,  $J = 2.6$  Гц,  $\text{CH}^{\text{Cp}}$ ), 4.84 (d, 1H,  $J = 2.7$  Гц,  $\text{CH}^{\text{Cp}}$ ), 3.61–3.54 (m, 2H,  $\text{CH}^{\text{cod}}$ ), 3.45 (q, 2H,  $J = 6.1, 4.8$  Гц,  $\text{CH}^{\text{cod}}$ ), 2.85 (t, 1H,  $J = 5.5$  Гц), 2.75 (dt, 1H,  $J = 9.1, 6.1$  Гц), 2.71–2.53 (m, 2H), 2.19 (m, 5H,  $\text{CH}_2^{\text{cod}} + \text{CH}^{\text{myr}}$ ), 1.89 (m, 5H,  $\text{CH}_2^{\text{cod}} + \text{CH}^{\text{myr}}$ ), 1.34 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.63 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 128.84, 128.25, 127.88, 125.84, 116.39$  (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 3.4$  Гц), 102.61 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 3.4$  Гц), 102.11 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 3.7$  Гц), 81.84 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 4.0$  Гц), 80.22 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 4.8$  Гц), 68.25, 68.15, 66.67, 66.58, 42.19, 41.84, 40.35, 35.58, 32.69, 32.40, 27.06, 26.90, 21.70.

HRMS (ESI) вычислено для  $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{Rh}^+ [\text{M}]^+$ : 446.1481, найдено: 446.1475.

### 3.32. $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Myr}})\text{RhBr}_2]_2$ (60)

К перемешиваемому раствору комплекса **59** (50 мг, 0,105 ммоль) в 4 мл гексана по каплям добавили на воздухе раствор  $\text{Br}_2$  (50 мг, 0,315 ммоль) в гексане (4 мл). Немедленно образовался оранжевый осадок. После 5 минут перемешивания осадок отделяли центрифугированием, промывали гексаном (4×5 мл) и диэтиловым эфиром (2×5 мл) и сушили в вакууме. Комплекс **60** был получен в виде оранжевого порошка. Выход 50 мг (90 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ ):  $\delta = 7.78\text{--}7.72$  (m, 2H,  $\text{CH}^{\text{Ph}}$ ), 7.47–7.39 (m, 3H,  $\text{CH}^{\text{Ph}}$ ), 6.33 (d, 1H,  $J = 2.5$  Гц,  $\text{CH}^{\text{Cp}}$ ), 5.66 (d, 1H,  $J = 2.5$  Гц,  $\text{CH}^{\text{Cp}}$ ), 2.91 (dd, 1H,  $J = 18.2, 2.9$  Гц), 2.85 (t, 1H,  $J = 5.4$  Гц), 2.69 (dd, 1H,  $J = 10.7, 5.7$  Гц), 2.38 (d, 1H,  $J = 18.3$  Гц), 2.15 (d, 2H,  $J = 7.9$  Гц), 1.40 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.76 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ ):  $\delta = 129.42, 129.24, 129.12, 128.75, 117.75$  (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 5.8$  Гц), 109.93, 91.28 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 7.8$  Гц), 73.08 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 8.5$  Гц), 38.83, 34.08, 25.88, 25.07, 21.35.

HRMS (ESI) вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{BrRh} [(\text{Cp}^{\text{Myr}})\text{RhBr}]^+ [\text{M}]^+$ : 416.9725, найдено: 416.9725.

HRMS (ESI) вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{BrNRh} [(\text{Cp}^{\text{Myr}})\text{RhBr} + \text{MeCN}]^+ [\text{M}]^+$ : 457.9991, найдено: 457.9906.

