

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

На правах рукописи

ШВЫДКИЙ

Никита Вячеславович

**СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ И РОДИЯ
РЕАКЦИЕЙ ЗАМЕЩЕНИЯ АРЕНОВОГО ЛИГАНДА**

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н. Перекалин Д.С.

Москва – 2017

Оглавление

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 3 |
| 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ | 4 |
| 1.1 Введение | 4 |
| 1.2 Циклобутадиеновые комплексы рутения | 6 |
| 1.2.1 Свойства циклобутадиеновых комплексов рутения | 12 |
| 1.2 Циклобутадиеновые комплексы родия | 14 |
| 1.3 Циклобутадиеновые комплексы палладия | 23 |
| 1.3.1 Свойства циклобутадиеновых комплексов палладия | 26 |
| 1.4 Циклобутадиеновые комплексы платины | 32 |
| 1.4.1 Свойства циклобутадиеновых комплексов платины | 36 |
| 1.5 Заключение | 40 |
| 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ | 41 |
| 2.1 Замещение нафталина в комплексе $[Cp^*Ru(C_{10}H_8)]PF_6$ | 41 |
| 2.2 Синтез циклобутадиеновых комплексов родия $[(C_4R_4)Rh(арен)]PF_6$ | 49 |
| 2.3 Замещение ксилола в комплексе $[(C_4Et_4)Rh(ксилол)]PF_6$ | 64 |
| 2.4 Катализ циклобутадиеновыми комплексами родия | 71 |
| 3. ВЫВОДЫ | 76 |
| 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ | 77 |
| 5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 94 |

ВВЕДЕНИЕ

Соединения переходных металлов с циклическими π -лигандами (циклобутадиеновые, циклопентадиенильные и ареновые комплексы) занимают важное место в металлоорганической химии. Среди перечисленных типов комплексов наиболее изученными являются циклопентадиенильные производные. Cp-лиганд за счет своих донорно-акцепторных свойств прочнее остальных связывается с металлическим центром и, кроме того, является более инертным по отношению к нуклеофильным и электрофильным реагентам. Это делает циклопентадиенильные комплексы эффективными катализаторами целого ряда значимых реакций органического синтеза.¹

Аналогичные циклобутадиеновые комплексы заметно менее изучены, причем в литературе нет ни одного примера использования их в качестве катализаторов. Относительно подробно исследована химия циклобутадиеновых комплексов железа и кобальта, для которых существуют удобные методы синтеза, однако соединения платиновых металлов, особенно родия и рутения, изучены лишь фрагментарно. Создание простых и универсальных синтетических подходов к таким комплексам по-прежнему остается нерешенной проблемой.

Исследование структур синтезированных соединений было выполнено в лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН к.х.н. Ю. В. Нелюбиной. Элементные анализы были выполнены в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН, ЯМР-спектры были получены в лаборатории ядерного магнитного резонанса ИНЭОС РАН. Квантово-химические расчеты были выполнены в лаборатории π -Комплексов переходных металлов к.х.н. Д. С. Перекалиным.

Автор выражает искреннюю благодарность перечисленным выше сотрудникам, а также всем сотрудникам лаборатории π -Комплексов переходных металлов за помощь в работе и полезные советы.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Введение

Молекула циклобутадиена уже более века продолжает занимать воображение химиков, пытавшихся использовать ее для развития теории ароматичности и синтеза различных ценных полициклических продуктов. Однако большая часть таких попыток оказалась безуспешной вследствие нестабильности и чрезвычайно высокой реакционной способности циклобутадиена. С 1956 года, когда Н.С. Longuet-Higgins и L.E. Orgel предсказали², что координация с металлическим центром позволяет стабилизировать данную систему, началось активное развитие химии циклобутадиеновых комплексов переходных металлов. Тем не менее, по прошествии более 50 лет этот класс соединений по-прежнему остается менее изученным по сравнению с циклопентадиенильными аналогами.

Предложенные способы получения из галогенциклобутенов или α -пирона применимы только для ограниченного набора субстратов и, за редким исключением, не подходят для синтеза циклобутадиеновых комплексов платиновых металлов. Наиболее перспективный метод синтеза циклобутадиеновых комплексов с различными заместителями - димеризация соответствующих ацетиленов под действием соединений переходных металлов. Эта область элементоорганической химии интенсивно изучалась, в результате чего был выделен целый ряд необычных и очевидно несвязанных друг с другом молекул.³ Трудно рационализировать все факторы, влияющие на реакцию алкинов с соединениями платиновых металлов: не только природа реагентов, температура и растворитель, но и количество и

концентрация алкина могут оказывать существенное влияние на ход процесса. Многие аспекты реакции так и остаются невыясненными.

Соединения платиновых металлов играют главенствующую роль в металлоорганическом катализе. Катализаторы на основе платиновых металлов, как правило, обладают более высокой активностью, селективностью, толерантностью к функциональным группам и позволяют проводить процесс в более мягких условиях по сравнению с катализаторами на основе других переходных металлов. Соответственно, они все чаще находят применение в органическом синтезе, поскольку позволяют эффективно получать целевые соединения из простых исходных реагентов. Для дальнейшего успешного применения в широкой сфере реакций с разнообразными требованиями к катализатору необходимо разрабатывать новые типы комплексов платиновых металлов. В связи с этим большой интерес представляют практически неизученные циклобутадиеновые комплексы, и недавно появившаяся работа наглядно продемонстрировала высокий потенциал этого класса соединений для использования в металлоорганическом катализе.⁴ Возможно, это послужит толчком к новому развитию химии циклобутадиеновых комплексов платиновых металлов.

Доступным на настоящий момент способам синтеза циклобутадиеновых комплексов рутения, осмия, родия, иридия, палладия и платины, а также их свойствам посвящен данный обзор. Стоит отметить, что для металлов 8 и 9 групп доступность циклобутадиеновых производных уменьшается вниз по группе. Так, в литературе не описано ни одного примера синтеза циклобутадиеновых комплексов осмия и иридия. Ранние результаты по химии циклобутадиеновых комплексов переходных металлов представлены в фундаментальном обзоре 1977 года.⁵

1.2 Циклобутadiеновые комплексы рутения

Циклобутadiеновые комплексы железа, например, $(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_3$, являются самыми доступными производными циклобутadiена, и их химия хорошо изучена.⁵ Аналогичные комплексы рутения исследованы существенно меньше, что связано с отсутствием общего удобного метода их синтеза. Изначально циклобутadiеновые комплексы рутения были получены методами, в которых циклобутadiеновый лиганд формируется из уже готового C_4 -цикла.

Так, Петти с сотрудниками (Pettit *et al.*) синтезировали первый такой комплекс с низким выходом из 3,4-дихлорциклобутена (схема 1).⁶

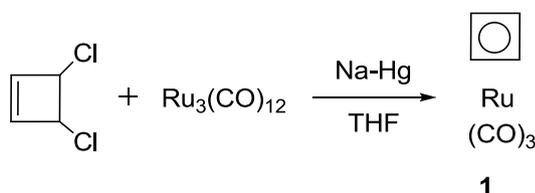


Схема 1

Тетрафенилзамещенный комплекс был получен реакцией переноса циклобутadiенового лиганда с палладия (схема 2).^{7,8} Более подробно данный метод рассмотрен в разделе, посвященном циклобутadiеновым комплексам палладия.

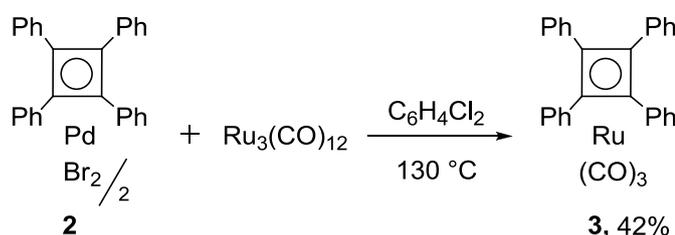
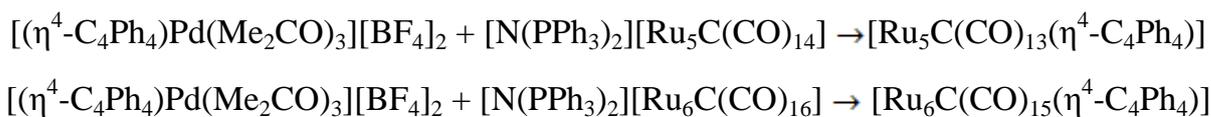


Схема 2

Этот метод был расширен Johnson *et al.* для получения кластерных комплексов рутения, строение которых было доказано рентгеноструктурным анализом.^{9,10} Примечательно, что более лабильный сольватный комплекс $[(\eta^4\text{-$

$C_4Ph_4)Pd(Me_2CO)_3][BF_4]_2$ переносит циклобутadiеновый лиганд уже при комнатной температуре.



Циклобутadiеновый лиганд существенно прочнее связан с металлом в комплексе $[(\eta^4-(Me_3Si)_4C_4)Co(\eta^5-C_5H_5)]$, чем в 2. Однако под действием на него металлического лития образуется дилитиевая соль $[(Me_3Si)_4C_4]Li_2$, которая может быть использована для синтеза циклобутadiеновых комплексов рутения (схема 3).¹¹ Интересно отметить, что таким способом можно получить также тетрасилациклобутadiеновые и тетрагерманациклобутadiеновые¹² комплексы рутения.

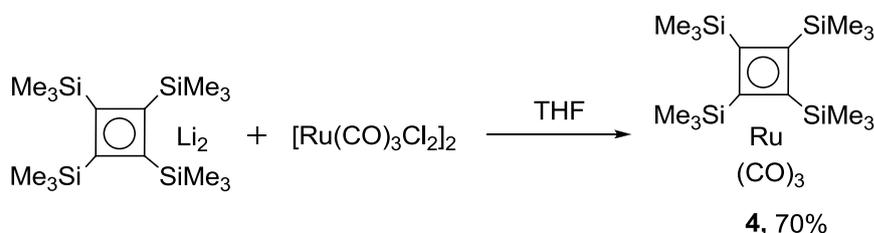


Схема 3

Доминирующей стратегией синтеза циклобутadiеновых комплексов рутения является координация и последующая димеризация двух молекул алкина в координационной сфере металла. Лучше всего такая стратегия подходит для алкинов, содержащих SiMe₃-заместители (схема 4). Это, вероятно, связано с большей термодинамической устойчивостью соответствующего замещенного циклобутadiенового комплекса по сравнению с другими возможными продуктами реакции.¹³ Кроме того, объемная триметилсилильная группа уменьшает вероятность протекания альтернативных превращений алкинов в ходе данного процесса.

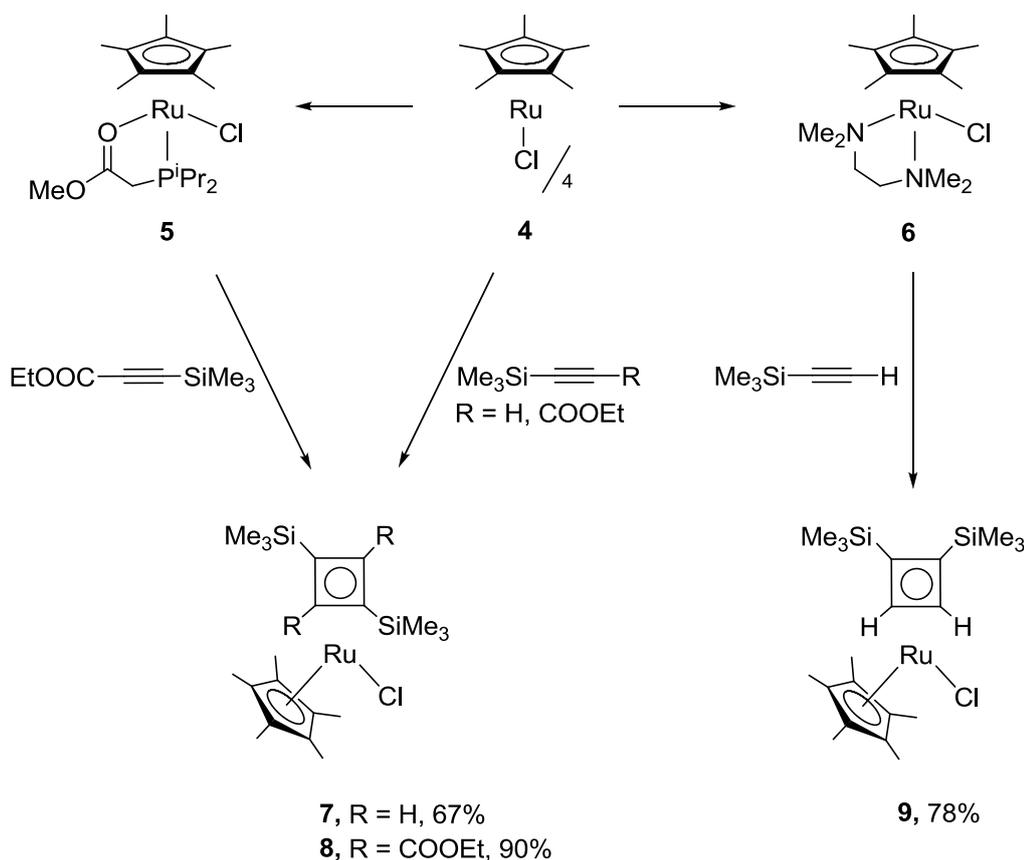


Схема 4

Обращает на себя внимание факт, что в случае других алкинов те же реакции не дают циклобутadiеновых комплексов. Так, в реакции $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu_3\text{-Cl})_4]$ с $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CO}_2\text{Me}$ или ацетиленом образуются биядерные комплексы различного строения.¹⁴ Взаимодействие $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\kappa^2(\text{P},\text{O})\text{-iPr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me})]$ (**5**) с терминальными алкинами $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ и $\text{HC}\equiv\text{CCPh}_2\text{OH}$ приводит к винилиденовым комплексам, и только $\text{Me}_3\text{SiCC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et}$ димеризуется в циклобутadiеновый лиганд¹⁵ (схема 4). $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{tmeda})\text{Cl}]$ образует цис-изомер **9**, содержащий две объемные TMS-группы в соседних положениях.¹⁶ В отличие от **9**, структура комплекса **7** не была установлена РСА, поэтому взаимное расположение триметилсилильных групп в нем не известно. Сходный результат реакций **4**, **5** и **6** с $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{CCO}_2\text{Et}$ и $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ свидетельствует о минимальном влиянии лигандов в рутениевом прекурсоры на формирование циклобутadiенового лиганда.

Общепринятый механизм димеризации алкинов в циклобутadiен включает последовательную π -координацию двух молекул алкина, образование металацикла¹⁷ и восстановительное элиминирование с образованием циклобутadiенового лиганда (схема 5).¹³ Согласно DFT расчетам, скорость лимитирующей стадией является превращение металацикла в циклобутadiен, имеющая энергию активации 25-40 ккал/моль.

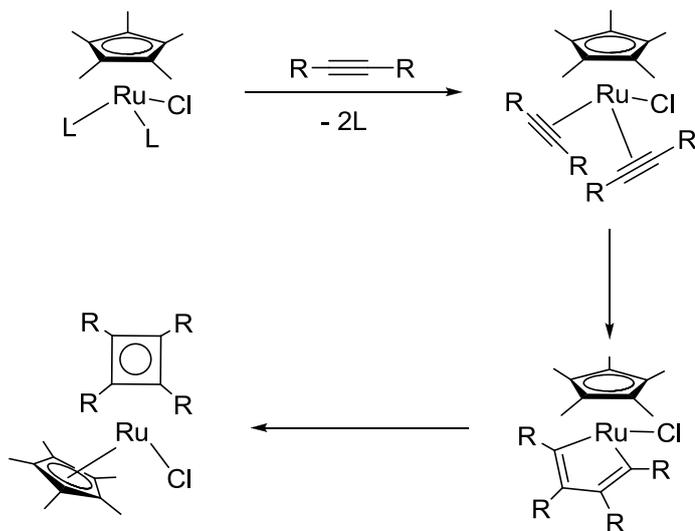


Схема 5

К наиболее распространенным и стабильным циклобутadiеновым комплексам относятся их тетрафенильные производные. Они получают при взаимодействии толана с рядом комплексов рутения, содержащими два лабильных лиганда, в роли которых чаще всего выступают молекулы ацетонитрила¹⁸ (схема 6).

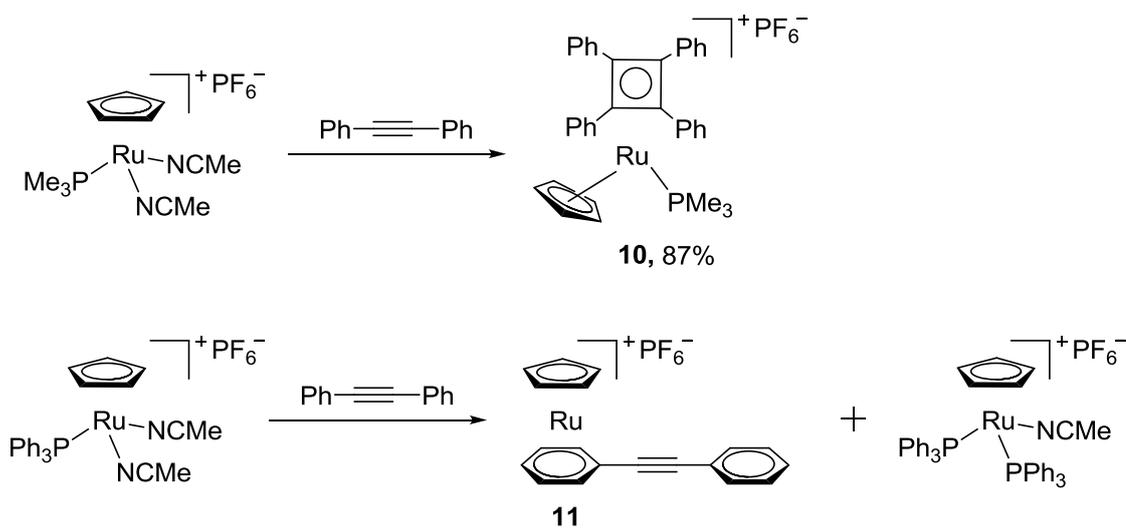


Схема 6

При использовании отличных от дифенилацетилен алкинов (бутин-2, метилфенилацетилен, фенилацетилен, н-бутилацетилен и другие) образуются аллил-карбеновые комплексы. Особенностью приведенной на схеме 6 системы является зависимость не только от природы алкина, но и от типа фосфинового лиганда. В случае менее прочно связанного¹⁹ PPh₃ образуется неразделимая смесь двух продуктов, один из которых содержит дифенилацетилен, координированный по ароматическому кольцу (**11**). Аналогичная ситуация наблюдается для реакции дифенилацетилен с [CpRu(CO)(CH₃CN)₂]PF₆.²⁰

Замещением двух молекул ацетонитрила были также получены циклобутадиеновые комплексы с необычным строением (схема 7).^{21,22}

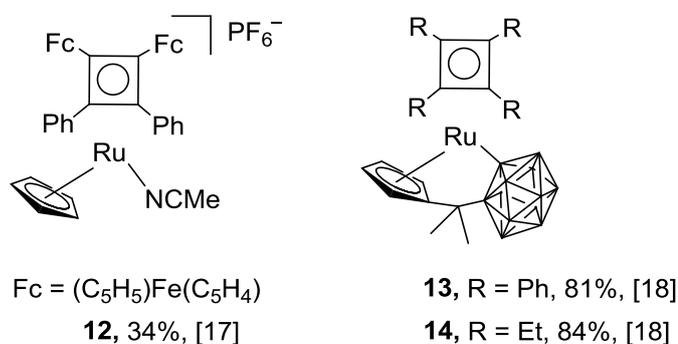


Схема 7

Помимо ацетонитрила роль лабильных лигандов в процессе димеризации алкинов могут выполнять циклооктадиен^{23,24} (схема 8) и CO^{25,26} (схема 9). Комплекс **15** и два аналогичных ему²⁷, а также **17** были выделены в ходе изучения каталитических превращений алкинов на Cp*Ru(cod)Cl.²⁸ Было показано, что циклобутадиеновый лиганд в **15** протонируется в кислых условиях с образованием циклобутадиенильного комплекса. Он, в свою очередь, вытесняется в ходе каталитического цикла, вследствие чего при проведении реакции с участием карбоновых кислот происходит каталитическое образование алкилиденциклобутенов – результата их конденсации с пропаргиловыми спиртами. Интересно, что в реакции Cp*Ru(cod)Cl с 1,2-бис(фенилпропиолил)бензолом был выделен продукт **16** – прямое доказательство участия металлациклов в процессе димеризации алкинов.

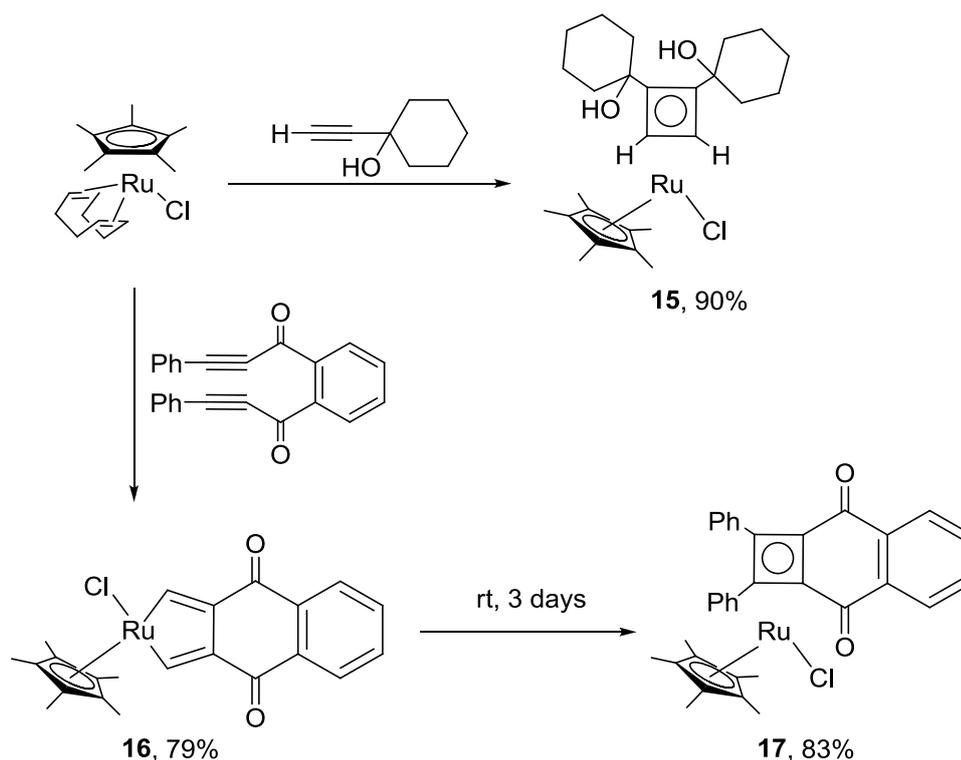


Схема 8

Карбонил циклобутадиеновый комплекс **18** образуется при окислении [CpRu(CO)₂]₂ солью серебра.^{24,29} Кроме того, циклобутадиеновый лиганд формируется в реакции Ru(CO)₃(PPh₃)₂ с 1,4-дифенил-1,3-бутадином.²⁶

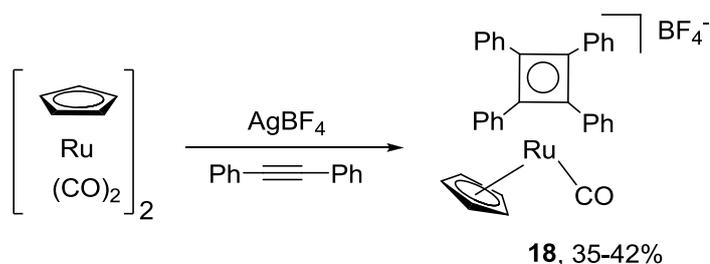


Схема 9

1.2.1 Свойства циклобутадиеновых комплексов рутения

Карбонильные лиганды в составе циклобутадиеновых комплексов рутения могут быть замещены на ацетонитрил, галогены, а также на триметилфосфит (схема 10). Продукт **20** можно получить как из карбонильного производного (**18**), так и из ацетонитрильного (**21**).

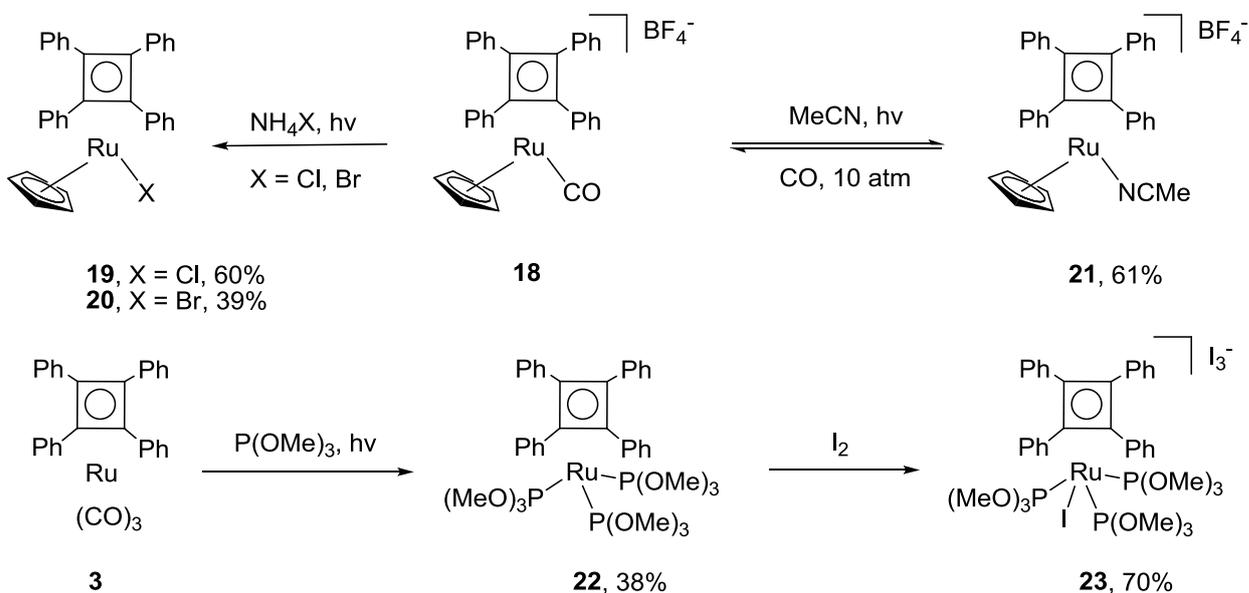


Схема 10

Примечательно, что в реакции с триметилфосфитом замещение циклобутадиенового лиганда не происходит. Нейтральный тетрафенилциклобутадиеновый комплекс с триметилфосфитом далее может быть окислен йодом до катионного продукта **23**.³⁰ Последующее прибавление трифенилфосфина согласно данным ЭПР приводит к вытеснению циклобутадиенового лиганда.

Большой интерес представляют свойства координированного циклобутана. Было показано³¹, что он претерпевает раскрытие под действием таких нуклеофилов, как $K[BHBU_3]$ и $NaOH$ (схема 11).

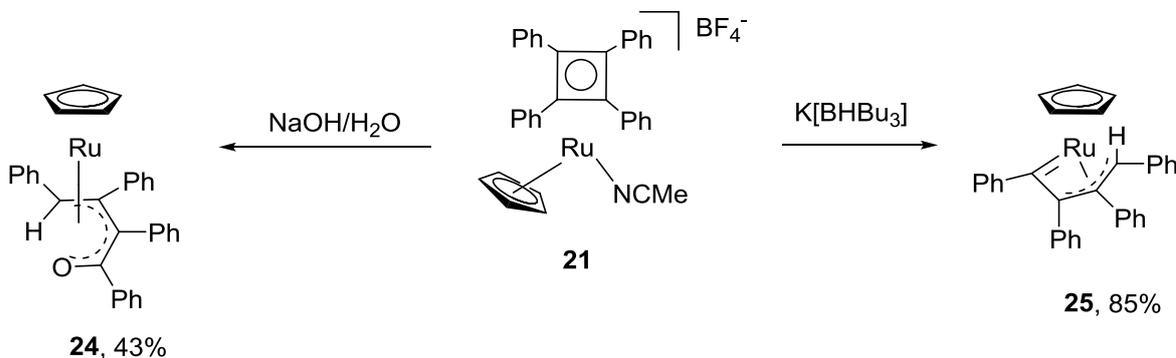


Схема 11

Кроме того, было обнаружено, что циклобутановые комплексы рутения могут вступать в реакцию расширения цикла с целым рядом алкинов под действием облучения (схема 12).²⁹ Такое поведение не характерно для комплексов других платиновых металлов.

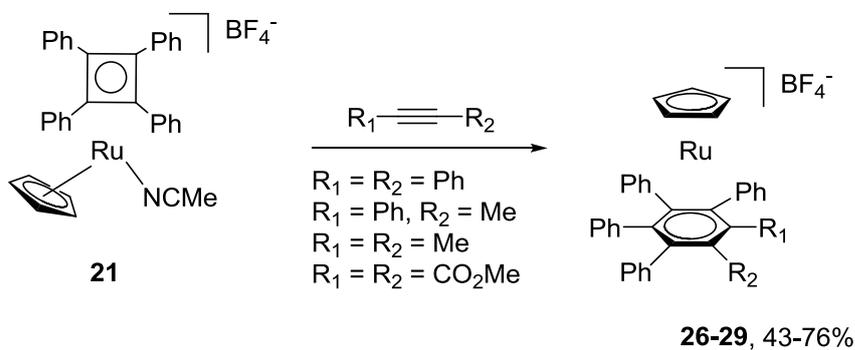


Схема 12

1.2 Циклобутадиеновые комплексы родия

Тенденция уменьшения доступности циклобутадиеновых комплексов в ряду железо – рутений – осмий сохраняется и для металлов девятой группы. Циклобутадиеновые комплексы родия изучены существенно хуже соответствующих комплексов кобальта^{32,33}, также по причине отсутствия удобного общего метода синтеза. Одно из возможных объяснений такого ограничения заключается в том, что соединения родия являются превосходными катализаторами различных превращении алкинов, прежде всего их тримеризации.