### 3.32. $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{Myr}})\text{RhI}_2]_2$ (61)

К перемешиваемому раствору комплекса **59** (50 мг, 0,105 ммоль) в 4 мл гексана по каплям добавили на воздухе раствор  $\text{I}_2$  (27 мг, 0,105 ммоль) в гексане (4 мл). Немедленно образовался тёмный осадок. После 5 минут перемешивания осадок отделяли центрифугированием, промывали гексаном (4×5 мл) и диэтиловым эфиром (2×5 мл) и сушили в вакууме. Комплекс **61** был получен в виде тёмно-фиолетового порошка. Выход 59 мг (95 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ ):  $\delta = 7.78\text{--}7.70$  (m, 2H,  $\text{CH}^{\text{Ph}}$ ), 7.42 (q, 3H,  $J = 4.6, 3.8$  Гц,  $\text{CH}^{\text{Ph}}$ ), 6.36 (d, 1H,  $J = 2.6$  Гц,  $\text{CH}^{\text{Cp}}$ ), 5.77 (d, 1H,  $J = 2.5$  Гц,

4. Экспериментальная часть

$\text{CH}^{\text{CP}}$ ), 3.24 (dd, 1H,  $J = 18.2, 3.1$  Гц), 2.92 (t, 1H,  $J = 5.4$  Гц), 2.67–2.61 (m, 1H), 2.60–2.53 (m, 1H), 2.16–2.11 (m, 1H), 2.02 (d, 1H,  $J = 10.3$  Гц), 1.42 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.77 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 МГц, ДМСО- $d_6$ ):  $\delta = 129.47, 129.40, 129.16, 128.67, 118.01$  (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 5.0$  Гц), 109.87 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 5.8$  Гц), 97.71 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 5.9$  Гц), 90.99 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 7.1$  Гц), 75.93 (d,  $J_{\text{Rh-C}} = 7.4$  Гц), 40.02, 35.79, 25.88, 25.77, 21.31.

Элементный анализ для  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{I}_2\text{Rh}$ :

вычислено    % С 36.52, % Н 3.23, % I 42.87, % Rh 17.38;

найдено     % С 36.33, % Н 3.30, % I 42.40, % Rh 17.18.

## 5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Pfaltz, W.J. Drury III. Design of chiral ligands for asymmetric catalysis: From C<sub>2</sub>-symmetric P,P- and N,N-ligands to sterically and electronically nonsymmetrical P,N-ligands. // *PNAS*. – **2004**. – Vol. 101. – pp. 5723-5726.
2. S. Shaaban, C. Davies, H. Waldmann. Applications of Chiral Cyclopentadienyl (Cp<sup>x</sup>) Metal Complexes in Asymmetric Catalysis. // *Eur. J. Org. Chem.* – **2020**. – Vol. 2020. – pp. 6512-6524.
3. B. Ye, N. Cramer. A Tunable Class of Chiral Cp Ligands for Enantioselective Rhodium (III)-Catalyzed C–H Allylations of Benzamides. // *J. Am. Chem. Soc.* – **2013**. – Vol. 135. – pp. 636-639.
4. B. Ye, N. Cramer. Chiral Cyclopentadienyls: Enabling Ligands for Asymmetric Rh(III)-Catalyzed C–H Functionalizations. // *Acc. Chem. Res.* – **2015**. – Vol. 48. – pp. 1308-1318.
5. W.-W. Chen, M.-H. Xu. Recent advances in rhodium-catalyzed asymmetric synthesis of heterocycles. // *Org. Biomol. Chem.* – **2017**. – Vol. 15. – pp. 1029-1050.
6. E. Cesarotti, H.B. Kagan, R. Goddard, C. Krüger. Synthesis of new ligands for transition metal complexes: menthyl- and neomenthyl-cyclopentadienes. // *J. Organomet. Chem.* – **1978**. – Vol. 162. – pp. 297-309.
7. A. Gansäuer, S. Narayan, N. Schiffer-Ndene, H. Bluhm, J.E. Oltra, J.M. Cuerva, A. Rosales, M. Nieger. An improved synthesis of Kagan's menthyl substituted titanocene and zirconocene dichloride, comparison of their crystal structures, and preliminary catalyst evaluation. // *J. Organomet. Chem.* – **2006**. – Vol. 691. – pp. 2327-2331.
8. P.A. Schofield, H. Adams, N.A. Bailey, E. Cesarotti, C. White. Chiral cyclopentadienyl hydrogenation catalysts: crystal structures of [Rh(C<sub>5</sub>R<sub>4</sub>R\*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (R = H, R\* = neomenthyl; R = Me, R\* = menthyl). // *J. Organomet. Chem.* – **1991**. – Vol. 412. – pp. 213-289.

9. R.L. Halterman, K.P.C. Vollhardt. Synthesis and Asymmetric Reactivity of Enantiomerically Pure Cyclopentadienylmetal Complexes Derived from the Chiral Pool. // *Organometallics*. – **1988**. – Vol. 7. – pp. 883-892.

10. J.A. Ramsden, D.J. Milner, H. Adams, N.A. Bailey, A.J. Smith, C. White. Synthesis and Chemistry of Chiral Tetraphenylcyclopentadienes: X-ray Structures of  $\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_4\text{R}^*)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$  ( $\text{R}^* = \text{Menthyl, Neomenthyl}$ ). // *Organometallics*. – **1995**. – Vol. 14. – pp. 2575-2584.

11. V.P. Conticello, L. Brard, M.A. Giardello, Y. Tsuji, M. Sabat, C.L. Stern, T.J. Marks. Chiral Organolanthanide Complexes for Enantioselective Olefin Hydrogenation. // *J. Am. Chem. Soc.* – **1992**. – Vol. 114. – pp. 2761-2762.

12. M.R. Gagne, L. Brard, V.P. Conticello, M.A. Giardello, C.L. Stern, T.J. Marks. Stereoselection Effects In the Catalytic Hydroamination/Cyclization of Alkyl Olefins at Chiral Organolanthanide Centers. // *Organometallics*. – **1992**. – Vol. 11. – pp. 2003-2005.

13. Y. Obara, C.L. Stern, T.J. Marks, P.N. Nickias. Ancillary Ligand Effects in Chiral  $\text{C}_1$ -Symmetric ansa-Metallocene Catalysts for Stereoregular  $\alpha$ -Olefin Polymerization. “Wingspan” Modification with Octahydrofluorene. // *Organometallics*. – **1997**. – Vol. 16. – pp. 2503-2505.

14. D. Veghini, L.M. Henling, T.J. Burkhardt, J.E. Bercaw. Mechanisms of Stereocontrol for Doubly Silylene-Bridged  $\text{C}_s$ - and  $\text{C}_1$ -Symmetric Zirconocene Catalysts for Propylene Polymerization. Synthesis and Molecular Structure of  $\text{Li}_2[(1,2\text{-Me}_2\text{Si})_2\{\text{C}_5\text{H}_2\text{-4-(1R,2S,5R-menthyl)}\}\{\text{C}_5\text{H-3,5-(CHMe}_2)_2\}]\cdot 3\text{THF}$  and  $[(1,2\text{-Me}_2\text{Si})_2\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-4-(1R,2S,5R-menthyl)}\}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H-3,5-(CHMe}_2)_2\}]\text{ZrCl}_2$ . // *J. Am. Chem. Soc.* – **1999**. – Vol. 121. – pp. 564-573.

15. P. Beagley, P. Davies, H. Adams, C. White. Chiral metallocenes: the synthesis and X-ray crystal structures of  $\text{TiCl}_2(\eta^5\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{R}^*)$  ( $\text{R}^* = \text{menthyl or neomenthyl}$ ) and related compounds. // *Can. J. Chem.* – **2001**. – Vol. 79. – pp. 731-741.

16. R.L. Halterman, D.R. Fahey, V.P. Marin, D.W. Dockter, M.A. Khan. Synthesis, characterization and polymerization properties of isopropylidene( $\eta^5$ -3-neomenthylcyclopentadienyl)( $\eta^5$ -fluorenyl)-zirconium dichloride. // *J. Organomet. Chem.* – **2001**. – Vol. 625. – pp. 154–159.

17. M. Uno, K. Ando, N. Komatsuzaki, S. Takahashi. A New Route to Planar-chiral Cyclopentadienyl-Iron(II) and -Rhodium(I) Complexes. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – **1992**. – pp. 964-965.

18. M. Uno, K. Ando, N. Komatsuzaki, T. Tsuda, T. Tanaka, M. Sawada, S. Takahashi. Synthesis and structure of planar-chiral (1,2,4-trisubstituted cyclopentadienyl)cobalt(tetraaryl-cyclobutadiene)complexes containing three different chiralities in one molecule. // *J. Organomet. Chem.* – **1994**. – Vol. 473. – pp. 303-311.