Так же как и в случае рутения, основной стратегией синтеза циклобутадиеновых комплексов родия является димеризация алкинов в координационной сфере металла. Первый циклобутадиеновый комплекс был получен в 1973 году кипячением $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{cod})]$ с дифенилацетиленом в жестких условиях в течение 48 часов (схема 13).³⁴ Продукт **30** образуется только из дифенилацетилена с выходом 3% (основной продукт – гексафенилбензол), причем варьирование условий процесса не привело к его увеличению.

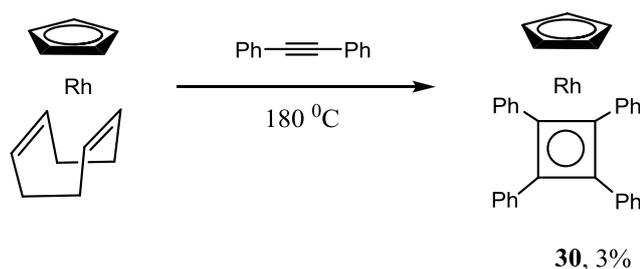


Схема 13

Далее было показано, что использование родиевых комплексов с более лабильными лигандами позволяет провести замещение в мягких условиях и увеличить выход целевых циклобутадиеновых комплексов (схема 14).^{35,36}

Процесс сопровождается изменением степени окисления родия из Rh(III) в Rh(I), в качестве восстановителя может выступать этанол или избыток алкина. Стоит отметить, что циклобутадиеновый лиганд формируется даже из реакционноспособных терминальных алкинов, таких как фенилацетилен и пара-толилацетилен. В случае интернального дифенилацетилена выход достигает 74%. Однако для других ацетиленов ($\text{MeO}_2\text{C}\equiv\text{CO}_2\text{Me}$, $\text{HC}\equiv\text{CO}_2\text{Me}$, $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$) образуются неразделимые смеси металлоорганических соединений. Основным органическим побочным продуктом является тример соответствующего алкина.

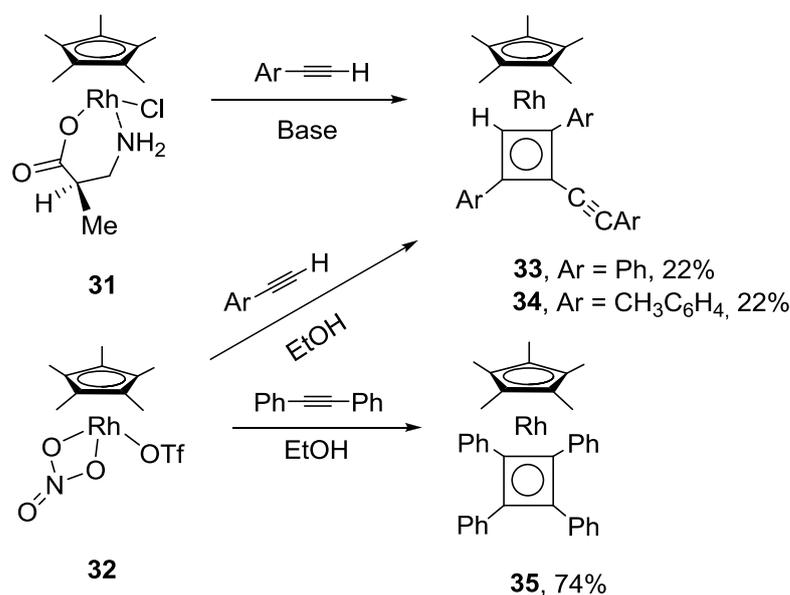


Схема 14

Интересно, что в качестве легко уходящего лиганда для получения циклобутадиеновых комплексов может использоваться η^6 -координированный арен (схема 15).³⁷ При взаимодействии **36** с дифенилацетиленом образуется сэндвичевый тетрафенилзамещенный циклобутадиеновый комплекс **35**. **36**, а также **32**³⁸, реагируют с фенилацетиленом, давая, в отличие от **31**, циклопентадиенильный продукт **37**. Необычный циклобутадиеновый комплекс **39** был получен в реакции **36** с диинном $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$. Его строение позволяет предположить, что циклизация диина протекает с

отщеплением Me_3Si -групп и сопровождается присоединением воды к тройной связи диина.

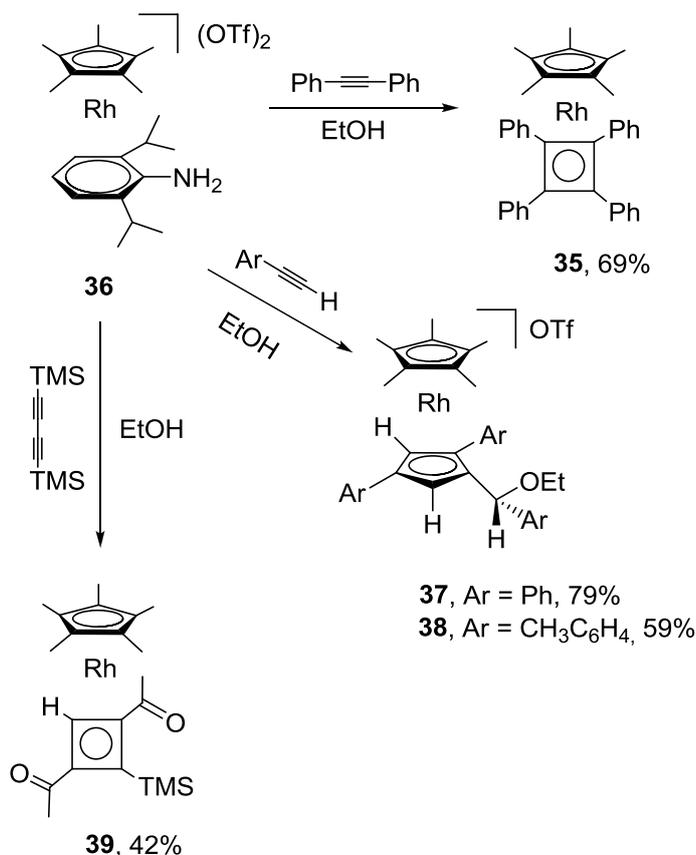


Схема 15

Терминальные алкины, как правило, образуют сложные продукты при взаимодействии с металлическим центром, включающие три, четыре и более ацетиленовых фрагментов.³⁹ Так, в работе⁴⁰ из фенилацетилена и $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ были получены два циклобутадиеновых комплекса **40** и **41** с выходами 30 и 20% соответственно (схема 16).

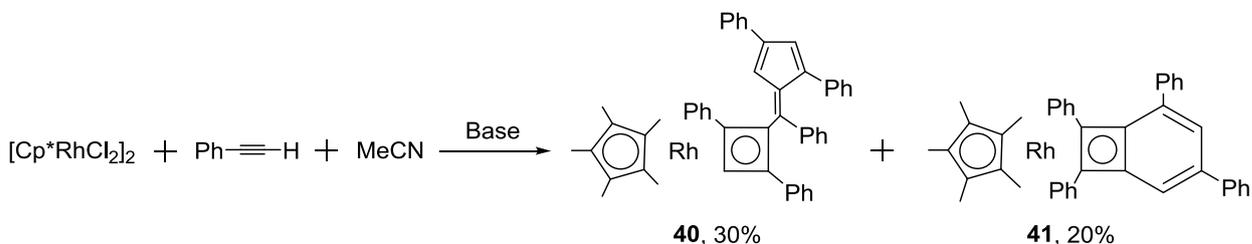


Схема 16

Заслуживает отдельного упоминания работа⁴¹, в которой в качестве исходного соединения используется комплекс $[(\text{PF}_3)_2\text{RhCl}]_2$ (**42**) с

лабильными PF_3 лигандами. Реакция **42** с интернальными алкинами ($\text{PhC}\equiv\text{CMe}$, $\text{PhC}\equiv\text{C-SiMe}_3$, $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$, $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CO}_2\text{Me}$) не дает целевых циклобутadiеновых продуктов - наблюдалась либо тримеризация, либо разложение исходного комплекса. Однако с дифенилацетиленом он образует биядерный тетрафенилциклобутadiеновый комплекс с хорошим выходом 50% (схема 17). Это единственный пример циклобутadiенового комплекса родия полусэндвичевого типа. **43** вступает в типичные реакции замещения хлорида с CpTi и $\text{Ti}(\text{acac})$. Показано, что трифторофосфин не вытесняет циклобутadiеновый лиганд в **44** даже при нагревании до $100\text{ }^\circ\text{C}$ в запаянной ампуле, в противоположность легкому вытеснению этилена в $\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$.⁴²

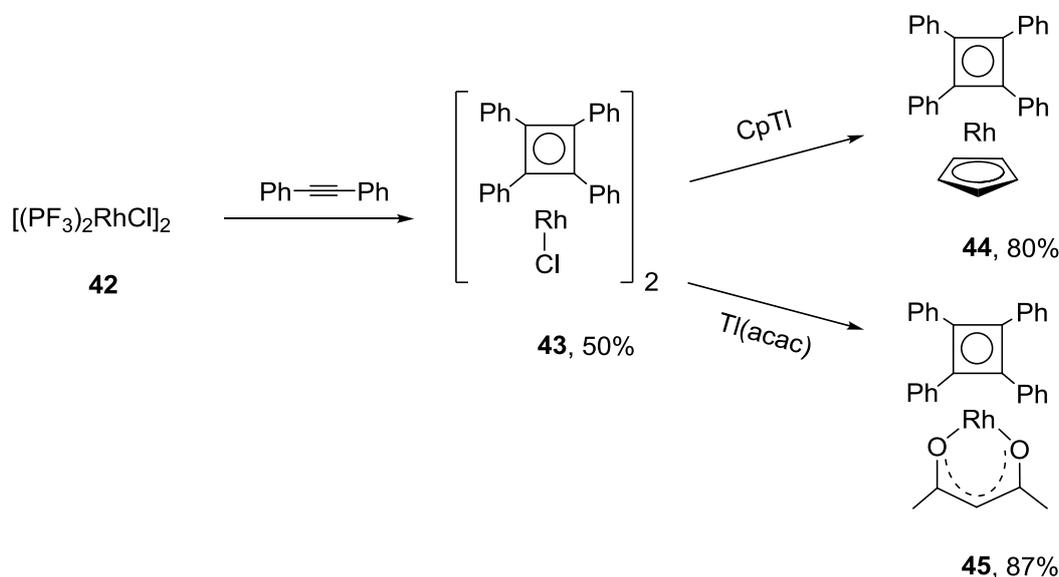


Схема 17

В ранних работах предпринимались попытки использовать в качестве исходного соединения комплекс $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ с двумя лабильными CO-лигандами. Однако исследования показали, что в ходе реакции $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ с алкинами образуется сложная смесь продуктов, из которой с невысокими выходами были выделены металлациклы самой различной природы (схема 18).⁴³ Циклобутadiеновые комплексы при этом не образовывались, вместо этого во многих случаях наблюдались продукты внедрения CO (**46**). Разнообразие продуктов демонстрирует сложность контроля реакции вследствие высокой химической активности алкинов.

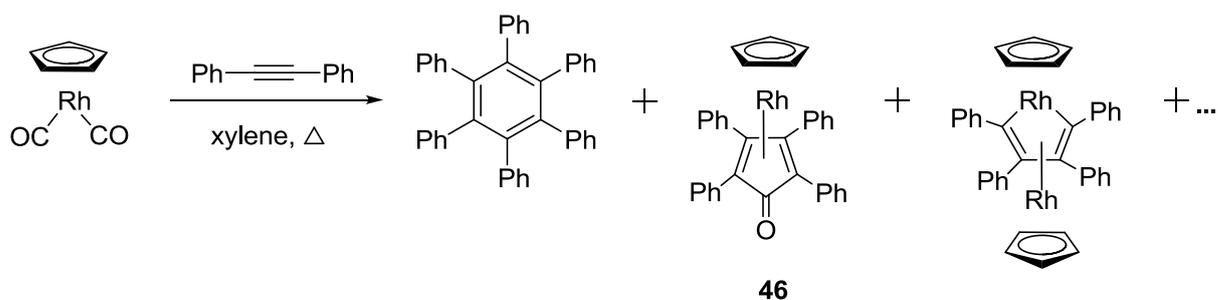


Схема 18

Тем не менее, получить циклобутadiеновые комплексы из карбонильных производных родия удастся, если использовать вместо алкинов диины. Так, взаимодействие $(C_5H_5)Rh(CO)_2$ с макроциклическими алкадиинами, представленными на схеме 19, приводит к циклобутadiеновым комплексам родия с выходами от 15 до 68%, в зависимости от природы диина.⁴⁴ В отличие от остальных примеров в этой главе данный метод позволяет получать серию родственных циклобутadiеновых комплексов. Селективность образования циклобутadiенового лиганда в данной реакции может быть обусловлена тем, что циклизация диина протекает внутримолекулярно. В этом случае образование металлацикла исключается по геометрическим соображениям, вследствие чего внедрение CO становится невозможным.

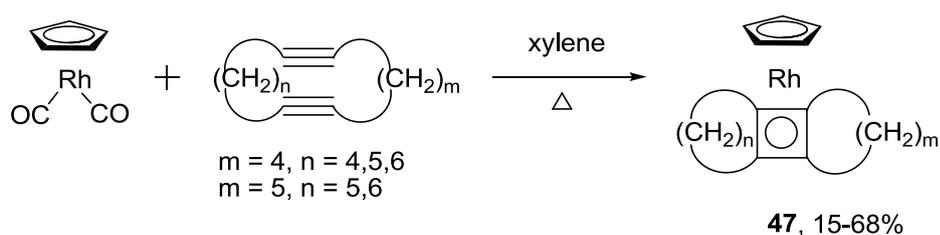


Схема 19

Несколько сходных трехядерных комплексов с циклофаном, содержащим три циклобутadiеновых лиганда, были выделены в реакции $(C_5H_4R)Rh(C_2H_4)_2$ ($R = H, COCH_3, CO_2CH_3, Cl$) с дибензо-1,5-циклооктадиидином.⁴⁵ Эти реакции протекают в фотохимических условиях, выход продуктов не превышает 11%, что связывают с термической

нестабильностью соответствующего диина. Использование в качестве диина 1,2-бис(фенилэтинил)бензола (**48**) приводит к циклобутадиеновым комплексам более сложного строения (**49**) (схема 20).⁴⁶ Выход **49** составляет 3%, структура определена с помощью методов ЯМР-, ИК- и масс-спектроскопии, элементного анализа, а также по аналогии с соответствующими кобальтовыми производными. В аналогичных условиях с 2,2'-бис(фенилэтинил)бифенилом (**50**) образуется четыре продукта, из которых с выходом 21% был выделен комплекс **51** (схема 20). Его структура была подтверждена рентгеноструктурным анализом.⁴⁷ Предположительно, сходный с **51** циклобутадиеновый комплекс образуется в качестве минорного продукта реакции **50** с $(PPh_3)_3RhCl$.⁴⁸

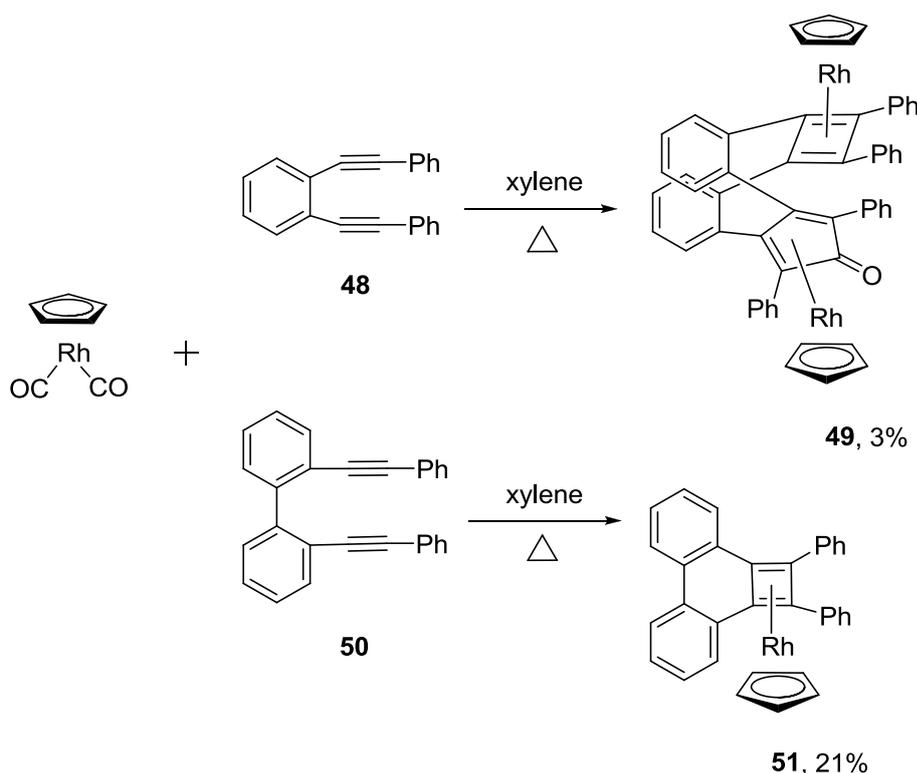


Схема 20

Кроме того, существует несколько частных методов получения циклобутадиеновых комплексов родия. Так, единственный на настоящий момент незамещенный циклобутадиеновый комплекс **52** был получен из α -пирона (схема 21)⁴⁹, так же как ранее были синтезированы $(C_4H_4)Fe(CO)_3$ ⁵⁰ и

$(C_4H_4)CoCp^{51}$. Выход продукта – 5%. Более высокий выход 26% можно достичь при использовании сочетания $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ и $CpTi$ вместо $(C_5H_5)Rh(CO)_2$.⁵² Было показано, что при ацилировании комплекса **52** по Фриделю-Крафтсу электрофильная атака осуществляется по циклобутadiеновому лиганду, несущему больший отрицательный заряд.

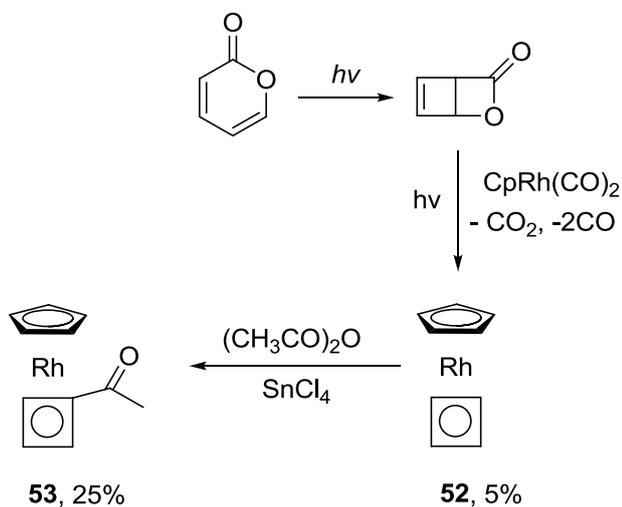


Схема 21

Оригинальный пример образования циклобутadiенового кольца был представлен в работе⁵³. Циклобутadiеновый комплекс образуется из интермедиата **54**, полученного присоединением 1,2,3-три(третбутил)-3-винил-1-циклопропена к бисэтиленовому комплексу родия с хлором. Последовательность превращений приведена на схеме 22:

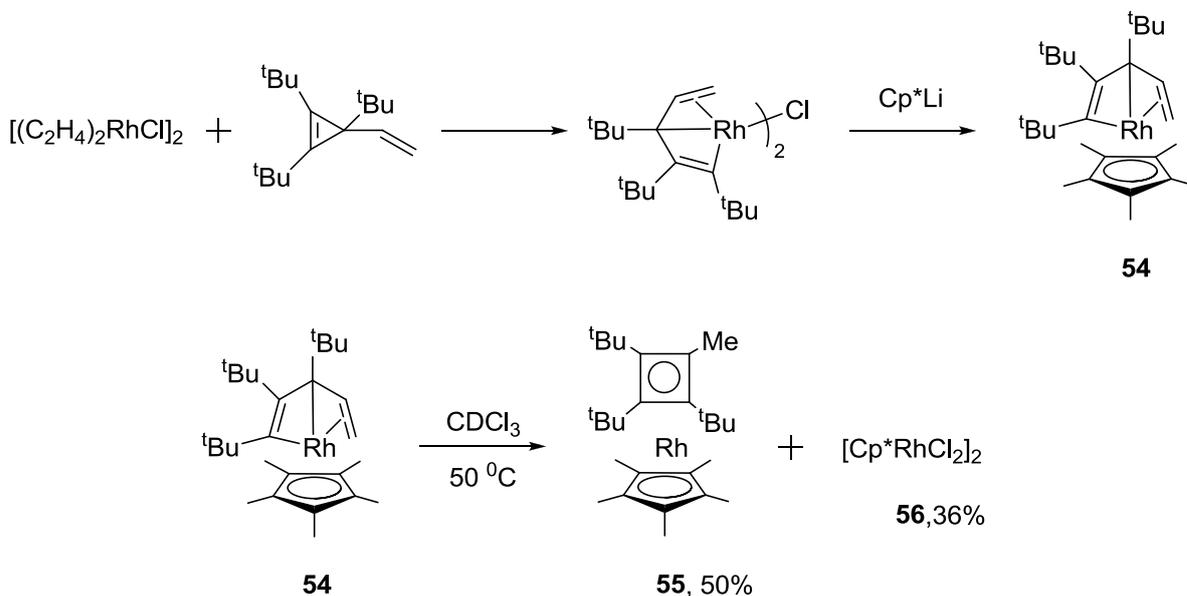


Схема 22

Единичный пример циклобутadiенового комплекса **57** был получен с практически количественным выходом по реакции диена **56** с комплексом Уилкинсона.⁵⁴ Структура продукта определена на основании данных ЯМР- и ИК-спектроскопии, а также элементного анализа.

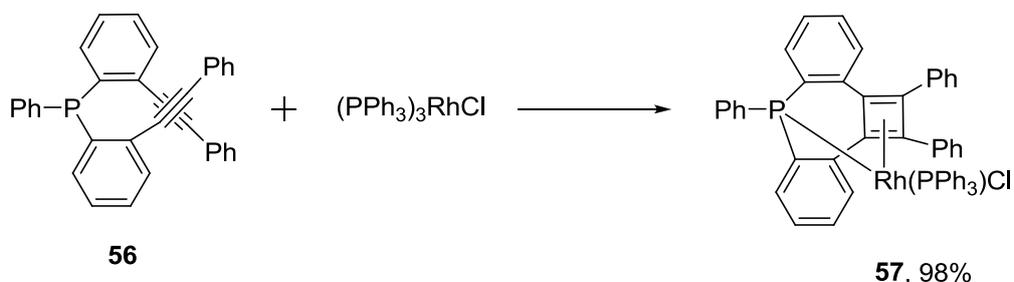


Схема 23

Кипячение в ксилоле **57** приводит к удалению трифенилфосфинового лиганда с образованием биядерного **58**. Обработка последнего триметилфосфитом дает примерно в равном соотношении смесь двух продуктов, из которых **59** содержит η^2 -координированный циклобутadiен.⁵⁵ Продолжительное нагревание этой смеси позволяет в чистом виде выделить более стабильный комплекс **60** (схема 24).

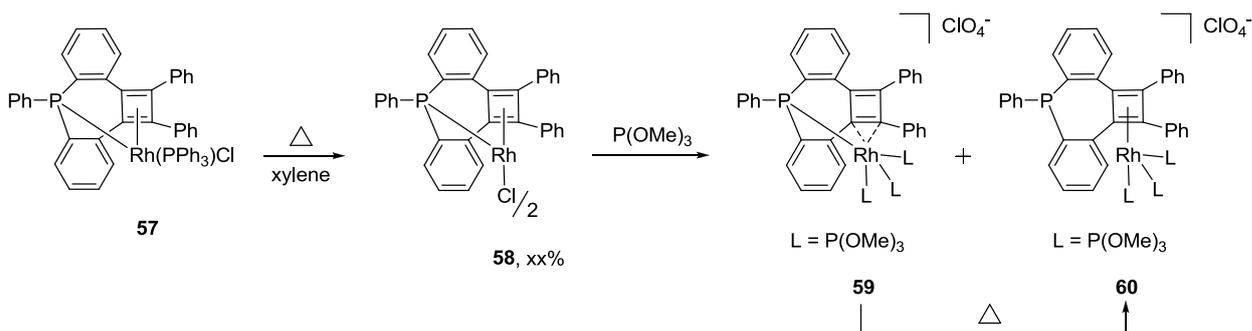


Схема 24

Наконец, не так давно группа японских ученых⁵⁶ обнаружила, что димеризация родиевого комплекса, содержащего η^2 -координированный алкин (**61**), также приводит к образованию циклобутadiенового ($\eta^2: \eta^2$)-биядерного комплекса **62** (схема 25). Согласно данным РСА, в нем

наблюдается альтернирование связей циклобутadiенового кольца (соответствующие длины связей С-С равны 1.46 и 1.53 А), поэтому данный пример не является истинным циклобутadiеновым комплексом.

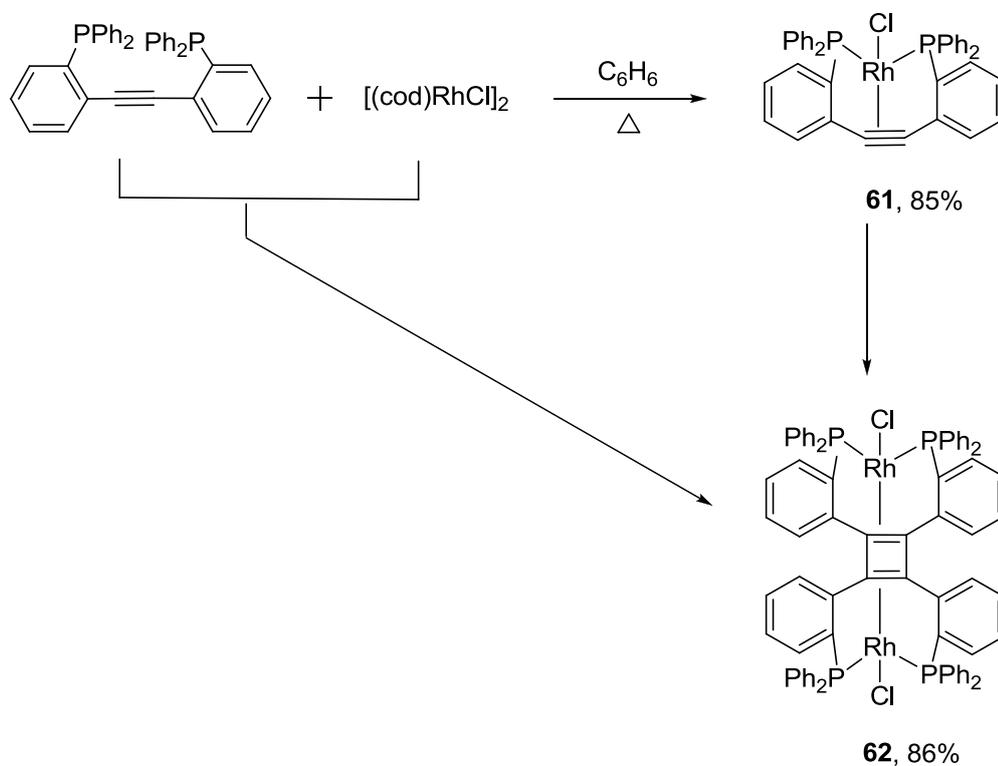


Схема 25

1.3 Циклобутадиеновые комплексы палладия

Свойства циклобутадиеновых комплексов палладия достаточно хорошо изучены благодаря тому, что Мэитлису с сотрудниками⁵⁷ (Maitlis *et al.*) удалось разработать удобный общий метод синтеза этих соединений. Данный метод представляет собой двухстадийный процесс: на первой стадии при взаимодействии $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ с алкинами с 80-90% выходом образуются циклобутадиенильные комплексы **63**, структура которого была подтверждена методом РСА⁵⁸ (схема 26). Далее при взаимодействии **63** с газообразным HCl получают циклобутадиеновые комплексы палладия $[(\eta^4\text{-C}_4\text{Ar}_4)\text{PdCl}_2]_2$ с выходом 50-85%. Две стадии процесса можно объединить в одну, однако выход при этом существенно ниже, несмотря на предпринятые попытки оптимизации.⁵⁸

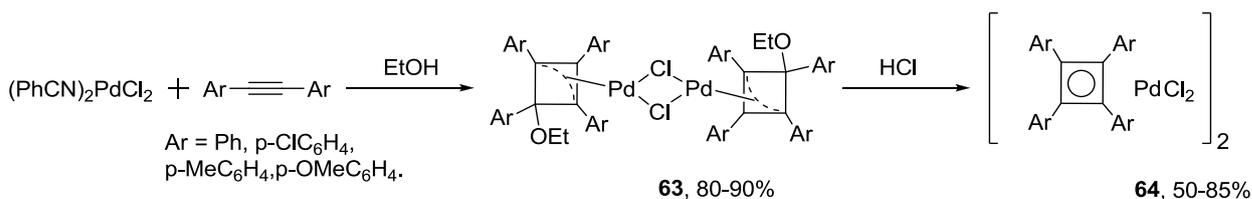


Схема 26

Следует отметить, что целевые циклобутадиеновые комплексы образуются только из ди-арилзамещенных алкинов. Исключение составляет трет-бутилфенилацетилен и метил-трет-бутилацетилен, которые также дают комплексы, аналогичные по строению **64**. В обоих случаях объемные третбутильные группы оказываются в соседних положениях в циклобутадиеновом кольце. Варьирование заместителей в пара-положениях ди-арилацетиленов практически не сказывается на протекании реакции, из чего был сделан вывод, что электронные факторы оказывают минимальное влияние на процесс (схема 26). В то же время, увеличение стерического напряжения в ди-арилацетиленах за счет введения заместителей в орто-положение способно заблокировать образование комплексов **64** (рис. 1).

Циклобутадиеновый лиганд формируется из двух молекул алкина при наличии хотя бы одного незамещенного орто-положения в каждом ароматическом кольце.⁵⁹

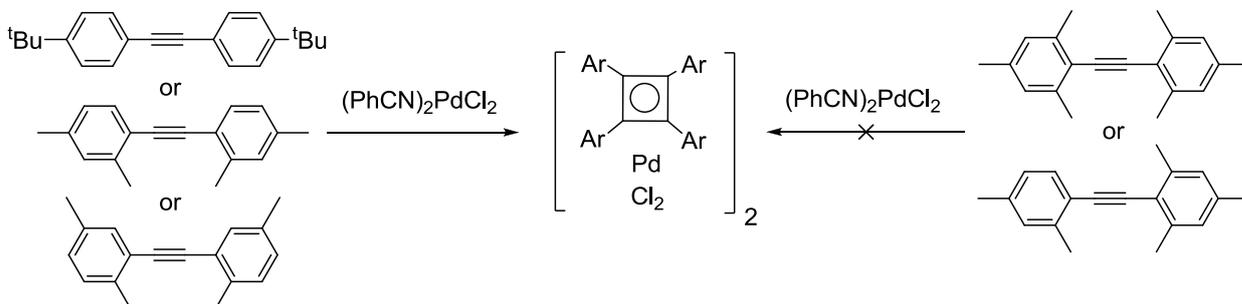


Рисунок 1

Решающая роль стерических факторов была продемонстрирована на следующем примере. В реакции $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ с ди-третбутилацетиленом был выделен алкинильный комплекс состава 1:1 $[\pi-(^t\text{BuC}\equiv\text{C}^t\text{Bu})\text{PdCl}_2]_2$, с метил-трет-бутилацетиленом образуется продукт димеризации - циклобутадиеновый комплекс, для диметилацетилена (бутин-2) наблюдается тримеризация с образованием гексаметилбензола, а терминальные алкины олигомеризуются при данных условиях.³

Направление реакции также зависит от растворителя, в апротонных растворителях, таких как бензол, преимущественно образуется продукт тримеризации алкина, максимальный выход **64** составляет 34%. В противоположность этому в этаноле с хорошим выходом (82%) образуется **64**. Для достижения наилучшего выхода требуется использовать высокое разбавление реагентов.

Реакция с алкинами была исследована и для других комплексов палладия. Наилучший выход **64** получен с использованием $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$, соединения с более прочно связанными лигандами ($[(\pi\text{-allyl})\text{PdCl}]_2$, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}]_2\text{PdCl}_2$, $[(\text{bipy})\text{PdCl}_2]$) не образуют соответствующих циклобутадиеновых комплексов.⁶⁰ Интересно, что в метаноле из $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и дифенилацетилена образуется циклопентадиенильный, а не

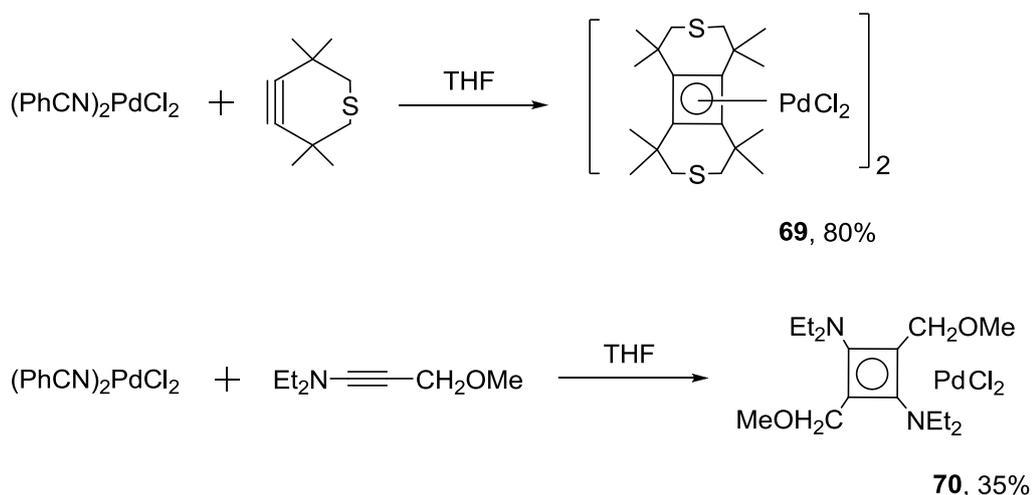


Схема 29

Циклобутадиеновый комплекс **69** образуется с выходом 80% даже несмотря на то, что содержит атом серы, способный к координации с палладием.⁶³ **70** - это редкий пример комплекса, в котором циклобутадиеновый лиганд имеет неплоское строение.⁶⁴ Рентгеноструктурный анализ доказал мономерное строение данного комплекса, равные длины С-С связей С₄-кольца (1.46-1.47 Å). Анализ расстояния С-Н показывает частично двойной характер связи за счет частичного сопряжения с неподеленной парой азота.

1.3.1 Свойства циклобутадиеновых комплексов палладия

Доступность циклобутадиеновых комплексов палладия позволила детально изучить их свойства. Родоначальное соединение $[(\text{C}_4\text{Ph}_4)\text{PdCl}_2]_2$ устойчиво на воздухе, разлагается только при 330 °С и практически нерастворимо в органических растворителях, за исключением смеси хлороформа и хлороводородной кислоты.⁶⁵ При действии КОН или NaOMe разрушается до металлического Pd.⁶⁶

64 вступает в реакцию обмена хлорид-иона⁶⁷, что позволяет получать циклобутадиеновые комплексы палладия с бромом и йодом (**71**), а также псевдогалогенами (схема 30). Кроме того, отрыв галогена посредством соли серебра AgSCF_3 позволил выделить 16-электронный комплекс $(\text{C}_4\text{Ph}_4)\text{Pd}(\text{SCF}_3)_2$.⁶⁸

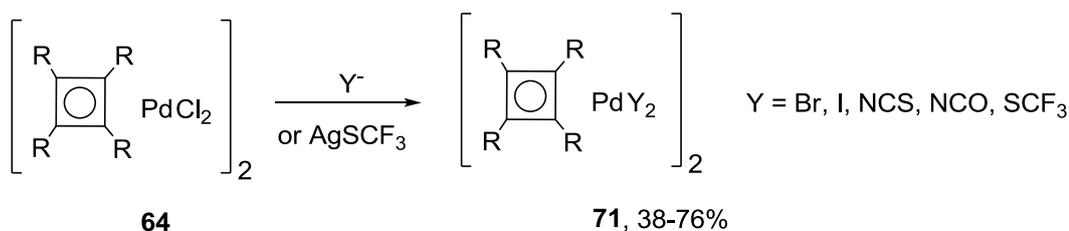


Схема 30

Реакция с $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Br}$ сопровождается переносом циклопентадиенильного лиганда и дает сэндвичевый комплекс **72**.⁶⁹ Гексацианоферрат калия служит для замены первоначально образующегося противоиона FeBr_4^- на Br^- . Обработка **72** HBr приводит к вытеснению циклопентадиена⁶⁹ (схема 31), что указывает на более прочное связывание тетрафенилзамещенного циклобутадиена с палладием по сравнению с Cp . Примечательно, что при кипячении в бензоле **72** с $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ на кобальт одновременно переносятся сразу два лиганда, и циклопентадиен и циклобутадиен.

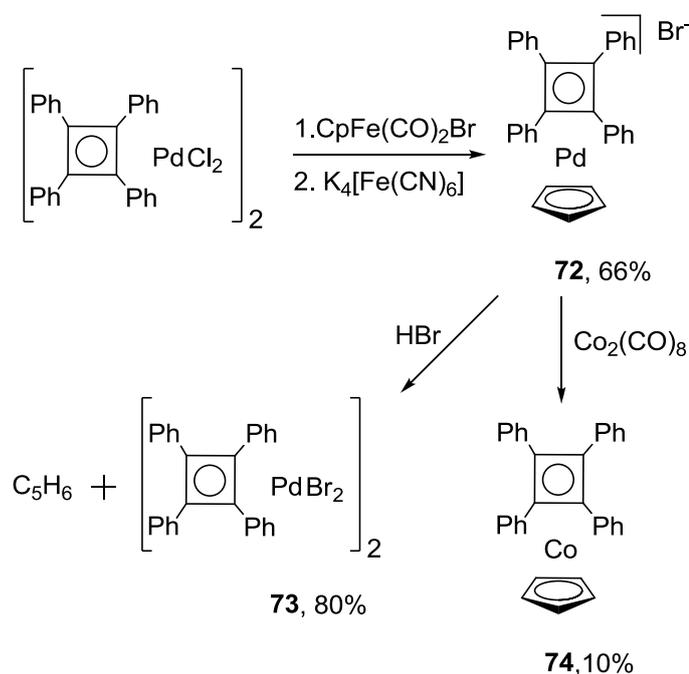


Схема 31

Однозначных выводов о реакционной способности циклобутадиеновых комплексов по отношению к фосфинам сделать нельзя. Трибутилфосфин и 1,2-бис(дифенилфосфино)этан (dppe)⁶³ вытесняют циклобутадиеновый

лиганд в комплексах **64**. В результате первой реакции образуются циклооктатетраены⁷⁰:

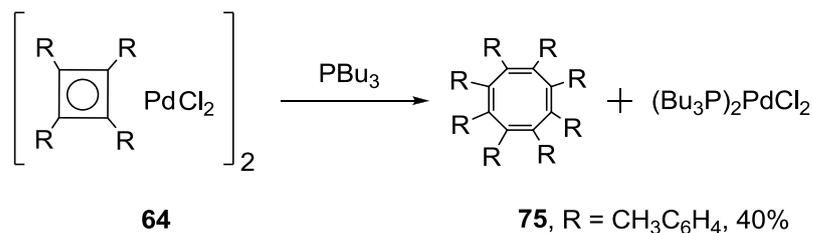


Схема 32

Реакция с PPh₃ на воздухе приводит к вытеснению циклобутадиенового лиганда⁷¹, тогда как в атмосфере аргона происходит образование 18 электронного аддукта **76**⁷² (схема 33). Реакция с бипиридином дает комплекс **78** (схема 33)⁶⁶, в то же время ацетонитрил фотохимически замещает циклобутадиен⁷³.

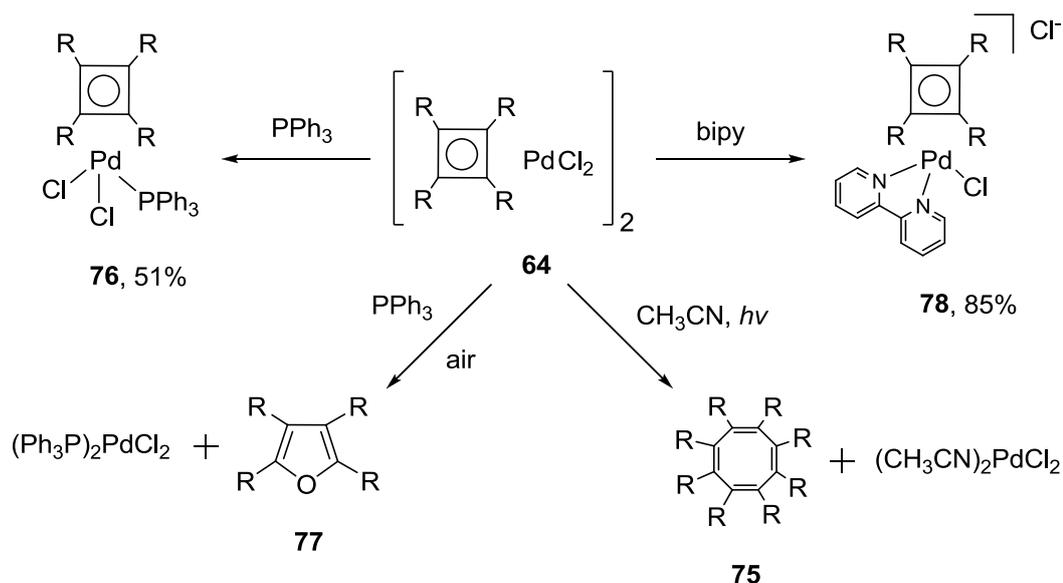
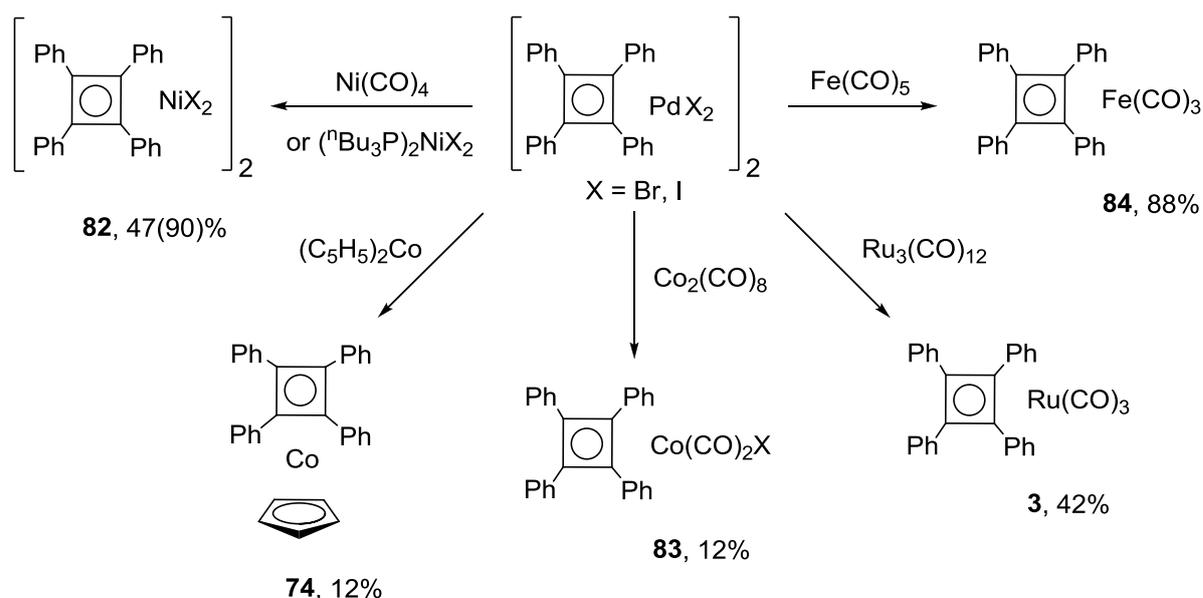


Схема 33

Циклобутадиеновый лиганд в $[(\text{C}_4\text{R}_4)\text{PdCl}_2]_2$ легко подвергается нуклеофильной атаке. С этанолом образуется с высоким выходом аддукт **63**, регенерировать исходный комплекс можно действием на полученный раствор газообразным HCl. Интересно, что **64** реагирует с тетрафенилборат-анионом, давая продукт схожего строения⁷⁴:

синтеза целого ряда неизвестных ранее циклобутадиеновых комплексов различных металлов. Таким способом были получены циклобутадиеновые комплексы железа⁷⁵, кобальта⁷⁶, никеля^{75,77}, рутения⁸, молибдена⁷⁸, вольфрама⁷⁸ и ванадия⁷⁹. Однако данный метод находит лишь ограниченное применение, и наиболее успешно применяется в реакциях с карбонилами переходных металлов в низких степенях окисления. Соответствующие реакции суммированы на схемах 36-37. Обычно для проведения таких реакций требуется продолжительное кипячение реагентов в бензоле. Для переноса циклобутадиенового лиганда можно использовать более доступные никелиевые аналоги $[(C_4R_4)NiCl_2]_2$.⁸⁰ Сообщалось также о возможности и обратной реакции - переносе циклобутадиенового лиганда от комплекса железа к палладию с образованием **64**.⁸¹



Реакции, включающие перенос циклобутадиенового лиганда от палладия к молибдену, вольфраму и ванадию протекают хуже, чем с поздними переходными металлами, и обычно приводят к низким выходам (схема 37).⁸² Однако для многих таких соединений не существует альтернативных методов синтеза.

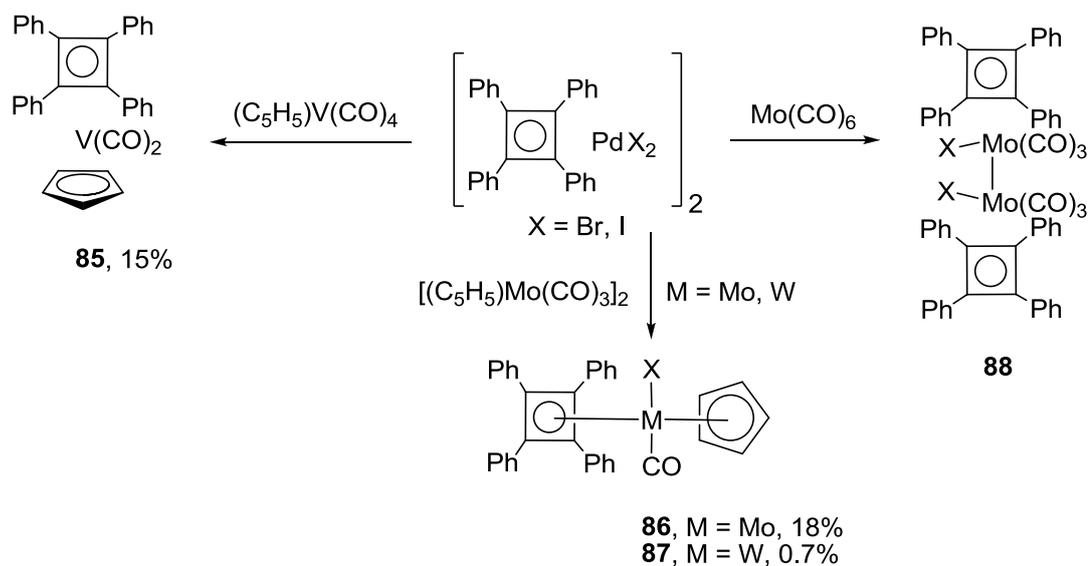


Схема 37

Детальный механизм переноса циклобутадиенового лиганда не был установлен, однако предположение, включающее образование свободного циклобутадиена, отвергнуто в пользу механизма с участием биядерных (полиядерных) частиц. Согласно такой гипотезе, крайне реакционноспособный в свободном состоянии циклобутадиен остается координированным в ходе всего процесса.

Набор конечных продуктов реакции $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ с алкилацетиленами существенно отличается от соответствующего набора в случае $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$. Так, последний легко реагирует с бутином-2 с образованием преимущественно тримера C_6Me_6 , при этом продукт димеризации (циклобутадиеновый комплекс) не образуется. В случае платины наблюдается прямо противоположная зависимость: для протекания реакции требуется активация металла, главным продуктом является циклобутадиеновый комплекс, в то время как гексаметилбензол не образуется даже в следовых количествах. Вероятно, что первая стадия взаимодействия Pt с ацетиленами совпадает с аналогичной для Pd (см. схему 28), но более низкая лабильность платиновых комплексов требует активации для образования вакантного места для второй молекулы алкина. Дальнейшее превращение бис-ацетиленового комплекса платины может протекать по схеме, предложенной для палладия, через образование β -алкенилплатинового комплекса. Отсутствие тримера в конечной смеси позволяет предположить, что процесс циклизации для платины протекает значительно быстрее, чем внедрение третьего алкина по связи металл-углерод.

Замещение CO в комплексах платины протекает легче, чем бензонитрила, поэтому $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ легко образует циклобутадиеновые комплексы даже в присутствии SnCl_2 (схема 39).^{83,84} Однако следует отметить, что 50% платины расходуется на образование противоиона $[\text{PtCOCl}_3]^-$. В результате, для большинства алкинов выходы невысоки, и только в случае метилфенилацетилена составляют 92% на первой стадии и 77% на второй.

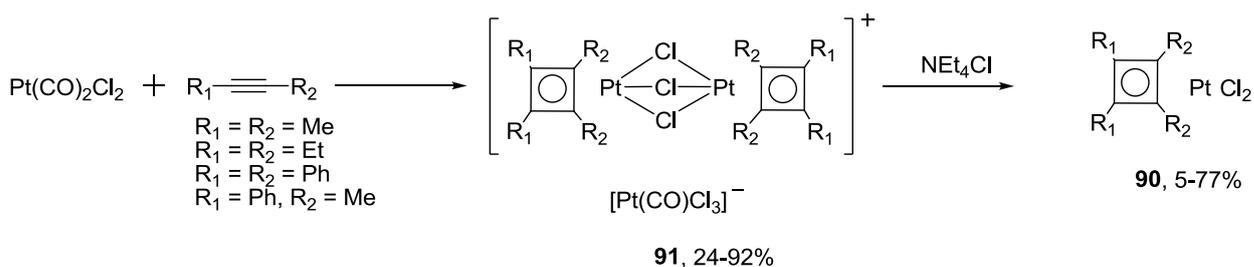


Схема 39

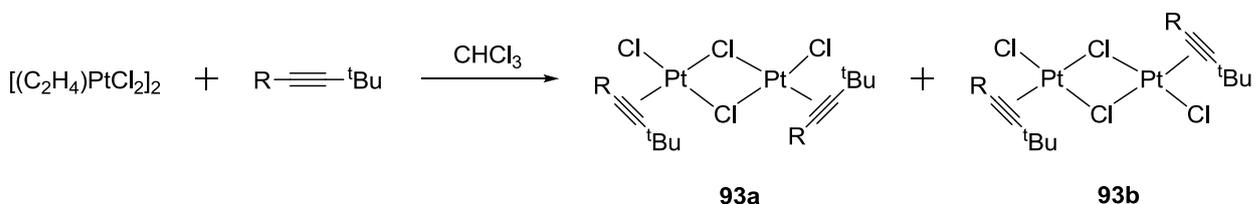


Схема 41

При R = Me дополнительно образуется 4% циклобутадиенового комплекса $[(\eta^4\text{-Me}_2\text{tBu}_2\text{C}_4)\text{PtCl}_2]$. Для интерпретации наблюдаемых результатов были рассчитаны энергии Гиббса образования соответствующих циклобутадиенов. Исходя из предпосылки, что циклобутадиен образуется из интермедиата с двумя π -координированными алкинами, было показано, что для ди-третбутилацетилена этот процесс термодинамически невыгоден ($\Delta G = 22.5$ ккал/моль). Для метилтретбутилацетилена он уже становится выгодным ($\Delta G = -18.0$ ккал/моль), однако даже несмотря на это он получается в малых количествах.

Удобным источником для синтеза циклобутадиеновых комплексов является гексахлороплатиновая кислота. В присутствии такого восстановителя как бутиловый спирт она образует алкеновый комплекс платины, который взаимодействует с алкинами (бутин-2, гексин-3) аналогично описанному выше этиленовому комплексу, давая **90** с выходами 50-90% (схема 42):

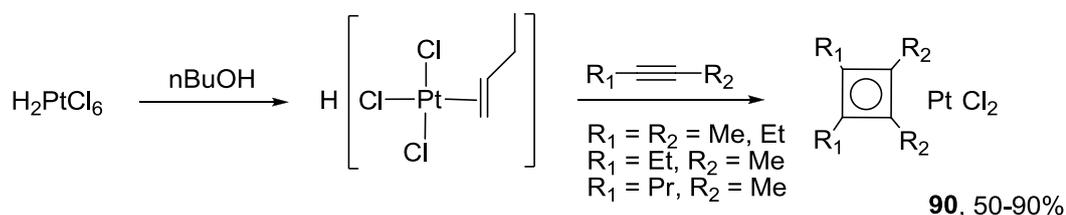


Схема 42

Мономерное строение получающихся комплексов было доказано с помощью рентгеноструктурного анализа.⁸⁸ Измерение молекулярных масс комплексов $[C_4Ph_4PtY_2]_2$ (Y=Br, I) показало, что они являются мономерными при концентрациях ниже $C=10^{-3}$ М и димерными выше этого значения.⁸⁴

Циклоприсоединение алкинов протекает не региоселективно⁸⁹: в случае несимметричных алкинов образуется смесь цис- и транс-изомеров в примерно равном соотношении. Если к гексахлорплатиновой кислоте добавить эквимольную смесь бутина-2 и гексина-3, то тетраметил-, тетраэтил- и диметилдиэтилциклобутадиеновые комплексы платины образуются в соотношении 1:1,3: 6,6.

Также в литературе описано получение циклобутадиенового комплекса платины⁹⁰ $[(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4)\text{Pt}(\text{CF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]\text{SbF}_6$ димеризацией бутина-2 под действием $[(\text{CF}_3)\text{Pt}(\text{acetone})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]\text{PF}_6$. Он содержит б-связанную CF_3 -группу, и его структура была доказана рентгеноструктурными исследованиями.⁹¹

1.4.1 Свойства циклобутадиеновых комплексов платины

Как упоминалось выше, многие свойства циклобутадиеновых комплексов платины сходны с соединениями палладия. Они вступают в реакции обмена галогенов, нуклеофильного присоединения спирта к C_4 -кольцу, переноса циклобутадиена (схема 43) и т.д.^{83,84}

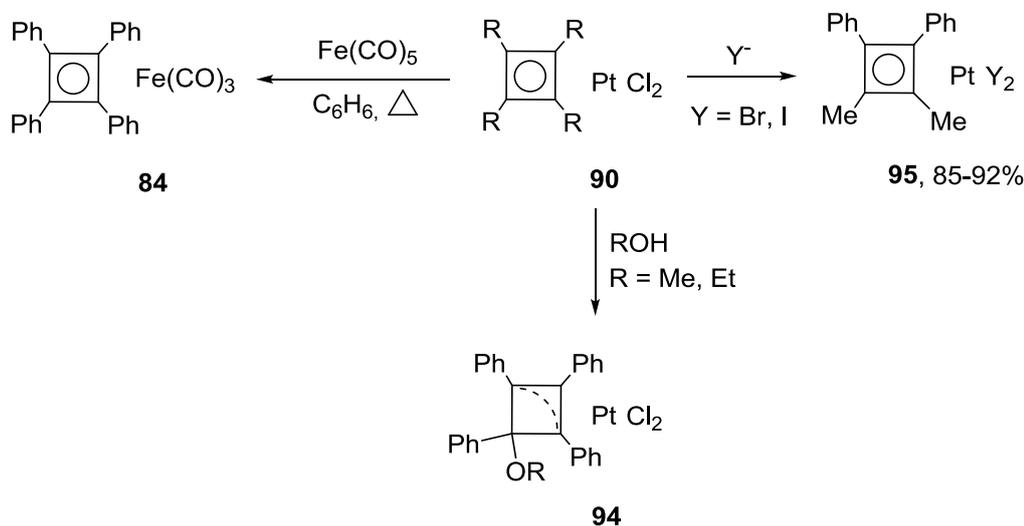


Схема 43

Комплексы платины **90** вступают в типичные реакции присоединения с различными двухэлектронными лигандами, образуя соответствующие 18-электронные продукты **96** с высокими выходами (75-88%)^{83,89} (схема 44):

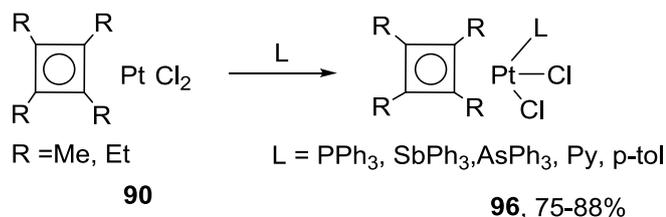


Схема 44

В работе⁹² была изучена устойчивость циклобутадиеновых комплексов платины по отношению к бидентатным фосфинам. Ключевым фактором является соотношение реагентов: при соотношении 2:1 между комплексом и фосфином образуются биядерные комплексы **97**. При эквимольном соотношении происходит образование катионных продуктов $[(\eta^4\text{-C}_4\text{R}_4)\text{PtCl}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)]\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Me, Et}$) и наблюдается вытеснение циклобутадиенового лиганда (**99**) (схема 45). Исключение составляет 1,4-бисдифенилфосфинобутан, реакция с которым останавливается на продукте X.

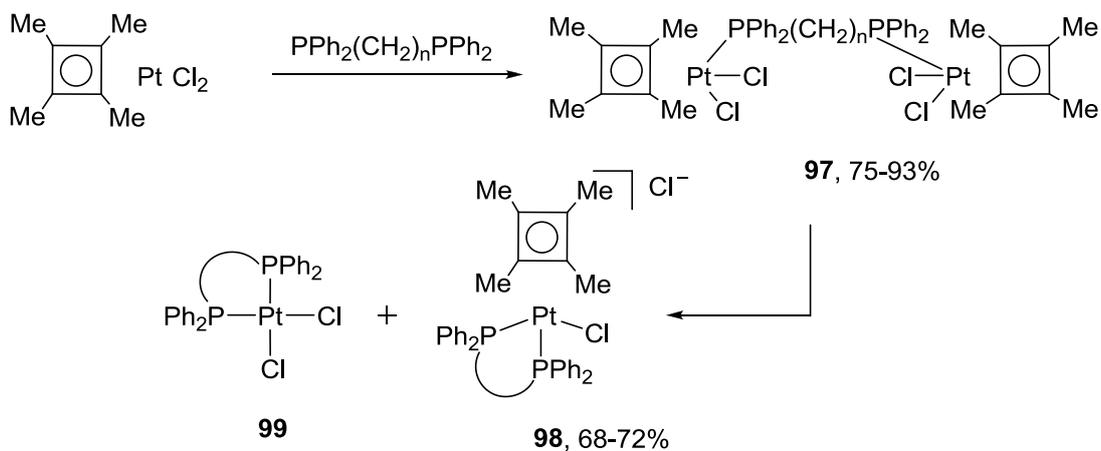


Схема 45

Взаимодействием $[(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4)\text{PtCl}_2]$ с анионами бидентатных серосодержащих лигандов⁹³ был выделен ряд дитиолоновых комплексов $[(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4)\text{Pt}(\text{ditiolene})]$, а также их селеновый аналог $[(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4)\text{Pt}(\text{dsit})]$ (dsit – 1,3-дитиол-2-тион-4,5-диселенолат). Циклобутадиен в таких комплексах также легко вытесняется под действием 1,2-бисдифенилфосфиноэтана (dppe).

Отрыв галогена посредством солей серебра или таллия в координирующихся растворителях (ацетон, нитрометан) приводит к

образованию относительно устойчивых сольватных дикатионов **100**, причем продукт с ацетоном был выделен в твердом виде. Они были использованы для синтеза сэндвичевых циклопентадиенильных, карборановых⁹⁴ и одного аренового комплексов циклобутадиена платины⁹⁵ (схема 46). В отличие от устойчивых циклопентадиенильных и карборановых продуктов, вследствие высокого заряда комплекс **101** является чрезвычайно лабильным и легко отщепляет C_6Me_6 в кислой воде или при добавлении хлорид-иона.