19. Y. Matsushima, N. Komatsuzaki, Y. Ajioka, M. Yamamoto, H. Kikuchi, Y. Takata, N. Dodo, K. Onitsuka, M. Uno, S. Takahashi. Synthesis and Properties of Planar-Chiral ( $\eta^6$ -Benzene)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ruthenium(II) Complexes in an Optically Pure Form. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – **2001**. – Vol. 74. – pp. 527–537.

20. G. Erker, M. Aulbach, M. Knickmeier, D. Wingbermihle, C. Kriiger, M. Nolte, S. Werner. The Role of Torsional Isomers of Planarly Chiral Nonbridged Bis(indenyl)metal Type Complexes in Stereoselective Propene Polymerization. // *J. Am. Chem. Soc.* – **1993**. – Vol. 115. – pp. 4590–4601.

21. R.L. Halterman, D.R. Fahey, E.F. Bailly, D.W. Dockter, O. Stenzel, J.L. Shipman, M.A. Khan, S. Dechert, H. Schumann. Synthesis, Characterization, and Polymerization Properties of Bis(2-menthylindenyl)zirconium Dichloride and Bis(2-menthyl-4,7-dimethylindenyl)zirconium Dichloride. // *Organometallics.* – **2000**. – Vol. 19. – pp. 5464-5470.

22. R.L. Halterman, L.D. Crow. Preparation of chiral annulated indenenes derived from nopinone, verbenone and menthone. // *Tetrahedron Lett.* – **2003**. – Vol. 44. – pp. 2907–2909.

23. Y. Okude, S. Hirano, T. Hiyama, H. Nozaki. Grignard-type carbonyl addition of allyl halides by means of chromous salt. A chemospecific synthesis of homoallyl alcohols. // *J. Am. Chem. Soc.* – **1977**. – Vol. 99. – pp. 3179–3181.
24. A. Gutnov, H.-J. Drexler, A. Spannenberg, G. Oehme, B. Heller. Syntheses of Chiral Nonracemic Half-Sandwich Cobalt Complexes with Menthyl-Derived Cyclopentadienyl, Indenyl, and Fluorenyl Ligands. // *Organometallics*. – **2004**. – Vol. 23. – pp. 1002-1009.
25. R.S. Threlkel, J.E. Bercaw, P.F. Seidler, J.M. Stryker, R.G. Bergman, D.E. Hill, J.D. White. 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadiene. [1,3-Cyclopentadiene, 1,2,3,4,5-pentamethyl-]. // *Organic Syntheses*. – **1987**. – Vol. 65. – pp. 42.
26. G. Erker, J. Schamberger, A.A.H. van der Zeijden, S. Dehnicke, C. Kriiger, R. Goddard, M. Nolte. On the structural features of the chiral organometallic Lewis-acid catalyst «(dibornacyclopentadienyl) zirconiumtrichloride». // *J. Organomet. Chem.* – **1993**. – Vol. 459. – pp. 107-115.
27. A.R. Chamberlin, E.L. Liotta, F.T. Bond, H. Masamune, R.V. Stevens. Generation and reactions of alkenyllithium reagents: 2-butylbornene. // *Organic Syntheses*. – **1983**. – Vol. 61. – P.141.
28. R.H. Shapiro, J.H. Duncan, R. Czarny, R.E. Ireland. 2-Bornene. [1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene]. // *Organic Syntheses*. – **1971**. – Vol. 51. – P. 66.
29. R.L. Halterman, A. Tretyakov. Synthesis of Camphor-Derived Chiral Cyclopentadienes via the Nazarov Cyclization: Preparation of Chiral Bis(cyclopentadienyl)zirconium and -titanium Dichlorides. // *Tetrahedron*. – **1995**. – Vol. 51. – pp. 4371-4382.
30. T.D. Whitea, F.G. West. Halide trapping of the Nazarov intermediate in strained polycyclic systems: a new interrupted Nazarov reaction. // *Tetrahedron Lett.* – **2005**. – Vol. 46. – pp. 5629–5632.

**31.** R.L. Halterman, K.P.C. Vollhardt. Practical synthesis of two annelated optically active cyclopentadienes from the chiral pool and their transition metal complexes. // *Tetrahedron Lett.* – **1986.** – Vol. 27. – pp. 1461-1464.