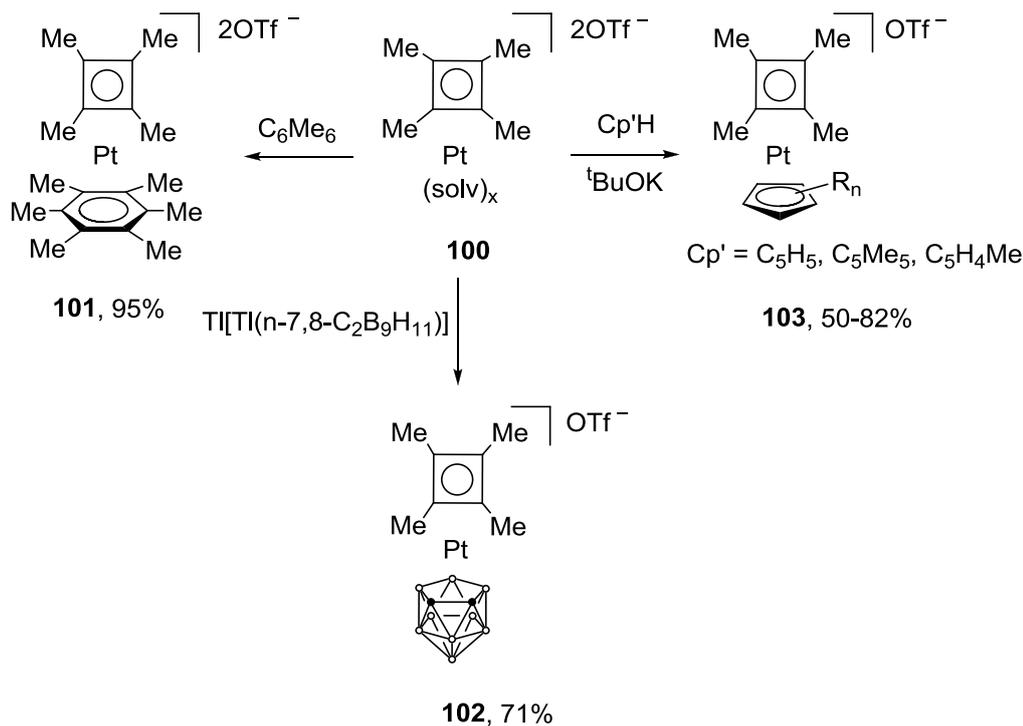


Схема 46

Дикатионные фрагменты (циклобутадиен)-платина были также использованы для синтеза трехпалубных комплексов. Образование подобных соединений было зафиксировано с помощью ЯМР спектроскопии при 0 °С в реакции дикатиона **100** с $CpFeCp^*$, однако при повышении температуры они разлагались за счет редокс-процесса.⁹⁶ Два примера термически стабильных трехпалубных комплексов платины были получены с борольным и боратабензольным лигандами (схема 47).⁹⁴

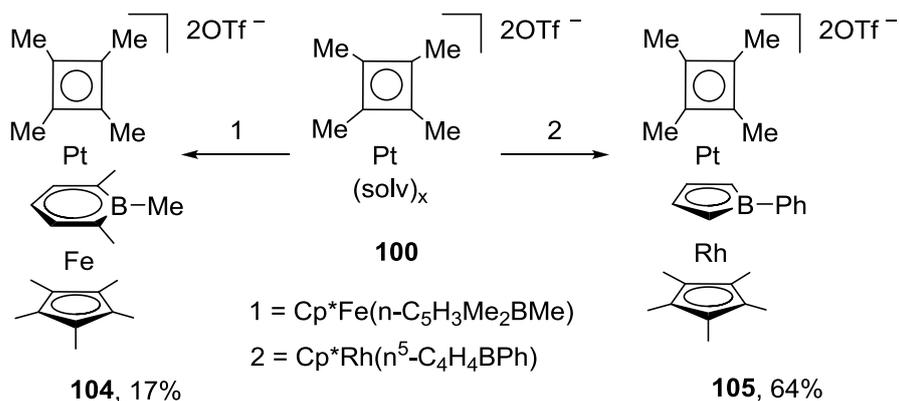


Схема 47

Борсодержащие гетероциклы обладают благоприятным сочетанием донорных и акцепторных свойств, что приводит к стабилизации трехпалубных комплексов с такими мостиковыми лигандами. Выход продукта **105** – 64%, **104** – 17%, что связывают с большей склонностью $\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me}_2\text{BMe})$ к побочному окислению по сравнению с $\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh})$. Примечательно, что реакция дикатиона **100** с CpRuCp^* приводит к переносу циклопентадиенильного лиганда на платину с образованием $[(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4)\text{Pt}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]^+$ через промежуточно образующийся трехпалубный комплекс $[(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4)\text{Pt}((\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5))]^+$.⁹⁶

1.5 Заключение

Наиболее универсальным способом получения циклобутадиеновых комплексов платиновых металлов является димеризация интернальных алкинов в координационной сфере металла. Лучше всего в эту реакцию вступают интернальные алкины с арильными заместителями, несколько хуже взаимодействуют алкильные производные. В ряде случаев циклобутадиеновые комплексы можно получить и из терминальных алкинов, однако их структура, как правило, содержит больше двух ацетиленовых фрагментов.

Наиболее широкий круг циклобутадиеновых комплексов был получен для платины и палладия, соответствующие соединения рутения и родия исследованы более разрозненно. Это обусловлено легкостью протекания побочных реакций, причем даже небольшие изменения природы алкина способны оказать существенное влияние на результат процесса. В литературе не опубликовано ни одного примера циклобутадиеновых комплексов осмия и иридия. Природа металлоорганического прекурсора оказывает меньшее влияние на формирование циклобутадиенового лиганда. По-видимому, лучше всего для этой цели подходят комплексы, содержащие строго два лабильных лиганда.

Существует ряд наблюдений, позволяющих предположить, что циклобутадиеновый лиганд может относительно прочно связываться с металлическим центром, особенно с рутением и родием. Для этих металлов каталитическая частица $[(\eta^4\text{-C}_4\text{R}_4)\text{M}]$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Rh}$) способна сохраняться в ходе каталитического цикла, что делает соответствующие циклобутадиеновые комплексы перспективными для использования в металлоорганическом катализе.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1 Замещение нафталина в комплексе $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$

Соединения рутения и родия широко применяются в элементоорганическом катализе, и сфера их использования непрерывно растет. Важное место среди рутениевых и родиевых катализаторов занимают циклопентадиенильные комплексы, в которых Cp-лиганд выполняет защитную функцию. За счет своих электронных и стерических свойств он способен эффективно стабилизировать металлический центр и предотвращать побочные процессы, ведущие к деактивации катализатора (рис. 2).⁹⁷

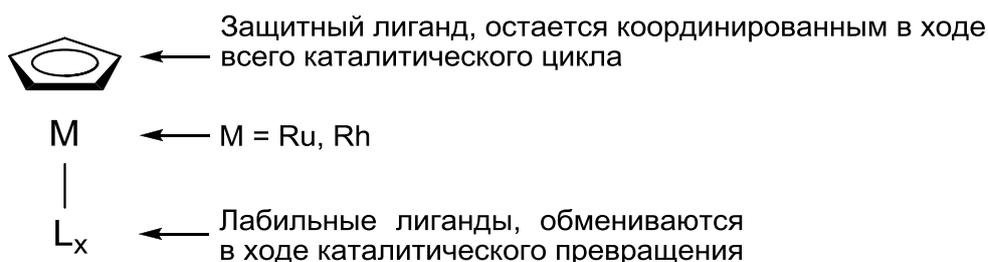


Рисунок 2

Значительная востребованность циклопентадиенильных катализаторов ставит перед исследователями задачу поиска новых подходов к синтезу таких соединений, поскольку используемые в настоящее время методы синтеза были разработаны еще в 80-х годах 20 века и с тех пор практически не оптимизировались.

Ранее в лаборатории пи-комплексов переходных металлов был разработан удобный общий метод синтеза как сэндвичевых, так и полусэндвичевых циклопентадиенильных комплексов рутения реакцией замещения арена в катионе $[\text{CpRu}(\text{нафталин})]^+$.⁹⁸ Нами была поставлена задача расширить этот метод на пентаметилзамещенные циклопентадиенильные комплексы рутения. Известно, что

пентаметилзамещенные производные за счет более эффективного экранирования металлического центра, как правило, проявляют существенно более высокую каталитическую активность по сравнению с незамещенными аналогами.⁹⁹ Кроме того, известны примеры, когда использование катализатора с метильными заместителями направляет реакцию по иному пути с получением продуктов другого типа.¹⁰⁰

В качестве исходного соединения нами был выбран легкодоступный нафталиновый комплекс рутения $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$ (**1**). Он был получен в одну стадию из хлорида рутения с выходом 66% (схема 48). По сравнению с другими координированными аренами (например, бензолом в $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)]\text{PF}_6$) нафталиновый лиганд в **1** является более лабильным вследствие т.н. «нафталинового эффекта».¹⁰¹ Это должно облегчать замещение нафталина и способствовать образованию полусэндвичевых продуктов в реакции **1** с различными лигандами.

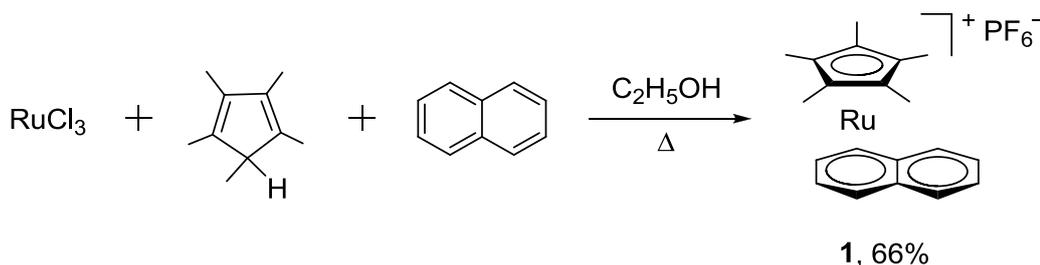


Схема 48

Кипячение $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$ с $\text{P}(\text{OMe})_3$ в ацетоне при 60 °С в течение 5 часов не приводит к вытеснению нафталинового лиганда. Однако мы обнаружили, что та же самая реакция легко протекает при комнатной температуре при облучении ближним УФ-светом ($\lambda=365$ нм) с образованием полусэндвичевого продукта $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{P}(\text{OMe})_3)_3]\text{PF}_6$ (**2**) с выходом 96% (схема 49). Замещение нафталина происходит и при облучении видимым светом (>400 нм), но существенно медленнее, так как максимум поглощения комплекса **1** составляет 365 нм.¹⁰² Лучше всего данная реакция протекает в

ацетоне, это может быть связано с промежуточным образованием сольватных частиц $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{ацетон})_x]\text{PF}_6$.

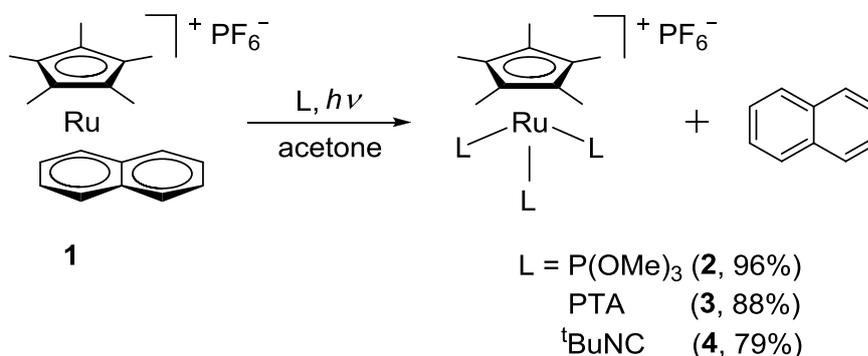


Схема 49

Аналогичные реакции $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$ с 1,3,5-триаза-7-фосфаадамантаном (РТА) и tBuNC также протекают гладко и дают соответствующие полусэндвичевые трис-лигандные комплексы **3** и **4** с выходами 88 и 79%. Кроме высоких выходов целевых соединений достоинством метода является простота выделения продуктов, для получения образцов в чистом виде достаточно нескольких переосаждений из смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-Et}_2\text{O}$. Структура нового комплекса $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{РТА})_3]\text{PF}_6$ была подтверждена рентгеноструктурным анализом (рис. 3). Расстояние $\text{Ru}\cdots\text{Cp}^*$ в этом катионе (1.915 Å) существенно длиннее, чем в исходном комплексе $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$ (1.803 Å),¹⁰³ вероятно, вследствие стерических эффектов, создаваемых объемными РТА-лигандами.

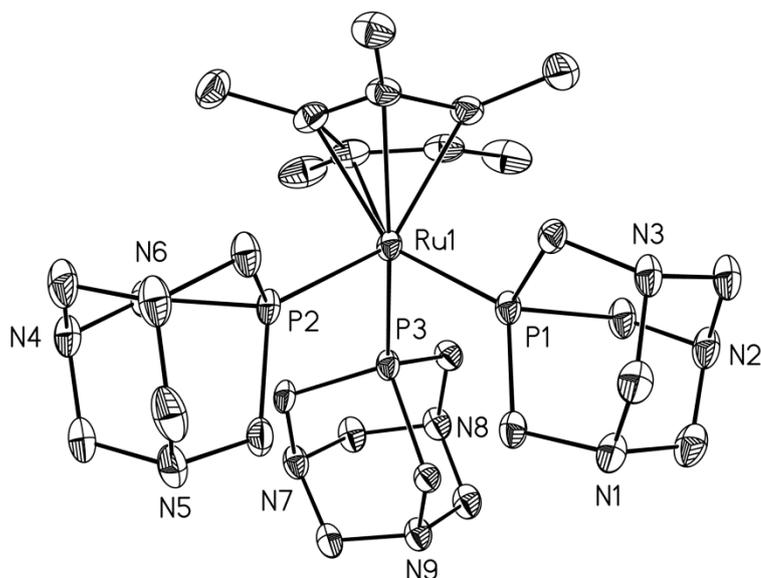


Рисунок 3. Кристаллическая структура комплекса $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PTA})_3]\text{PF}_6$ (**3**). Противоион и все атомы водорода опущены для упрощения восприятия. Избранные длины связей (Å): Ru1–P1 2.2997(11), Ru1–P2 2.2973(11), Ru1–P3 2.2926(11), Ru···C₅ 1.915.

Попытки получить трис-ацетонитрильный комплекс $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ облучением раствора **1** в MeCN не дали результатов. Вероятно, это связано с сильным поглощением света продуктом реакции ($\lambda_{\text{max}} = 370$ нм, $\varepsilon = 1287$ дм³ моль⁻¹ см⁻¹), которое препятствует поглощению излучения исходным комплексом ($\lambda_{\text{max}} = 365$ нм, $\varepsilon = 760$ дм³ моль⁻¹ см⁻¹).¹⁰² В то же время, кипячение $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$ (**1**) в ацетонитриле приводит к медленному образованию трис-ацетонитрильного комплекса $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$. Однако нам не удалось достичь полной конверсии в этой реакции даже после 20 часов кипячения с непрерывной экстракцией выделяющегося свободного нафталина петролейным эфиром. Примечательно, что 100% конверсия в аналогичной реакции незамещенного комплекса $[\text{CpRu}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$ достигается за 35 часов при комнатной температуре.¹⁰⁴ Кроме того, в отличие от $[\text{CpRu}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$, комплекс **1** не взаимодействует с хлорид-анионом. В качестве источника хлорид-иона были опробованы хлорид лития, хлорид тетраэтиламмония и триэтилбензиламмония хлорид. Также варьировались растворители (ТГФ, ацетон, 1,2-дихлоэтан), температура и время реакции. Однако во всех

случаях был выделен исходный комплекс **1**, что, вероятно, связано с обратимостью замещения нафталина на Cl^- .¹⁰⁵ Взаимодействие $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$ с монооксидом углерода ($p = 1$ атм) не приводит к образованию соответствующего трис-лигандного продукта, предположительно, из-за слишком низкой скорости реакции.¹⁰⁶ Тем не менее, предложенный нами метод дает возможность синтезировать смешанные полусэндвичевые комплексы (схема 50).

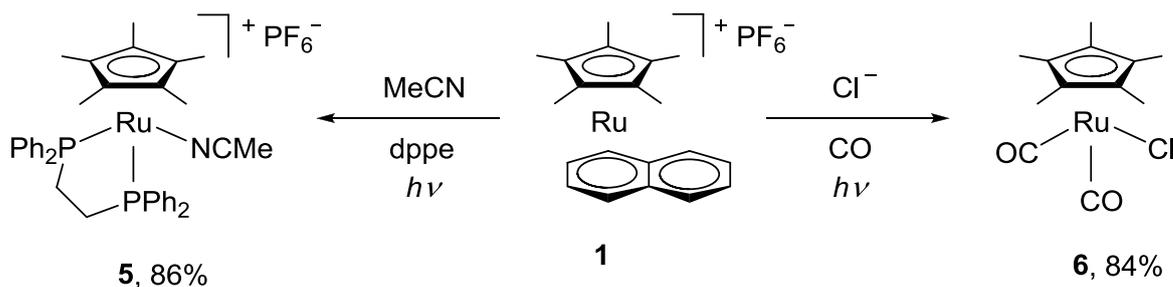


Схема 50

Так, при облучении ацетонитрильного раствора **1** с 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном (dppe) образуется катионный полусэндвичевый комплекс **5** с выходом 86%. Его строение было установлено рентгеноструктурным анализом (рис. 4). Интересно, что расстояние $\text{Ru} \cdots \text{Cp}^*$ (1.870 Å) превышает аналогичную величину в исходном нафталиновом комплексе, что может быть объяснено сильным транс-эффектом фосфинового лиганда. В целом, геометрия данного соединения схожа со структурой известного бензонитрильного комплекса $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppe})(\text{PhCN})]\text{PF}_6$.¹⁰⁷

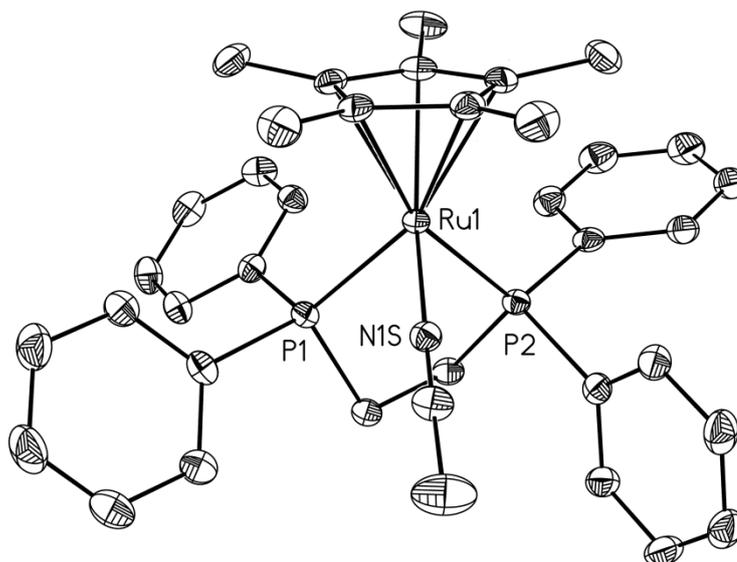


Рисунок 4. Кристаллическая структура комплекса $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dppe})(\text{MeCN})]\text{PF}_6$ (**5**). Противоион и все атомы водорода опущены для упрощения восприятия. Избранные длины связей (Å): Ru1–N1S 2.0455(17), Ru1–P1 2.3013(5), Ru1–P2 2.3054(5), Ru \cdots C₅ 1.870.

Хотя $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$ не реагирует с CO и Cl^- по отдельности, при пропускании монооксида углерода через раствор **1** и триэтилбензиламмония хлорида в хлористом метиле был получен нейтральный смешанный карбонильный комплекс с хлоридным лигандом $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}$ (**6**) с выходом 84%.

Кроме того, нафталин в исходном комплексе **1** может быть замещен на 6-электронные лиганды (схема 51). Например, продолжительное облучение **1** с бензолом приводит к обмену арена с образованием термодинамически более стабильного¹⁰⁸ комплекса $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)]\text{PF}_6$. Реакция с трис-(пиразолил)борат анионом позволяет синтезировать нейтральное соединение $\text{Cp}^*\text{Ru}\{(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)_3\text{BH}\}$ (**8**) с выходом 82%. Однако аналогичная реакция с замещенным трис-(3,5-диметилпиразолил)борат анионом не протекает, вероятно, вследствие стерических причин.

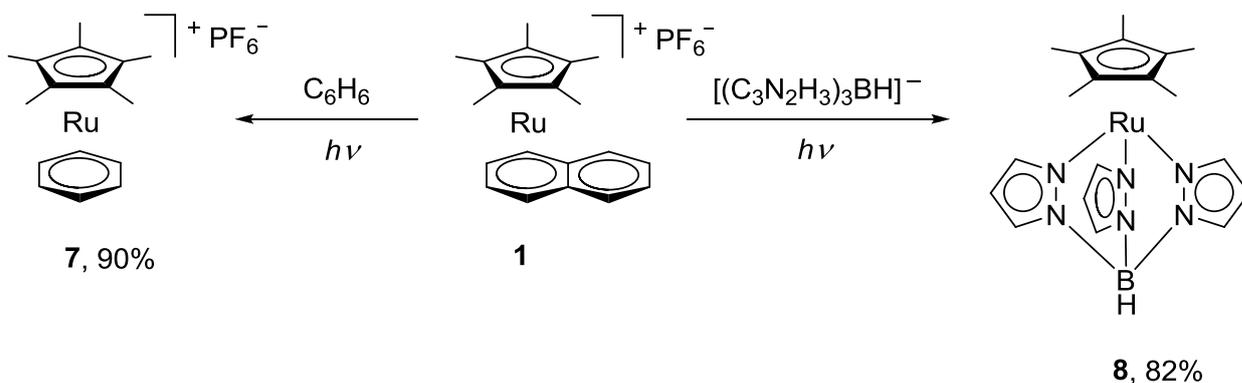


Схема 51

Таким образом, мы разработали удобный метод синтеза пентаметилзамещенных циклопентадиенильных комплексов рутения реакцией замещения нафталина в $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$ в фотохимических условиях. По сравнению с незамещенным комплексом $[\text{CpRu}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$ обмен нафталина протекает труднее вследствие стерических эффектов.

Нами были предприняты попытки разработать аналогичную методику синтеза пентаметилзамещенных инденильных комплексов рутения. Однако было обнаружено, что прямой синтез исходного нафталинового производного $[\text{Ind}^*\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$ (**9**) из хлорида рутения приводит к неудовлетворительному выходу (схема 52).

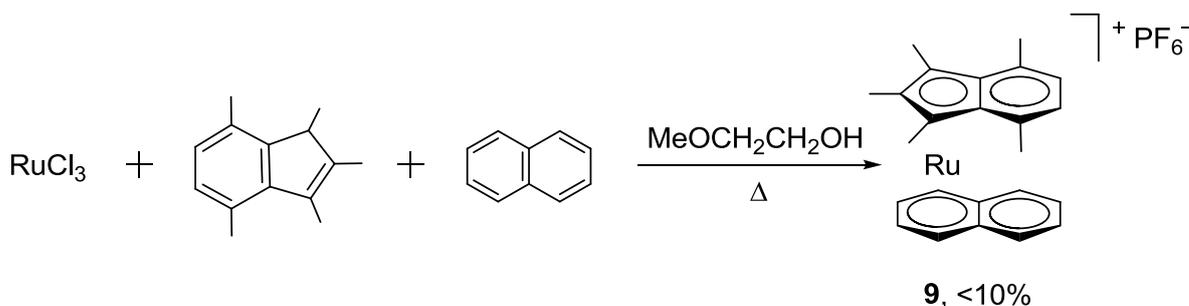


Схема 52

Выход не увеличивается и в случае более прочно координирующегося бензола. Строение комплекса **9** было доказано рентгеноструктурным анализом (рис. 5). Низкий выход прямой реакции получения **9** из RuCl_3 делают наш подход нецелесообразным для получения полусэндвичевых инденильных комплексов рутения.

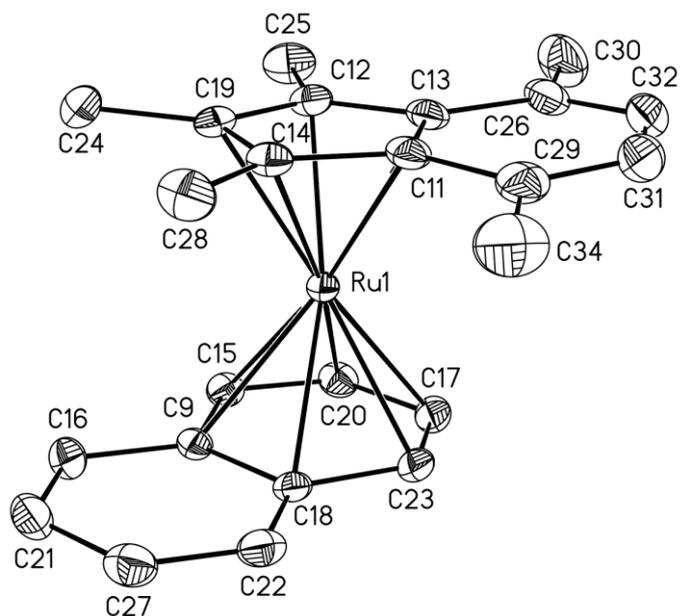


Рисунок 5. Кристаллическая структура комплекса $[\text{Ind}^*\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$ (**9**). Противоион и все атомы водорода опущены для упрощения восприятия. Избранные длины связей (Å): Ru1–C9 2.2594(16), Ru1–C11 2.2186(17), Ru1–C12 2.1752(16), Ru1–C13 2.2252(16), Ru1–C14 2.1857(16), Ru1–C15 2.2053(16), Ru1–C17 2.2226(16), Ru1–C18 2.2845(16), Ru1–C19 2.1874(16), Ru1–C20 2.2203(16), Ru1–C23 2.2162(16).

2.2 Синтез циклобутадиеновых комплексов родия

$[(C_4R_4)Rh(арен)]PF_6$

Учитывая изолобальную аналогию фрагментов $[(C_5R_5)Ru]^+$ и $[(C_4R_4)Rh]^+$, мы предположили, что метод замещения ароматического лиганда может быть расширен и на циклобутадиеновые комплексы родия $[(C_4R_4)Rh(арене)]^+$. Циклобутадиеновые производные является аналогами диеновых комплексов родия, которые широко применяются в элементоорганическом синтезе¹⁰⁹ и катализе¹¹⁰. Потенциально циклобутадиеновые комплексы родия должны образовывать более устойчивые каталитические частицы за счет того, что циклобутадиеновый лиганд связывается с металлом прочнее диенового.⁵ Однако соединения этого класса изучены лишь фрагментарно. Чаще всего отдельно взятая методика позволяет получить один-два циклобутадиеновых комплекса. При этом подавляющее большинство опубликованных примеров составляют комплексы типа (циклобутадиен)Rh(циклопентадиенил). Такие соединения не вступают в реакции обмена лигандов, что делает их непригодными для использования в качестве катализаторов. Также можно отметить сложность получаемых структур и относительно низкие выходы, которые, как правило, не превышают 50%. Таким образом, поиск удобного общего метода синтеза циклобутадиеновых комплексов родия по-прежнему остается актуальной задачей.

Мы разработали первый общий метод синтеза ареновых циклобутадиеновых комплексов родия $[(C_4R_4)Rh(арене)]PF_6$ из $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$, который, в свою очередь, легко получается в одну стадию из $RhCl_3$ (схема 53). Из приведенного обзора литературы можно сделать вывод, что лучшей стратегией синтеза циклобутадиеновых комплексов родия является димеризация алкинов. Одна из основных проблем при таком подходе – каталитическая олигомеризация исходных алкинов под действием координационно ненасыщенных металлических прекурсоров. Поэтому

желательно использовать для синтеза прекурсора, содержащие ровно два вакантных места на металле, чтобы уменьшить вероятность этого побочного процесса.

Исходя из этого, мы выбрали в качестве стартового реагента комплекс родия $[(C_2H_4)_2Rh(\text{ксилол})]PF_6$ (**11**), содержащий два лабильных этиленовых лиганда и защитный ареновый лиганд. Его можно генерировать *in situ* при добавлении ксилола и гексафторфосфата серебра к коммерчески доступному $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ (**10**).

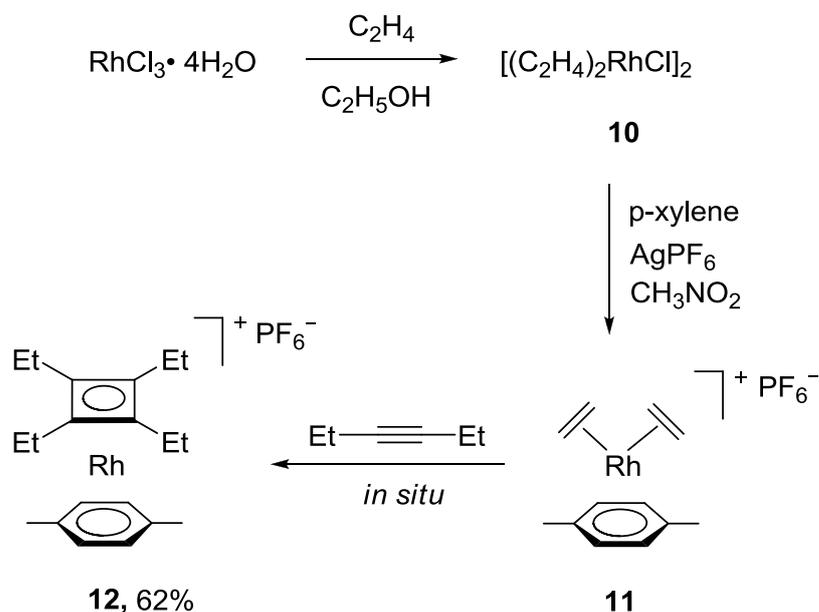


Схема 53

Реакция **11** с гексином-3 протекает уже при комнатной температуре и приводит к ожидаемому замещению этиленовых лигандов, давая тетраэтилциклобутadiеновый комплекс родия **12** с выходом 62%. (схема 53). Его строение было доказано с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 6). Нам не удалось вырастить подходящие для анализа кристаллы соли **12** с PF_6^- -анионом, поэтому была произведена замена противоиона на замещенный тетрафенилборат $[B(3,5-(CF_3)_2C_6H_3)_4]^-$. Полученное соединение образовывало подходящие кристаллы при кристаллизации из смеси хлористый метилен/петролейный эфир.

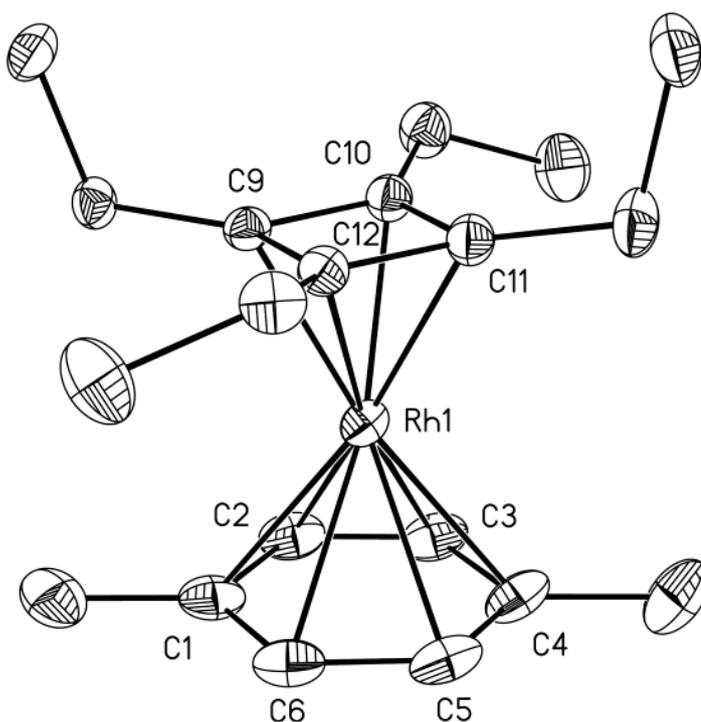


Рисунок 6. Кристаллическая структура комплекса $[(C_4Et_4)Rh(\text{ксилол})][B(3,5-(CF_3)_2C_6H_3)_4]$ (**12**). Противоион и все атомы водорода опущены для упрощения восприятия. Избранные длины связей (Å): Rh1–C1 2.312(3), Rh1–C2 2.265(3), Rh1–C3 2.289(3), Rh1–C4 2.323(3), Rh1–C5 2.283(3), Rh1–C6 2.297(3), Rh1–C9 2.097(3), Rh1–C10 2.113(3), Rh1–C11 2.115(3), Rh1–C12 2.121(3), C9–C10 1.461(4), C10–C11 1.458(4), C11–C12 1.460(4), C9–C12 1.465(4), Rh \cdots C₄(plane) 1.841, Rh \cdots C₆(plane) 1.808.

Выбор растворителя для данной реакции обусловлен, прежде всего, возможностью растворения гексафторфосфата серебра (бис-(этиленовый) комплекс родия плохо растворяется в любом из распространенных растворителей). Лучшие результаты получены при использовании в качестве растворителя нитрометана; реакция протекает также в ацетоне и хлористом метиле, однако с меньшими выходами (табл. 1). Использование борфторида таллия вместо гексафторфосфата серебра для отрыва хлора в **10** привело к снижению выхода **12**.

Таблица 1

| Растворитель | Выход 12 , % |
|---------------------------------|---------------------|
| Нитрометан | 62 |
| Ацетон | 45 |
| CH ₂ Cl ₂ | 36 |

Существенным преимуществом предложенного нами метода по сравнению с описанными в литературе является возможность использовать в реакции целый ряд интернальных алкинов. В частности, мы показали, что целевые циклобутadiеновые комплексы образуются из дифенилацетилена, 1-фенил-1-пропина, а также циклододекадиена-1,7. Соответствующие продукты **13-15** представлены на рисунке 7, выходы во всех случаях превышают 60%.

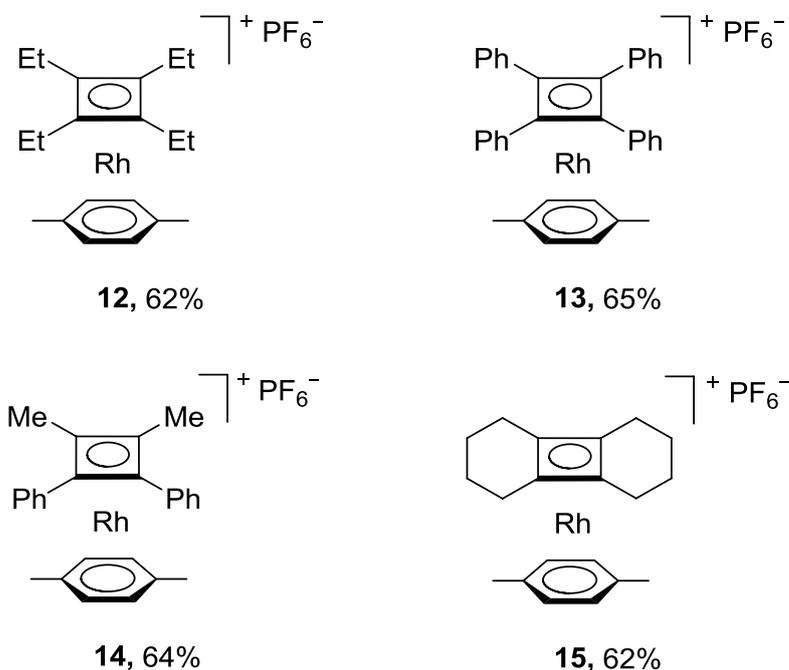


Рисунок 7. Синтезированные циклобутadiеновые комплексы родия (**12-15**).

Строение комплекса **13** также было подтверждено рентгеноструктурным анализом (рис. 8).

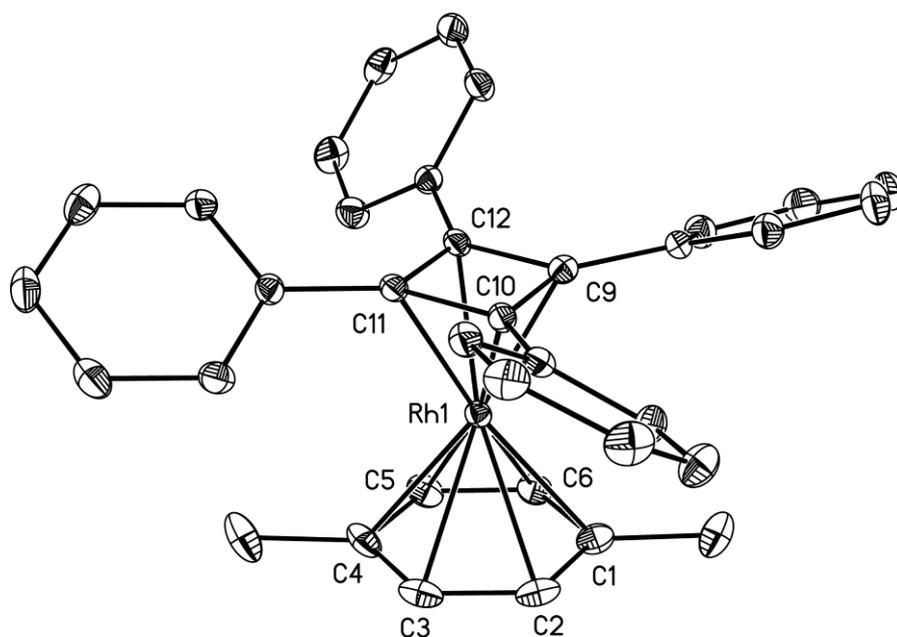


Рисунок 8. Кристаллическая структура комплекса $[(C_4Ph_4)Rh(\text{ксилол})]PF_6$ (**13**). Противоион и все атомы водорода опущены для упрощения восприятия. Избранные длины связей (Å): Rh1–C1 2.302(3), Rh1–C2 2.282(3), Rh1–C3 2.285(3), Rh1–C4 2.304(3), Rh1–C5 2.285(3), Rh1–C6 2.281(3), Rh1–C9 2.115(2), Rh1–C11 2.120(2), Rh1–C10 2.113(2), Rh1–C12 2.116(2), C9–C12 1.464(3), C9–C10 1.469(3), C10–C11 1.464(3), C11–C12 1.464(3), Rh···C₄(plane) 1.845, Rh···C₆(plane) 1.801.

Примечательно, что в реакции **11** с 1-фенил-1-пропином образуется только один изомер со стерически невыгодным соседним расположением фенильных групп (**14**), которое было установлено с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 9).

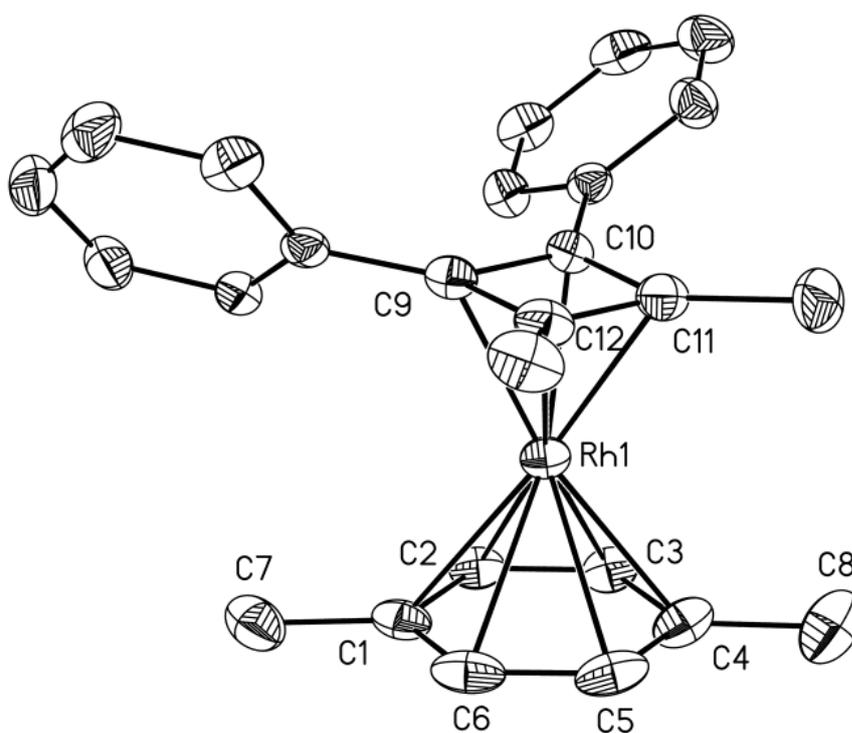


Рисунок 9. Кристаллическая структура комплекса $[(\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{C}_4)\text{Rh}(\text{ксилол})]\text{PF}_6$ (**14**). Противоион и все атомы водорода опущены для упрощения восприятия. Избранные длины связей (Å): Rh1–C1 2.350(3), Rh1–C2 2.296(3), Rh1–C3 2.275(3), Rh1–C4 2.304(3), Rh1–C5 2.259(3), Rh1–C6 2.284(3), Rh1–C9 2.108(3), Rh1–C10 2.113(3), Rh1–C11 2.113(3), Rh1–C12 2.120(3), C9–C10 1.476(4), C10–C11 1.458(4), C11–C12 1.446(4), C9–C12 1.461(4), Rh \cdots C₄(plane) 1.844, Rh \cdots C₆(plane) 1.808.

Наблюдаемая селективность позволяет предположить промежуточное образование интермедиата $[(\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{C}_4)\text{Rh}(\text{ксилол})]\text{PF}_6$ (**16**), поскольку аналогичные металлациклы, как правило, содержат фенильные заместители у ближайших к металлу атомов углерода (схема 54).¹¹¹

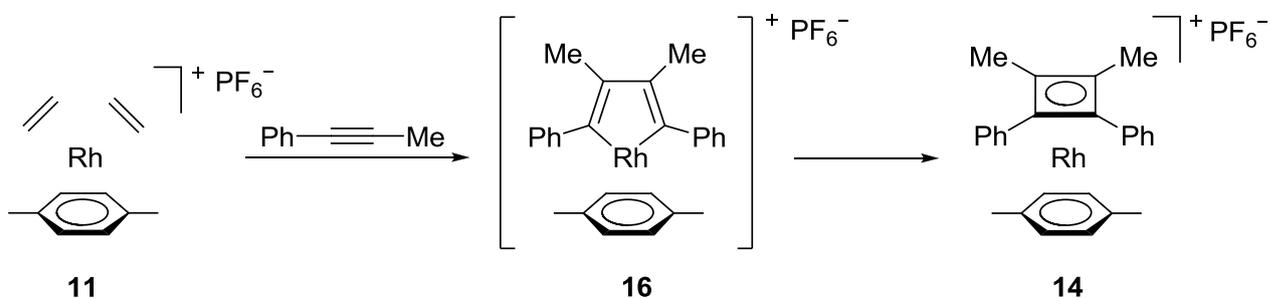


Схема 54

С другой стороны, циклододекадиин-1,7 не может образовать металлацикл по геометрическим соображениям, но, тем не менее, дает циклобутадиеновый комплекс **15** при взаимодействии с $[(C_2H_4)_2Rh(\text{ксилол})]PF_6$. Это указывает на то, что существуют альтернативные пути превращения алкинов в циклобутадиеновый лиганд.¹³

Реакции $[(C_2H_4)_2Rh(\text{ксилол})]PF_6$ с терминальными алкинами, такими как гексин-1, фенилацетилен и даже с терминальным дином (1,7 – октадиин) дают смеси неидентифицированных продуктов, что объясняется возможным внедрением металла по С-Н связи алкина.³⁹ Введение функциональных заместителей также направляет описываемую реакцию по другому пути; при взаимодействии с **11** с 1,4-диметоксибутином-2, бис-триметилсилилацетиленом, метил-фенилпропиолатом или диметил ацетилендикарбоксилатом образования циклобутадиеновых комплексов не было зафиксировано.

Предложенный метод синтеза циклобутадиеновых комплексов родия позволяет варьировать не только природу алкина, но и природу арена (схема 55). Взаимодействие $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ с простыми алкилбензолами, такими как трет-бутилбензол и мезитилен, в идентичных условиях приводит к соответствующим циклобутадиеновым производным **17** и **18** с выходом приблизительно 40%.

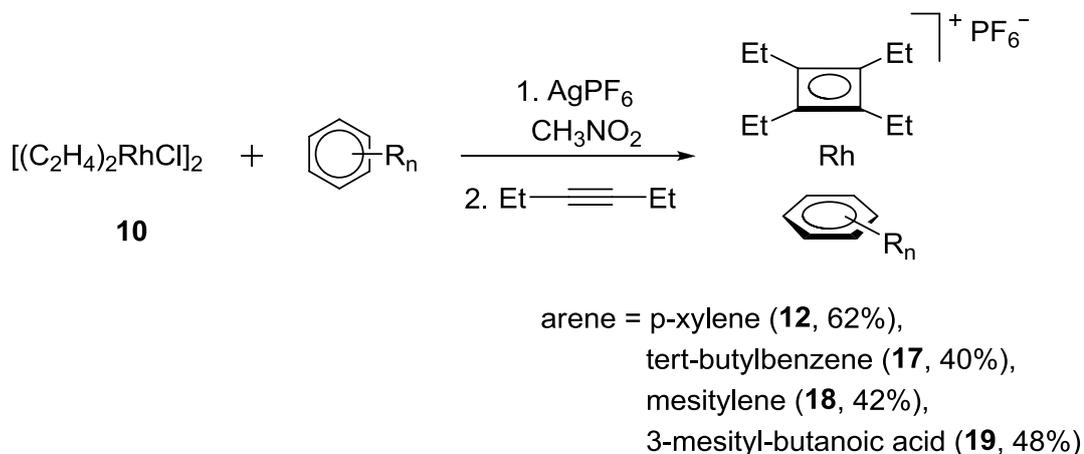


Схема 55

Возможное объяснение снижения выхода в случае **18** заключается в том, что в промежуточно образующемся интермедиате $[(C_2H_4)_2Rh(\text{мезитилен})]PF_6$ молекулы этилена медленно замещаются на алкин из-за донорного и стерического эффектов арена. Действительно, реакция $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ с гексаметилбензолом при данных условиях останавливается на стадии образования бис-(этиленового) комплекса $[(C_2H_4)_2Rh(C_6Me_6)]PF_6$ (**20**). Он был выделен с выходом 84%, и его структура была подтверждена рентгеноструктурным анализом (рис. 10). ЯМР-эксперимент показал, что гексин-3 чрезвычайно медленно замещает этилен в комплексе **20** с образованием соответствующего циклобутadiенового продукта $[(C_4Et_4)Rh(C_6Me_6)]PF_6$ – полной конверсии не удалось достичь даже за неделю кипячения в дейтерохлороформе.

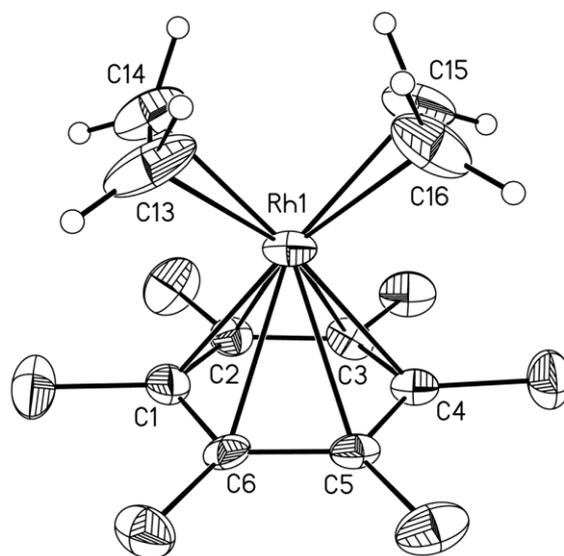


Рисунок 10. Кристаллическая структура комплекса $[(C_2H_4)_2Rh(C_6Me_6)]PF_6$ (**20**). Противоион и атомы водорода C_6Me_6 лиганда опущены для упрощения восприятия. Избранные длины связей (Å): Rh1–C1 2.205(10), Rh1–C2 2.281(9), Rh1–C3 2.313(10), Rh1–C4 2.250(9), Rh1–C5 2.316(8), Rh1–C6 2.316(9), Rh1–C13 2.112(11), Rh1–C14 2.108(11), Rh1–C15 2.124(11), Rh1–C16 2.113(11), Rh...C₆(plane) 1.795.

В случае бензола, обладающего менее донорными свойствами по сравнению с ксилолом, наблюдается образование двух продуктов (схема 56). Кроме ожидаемого циклобутadiенового комплекса **21** был выделен

циклобутадиеновый комплекс с гексаэтилбензолом **22**, образующимся в результате вытеснения бензола и тримеризации гексина-3. Соотношение между продуктами **21** и **22** при комнатной температуре составляет 3:1, кипячение реакционной смеси в течение 12 часов позволяет получить в чистом виде термодинамически более стабильный **22**. Приблизительно 10% этого комплекса образуется и в реакции $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ с ксилолом, однако он может быть легко отделен от основного продукта **12**, поскольку обладает повышенной растворимостью в эфире и существенно медленнее выпадает при переосаждении. Реакция **10** с нафталином, $AgPF_6$ и гексином-3 дает исключительно **22**. Наконец, циклобутадиеновый комплекс родия с гексаэтилбензолом образуется с выходом 35% исключительно из молекул алкина при проведении реакции в отсутствие арена.

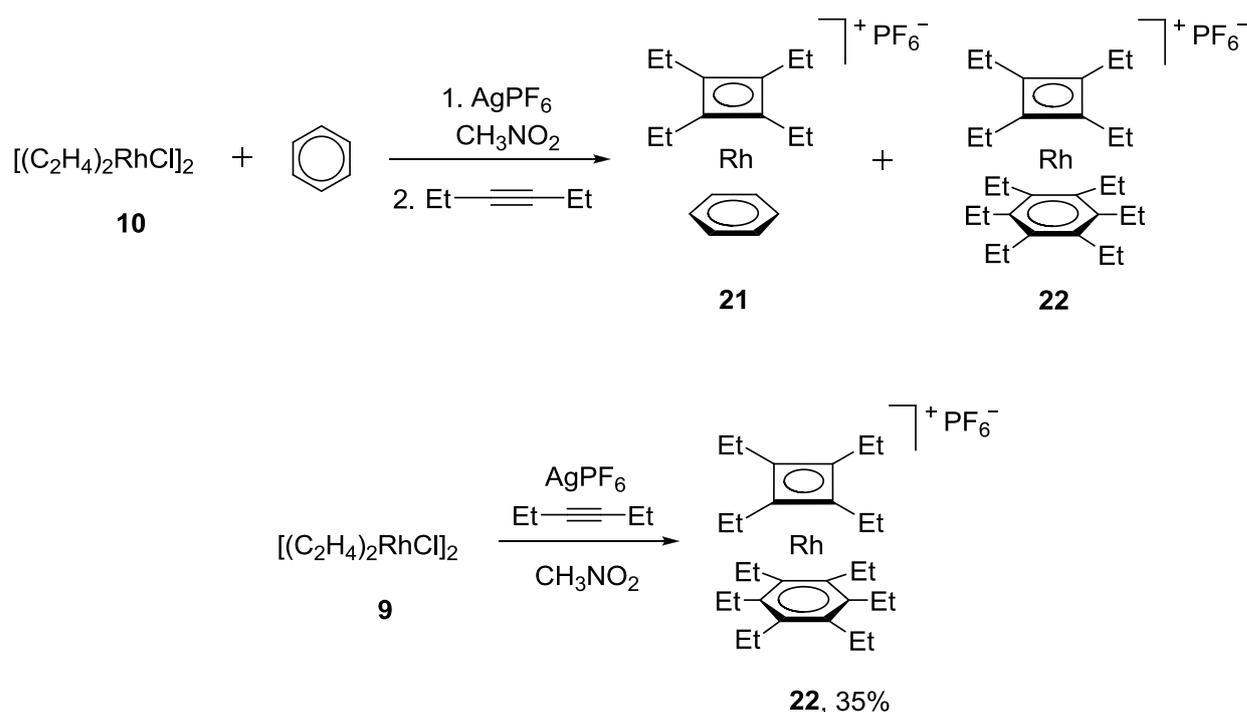


Схема 56

Реакции $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ с аренами, содержащими функциональные группы (1,4-диметоксибензол, 2-мезитилацетонитрил, этиловый эфир N-ацетилфенилаланина, тиофен) не дают циклобутадиеновые комплексы родия. Вероятно, фрагмент $[(C_2H_4)_2Rh]^+$ координируется с гетероатомами этих аренов, и это изменяет направление протекания последующей реакции с

гексином-3. Единственным обнаруженным исключением является 4-мезитилбутановая кислота, которая дает соответствующий комплекс **19** с выходом 48%. Его структура была подтверждена с помощью РСА (рис. 11).

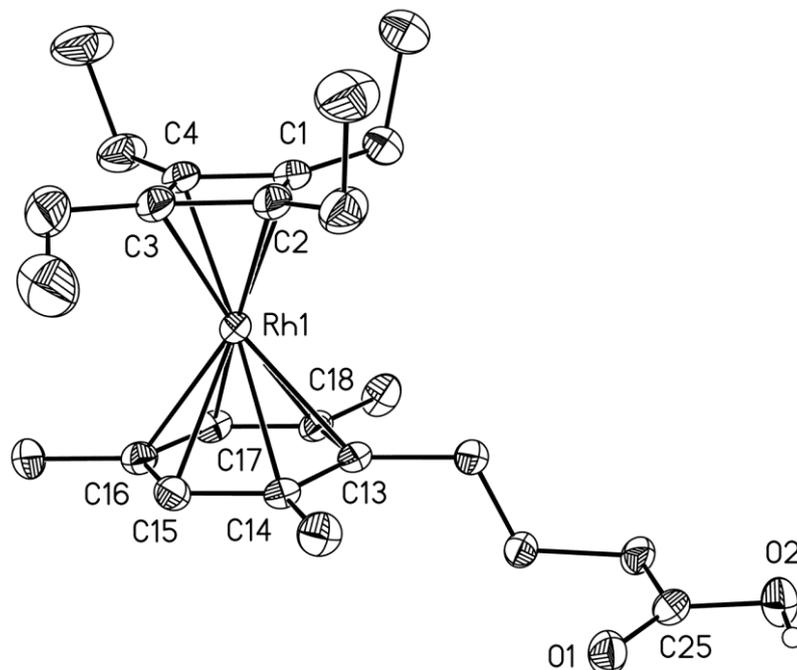


Рисунок 11. Кристаллическая структура комплекса $[(C_4Et_4)Rh(C_6H_2Me_3(CH_2)_3COOH)]PF_6$ (**19**). Противоион и все атомы водорода (за исключением атома в COOH группе) опущены для упрощения восприятия. Избранные длины связей(Å): Rh1–C1 2.097(3), Rh1–C2 2.101(3), Rh1–C3 2.095(3), Rh1–C4 2.098(3), Rh1–C13 2.290(3), Rh1–C14 2.292(3), Rh1–C15 2.280(3), Rh1–C16 2.292(3), Rh1–C17 2.274(3), Rh1–C18 2.290(3), Rh⋯C₄(plane) 1.829, Rh⋯C₆(plane) 1.796.

С целью улучшения выхода целевых циклобутадиеновых комплексов мы протестировали в качестве исходного соединения другой олефиновый комплекс родия, в котором два этиленовых лиганда заменены на циклооктеновые. Циклооктеновый аналог $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ (**23**) также как $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ легко получается в одну стадию из хлорида родия, однако с существенно более высоким выходом 70-80% (схема 57).¹¹² Стоит отметить, что в реакции $RhCl_3$ с циклооктеном требуется тщательно контролировать температурный режим: превышение температуры 50 °С при синтезе **23**

приводит к осаждению металлического родия. Это наблюдение противоречит данным, по которой для достижения количественного выхода **23** следует проводить эту реакцию при 78°C.¹¹³ При комнатной температуре циклооктеновый комплекс образуется с очень низкой скоростью, что также приводит к снижению выхода.

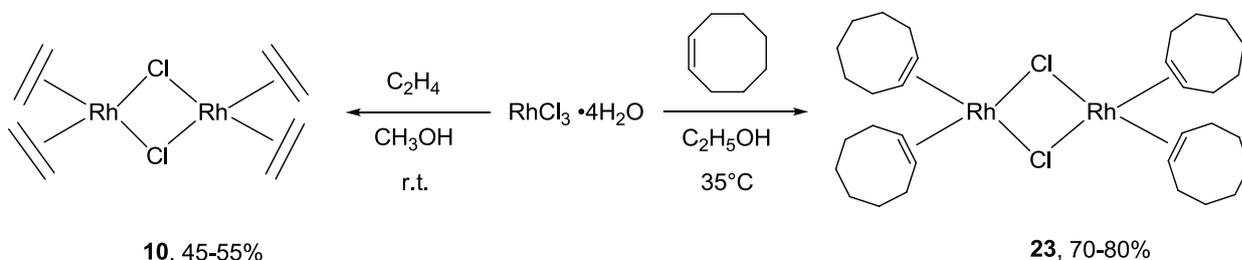


Схема 57

Реакции **23** с алкинами протекают также как и в случае **10**, однако приводят к соответствующим циклобутадиеновым комплексам с более высокими выходами (схема 58). Для тетрафенил-замещенного производного **13** удалось достичь выхода в 80%. При отсутствии арена нагревание $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ (**23**) с AgPF_6 и гексином-3 приводит к гексаэтилбензольному комплексу **22** с хорошим выходом 70%. Замещение циклооктеновых лигандов на молекулы алкина в промежуточно образующемся катионе $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{Rh}(\text{ксилол})]\text{PF}_6$ протекает несколько медленнее по сравнению с замещением этилена в $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Rh}(\text{ксилол})]\text{PF}_6$, поэтому реакция с гексином-3 проводилась при 60 °C для обеспечения полноты конверсии.

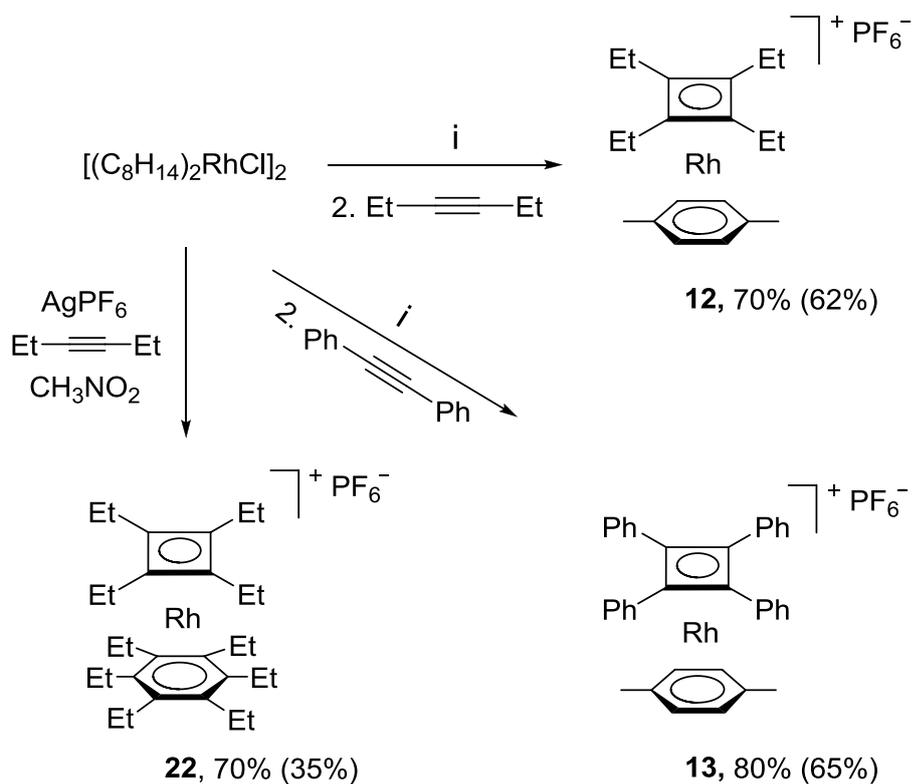


Схема 58. *i* = пара-ксилол, $AgPF_6$, CH_3NO_2 . В скобках на схеме указаны выходы при использовании комплекса $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ в качестве исходного вещества.

С целью исследования деталей процесса формирования циклобутadiенового лиганда мы с помощью ЯМР-спектроскопии наблюдали за реакцией предварительно выделенного комплекса $[(C_8H_{14})_2Rh(\text{ксилол})]PF_6$ (**24**) с гексином-3 в дейтеронитрометане при 25 °С (схема 59).