**32.** L.A. Paquette, M. Gugelchuk, M.L. McLaughlin. Homochiral Pinene-Fused Cyclopentadienes. Synthesis and  $\pi$ -Facially Selective Course of Diels-Alder Cycloadditions and Metallocene Formation. // *J. Org. Chem.* – **1987.** – Vol. 52. – pp. 4732-4740.

**33.** L.A. Paquette, M.L. McLaughlin, N. van Draanen, C.H. Heathcock. Cyclopentadiene annulation via the Skattebøl rearrangement: (1R)-9,9-dimethyltricyclo[6.1.1.0<sup>2,6</sup>]deca-2,5-diene. // *Organic Syntheses.* – **1990.** – Vol. 68. – P.220.

**34.** L. Skattebøl. Chemistry of *gem*-dihalocyclopropanes – VI. A novel synthesis of cyclopentadienes and fulvenes. // *Tetrahedron.* – **1967.** – Vol. 23. – pp. 1107-1117.

**35.** L.A. Paquette, K.E. Green, R. Gleiter, W. Schafer, J.C. Gallucci. Electronic Control of Stereoselectivity. 27. The Effect of Apical Spirocyclopropane Substitution on the Stereochemical Course of Diels-Alder Cycloadditions to Norbornyl-Fused Diene Systems. // *J. Am. Chem. Soc.* – **1984.** – Vol. 106. – pp. 8232-8240.

**36.** W. von E. Doering, P.M. LaFlamme. A two-step synthesis of allenes from olefins. // *Tetrahedron.* – **1958.** – Vol. 2. – pp. 75-79.

**37.** D.F. Taber, B. Balijepalli, K.-K. Liu, S. Kong, A.L. Rheingold, F.R. Askham. Designing the Chiral Ligand Space around an Early Transition Metal: Myrtanyl Zirconocene. // *J. Org. Chem.* – **1999.** – Vol. 64. – pp. 4525-4527.

**38.** K.J. Moriarty, R.D. Rogers, L.A. Paquette. Stereoselective Formation from a (1*S*,5*S*)- (-)-Verbenone-Derived Cyclopentadiene of Dimeric and Mixed Titanium and Zirconium Dichloride Complexes. // *Organometallics.* – **1989.** – Vol. 8. – pp. 1512-1517.

**39.** C.J. Rousset, S.Iyer, E. Negishi. Enantiomerically pure zirconium and hafnium complexes containing a chiral cyclopentadiene derivative prepared from (-)- $\beta$ -pinene. // *Tetrahedron: Asymmetry*. – **1997**. – Vol. 8. – pp. 3921-3926.

**40.** Y. Hayakawa, K. Yokoyama, R. Noyori. Novel Cyclopentenone Synthesis via the Iron Carbonyl Aided Cyclocoupling between  $\alpha,\alpha'$ -Dibromo Ketones and Enamines. // *J. Am. Chem. Soc.* – **1977**. – Vol. 100. – pp. 1799-1806.

**41.** R. Noyori<sup>1</sup>, K. Yokoyama, Y. Hayakawa, M.J. Haire, W.A. Sheppard. Cyclopentenones from  $\alpha,\alpha'$ -dibromoketones and enamines: 2,5-dimethyl-3-phenyl-2-cyclopenten-1-one. // *Organic Syntheses*. – **1978**. – Vol. 58. – pp. 56.

**42.** C. Liu, J.R. Sowa. Synthesis of (1*R*)-(+)-Nopinone- and (1*S*)-(-)-Verbenone-Derived Chiral Annulated Indenes via Electrocyclic Reactions. // *Tetrahedron Lett.* – **1996**. – Vol. 37. – pp. 7241-7244.

**43.** G. Langli, K. Undheim. Preparation of a Bridged Verbenindenyl Ligand for Metallocenes. // *Synthetic Communications*. – **2007**. – Vol. 37. – pp. 309-315.

**44.** Y. Terao, T. Satoh, M. Miura, M. Nomur. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Benzyl Ketones and  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbonyl and Phenolic Compounds with *o*-Dibromobenzenes to Produce Cyclic Products. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – **1999**. – Vol. 72. – pp. 2345-2350.