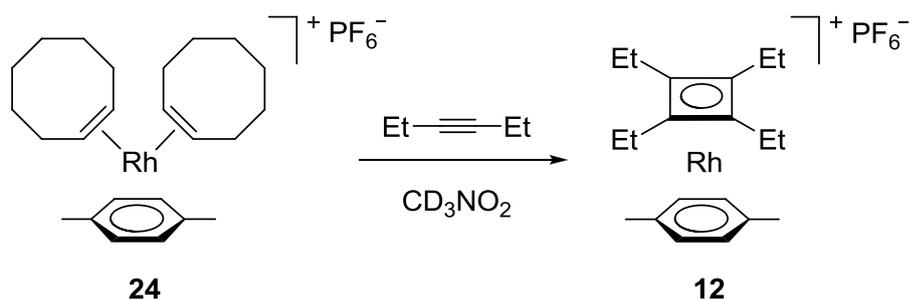


Схема 59

Результаты эксперимента представлены на рисунке 12, верхний спектр соответствует исходному комплексу **24** до добавления гексина-3, средний – через 3 часа после прибавления алкина, нижний – спустя 14 часов (полная конверсия **24** в **12** и **22**). Из полученных данных можно сделать несколько

выводов о механизме этого процесса. Прежде всего, процесс циклизации двух алкинов в циклобутadiеновый лиганд протекает гладко и практически с количественным выходом. Единственным побочным продуктом является гексаэтилбензолый комплекс **22**, образующийся в количестве меньше 10%. При проведении реакции в ацетоне количество **22** возрастает, что может быть связано с большей лабильностью ксилола в таком растворителе (см. ниже).

Образования интермедиатов в ходе димеризации гексина-3 не было зафиксировано. Это позволяет предположить, что скорость-лимитирующей стадией всего процесса является замещение первого циклооктенового лиганда в **24** на молекулу алкина. Замещение, вероятно, протекает по ассоциативному механизму, поскольку для реализации диссоциативного механизма требуется нагревание выше 100 °С, как в случае сходного комплекса $\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$.¹¹⁴

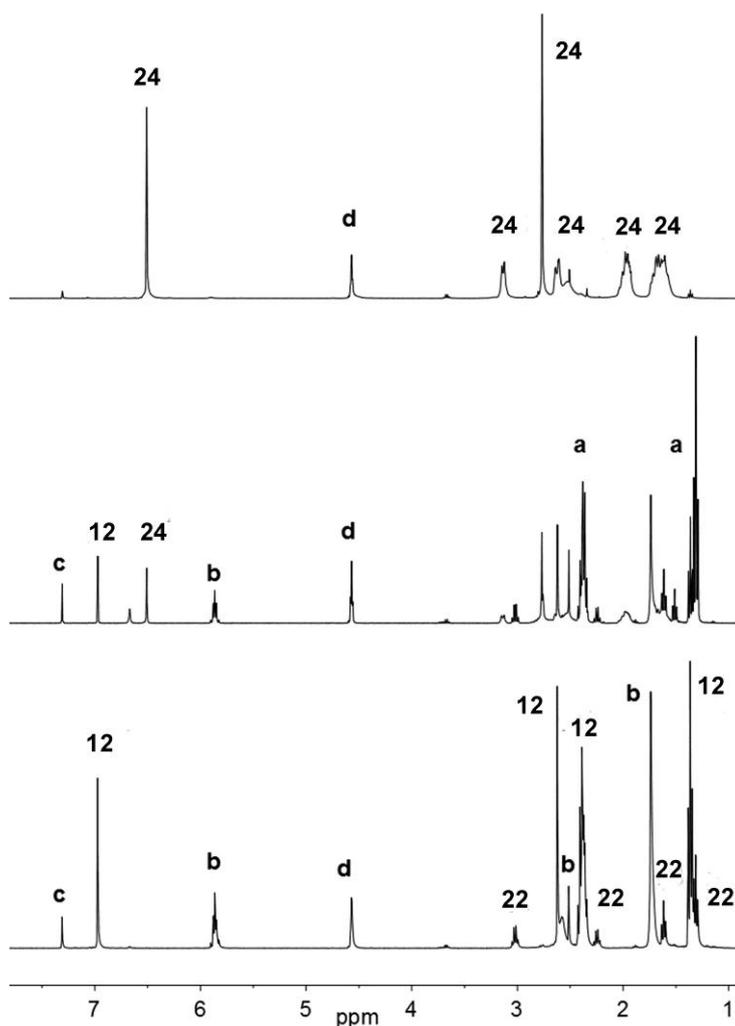


Рисунок 12. ^1H ЯМР спектр реакции комплекса **24** с гексином-3 в дейтеронитрометане при 25°C. Верх: до добавления алкина, середина – через 3 часа после добавления алкина, низ – спустя 14 часов после добавления. Соотнесение сигналов: а – гексин-3, б – свободный циклооктен, с – свободный ксилол, d - CHD_2NO_2 (остаточный сигнал растворителя)

Для получения дополнительной информации о механизме нами были проведены DFT расчёты образования циклобутадиенового лиганда из модельного интермедиата $[(\text{C}_2\text{Me}_2)_2\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ (**25**) (рис. 13). Переходное состояние для прямой 2+2 димеризации алкинов в **25** не было локализовано, поскольку данный процесс запрещен по симметрии.¹³ Однако было обнаружено, что бис-(алкиновый) комплекс **25** может легко перегруппировываться в более стабильный металлацикл **26** через переходное состояние TS1 с барьером энергии Гиббса в 14.5 ккал/моль. Металлацикл **26** далее превращается в циклобутадиеновый комплекс **27** через низколежащее несимметричное переходное состояние TS2 с энергетическим барьером 6.2 ккал/моль. Суммарный выигрыш процесса составляет 47.6 ккал/моль. Низкий энергетический барьер согласуется с достаточно высокой скоростью реакции при комнатной температуре. Сходный механизм с энергетическими барьерами в 14.6 и 19.4 ккал/моль был предложен для перегруппировки бис-(ацетиленового) комплекса $\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ в циклобутадиеновый комплекс $\text{CpRh}(\text{C}_4\text{H}_4)$.¹³

Другой возможный путь превращения исходного комплекса **27** - присоединение третьей молекулы алкина с образованием частицы $[(\text{C}_2\text{Me}_2)_3\text{Rh}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$ (**28**) с η^2 -координированным бензольным лигандом. Процесс имеет относительно высокий энергетический барьер 18.7 ккал/моль (**TS3**) из-за отрицательного вклада энтропии. Этот барьер, вероятно, снижается для слабо координирующихся аренов, таких как нафталин.¹⁰¹ Интермедиат **28** может диссоциировать на $[(\text{C}_2\text{Me}_2)_3\text{Rh}]^+$ (**29**) и свободный бензол без заметного энергетического барьера. Далее, ненасыщенный

комплекс **29** предположительно может присоединять дополнительные молекулы алкина, в конечном счете образуя ареновый циклобутадиеновый аддукт $[(C_4Me_4)Rh(C_6Me_6)]^+$ (**30**), – аналог наблюдаемого экспериментально $[(C_4Et_4)Rh(C_6Et_6)]^+$ (**22**).

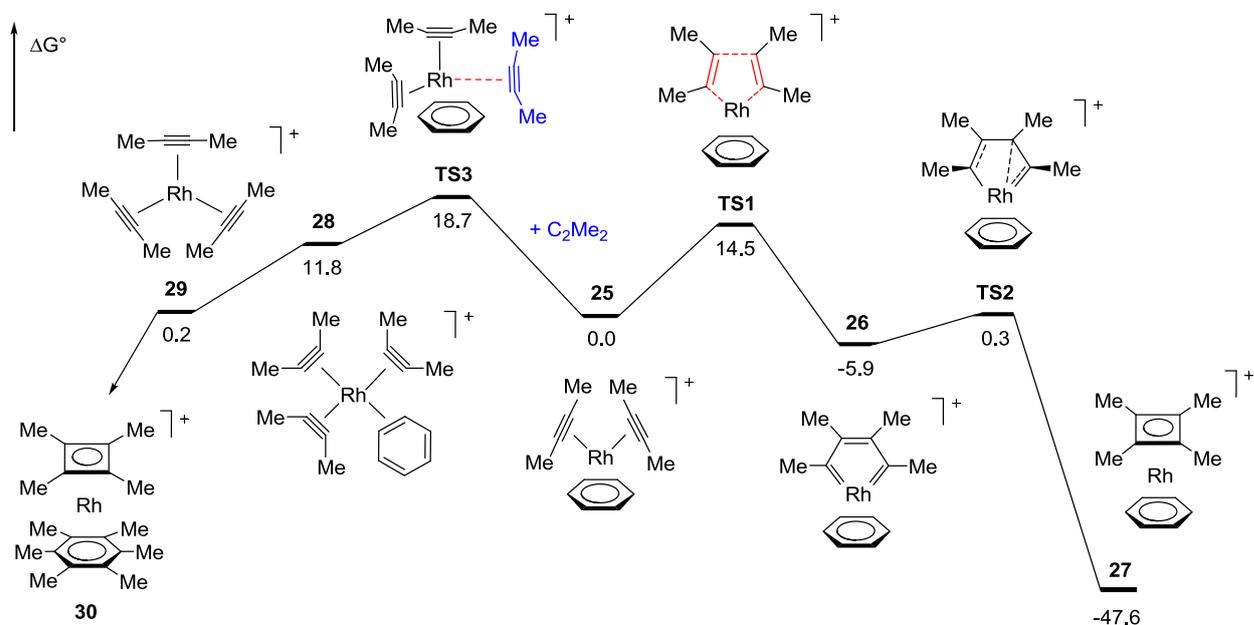


Рисунок 13. Рассчитанный механизм образования циклобутадиеновых комплексов (метод РВЕ/3z). Значения ΔG приведены в ккал/моль при 298К относительно исходного бис-(алкинового) комплекса **25**.

2.3 Замещение ксилола в комплексе $[(C_4Et_4)Rh(ксилол)]PF_6$

Ключевое свойство полученных соединений $[(C_4R_4)Rh(ксилол)]PF_6$ (**12-15**) состоит в том, что их можно использовать для синтеза других циклобутadiеновых комплексов родия с помощью реакции замещения ксилольного лиганда (схема 60). Это было продемонстрировано нами на примере тетраэтилциклобутadiенового комплекса родия **12**. Он реагирует с 2-электронными лигандами, такими как триметилфосфит, 1,3,5-триаза-7-фосфаадамтан (РТА) и третбутилизотиоцианид, давая с высокими выходами соответствующие полусэндвичевые продукты $[(C_4Et_4)RhL_3]PF_6$ (**31-35**). Этот процесс аналогичен замещению нафталина в $[CpRu(C_{10}H_8)]PF_6$ и $[Cp^*Ru(C_{10}H_8)]PF_6$ (см. схему 49). Следует отметить, что замещение ксилола протекает уже при комнатной температуре, и облучение светом при этом не требуется.

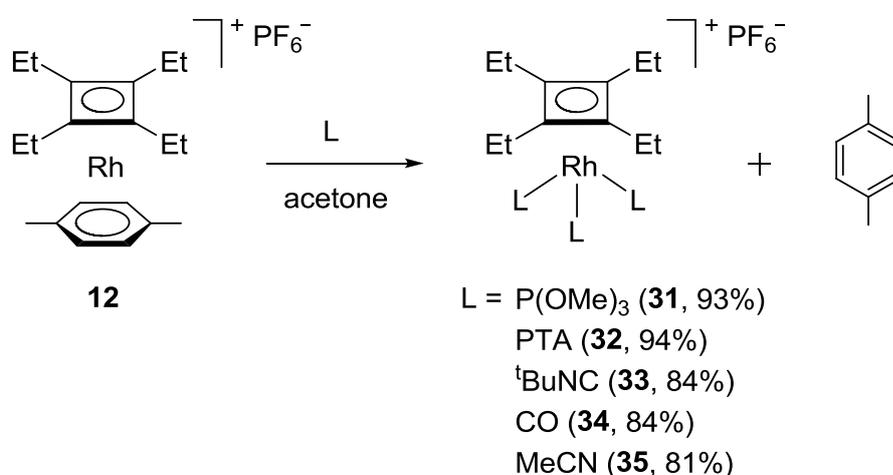


Схема 60

Строение комплекса **32** было подтверждено рентгеноструктурным анализом (рис. 14). Этильные заместители в этом комплексе отогнуты от атома родия, что можно объяснить стерическими эффектами, создаваемыми объемными РТА-группами.

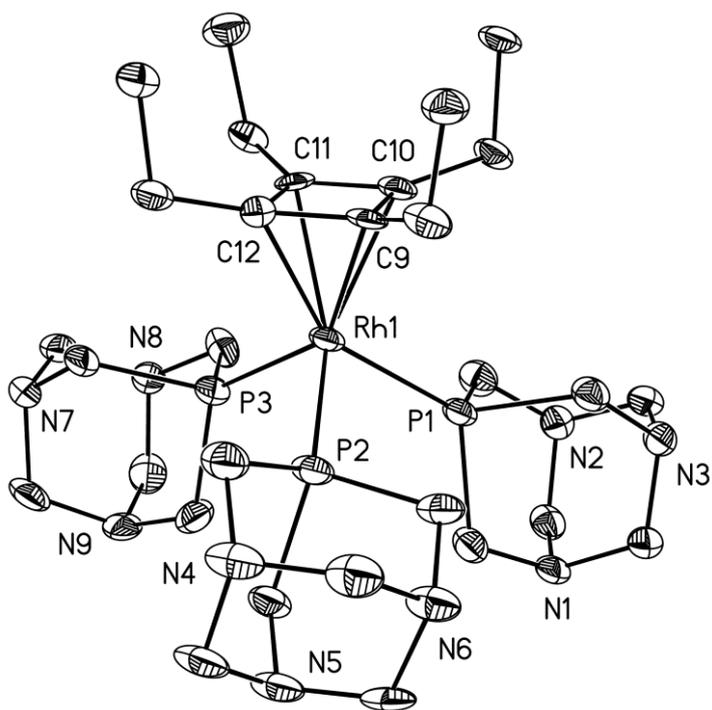


Рисунок 14. Кристаллическая структура комплекса $[(C_4Et_4)Rh(PTA)_3]PF_6$ (**32**). Сольватированная молекула нитрометана, противоион и все атомы водорода опущены для упрощения восприятия. Избранные длины связей (Å): Rh1–C9 2.160(6), Rh1–C10 2.223(6), Rh1–C11 2.199(6), Rh1–C12 2.124(7), Rh \cdots C₄(plane) 1.914, Rh1–P1 2.331(2), Rh1–P2 2.319(2), Rh1–P3 2.325(2).

В отличие от изученных нами ранее реакций замещения нафталина в $[Cr^*Ru(C_{10}H_8)]PF_6$, замещение ксилола в $[(C_4Et_4)Rh(\text{ксилол})]PF_6$ дает возможность получить полусэндвичевые комплексы с монооксидом углерода, ацетонитрилом и хлорид-ионом (схема 60). Примечательно, что реакция с CO протекает уже при давлении 1 атм и приводит к продукту **34** с выходом 84%. Ацетонитрил обладает более слабой координирующей способностью по сравнению с CO, поэтому при реакции исходного ксилольного комплекса **12** с MeCN образуется равновесная смесь **12** и $[(C_4Et_4)Rh(MeCN)_3]PF_6$ (**35**) в соотношении 1:1. Многократная экстракция выделяющегося ксилола петролейным эфиром позволяет сместить это равновесие и получить **35** в чистом виде с выходом 81%. Таким образом, пара-ксилол в комплексе **12** связан более прочно, чем в родственном диеновом соединении $[(cod)Rh(\text{ксилол})]^+$, претерпевающего быстрый

сольволиз даже в ацетоне.¹¹⁵ Также интересно отметить, что ион $[(C_4Et_4)Rh]^+$ координируется с тремя лигандами, давая 18-электронные комплексы $[(C_4Et_4)RhL_3]^+$, в то время как родственный ему катион $[(cod)Rh]^+$ образует 16-электронные плоско-квадратные аддукты $[(cod)RhL_2]^+$.¹¹⁶

Реакция **12** с триэтилбензиламмоний хлоридом, выступающим в роли источника Cl^- , дает красный хлоридный комплекс $[(C_4Et_4)RhCl]_x$ (**36**), аналог хорошо известного катализатора $[(cod)RhCl]_2$. В ходе кристаллизации **36** образует сростки кристаллов, непригодные для рентгеноструктурного анализа, поэтому степень агрегации (число x) в этом комплексе неизвестно. Однако, исходя из литературных аналогий, реакционной способности и растворимости данного соединения, можно предположить, что оно имеет димерное строение ($x=2$). Комплекс **36** чувствителен к воздуху даже в кристаллическом виде, поэтому для использования в качестве катализатора его предпочтительнее генерировать *in situ* из **12**. Хлоридный комплекс может быть использован и для синтеза других циклобутадиеновых производных родия (схема 61). Так, его взаимодействие с 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном приводит к смешанному полусэндвичевому продукту $(C_4Et_4)Rh(dppe)Cl$ (**37**), в то время как реакция с циклопентадиенидом таллия при комнатной температуре дает нейтральный сэндвичевый комплекс $(C_4Et_4)RhCp$ (**38**). Стоит отметить, что прямая реакция ксилольного комплекса **12** с $CpTi$ протекает медленно даже при кипячении в ацетонитриле.

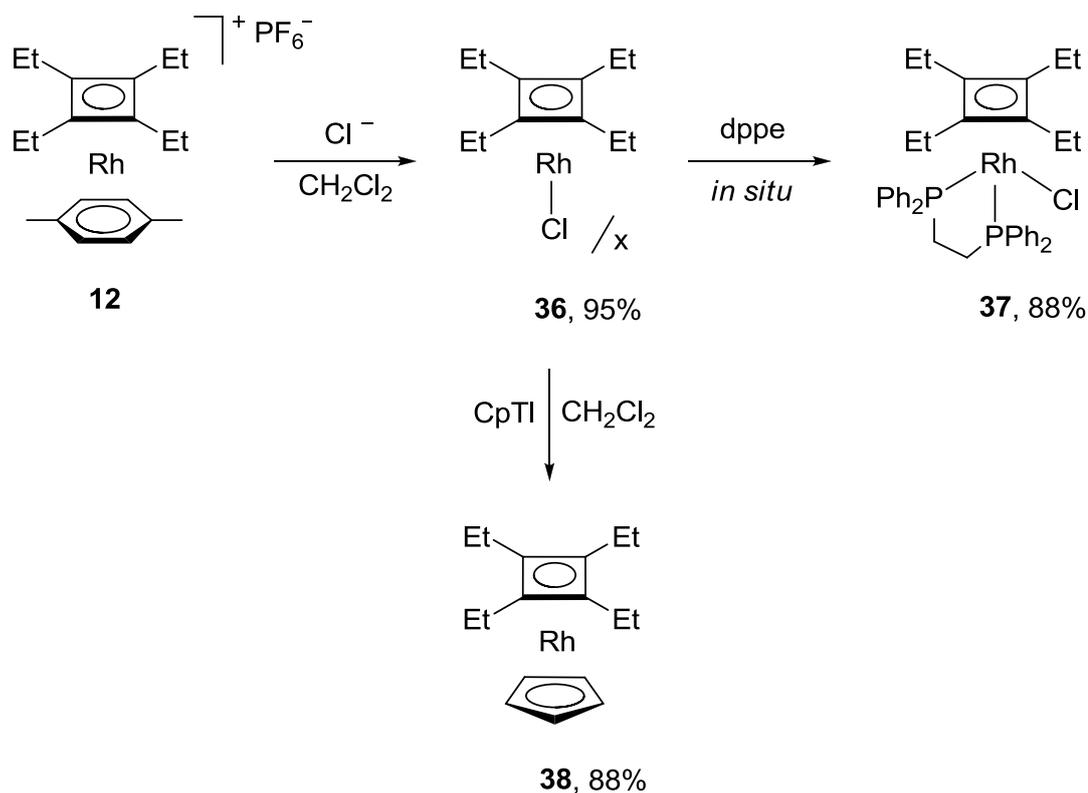


Схема 61

Исходный комплекс **12** способен обменивать ксилол и на б-электронные лиганды (схема 62). Например, нагревание [(C₄Et₄)Rh(ксилол)]PF₆ с циклогептатриеном в ацетоне дает комплекс [(C₄Et₄)Rh(C₇H₈)] PF₆ (**39**) с 71% выходом. Как и ожидалось, более донорные алкилзамещенные арены, такие как мезитилен или гексаметилбензол, вступают при нагревании в реакцию замещения ксилола с образованием соответствующих сэндвичевых продуктов **18** и **40**. И наоборот, нагревание **13** с электронодефицитными аренами (хлорбензол, бензойная кислота) не приводит к вытеснению ксилола, что связано с меньшей термодинамической стабильностью таких комплексов.¹¹⁷

Циклобутadiеновый лиганд в $[(C_4Et_4)Rh(\text{ксилол})]PF_6$ (**12**) не вытесняется даже избытком монодентатных лигандов, в том числе трифенилфосфином. Однако мы обнаружили, что взаимодействие **12** с 1,2-бис-(дифенилфосфино)этаном уже при комнатной температуре неожиданно приводит к замещению как ксилольного, так и циклобутadiенового лиганда с образованием комплекса $[Rh(dppe)_2]PF_6$ с выходом 80% (схема 64). Предположительно, в ходе первоначального замещения пара-ксилола в **12** формируется интермедиат $[(C_4Et_4)Rh(dppe)(\kappa^1P\text{-}dppe)]PF_6$ (**43**), в котором дальнейшее замещение циклобутadiенового лиганда облегчается за счет внутримолекулярной атаки некоординированного атома фосфора. Выделяющийся циклобутadiен, вероятно, полимеризуется с образованием нерастворимого продукта, поскольку в ЯМР спектре реакционной смеси отсутствуют сигналы этильных групп.

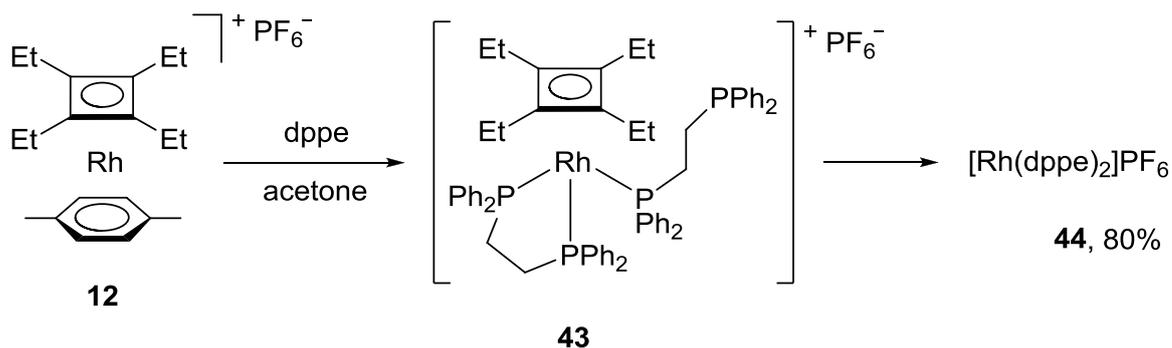


Схема 64

Циклобутadiеновые комплексы родия устойчивы к действию кислорода воздуха и влаги. Исходный сэндвичевый 18-электронный комплекс $[(C_4Et_4)Rh(\text{ксилол})]PF_6$ (**12**) устойчив даже к действию 50% водной серной кислоты. Исключение составляют $[(C_4Et_4)Rh(MeCN)_3]PF_6$ (**35**) и $[(C_4Et_4)RhCl]_x$ (**36**), которые относительно быстро разлагаются на воздухе (заметные следы разложения проявляются уже через 5 минут). В целом, анализ реакционной способности циклобутadiеновых комплексов родия позволяет сделать вывод, что циклобутadiен достаточно прочно

координируется с родием и может выступать эффективным защитным лигандом.

Все описанные в этой главе соединения синтезированы впервые, они были охарактеризованы при помощи ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии и элементного анализа. Характеристический сигнал атомов углерода циклобутADIЕНОвого кольца проявляется в области 90-100 м.д. в виде дублета вследствие спин-спинового взаимодействия $^{103}\text{Rh} - ^{13}\text{C}$. Строение ряда комплексов было исследовано рентгеноструктурным анализом (рис. 6, 8, 9, 11, 14). В ареновых комплексах **12-14** циклобутADIЕНовый лиганд симметрично координируется с атомом родия, среднее расстояние Rh-C составляет 2.115 Å. Во всех комплексах, кроме **32**, циклобутADIЕН имеет форму плоского квадрата со средним значением длин C-C связей 1.462 Å, что является типичным для этого лиганда.⁵ В отличие от **12-14** циклобутADIЕНовый лиганд в полусэндвичевом комплексе с РТА (**32**) координирован в заметной степени несимметрично: расстояния между Rh и C варьируются в широком интервале 2.124 – 2.223 Å. Вероятно, это искажение возникает из-за сильного транс-эффекта фосфиновых лигандов. Также интересно отметить, что расстояние от родия до плоскости шестичленного ароматического кольца в комплексе с 4-мезитилбутановой кислотой $[(\text{C}_4\text{Et}_4)\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH})]\text{PF}_6$ (**19**) (1.796 Å) практически совпадает с соответствующей величиной в бис-(этиленовом) производном $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Rh}(\text{C}_6\text{Me}_6)]\text{PF}_6$ (**20**) (1.795 Å).

Таким образом, мы разработали первый общий метод синтеза циклобутADIЕНовых комплексов, основанный на замещении аренового лиганда в легкодоступных катионах $[(\text{C}_4\text{R}_4)\text{Rh}(\text{арен})]^+$. Используя предложенный подход формирования циклобутADIЕНового лиганда, в нашей лаборатории был синтезирован первый циклобутADIЕНовый комплекс иридия реакцией $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{Ir}(\text{ксилол})]\text{PF}_6$ с гексином-3.

2.4 Катализ циклобутadiеновыми комплексами родия

Как упоминалось в литературном обзоре, соединения родия являются эффективными катализаторами для разнообразных процессов. В качестве примеров можно привести реакции гидрирования, гидроформилирования, гидроборирования и т.д. Однако во многих случаях для исследования каталитических реакций используется ограниченный набор коммерчески доступных соединений. В литературе отсутствуют примеры использования циклобутadiеновых комплексов родия в катализе, что связано с их труднодоступностью и инертной структурой полученных образцов. Более того, это наблюдение относится к циклобутadiеновым комплексам других переходных металлов, то есть этот класс соединений никогда ранее не использовался в качестве катализаторов. Разработанный метод синтеза циклобутadiеновых комплексов родия с лабильными лигандами позволил нам изучить их каталитическую активность.

В качестве объектов для исследования были выбраны непредельные субстраты, содержащие двойные и тройные связи, поскольку их каталитические превращения под действием соединений родия хорошо известны.¹¹⁹ Нами было обнаружено, что нагревание N,N-диаллилтозиламида (**45**) или N,N-дипропаргил-тозиламида (**46**) в присутствии комплексов **12** и **37** (5 мол. %) в CDCl₃ не приводит к каким-либо каталитическим превращениям (схема 65). Однако ксилольный комплекс **12** в присутствии ацетонитрила медленно катализирует димеризацию аллилпропаргил-тозиламида **47** с образованием циклогексадиена **48** в виде смеси региоизомеров. Полная конверсия достигается лишь за трое суток в жестких условиях (80 °C) и при достаточно высокой загрузке катализатора (5 мол.%). Структура продукта была установлена на основании сравнения спектра ¹H ЯМР с литературными данными.¹²⁰

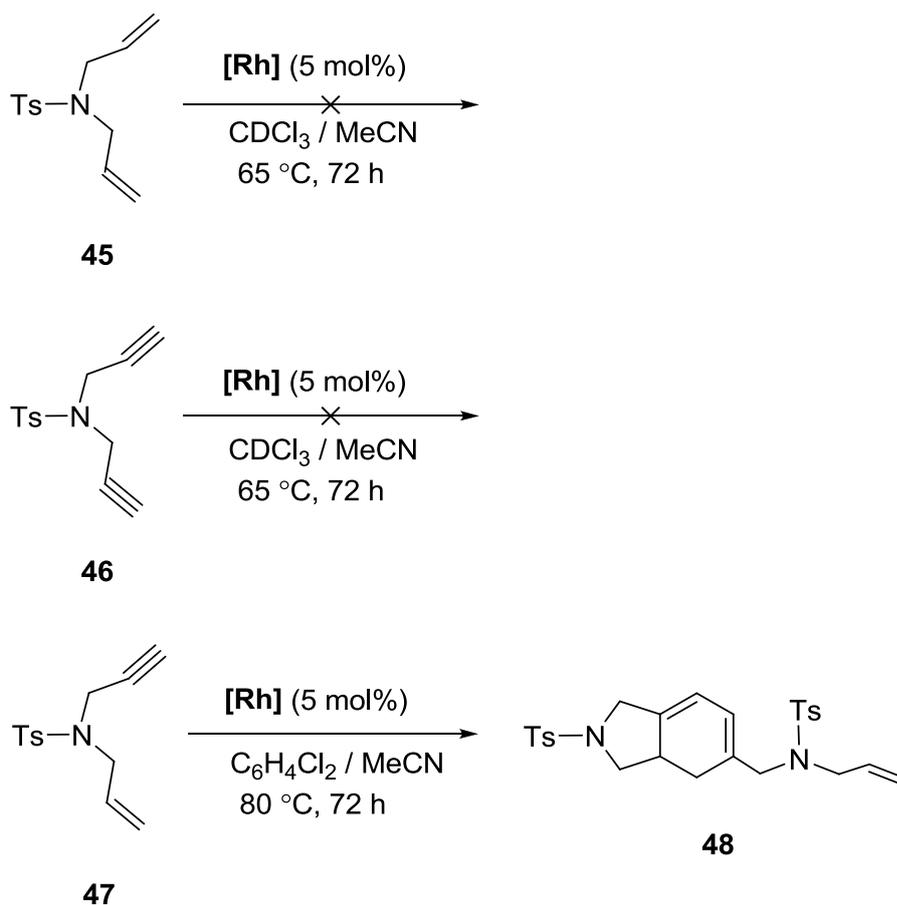


Схема 65. [Rh] = [(C₄Et₄)Rh(ксилол)]PF₆

Поскольку межмолекулярная реакция циклизации **47** протекает медленно, мы протестировали диенины, которые могли бы вступать в каталитические превращения такого типа внутримолекулярно. Было обнаружено, что ряд субстратов, содержащих одну тройную и две двойные связи, способны относительно быстро циклизоваться под действием родиевого катализатора (схема 66). Так, 1,4-ди(*N*-аллилтозиламидо)-2-бутин (**49**) при нагревании в хлороформе в присутствии комплекса **35** превращается в необычный бициклический диен **50** с выходом 97%. Его строение было доказано при помощи рентгеноструктурного анализа (рис. 15). Следует отметить, что хотя каталитические превращения енинов широко изучались¹¹⁹, этот тип циклизации ранее не был описан. Нагревание **52** с широко используемым диеновым катализатором [(cod)RhCl]₂ (2 мол.%) в аналогичных условиях приводит к продукту **52** с выходом 35%.

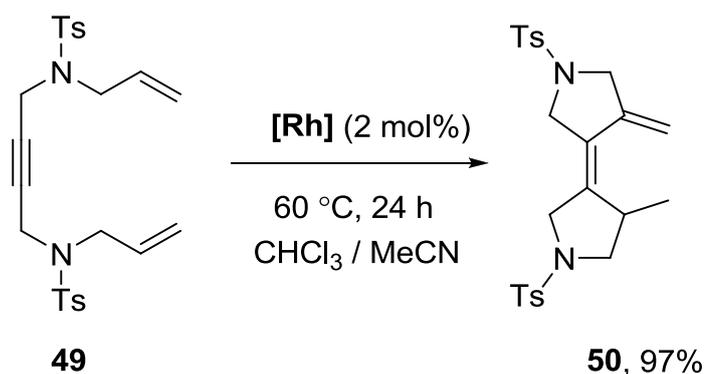


Схема 66. **[Rh]** = [(C₄Et₄)Rh(ксилол)]PF₆

Несколько меньшую каталитическую активность демонстрируют и хлоридный [(C₄Et₄)RhCl]_x (**36**) комплекс, сгенерированный *in situ* из исходного ксилольного комплекса **12**.

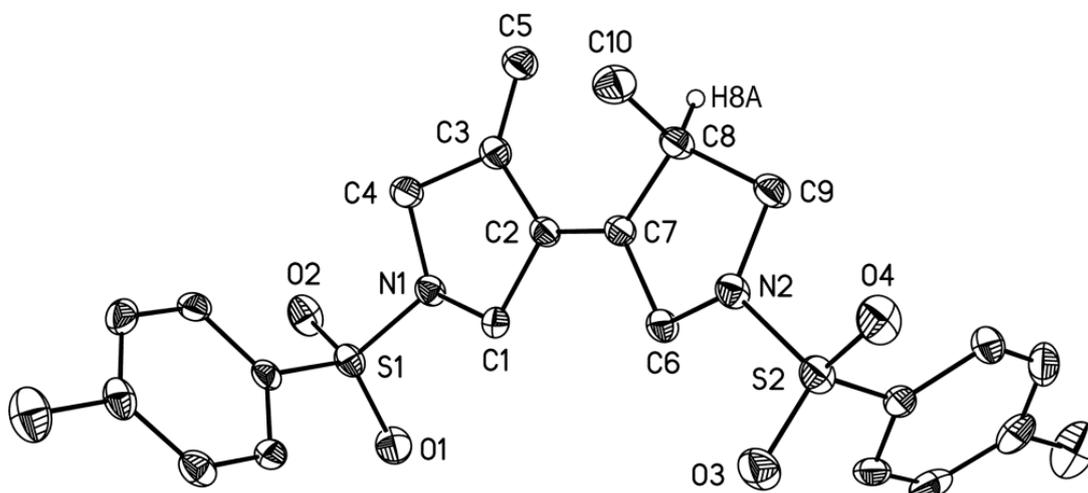


Рисунок 15. Кристаллическая структура диена **51**. Все атомы водорода, за исключением H8A, опущены для упрощения восприятия. Избранные длины связей (Å): C2–C3 1.479(3), C2–C7 1.337(3), C3–C5 1.335(3), C7–C8 1.517(3), C8–C10 1.534(3).

Детальное изучение механизма циклизации не проводилось, однако строение продуктов позволяет предположить следующую последовательность превращений (схема 67). За стадией координации диенина следует образование металацикла **52**. Внедрение двойной связи в связь Rh–C приводит к интермедиату **53**, который претерпевает β-элиминирование (**54**). Восстановительное элиминирование замыкает каталитический цикл. Аналогичная последовательность стадий была

предложена для процессов циклизации диенинов¹²¹, а также тримеризации алкинов.¹²²

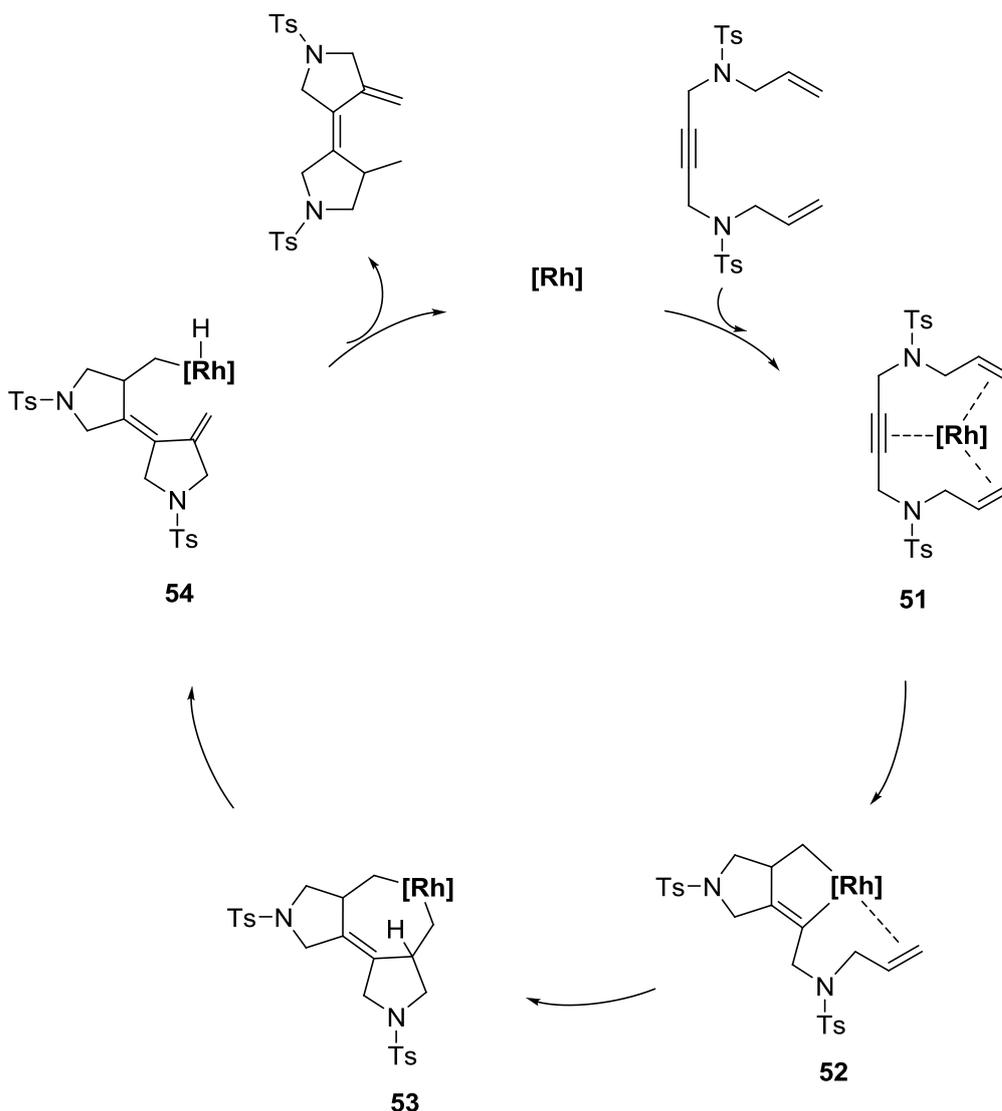


Схема 67

Также мы протестировали ряд других диенинов в этой реакции (рис. 16). В случае диенина **55** продукт циклизации образуется с выходом только 15%. С субстратами **56** и **57** реакция не идет даже при использовании 5 мольных процентов катализатора, в то время как **58** дает неразделимую смесь продуктов. Полученные результаты для субстратов **56** и **57** позволяют предположить, что введение заместителей к атому углерода у тройной связи подавляет процесс циклизации. В целом, данная система достаточно сложна для изучения, поскольку требует отдельного подбора оптимальных условий

для каждого субстрата, причем выходы сильно варьируются в зависимости от природы реагента.

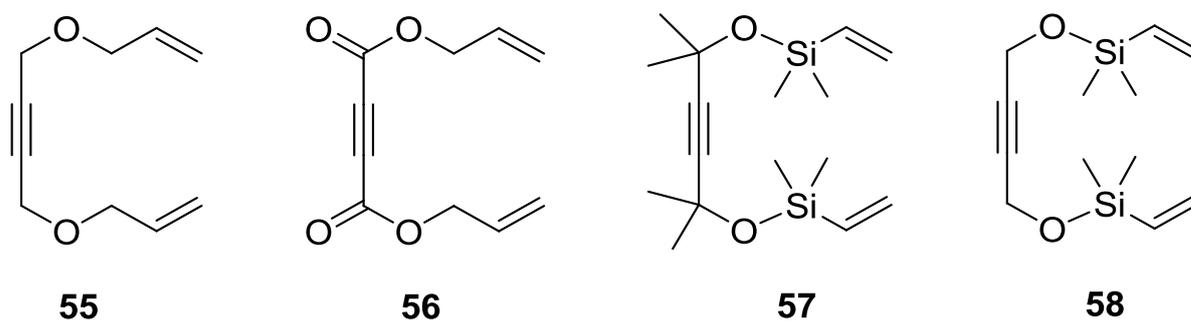


Рисунок 16

Наши коллеги обнаружили, что циклобутadiеновые комплексы родия проявляют каталитическую активность и в других реакциях. Например, ксилольный комплекс **12** катализирует реакцию восстановительного аминирования альдегидов в присутствии монооксида углерода в качестве диоксигенирующего агента (схема 68). Метод отличается высокой селективностью (не затрагиваются функциональные группы, чувствительные к восстановлению) и подходит для широкого круга субстратов.⁴ Кроме того, было обнаружено, что циклобутadiеновые комплексы демонстрируют высокую каталитическую активность в процессе разложения diaзосоединений с последующим внедрением по связи X-H.

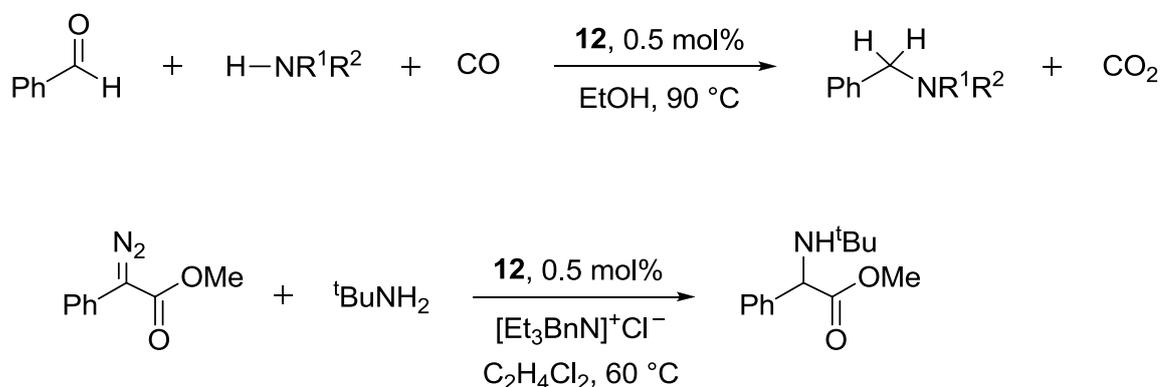


Схема 68

3. ВЫВОДЫ

1. Предложен новый метод синтеза полусэндвичевых комплексов рутения $[\text{Cp}^*\text{RuL}_3]\text{PF}_6$ реакцией замещения нафталинового лиганда в комплексе $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$ в фотохимических условиях. Установлено, что из-за стерического эффекта вытеснение нафталина протекает труднее, чем в незамещенном аналоге $[\text{CpRu}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$.

2. Разработан первый общий метод синтеза циклобутадиеновых комплексов родия $[(\text{C}_4\text{R}_4)\text{Rh}(\text{арен})]\text{PF}_6$ по реакции $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ с алкинами C_2R_2 и аренами в присутствии соли серебра AgPF_6 . Показано, что циклобутадиеновый лиганд образуется исключительно из интернальных алкинов.

3. Обнаружено, что ксилольный лиганд в комплексе $[(\text{C}_4\text{Et}_4)\text{Rh}(\text{ксилол})]\text{PF}_6$ гладко замещается на различные двух-электронные лиганды и более донорные арены. На основе данной реакции был создан метод синтеза недоступных ранее полусэндвичевых циклобутадиеновых комплексов родия.

4. На примере циклизации диенинов впервые продемонстрирована каталитическая активность циклобутадиеновых комплексов родия. Показано, что результат циклизации сильно зависит от структуры субстрата.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Общие сведения.

Все реакции проводились в атмосфере аргона в абсолютизированных растворителях, очистка которых осуществлялась с использованием стандартных процедур. Стоит отметить, что в случае синтеза циклобутандиеновых комплексов родия присутствие следов воды в нитрометане или ацетоне не создает дополнительных проблем. Выделение всех продуктов за исключением комплексов $[(C_4Et_4)Rh(MeCN)_3]PF_6$ (**35**) и $[(C_4Et_4)RhCl]_x$ (**36**) проводилось на воздухе. Растворы облучались при помощи домашней лампы для маникюра (длина волны 365 нм, мощность 36 Вт). Колоночная хроматография осуществлялась на силикагеле фирмы Acros (диаметр пор 0.060-0.200 нм). Регистрация ЯМР-спектров 1H , ^{13}C , ^{31}P осуществлялась на спектрометре "Bruker Avance 400" при 20 °C в растворе дейтерированного ацетона, если не оговорено иначе. Химические сдвиги представлены в миллионных долях относительно остаточного сигнала ацетона- d_5 (1H , 2.05 м.д; ^{13}C , 29.8 м.д.) или внешнего стандарта 85% фосфорной кислоты (^{31}P).

Комплексы $[Cp^*Ru(C_{10}H_8)]PF_6$ (**1**)¹⁰³, $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ (**10**)¹²³, $(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ (**23**)¹¹², а также циклододека-1,7-диин¹²⁴ и N,N'-диаллил-N,N'-дитозил-1,4-диаминобутин-2 (**49**)¹²⁵ были синтезированы по литературным методикам. Остальные реагенты были приобретены в Acros, либо в Aldrich и использовались без дальнейшей очистки.

$[Cp^*RuL_3]PF_6$ [**2-4**] (общая методика).

Раствор $[Cp^*Ru(C_{10}H_8)]PF_6$ (25 мг, 0.05 ммоль) с избытком лиганда L ($P(OMe)_3$, 59 мкл, 0.5 ммоль; 1,3,5-триаза-7-фосфаадамantan, 27 мг, 0.17 ммоль; $tBuNC$, 37 мкл, 0.5 ммоль) в ацетоне (5 мл) облучали 5 часов. Затем растворитель упарили, остаток промыли диэтиловым эфиром, растворили в

минимальном количестве хлористого метилена (нитрометана в случае **3**) и высадили избытком смеси петролейный эфир-Et₂O. Осадок отцентрифугировали и высушили в вакууме.

2, 32 мг, 96%. ¹H ЯМР δ: 1.84 (к, J_{HP} = 2 Гц, 15H, Cp*), 3.79 (к, 27H, (CH₃O)₃P), ³¹P ЯМР δ: 148.2.¹²⁶

3, 42 мг, 88%. ¹H ЯМР δ: 2.01 (м, 15H, Cp*), 4.13 (шс, 18H, CH₂), 4.52 (д, J = 13 Гц, 9H, CH₂), 4.60 (д, J = 13 Гц, 9H, CH₂). ³¹P ЯМР δ: -37.2.

Найдено (%): C, 36.92; H, 5.91. Рассчитано для C₂₈H₅₁F₆N₉P₄Ru×2CH₃NO₂: C, 36.96; H, 5.89. Обратите внимание, что кристаллы, отданные на рентгеноструктурный анализ, соответствуют брутто-формуле [**3**] × 4CH₃NO₂.

4, 24 мг, 79%. ¹H ЯМР δ: 1.98 (с, 15H, Cp*), 1.56 (с, 27H, (CH₃)₃CNC). Рассчитано для C₂₅H₄₂F₆N₃PRu: C = 47.61; H = 6.71. Найдено (%): C = 47.35; H = 7.00.

[Cp*Ru(dppe)(MeCN)]PF₆ (**5**)

Раствор [Cp*Ru(C₁₀H₈)]PF₆ (50 мг, 0.1 ммоль) и dppe (51 мг, 0.13 ммоль) в ацетонитриле (5 мл) облучали 12 часов. Затем растворитель упарили, остаток растворили в минимальном количестве хлористого метилена и высадили избытком смеси петролейный эфир-Et₂O (1:1). Осадок был повторно растворен в CH₂Cl₂ и пропущен через колонку силикагеля длиной 5 см (элюент – смесь хлористого метилена и ацетона 10:1). Желтая полоса продукта была отобрана, элюент упарен на роторном испарителе, полученный осадок **5** высушен в вакууме. Выход - 69 мг, 86%.

¹H ЯМР δ: 1.51 (с, 15H, Cp*), 1.83 (с, 3H, CH₃CN), 2.57 (шс, 4H, CH₂), 7.63 (м, 20H, Ph). ³¹P ЯМР δ: 75.1 м.д.¹²⁷

Cp*Ru(CO)₂Cl (**6**)

Монооксид углерода пропускался через облучаемый раствор [Cp*Ru(C₁₀H₈)]PF₆ (71 мг, 0.14 ммоль) и [Et₃NCH₂Ph]Cl (37 мг, 0.16 ммоль) в хлористом метилена (5 мл) в течение 6 часов. Затем растворитель упарили, а

остаток был дополнительно очищен пропусканием через колонку силикагеля длиной 5 см. Сначала реакционная масса элюировалась чистым петролейным эфиром для удаления нафталина, затем смесью CH_2Cl_2 -петролейный эфир (1:1). Желтая полоса продукта была отобрана, элюент упарен на роторном испарителе, полученный осадок **6** высушен в вакууме. Выход - 39 мг, 84%.

^1H ЯМР (CDCl_3) δ : 1.90 (с, 15H, Cp^*).¹²⁸

$[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)]\text{PF}_6$ (**7**)

Раствор $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$ (57 мг, 0.11 ммоль) и C_6H_6 (500 мкл, 5.6 ммоль) в ацетоне (5 мл) облучали 18 часов. Затем растворитель упарили, остаток промыли диэтиловым эфиром, растворили в минимальном количестве хлористого метилена и высадили избытком Et_2O . Полученный бесцветный осадок отцентрифугировали и высушили в вакууме. Выход - 46 мг, 90%.

^1H ЯМР δ : 2.09 (с, 15H, Cp^*), 6.06 (с, 6H, C_6H_6).¹²⁹

$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)_3\text{BH}$ (**8**)

Раствор $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$ (50 мг, 0.1 ммоль) и $\text{K}[(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)_3\text{BH}]$ (25 мг, 0.11 ммоль) в ацетоне (5 мл) облучался 18 часов. Затем растворитель упарили, остаток был растворен в минимальном количестве петролейного эфира и пропущен через колонку силикагеля длиной 5 см (элюент – смесь петролейного эфира и ацетона (5:1)). Желтая полоса продукта была отобрана, элюент упарен на роторном испарителе, полученный осадок **8** высушен в вакууме. Выход - 36 мг, 82%.

^1H ЯМР δ : 1.82 (с, 15H, Cp^*), 6.19 (м, 3H, CH), 7.64 (м, 3H, CH), 7.86 (шс, 3H, CH).¹³⁰

$[(\text{C}_9\text{Me}_5\text{H}_2)\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{PF}_6$ (**9**)

Раствор RuCl_3 (104 мг, 0.4 ммоль), 1,2,3,4,7-пентаметилендана (400 мкл, 2 ммоль) и нафталина (512 мг, 4 ммоль) в 2-метоксиэтаноле (10 мл) перемешивали при 100 °C в течение 30 часов (нагревание выше 120 °C

приводит к образованию серого порошка – предположительно металлического рутения). Полученную коричнево-желтую смесь упарили до 2 мл и разбавили петролейным эфиром (5 мл). Смесь экстрагировали водой (3×3 мл), к экстракту добавили избыток KPF_6 , что привело к выпадению желтого осадка продукта. Осадок отфильтровали, высушили в вакууме и дополнительно очистили кристаллизацией из раствора в CH_2Cl_2 избытком Et_2O . Выход - 20 мг, 8% .

1H ЯМР δ : 2.12(с, 3H, Me), 2.26 (с, 6H, Me), 2.39 (с, 6H, Me), 6.32 (шс, 2H, $C_{10}H_8$), 6.64 (шс, 2H, $C_{10}H_8$), 6.75 (с, 2H, $C_9Me_5H_2$), 7.29 (м, 2H, $C_{10}H_8$), 7.65 (м, 2H, $C_{10}H_8$).

$[(C_4Et_4)Rh(C_6H_4Me_2)]PF_6$ (**12**)

Способ 1. Суспензия $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ (117 мг, 0.3 ммоль), $AgPF_6$ (167 мг, 0.66 ммоль) и пара-ксилола (0.5 мл, 4 ммоль) в нитрометане (3 мл) перемешивалась 2 часа, затем был добавлен гексин-3 (0.2 мл, 1.76 ммоль), и смесь оставили на ночь (приблизительно 16 часов). Следует избегать более продолжительного перемешивания, поскольку это приводит к образованию побочного продукта $[(C_4Et_4)Rh(C_6Et_6)]PF_6$ (который может быть отделен кристаллизацией). Осадок $AgCl$ отцентрифугировали и промыли CH_2Cl_2 (1 мл). Надосадочный раствор по каплям прибавлялся к избытку диэтилового эфира (30 мл), в результате чего выпадал светло-коричневый осадок. Твердый продукт был очищен двухкратным переосаждением диэтиловым эфиром из раствора хлористого метилена и высушен в вакууме. Выход - 191 мг (62%). Выход может варьироваться в зависимости от качества исходного $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$. В некоторых случаях следует дополнительно обесцветить продукт пропусканием через небольшую колонку из силикагеля (8×1 см) смесью хлористый метилен – ацетон (10:1). В этом случае бурые примеси остаются на старте колонки, в то время как светло-желтая полоса продукта постепенно элюируется.

Способ 2. Суспензия $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ (216 мг, 0.30 ммоль), $AgPF_6$ (168 мг, 0.66 ммоль) и пара-ксилола (1 мл) в нитрометане (1 мл) перемешивалась 3 часа при комнатной температуре, затем был добавлен гексин-3 (0.6 мл, 5.2 ммоль) и смесь перемешивалась 10 часов при $60^\circ C$ (продолжительного нагревания следует избегать из-за частичного разложения PF_6^- аниона). Осадок $AgCl$ отцентрифугировали и промыли CH_2Cl_2 (2×2 мл), объединенные фракции упарили досуха, переосадили из смеси CH_2Cl_2/Et_2O , выпавший коричневый осадок продукта промыли диэтиловым эфиром (2×5 мл). Затем его растворили в хлористом метиле и пропустили через небольшую колонку силикагеля (8×1 см) с помощью смеси метилена – ацетона (10:1). Темно-желтая полоса была отобрана, элюент упарен на ротаторном испарителе, полученный осадок продукта высушили в вакууме. Выход - 219 мг, 70%.

1H ЯМР δ : 1.12 (т, $J = 7.5$ Гц, 12H, CH_3), 2.20 (к, $J = 7.5$ Гц, 8H, CH_2), 2.42 (с, 6H, CH_3 ксилол), 6.91 (с, 4H, C_6H_4). ^{13}C ЯМР δ : 12.86 (с, CH_3), 18.23 (с, CH_3 ксилол), 18.32 (с, CH_2), 97.30 (д, $J = 11.8$ Гц, циклобутандиен), 102.16 (д, $J = 4.2$ Гц, 4C ксилол), 114.83 (д, $J = 4.2$ Гц, 2C ксилол).

Рассчитано для $C_{20}H_{30}F_6PRh$ (%): C = 46.34; H = 5.83. Найдено (%): C = 46.17; H = 5.61.

$[(C_4Ph_4)Rh(C_6H_4Me_2)]PF_6$ (**13**)

Суспензия $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ (39 мг, 0.1 ммоль), $AgPF_6$ (54 мг, 0.21 ммоль) и пара-ксилола (0.4 мл, 3 ммоль) в нитрометане (1 мл) перемешивалась 3 часа, затем был добавлен дифенилацетилен (225 мг, 1.26 ммоль) (0.2 мл, 1.76 ммоль), и смесь оставили на ночь (приблизительно 16 часов). Осадок $AgCl$ отцентрифугировали и к надосадочному раствору добавили избыток Et_2O . Желтый осадок отделили и почистили переосаждением диэтиловым эфиром из раствора ацетона. Выход – 91 мг, 65%.

Способ 2. Суспензия $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ (144 мг, 0.20 ммоль), $AgPF_6$ (112 мг, 0.44 ммоль) и пара-ксилола (1 мл) в нитрометане (1 мл) перемешивалась 3 часа

при комнатной температуре, затем был добавлен дифенилацетилен (450 мг, 2.52 ммоль) и смесь перемешивалась 10 часов при 60°C. Осадок AgCl отцентрифугировали и промыли ацетоном (2×2 мл), объединенные фракции упарили досуха, переосадили из смеси ацетон/Et₂O, выпавший желтый осадок продукта промыли диэтиловым эфиром (2×5 мл). Выход – 224 мг, 80%.

¹H ЯМР δ: 1.93 (с, 6H, CH₃), 7.06 (с, 4H, ксилол), 7.47 (м, 20H, Ph). ¹³C ЯМР δ: 16.73 (с, CH₃), 90.52 (д, J = 11.5 Гц, циклобутadiен), 104.39 (д, J = 4.3 Гц, 4C ксилол), 116.91 (д, J = 3.8, 2C ксилол), 128.98 (с, Ph), 129.08 (с, Ph), 129.09 (с, Ph), 129.72 (с, Ph).

Рассчитано для C₃₆H₃₀F₆PRh (%): C = 60.86; H = 4.26. Найдено (%): C = 60.81; H = 4.57.

[(C₄Ph₂Me₂)Rh(C₆H₄Me₂)]PF₆ (**14**)

Желтый комплекс **14** был синтезирован из [(C₂H₄)₂RhCl]₂ (39 мг, 0.1 ммоль), AgPF₆ (56 мг, 0.22 ммоль), пара-ксилола (0.4 мл, 3 ммоль) и 1-фенил-1-пропина (0.15 мл, 1.2 ммоль) по процедуре для **12**. Выход - 76 мг, 64%.

¹H ЯМР δ: 2.17 (с, 6H, CH₃), 2.18 (с, 6H, CH₃), 6.84 (с, 4H, ксилол), 7.44 (м, 6H, Ph), 7.50 (м, 4H, Ph). ¹³C ЯМР δ: 9.44 (с, CH₃), 17.29 (с, CH₃), 90.29 (д, J = 12.5 Гц, циклобутadiен), 92.50 (д, J = 11.7 Гц, циклобутadiен), 103.22 (д, J = 4.4 Гц, 4C ксилол), 115.64 (д, J = 4.4, 2C ксилол), 128.06 (с, Ph), 129.13 (с, Ph), 129.17 (с, Ph), 130.25 (с, Ph).

Рассчитано для C₂₆H₂₆F₆PRh (%): C = 53.26; H = 4.47. Найдено (%): C = 53.16; H = 4.56.

[(C₁₂H₁₆)Rh(C₆H₄Me₂)]PF₆ (**15**)

Бледно-желтый комплекс **15** был синтезирован из [(C₂H₄)₂RhCl]₂ (50 мг, 0.13 ммоль), AgPF₆ (75 мг, 0.30 ммоль), пара-ксилола (1 мл, 8 ммоль) и циклододека-1,7-диина (0.20 мл, ≈ 1 ммоль) по процедуре для **12**. Выход - 81 мг, 62%.

^1H ЯМР δ : 1.55–1.69 (м, 8H, CH_2), 2.27 (t, $J = 5.7$ Гц, 8H, CH_2), 2.42 (с, 6H, CH_3 ксилол), 6.83 (с, 4H, ксилол). ^{13}C ЯМР δ : 17.54 (с, CH_3 ксилол), 21.13 (с, CH_2), 21.45 (с, CH_2), 93.38 (д, $J = 11.9$ Гц, циклобутadiен), 102.43 (д, $J = 4.3$ Гц, 4C ксилол), 114.64 (д, $J = 4.0$ Гц, 2C ксилол).

Рассчитано для $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{PRh}$ (%): C = 46.71; H = 5.10. Найдено (%): C = 46.59; H = 5.11.

$[(\text{C}_4\text{Et}_4)\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CMe}_3)]\text{PF}_6$ (**17**)

Комплекс $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ (59 мг, 0.15 ммоль), AgPF_6 (85 мг, 0.33 ммоль) и трет-бутилбензол (0.5 мл, 3.2 ммоль) растворили в ацетоне (1 мл) и перемешивали в течение 2 часов. После этого был добавлен избыток гексина-3 (0.3 мл, 2.6 ммоль) и смесь оставили перемешивать на ночь (приблизительно 16 часов). Осадок AgCl отцентрифугировали, коричневый раствор упарили досуха. Твердый остаток был несколько раз переосажден из смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ и промыт диэтиловым эфиром (2×5 мл), в результате чего был получен чистый продукт. Выход - 66 мг, 40%.

^1H ЯМР δ : 1.13 (t, $J = 7.5$ Гц, 12H, CH_3), 1.42 (с, 9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CMe}_3$), 2.25 (q, $J = 7.5$ Гц, 8H, CH_2), 6.95-7.05 (м, 3H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CMe}_3$), 7.17-7.25 (м, 2H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CMe}_3$). ^{13}C ЯМР δ : 13.1 (с, CH_3), 19.0 (с, CH_2), 30.2 (с, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CMe}_3$), 34.5 (с, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CMe}_3$), 98.5 (д, $J = 11.9$ Гц, циклобутadiен), 99.5 (д, $J = 3.9$ Гц, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CMe}_3$), 99.8 (д, $J = 4.1$ Гц, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CMe}_3$), 101.1 (д, $J = 4.4$ Гц, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CMe}_3$). Рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{PRh}$: C = 48.36; H = 6.27. Найдено: C = 48.35; H = 6.25.