**45.** L.A. Paquette, M.R. Sivik. Stereocontrolled Synthesis of Sterically Crowded Titanocenes of High Enantiomeric Purity by Electrophilic Capture of C-Silylated Ligands with Configurational Inversion. // *Organometallics*. – **1992**. – Vol. 11. – pp. 3503-3506.

**46.** Y. Shvo, D. Czarkie, Y. Rahamim, D.F. Chodosh. A new group of ruthenium complexes: structure and catalysis. // *J. Am. Chem. Soc.* – **1986**. – Vol. 108. – pp. 7400-7402.

**47.** R.M. Bullock. An Iron Catalyst for Ketone Hydrogenations under Mild Conditions. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – **2007**. – Vol. 46. – pp. 7360-7363.

**48.** L. Pignataro, C. Gennari. Recent Catalytic Applications of (Cyclopentadienone)iron Complexes. // *Eur. J. Org. Chem.* – **2020**. – Vol. 2020. – pp. 3192-3205.

**49.** S.I. Lee, Y. Fukumotoa, N. Chatani. Synthesis of [RhCl(CO)(cyclopentadienone)]<sub>2</sub> from [RhCl(cod)]<sub>2</sub> and a 1,6-diyne under CO: application to Rh(I)-catalyzed tandem [2+2+1] carbonylative cycloaddition of diynes and Claisen rearrangement. // *Chem. Commun.* – **2010**. – Vol. 46. – pp. 3345-3347.

**50.** J. Rajput, A.T. Hutton, J.R. Moss, H. Su, C. Imrie. Ferrocenyl-nitrogen donor ligands. Synthesis and characterization of rhodium(I) complexes of ferrocenylpyridine and related ligands. // *J. Organomet. Chem.* – **2006**. – Vol. 691. – pp. 4573-4588.

**51.** R. Dorta, H. Rozenberg, L.J.W. Shimon, D. Milstein. Dimethylsulfoxide as a Ligand for RhI and IrI Complexes – Isolation, Structure, and Reactivity Towards X-H Bonds (X=H, OH, OCH<sub>3</sub>) // *Chem. Eur. J.* – **2003**. – Vol. 9. – pp. 5237-5249.

**52.** D. Rechavi, R. Scopelliti, K. Severin. The Enigmatic Nature of RhCl(cyclopentadienone) Complexes: Dimers, Trimers, and Tetramers. // *Organometallics.* – **2008**. – Vol. 27. – pp. 5978-5983.

**53.** D. Rechavi, R. Scopelliti, K. Severin. The enigmatic nature of RhCl(cyclopentadienone) complexes: dimers, trimers, and tetramers. // *Organometallics.* – **2008**. – Vol. 27. – pp. 5978-5983.

**54.** D.S. Perekalin, N.V. Shvydkiy, Y.V. Nelyubina, A.R. Kudinov. General Route to Cyclobutadiene Rhodium Complexes. // *Chem. Eur. J.* – **2015**. – Vol. 21. – pp. 16344-16348.

**55.** G.E. Herberich, U. Büschges, B. Hessner, H. Lütke. Derivate des borols: VII. ( $\eta^5$ -borol)rhodium-komplexe und nucleophiler abbau von  $\mu$ -( $\eta^5$ -1-phenylborol)-bis[( $\eta^5$ -1-phenylborol)rhodium]. // *J. Organomet. Chem.* – **1986**. – Vol. 312. – pp. 13-25.

**56.** G. Song, F. Wang, X. Li. C–C, C–O and C–N bond formation via rhodium(III)-catalyzed oxidative C–H activation. // *Chem. Soc. Rev.* – **2012.** – Vol. 41. – pp. 3651-3678.

**57.** Y. Yamamoto, K. Yamashita, Y. Harada. Systematic Evaluation of Substituted Cyclopentadienyl Ruthenium Complexes,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{MenH}_5\text{-n})\text{RuCl}(\text{cod})]$ , for Catalytic Cycloadditions of Diynes // *Chem. Asian J.* – **2010.** – Vol. 5. – pp. 946-952.

**58.** T. Piou, F. Romanov-Michailidis, M. Romanova-Michaelides, K.E. Jackson, N. Semakul, T.D. Taggart, B.S. Newell, C.D. Rithner, R.S. Paton, T. Rovis. Correlating Reactivity and Selectivity to Cyclopentadienyl Ligand Properties in Rh(III)-Catalyzed C–H Activation Reactions: An Experimental and Computational Study. // *J. Am. Chem. Soc.* – **2017.** – Vol. 139. – pp. 1296-1310.

**59.** W. Robertson, T.A. Stephenson, D.A. Tocher. Synthesis and characterization of the mixed sandwich cations  $[\text{M}(\eta\text{-arene})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]^+$  (M = Ru, Os). // *J. Organomet. Chem.* – **1982.** – Vol. 228. – pp. 171-177.

**60.** B. Jacques, A. Eloi, M. Chavarot-Kerlidou, F. Rose-Munch, E. Rose, H. Gérard, P. Herson. Unprecedented  $(\eta^5\text{-Formylcyclohexadienyl})\text{Mn}(\text{CO})_3$  Complexes: Synthesis, Structural and Theoretical Characterizations, and Resolution of the Planar Chirality. // *Organometallics.* – **2008.** – Vol. 27. – pp. 2505-2517.

**61.** E.O. Fischer, R. Dieter. Ein Cyclohexadienyl- eisen- tricarbonyl- Kation. // *Angew. Chem.* – **1960.** – Vol. 72. – pp. 919.

**62.** L. Dahlenburg, N. Hock. Metallorganische verbindungen des iridiums und rhodiums: XXV. Darstellung, spektroskopie und strukturanalyse einiger (2-6- $\eta$ -1-oxocyclohexadienyl)rhodium(I)-komplexe des typs  $(\eta\text{-2,6-t-bu}_2\text{-4-MeC}_6\text{H}_2)\text{RhL}_2$ . // *J. Organomet. Chem.* – **1985.** – Vol. 284. – pp. 129-138.

**63.** H. Amouri, J. Vaissermann. Rhodium-Stabilized o-Quinone Methides: Synthesis, Structure, and Comparative Study with Their Iridium Congeners. // *Organometallics.* – **2000.** – Vol. 19. – pp. 5143-5148.

- 
64. V.A. Koptyug, R.N. Berezina, V.G. Shubin. Heptamethylcyclohexadienyliron tricarbonyl cation. // *Tetrahedron Lett.* – **1968**. – Vol. 6. – pp. 673-674.
65. J. Muller, R. Schubert, M. Tschampel, J. Pickardt.  $\pi$ -Olefin-Iridium-Komplexe XXIII. Umsetzungen reaktiver Cycloocta-1,5-dien-rhodium- und -iridium-Verbindungen mit Alkinen. // *J. Organomet. Chem.* – **1995**. – Vol. 502. – pp. 53-60.
66. E.A. Trifonova, D.S. Perekalin, N.L. Loskutova, Y.V. Nelyubina, A.R. Kudinov. Synthesis of the cyclohexadienyl ruthenium arene complexes  $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})]^+$  from the dimethyloctadienyl ruthenium chloride  $[(\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\text{RuCl}_2]_2$ . // *J. Organomet. Chem.* – **2014**. – Vol. 770. – pp. 1-5.
67. J.W. Kang, K. Mosley, P.M. Maitlis. The mechanisms of the reactions of Dewar hexamethylbenzene with rhodium and iridium chlorides. // *Chem. Commun.* – **1968**. – Vol. 21. – pp. 1304-1305.
68. A.V. Kolos, D.S. Perekalin. Synthesis of catalytically active diene and cyclopentadienyl rhodium halide complexes. // *Mendeleev Commun.* – **2021**. – Vol. 31. – pp. 1-7.
69. W. von E. Doering, M. Saunders, H.G. Boyton, H.W. Earhart, E.F. Wadley, W.R. Edwards, G. Laber. The 1,1,2,3,4,5,6-heptamethylbenzenonium ion. // *Tetrahedron*. – **1958**. – Vol. 4. – pp. 178-185.
70. N.C. Craig, P. Groner, D.C. McKean. Equilibrium Structures for Butadiene and Ethylene: Compelling Evidence for  $\Pi$ -Electron Delocalization in Butadiene. // *J. Phys. Chem. A* – **2006**. – Vol. 110. – pp. 7461-7469.
71. B.A. Paz-Michel, F.J. Gonzalez-Bravo, L.S. Hernandez-Munoz, M.A. Paz-Sandoval. Chemistry of Butadienesulfinate Salts with  $(\text{Cp}^*\text{RhCl}_2)_2$  and the Reactivity of Their Derivatives with Tertiary Phosphines. // *Organometallics*. – **2010**. – Vol. 29. – pp. 3709-3721.

72. L.F. Veiros. The Role of Haptotropic Shifts in Phosphine Addition to Tricarbonylmanganese Organometallic Complexes: The Indenyl Effect Revisited. // *Organometallics*. – 2000. – Vol. 19. – pp. 3127-3136.

73. T. Hiyama, M. Shinoda, H. Nozaki. Regio- and stereoselective cyclopentenone annulation by means of ketone-propargyl alcohol adducts. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1979. – Vol. 101. – pp. 1599-1600/

74. C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, D. M. Heinekey. ( $\eta^5$ - Pentamethylcyclopentadienyl)Rhodium and - Iridium Compounds. // *Inorganic Syntheses*. – 1992. – Vol. 29. – pp. 228-234.

75. B. Audic, M. D. Wodrich, N. Cramer. Mild complexation protocol for chiral Cp<sup>x</sup>Rh and Ir complexes suitable for in situ catalysis. // *Chem. Sci.* – 2019. – Vol. 10. – pp. 781-787.

76. E.A. Trifonova, N.M. Ankudinov, M.V. Kozlov, M.Y. Sharipov, Y.V. Nelyubina, D.S. Perekalin. Rhodium(III) Complex with a Bulky Cyclopentadienyl Ligand as a Catalyst for Regioselective Synthesis of Dihydroisoquinolones through C–H Activation of Arylhydroxamic Acids. // *Chemistry - A European Journal*. – 2018. – Vol. 24. – pp. 16570-16575.

77. L. Falivene, Z. Cao, A. Petta, L. Serra, A. Poater, R. Oliva, V. Scarano, L. Cavallo. Towards the online computer-aided design of catalytic pockets. // *Nat. Chem.* – 2019. – Vol. 11. – pp. 872-879.

78. B. Ye, N. Cramer. Chiral Cyclopentadienyl Ligands as Stereocontrolling Element in Asymmetric C–H Functionalization. // *Science*. – 2012. – Vol. 338. – pp. 504-506.

79. Z.-J. Jia, C. Merten, R. Gontla, C.G. Daniliuc, A.P. Antonchick, H. Waldmann. General Enantioselective C-H Activation with Efficiently Tunable Cyclopentadienyl Ligands. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2017. – Vol. 56. – pp. 2429-2434.

**80.** Титце Л.Ф. Препаративная органическая химия: Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории // *М.: Мир.* – **2004.** – 704 с.

**81.** G. Giordano, R.H. Crabtree. Di- $\mu$ -Chloro-Bis( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadiene)-Dirhodium(I). // *Inorganic Syntheses.* – **1990.** – Vol. 28. – pp. 88-90.

**82.** A. Van der Ent, A.L. Onderdelinden. Chlorobis(cyclooctene)rhodium(I) and - Iridium(I) Complexes. // *Inorganic Syntheses.* – **1973.** – Vol. 14. – pp. 92-95.

**83.** G.R. Fulmer, A.J.M. Miller, N.H. Sherden, H.E. Gottlieb, A. Nudelman, B.M. Stoltz, J.E. Bercaw, K.I. Goldberg. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. // *Organometallics.* – **2010.** – Vol. 29. – pp. 2176-2179.

**84.** M.E. Woodhouse, F.D. Lewis, T.J. Marks. Metal ion initiated charge-transfer photopolymerization of tetrahydrofuran. A mechanistic investigation. // *J. Am. Chem. Soc.* – **1982.** – Vol. 104. – pp. 5586-5592.

**85.** E. Becerra-Martínez, F. Ayala-Matab, P. Velázquez-Poncec, M.E. Medinad, H.A. Jiménez-Vazquezb, P. Joseph-Nathane, L.G. Zepedab. Nucleophilic additions on acetyldioxanes derived from (–)-(1*R*)-myrtenal used as chiral auxiliaries: substituent effects on the stereochemical outcome. // *Tetrahedron: Asymmetry.* – **2017.** – Vol. 28. – pp. 1350-1358.