$[(\text{C}_4\text{Et}_4)\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)]\text{PF}_6$ (**18**)

Способ 1. Комплекс $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ (59 мг, 0.15 ммоль), AgPF_6 (85 мг, 0.33 ммоль) и мезитилен (0.5 мл, 3.6 ммоль) растворили в нитрометане (1мл) и перемешивали в течение 2 часов. После этого был добавлен избыток гексина-3 (0.3 мл, 2.6 ммоль) и смесь оставили перемешивать на ночь (приблизительно 16 часов). Осадок AgCl отцентрифугировали, коричневый раствор упарили досуха. Твердый остаток был несколько раз переосажден из

смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ и промывает диэтиловым эфиром (2×5 мл), в результате чего был получен чистый продукт. Выход - 45 мг, 42%.

Способ 2. Раствор $[(\text{C}_4\text{Et}_4)\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2)]\text{PF}_6$ (**12**) и мезитилена (0.1 мл, 0.72 ммоль) в ацетоне (3 мл) кипятили 14 часов. Раствор упарили и бесцветный продукт переосадили диэтиловым эфиром из раствора в метилена. Выход - 29 мг (78%).

^1H ЯМР δ : 1.12 (t, $J = 7.5$ Гц, 12H, CH_3), 2.16 (q, $J = 7.5$ Гц, 8H, CH_2), 2.41 (с, 9H, CH_3 $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 6.81 (с, 3H, CH $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$). ^{13}C ЯМР δ : 12.86 (с, CH_3), 18.17 (с, CH_3 $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 18.60 (с, CH_2), 96.25 (д, $J = 11.7$ Гц, циклобутadiен), 102.48 (д, $J = 3.9$ Гц, 3C $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 115.28 (д, $J = 4.3$ Гц, 3C $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$).

Рассчитано для $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{PRh}$ (%): C = 47.38; H = 6.26. Найдено (%): C = 47.00; H = 6.06.

$[(\text{C}_4\text{Et}_4)\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH})]\text{PF}_6$ (**19**)

Комплекс $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ (39 мг, 0.10 ммоль), AgPF_6 (56 мг, 0.22 ммоль) и 4-мезитил-бутановую кислоту (206 мг, 1 ммоль) растворили в нитрометане (1мл) и перемешивали в течение 2 часов. После этого был добавлен избыток гексина-3 (0.2 мл, 1.7 ммоль) и смесь оставили перемешивать на ночь (приблизительно 16 часов). Осадок AgCl отцентрифугировали, коричневый раствор упарили досуха. Твердый остаток был переосажден из смеси CH_2Cl_2 /петролейный эфир и отфильтрован через небольшую колонку силикагеля (элюент – смесь CH_2Cl_2 -ацетон (5:1)). Элюент упарен на ротаторном испарителе, полученный осадок **19** высушен в вакууме. Выход - 59 мг, 48%.

^1H ЯМР δ : 1.13 (т, $J = 7.5$ Гц, 12H), 1.49 (м, 2H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\underline{\text{CH}_2})_3\text{COOH}$), 2.14 (к, $J = 7.5$ Гц, 8H, CH_2), 2.38 (с, 3H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\underline{\text{CH}_2})_3\text{COOH}$), 2.51 (с, 6H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\underline{\text{CH}_2})_3\text{COOH}$), 2.83 (м, 4H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\underline{\text{CH}_2})_3\text{COOH}$), 6.83 (с, 3H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\underline{\text{CH}_2})_3\text{COOH}$). ^{13}C ЯМР δ : 12.8 (с, CH_3), 17.3(с, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\underline{\text{CH}_2})_3\text{COOH}$), 18.0 (с, CH_2), 18.1(с, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\underline{\text{CH}_2})_3\text{COOH}$), 23.4(с, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\underline{\text{CH}_2})_3\text{COOH}$), 27.4 (с, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\underline{\text{CH}_2})_3\text{COOH}$), 32.6 (с, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\underline{\text{CH}_2})_3\text{COOH}$), 95.4 (д, $J = 11.9$ Гц, циклобутadiен), 108.8 (м,

$\underline{\text{C}}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$), 113.8 (м, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$), 114.4(м, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$), 116.4 (м, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$), 173.3 (с, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$). Рассчитано для $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{F}_6\text{O}_2\text{PRh}$: С = 48.55; Н = 6.19. Найдено: С = 48.35; Н = 6.25.

$[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Rh}(\text{C}_6\text{Me}_6)]\text{PF}_6$ (**20**)

Комплекс $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ (98 мг, 0.25 ммоль), AgPF_6 (146 мг, 0.33 ммоль) и гексаметилбензол (416 мг, 2.6 ммоль) растворили в смеси ацетона и хлористого метилена (1:1, 2 мл, CH_2Cl_2 увеличивает растворимость C_6Me_6) и оставили перемешиваться на ночь (приблизительно 16 часов). Осадок AgCl отцентрифугировали, промыли CH_2Cl_2 , объединенный желтый раствор упарили досуха. Твердый остаток был переосажден из смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ и промыт диэтиловым эфиром (3×5 мл). Выход - 166 мг, 84%.

^1H ЯМР δ : 2.36 (с, 18H, CH_3), 2.41 (шд, $J = 12.5$ Гц, 4H, CH_2), 2.78 (шд, $J = 12.5$ Гц, 4H, CH_2).¹³¹

$[(\text{C}_4\text{Et}_4)\text{Rh}(\text{C}_6\text{Et}_6)]\text{PF}_6$ (**22**)

Способ 1. Комплекс $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ (39 мг, 0.10 ммоль) и AgPF_6 (56 мг, 0.22 ммоль) растворили в ацетоне (2 мл) и перемешивали в течение 2 часов при комнатной температуре. После этого был добавлен избыток гексина-3 (0.5 мл, 4.3 ммоль), и смесь кипятили 7 часов. Осадок AgCl отцентрифугировали, коричневый раствор упарили досуха. Твердый остаток был несколько раз переосажден из смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ и промыт диэтиловым эфиром (3×5 мл), в результате чего был получен чистый продукт. Выход – 46 мг, 35%.

Способ 2. Комплекс $[(\text{coe})_2\text{RhCl}]_2$ (72 мг, 0,10 ммоль) и AgOTf (56 мг, 0,22 ммоль) растворили в ацетоне (2 мл) и перемешивали в течение 2 часов при комнатной температуре. Осадок AgCl отцентрифугировали, коричневый раствор упарили досуха. Твердый остаток был несколько раз переосажден из смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ и промыт диэтиловым эфиром (3×5 мл), в результате чего был получен чистый продукт. Выход –93 мг, 70%.

^1H ЯМР δ : 1.10 (т, $J = 7.5$ Гц, 12H, CH_3 C_4Et_4), 1.38 (т, $J = 7.5$ Гц, 18H, CH_3 C_6Et_6), 2.05 (к, $J = 7.5$ Гц, 8H, CH_2 C_4Et_4), 2.83 (к, $J = 7.5$ Гц, 12H, CH_2 C_6Et_6).
 ^{13}C ЯМР δ : 13.0 (с, CH_3 C_4Et_4), 15.7 (с, CH_3 C_6Et_6), 18.2 (с, CH_2 C_4Et_4), 22.0 (с, CH_2 C_6Et_6), 94.0 (д, $J = 11.6$ Гц, циклобутadiен), 118.6 (д, $J = 4.0$ Гц, C_6Et_6).
Рассчитано для $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{F}_3\text{O}_3\text{RhC}$: C = 56.18; H = 7.60. Найдено: C = 56.48; H = 7.52.

$[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2)]\text{PF}_6$ (**24**)

Суспензию $[(\text{coe})_2\text{RhCl}]_2$ (36 мг, 0.05 ммоль), AgPF_6 (28 мг, 0.11 ммоль) и пара-ксилола (0.5 мл, 4 ммоль) в нитрометане (0.5 мл) перемешивали 12 часов. Осадок AgCl отцентрифугировали, желтый раствор упарили досуха. Твердый остаток был несколько раз переосажден из смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ и промыт диэтиловым эфиром (2×5 мл), в результате чего был получен чистый продукт. Выход – 45 мг, 78%.

^1H ЯМР (CD_3NO_2) δ : 1.58 – 1.72 (м, 12H, CH_2 C_8H_{14}), 1.93 – 2.00 (м, 8H, CH_2 C_8H_{14}), 2.62 (дд, $J = 12.3, 2.9$ Гц, 4H, CH_2 C_8H_{14}), 2.77 (с, 6H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2$), 3.13 (д, $J = 9.3$ Гц, 4H, CH C_8H_{14}), 6.51 (с, 4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2$). ^{13}C ЯМР (CD_3NO_2) δ : 17.9 (с, CH_3 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2$), 25.8 (с, CH_2 C_8H_{14}), 31.1 (с, CH_2 C_8H_{14}), 31.4 (с, CH_2 C_8H_{14}), 78.8 (д, $J = 12.5$ Гц, CH C_8H_{14}), 107.5 (с, CH $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2$), 124.0 (с, C $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2$).
Рассчитано для $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{F}_6\text{RhP} \times \text{Et}_2\text{O}$: C = 51.85; H = 7.46. Найдено: C = 51.39; H = 6.96.

$[(\text{C}_4\text{Et}_4)\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)_3]\text{PF}_6$ (**31**)

Раствор $[(\text{C}_4\text{Et}_4)\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2)]\text{PF}_6$ (**12**) (44 мг, 0.085 ммоль) и $\text{P}(\text{OMe})_3$ (0.1 мл, 0.84 ммоль) в ацетоне (1 мл) перемешивался 4 часа. Продукт осадил избытком смеси Et_2O /петролейный эфир (1:1) и очистили переосаждением диэтиловым эфиром из раствора CH_2Cl_2 . Выход - 61 мг (93%).

^1H ЯМР δ : 1.20 (т, $J = 7.5$ Гц, 12H, CH_3), 2.22 (м, 8H, CH_2), 3.76 (дд, $J = 3.8, 7.1$ Гц, 2H, OMe). ^{13}C ЯМР δ : 13.63 (к, $J = 7.2$ Гц, CH_3), 18.06 (д, $J = 2.7$ Гц,

CH₂), 52.50 (дд, J = 1.8, 4.6 Гц, OMe), 92.29 (м, циклобутadiен). ³¹P ЯМР δ: -144.28 (септ, J = 710 Гц, PF₆), 140.84 (д, J = 222 Гц, P(OMe)₃).

Рассчитано для C₂₁H₄₇F₆O₉P₄Rh (%): C = 32.16; H = 6.04. Найдено (%): C = 32.03; H = 6.03.

[(C₄Et₄)Rh(PTA)₃]PF₆ (**32**)

Раствор [(C₄Et₄)Rh(C₆H₄Me₂)]PF₆ (**12**) (30 мг, 0.058 ммоль) и 1,3,5-триаза-7-фосфаадамантиана (34 мг, 0.22 ммоль) в ацетоне (1 мл) перемешивался 16 часов. Выпавший бледно-желтый осадок отделили, промыли Et₂O и переосадили диэтиловым эфиром из раствора нитрометана. Выход - 48 мг (94%).

¹H ЯМР (CD₃NO₂) δ: 1.50 (t, J = 7.4 Гц, 12H, CH₃), 2.48 (м, 8H, CH₂), 4.40 (с, 18H, PTA), 4.82 (два дублета проявляются как квартет, J = 13 Гц, 18H, PTA).

¹³C ЯМР δ: 13.92 (с, CH₃), 19.84 (с, CH₂), 55.75 (с, CH₂, PTA), 72.49 (с, CH₂, PTA), 89.86 (м, циклобутadiен). ³¹P ЯМР δ: -56.50 (д, J = 136 Гц, PTA), -144.51 (септ, J = 710 Гц, PF₆).

Рассчитано для C₃₀H₅₆F₆N₉P₄Rh×CH₃NO₂ (сольватированные молекулы нитрометана присутствуют в кристаллической структуре комплекса): C = 39.41; H = 6.30; N = 14.73. Найдено (%): C = 39.49; H = 6.31; N = 14.31.

[(C₄Et₄)Rh(t-BuNC)₃]PF₆ (**33**)

Раствор [(C₄Et₄)Rh(C₆H₄Me₂)]PF₆ (**12**) (32 мг, 0.062 ммоль) и t-BuNC (0.07 мл, 0.62 ммоль) в ацетоне (1 мл) перемешивался 3 часа. Продукт осадили избытком смеси Et₂O/петролейный эфир (1:1) и очистили переосаждением диэтиловым эфиром из раствора CH₂Cl₂. Выход - 34 мг (84%).

¹H ЯМР δ: 1.16 (т, J = 7.5 Гц, 12H, CH₃), 1.55 (с, 27H, (CH₃)₃CNC), 2.17 (к, J = 7.5 Гц, 8H, CH₂). ¹³C ЯМР δ: 13.70 (с, CH₃), 18.39 (с, CH₂), 29.65 (с, (CH₃)₃CNC), 90.83 (д, J = 7.6 Гц, циклобутadiен).

Рассчитано для C₂₇H₄₇F₆N₃PRh (%): C = 49.02; H = 7.16. Найдено (%): C = 48.84; H = 7.21.

$[(C_4Et_4)Rh(CO)_3]PF_6$ (**34**)

Раствор $[(C_4Et_4)Rh(C_6H_4Me_2)]PF_6$ (**12**) (45 мг, 0.087 ммоль) в CH_2Cl_2 (1 мл) перемешивался два дня в атмосфере CO (1 атм). Белые кристаллы продукта выпадают при добавлении избытка диэтилового эфира. Выход – 36 мг, 84%.

1H ЯМР δ : 1.29 (т, $J = 7.5$ Гц, 12H, CH_3), 2.60 (к, $J = 7.5$ Гц, 8H, CH_2). ^{13}C ЯМР δ : 12.92 (с, CH_3), 18.33 (с, CH_2), 106.99 (д, $J = 6.9$ Гц, циклобутadiен), 184.68 (д, $J = 65$ Гц, CO).

Рассчитано для $C_{15}H_{20}F_6O_3PRh$ (%): C = 36.31; H = 4.06. Найдено (%): C = 36.23; H = 4.12.

$[(C_4Et_4)Rh(MeCN)_3]PF_6$ (**35**)

Данный комплекс чувствителен к воздуху, поэтому его выделение проводилось в атмосфере аргона. К раствору $[(C_4Et_4)Rh(C_6H_4Me_2)]PF_6$ (**12**) (52 мг, 0.1 ммоль) в ацетонитриле (1 мл) добавили 5 мл петролейного эфира, и эта двухфазная система энергично перемешивалась в течение 3 часов. Потом слой петролейного эфира отобрали и залили новую порцию (5 мл), после чего перемешивали еще 3 часа. Данную процедуру повторили еще раз, затем упарили ацетонитрил. Твердый остаток промыли Et_2O (1 мл) и петролейным эфиром (3 мл) и высушили в вакууме, в результате чего был выделен оранжевый мелкокристаллический продукт. Выход – 44 мг, 81%. В твердом виде комплекс устойчив на воздухе приблизительно 5 минут, однако темнеет при более продолжительном стоянии.

1H ЯМР δ : 1.14 (т, $J = 7.5$ Гц, 12H, CH_3), 1.82 (к, $J = 7.5$ Гц, 8H, CH_2), 2.30 (с, 9H, CH_3CN). ^{13}C ЯМР δ : 1.21 (с, CH_3 , CH_3CN), 11.46 (с, CH_3), 18.23 (с, CH_2), 81.92 (д, $J = 13.5$ Гц, циклобутadiен), 121.37 (с, CN).

Рассчитано для $C_{18}H_{29}F_6N_3PRh$ (%): C = 40.39; H = 5.46. Найдено (%): C = 40.72; H = 5.29.

$[(C_4Et_4)RhCl]_x$ (**36**)

Данный комплекс чувствителен к воздуху, поэтому его выделение проводилось в атмосфере аргона. Раствор $[(C_4Et_4)Rh(C_6H_4Me_2)]PF_6$ (**12**) и $[Et_3NBn]Cl$ (55 мг, 0.24 ммоль) в CH_2Cl_2 (2 мл) перемешивался 24 часа. Растворитель упарили, продукт экстрагировали петролейным эфиром (3×3 мл). Объединенные эфирные фракции упарили, в результате чего был получен ярко-красный порошок продукта. Выход - 58 мг (95%).

Комплекс устойчив на воздухе в твердом виде по меньшей мере в течение 10 минут, в растворе – в течение 1 минуты. Кристаллы **36** могут быть получены медленным упариванием током аргона раствора комплекса в смеси $MeOH/Et_2O$. Однако рентгеноструктурный анализ таких кристаллов дает сложную разупорядоченную картину. 1H ЯМР ($CDCl_3$) δ : 1.18 (т, J = 7.5 Гц, 12H, CH_3), 1.78 (к, J = 7.5 Гц, 8H, CH_2). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$) δ : 12.27 (с, CH_3), 19.33 (с, CH_2), 83.11 (д, J = 12.3 Гц, циклобутadiен).

Рассчитано для $C_{12}H_{20}ClRh$ (%): C = 47.62; H = 6.66. Найдено (%): C = 47.31; H = 6.67.

$(C_4Et_4)Rh(dppe)Cl$ (**37**)

Раствор $[(C_4Et_4)Rh(C_6H_4Me_2)]PF_6$ (**12**) (30 мг, 0.058 ммоль), $dppe$ (29 мг, 0.073 ммоль) и $[Et_3NBn]Cl$ (17 мг, 0.075 ммоль) в CH_2Cl_2 (2 мл) перемешивался 16 часов. Растворитель упарили, продукт был экстрагирован смесью Et_2O/CH_2Cl_2 (5:1). После упаривания, твердый желтый остаток был промыт н-пентаном и высушен в вакууме. Выход - 36 мг (88%).

1H ЯМР ($CDCl_3$) δ : 1.00 (т, J = 7.5 Гц, 12H, CH_3), 1.77 (м, 8H, CH_2), 2.33 (шс, 2H, CH_2 $dppe$), 2.79 (шс, 2H, CH_2 $dppe$), 7.32 (шс, 16H, Ph), 7.84 (шс, 4H, Ph). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$) δ : 13.79 (с, CH_3), 19.12 (с, CH_2), 28.65 (дд, J = 17.6, 25.8 Гц, CH_2 $dppe$), 87.47 (д, J = 8.8 Гц, циклобутadiен), 127.82 (д, J = 8.7 Гц, Ph $dppe$), 129.04, 132.65, 134.48 (Ph $dppe$). ^{31}P ЯМР ($CDCl_3$) δ : 49.62 (д, J = 155.9 Гц, $dppe$).

Рассчитано для $C_{38}H_{44}ClP_2Rh$ (%): C = 65.11; H = 6.34. Найдено (%): C = 65.10; H = 6.33.

$(C_4Et_4)RhCp$ (**38**)

Раствор $[(C_4Et_4)Rh(C_6H_4Me_2)]PF_6$ (**12**) (50 мг, 0.097 ммоль) и $[Et_3NBn]Cl$ (27 мг, 0.119 ммоль) в CH_2Cl_2 (3 мл) перемешивался 5 часов. Затем был добавлен $CpTi$ (42 мг, 0.156 ммоль), и смесь оставили перемешиваться еще на 48 часов. Осадок $TiCl$ отцентрифугировали, надосадочный раствор упарили. Продукт был экстрагирован диэтиловым эфиром, после упаривания которого было получено желтоватое масло **38**. Выход - 28 мг (88%).

1H ЯМР ($CDCl_3$) δ : 1.06 (т, $J = 7.5$ Гц, 12H, CH_3), 2.02 (к, $J = 7.5$ Гц, 8H, CH_2), 5.21 (д, $J = 0.8$ Гц, 5H, Cp). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$) δ : 15.80 (с, CH_3), 19.64 (с, CH_2), 81.73 (д, $J = 5.4$ Гц, Cp), 84.23 (д, $J = 12.5$ Гц, циклобутadiен).

Рассчитано для $C_{21}H_{32}F_6PRh$ (%): C = 61.45; H = 7.58. Найдено (%): C = 61.37; H = 7.72.

$[(C_4Et_4)Rh(C_7H_8)]PF_6$ (**39**)

Раствор $[(C_4Et_4)Rh(C_6H_4Me_2)]PF_6$ (**12**) (35 мг, 0.068 ммоль) и циклогептатриена (0.1 мл, 0.97 ммоль) в ацетоне (3 мл) кипятился 12 часов. Растворитель упарили, и бесцветный продукт очистили переосаждением из смеси CH_2Cl_2/Et_2O . Выход - 25 мг (74%).

1H ЯМР δ : 1.03 (т, $J = 7.5$ Гц, 12H, CH_3), 1.90 (д, $J = 13.5$ Гц, 1H, CH_2 циклогептатриен), 2.26 (к, $J = 7.5$ Гц, 8H, CH_2), 3.37 (дт, $J = 8.9, 13.5$ Гц, 1H, CH_2 циклогептатриен), 4.60 (м, 2H, CH), 6.03 (м, 2H, CH), 7.13 (м, 2H, CH). ^{13}C ЯМР δ : 12.88 (с, CH_3), 18.51 (с, CH_2 циклобутadiен), 23.60 (с, CH_2 циклогептатриен), 55.73 (д, $J = 5.1$ Гц, CH), 100.51 (д, $J = 11.0$ Гц, циклобутadiен), 103.62 (д, $J = 5.1$ Гц, CH), 107.94 (д, $J = 3.7$ Гц, CH)

Рассчитано для $C_{19}H_{28}F_6PRh$ (%): C = 45.25; H = 5.60. Найдено (%): C = 44.97; H = 5.61.

$[(C_4Et_4)Rh(C_6Me_6)]PF_6$ (**40**)

Суспензию $[(C_4Et_4)Rh(C_6H_4Me_2)]PF_6$ (**12**) (26 мг, 0.05 ммоль) и C_6Me_6 (39 мг, 0.24 ммоль) в ацетоне (3 мл) кипятили 17 часов. Растворитель упарили, и бесцветный продукт очистили переосаждением из смеси CH_2Cl_2/Et_2O . Выход - 24 мг (83%).

1H ЯМР δ : 1.10 (т, $J = 7.5$ Гц, 12H, CH_3), 2.01 (к, $J = 7.5$ Гц, 8H, CH_2), 2.40 (с, 18H, CH_3 C_6Me_6). ^{13}C ЯМР δ : 12.69 (с, CH_3), 15.59 (с, CH_3 C_6Me_6), 17.50 (с, CH_2), 92.73 (д, $J = 11.7$ Гц, циклобутadiен), 112.37 (д, $J = 4.7$ Гц, C C_6Me_6).

Рассчитано для $C_{24}H_{38}F_6PRh$ (%): C = 50.18; H = 6.67. Найдено (%): C = 50.09; H = 6.68.

$[(C_4Et_4)Rh(CH_3C_6H_4NH_2)]PF_6$ (**41**)

Раствор $[(C_4Et_4)Rh(C_6H_4Me_2)]PF_6$ (**12**) (52 мг, 0.1 ммоль) и пара-метиланилина (107 мг, 1 ммоль) в ацетоне (2 мл) кипятился 18 часов. Растворитель упарили, остаток промыли диэтиловым эфиром (2×5 мл), переосадили из смеси CH_2Cl_2/Et_2O и высушили в вакууме. Выход - 46 мг, 88%.

1H ЯМР δ : 1.11 (т, $J = 7.5$ Гц, 12H, CH_3), 2.14 (к, $J = 7.5$ Гц, 8H, CH_2), 2.28 (с, 3H, 4- $MeC_6H_4NH_2$), 5.73 (с, 2H, 4- $MeC_6H_4NH_2$), 6.44 (д, $J = 7.0$ Гц, 2H, 4- $MeC_6H_4NH_2$), 6.64 (д, $J = 6.8$ Гц, 2H, 4- $MeC_6H_4NH_2$). ^{13}C ЯМР δ : 12.8 (с, CH_3), 17.7 (с, 4- $MeC_6H_4NH_2$), 18.4 (с, CH_2), 85.6 (м, 4- $MeC_6H_4NH_2$), 95.1 (д, $J = 11.9$ Гц, циклобутadiен), 100.8 (д, $J = 4.8$ Гц, 4- $MeC_6H_4NH_2$), 106.2 (д, $J = 4.5$ Гц, 4- $MeC_6H_4NH_2$), 134.2 (с, 4- $MeC_6H_4NH_2$). Рассчитано для $C_{19}H_{29}F_6NPRh$: C = 43.94; H = 5.63; N = 2.70. Найдено: C = 43.84; H = 5.62; N = 2.61.

$[(C_4Et_4)Rh(Me_3C_6H_2CH_2CN)]PF_6$ (**42**)

Раствор $[(C_4Et_4)Rh(C_6H_4Me_2)]PF_6$ (**12**) (52 мг, 0.1 ммоль) и 2-мезитил-ацетонитрила (158 мг, 1 ммоль) в ацетоне (2 мл) кипятили 18 часов. Растворитель упарили, коричневое масло промыли Et_2O (3×5 мл), растворили в CH_2Cl_2 и пропустили через небольшую колонку силикагеля при помощи смеси CH_2Cl_2 /ацетон (5:1). Растворитель упарили, остаток несколько раз

переосаждали диэтиловым эфиром из раствора в хлористом метиле. В результате был получен маслянистый продукт **42**. Выход - 34 мг, 60%.

^1H ЯМР δ : 1.12 (т, $J = 7.5$ Гц, 12H, CH_3), 2.19 (к, $J = 7.5$ Гц, 8H, CH_2), 2.42 (с, 3H, $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 2.59 (с, 6H, $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 4.16 (д, $J = 2.5$ Гц, 2H, $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 6.97 (с, 2H, $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{CN}$). ^{13}C ЯМР δ : 13.7 (с, CH_3), 17.3 (с, CH_2 $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 18.6 (с, CH_3 $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 18.9 (с, CH_2), 19.1 (с, CH_3 $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 97.9 (д, $J = 11.7$ Гц, циклобутadiен), 104.9 (д, $J = 4.2$ Гц, $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 107.8 (д, $J = 4.4$ Гц, $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 116.0 (д, $J = 3.9$ Гц, $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 116.3 (д, $J = 4.1$ Гц, $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 116.9 (с, $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{CN}$). Рассчитано для $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{NPRh}$: C = 48.35; H = 5.82. Найдено: C = 48.36; H = 6.25.

[Rh(dppe) $_2$][PF $_6$] (**43**)

Раствор $[(\text{C}_4\text{Et}_4)\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2)]\text{PF}_6$ (**12**) (20 мг, 0.039 ммоль) и dppe (32 мг, 0.080 ммоль) в $[\text{D}_7]$ -ДМФА (0.6 мл) выдерживали в течение 16 часов при комнатной температуре, после чего данные ^1H и ^{31}P ЯМР-спектроскопии подтвердили достижение 100% конверсии исходного комплекса **12**. Продукт осаждали диэтиловым эфиром и очистили переосаждением из смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$. Выход - 32 мг (80%)

^1H ЯМР δ : 2.28-2.37 (шс, 8H, CH_2), 7.30-7.38 (м, 30H, Ph), 7.40-7.46 (м, 10H, Ph). ^{31}P ЯМР δ : -57.58 (д, $J = 133$ Гц, dppe), -144.09 (септ, $J = 710$ Гц, PF_6).¹³²

Диен **50**

$\text{N,N}'$ -диаллил- $\text{N,N}'$ -дитозил-1,4-диаминобутин-2 **49** (94 мг, 0.2 ммоль) и $[(\text{C}_4\text{Et}_4)\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2)]\text{PF}_6$ (**12**) (2 мг, 0.004 ммоль, 2 mol %) растворили в смеси CHCl_3 (1 мл) и ацетонитрила (0.05 мл). Раствор нагрели до 60 °C и выдерживали при этой температуре 24 часа, после чего его нанесли на небольшую колонку силикагеля (5×0.5 см). Продукт элюировали смесью этилацетат/петролейный эфир (1:1), при этом коричневая полоса родий-

содержащих частиц остается на старте. Растворитель упарили, бесцветный продукт высушили в вакууме. Выход - 92 мг (98%).

^1H ЯМР (CDCl_3) δ : 0.97 (д, $J = 6.8$ Гц, 3H, CH_3), 2.32 (с, 3H, Ts), 2.35 (с, 3H, Ts), 2.80–3.00 (м, 2H), 3.22 (д, $J = 8.9$ Гц, 1H), 3.31 (д, $J = 15.9$ Гц, 1H), 3.62 (дд проявляется как к, $J = 14.0$ Гц, 2H), 3.74–3.90 (м, 3H), 4.98 (с, 2H, CH_2), 7.21 (д, $J = 7.9$ Гц, 2H, Tз), 7.28 (д, $J = 7.9$ Гц, 2H, Ts), 7.58 (д, $J = 7.9$ Гц, 2H, Tс), 7.61 (д, $J = 7.9$ Гц, 2H, Ts). ^{13}C ЯМР (CDCl_3) δ : 16.84, 21.58, 35.78, 51.36, 52.35, 54.26, 55.25, 109.28, 124.97, 127.94, 129.81, 129.85, 131.88, 132.17, 137.78, 140.10, 144.08.

5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

-
- ¹ B. M. Trost, F. D. Toste, A. B. Pinkerton, “Non-Metathesis Ruthenium-Catalyzed C–C Bond Formation”, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2067-2096.
- ² H. C. Longuet-Higgins, L. E. Orgel, “The possible existence of transition-metal complexes of cyclobutadiene”, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1969-1972.
- ³ P. M. Maitlis, “The Palladium(II)-Induced Oligomerization of Acetylenes: An Organometallic Detective Story”, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 93-99.
- ⁴ O. I. Afanasyev, A. A. Tsygankov, D. L. Usanov, D. S. Perekalin, N. V. Shvydkiy, V. I. Maleev, A. R. Kudinov, D. Chusov, “Cyclobutadiene Metal Complexes: A New Class of Highly Selective Catalysts. An Application to Direct Reductive Amination”, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2043-2046.
- ⁵ A. Efraty, “Cyclobutadienemetal Complexes”, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 691-744.
- ⁶ R. G. Amiet, P. C. Reeves, R. Pettit, “Cyclobutadiene-Metal Carbonyl Complexes”, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 1208.
- ⁷ C. T. Sears Jr., F. G. A. Stone, “Reactions between acetylenes and dodecacarbonyl triruthenium”, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *11*, 644-646.
- ⁸ D. F. Pollock, P. M. Maitlis, “Cyclobutadiene-Metal Complexes XII. Synthesis and some reactions of para-substituted-(tetraphenylcyclobutadiene)palladium halides”, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, 407-415.
- ⁹ P. J. Bailey, A. J. Blake, P. J. Dyson, S. L. Ingham, B. F. G. Johnson, “The Preparation and Solid-state Structure of $\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{13}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)$: The First Cluster to Carry a Cyclobutadiene Ring”, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2233-2234.
- ¹⁰ P. J. Dyson, S. L. Ingham, B. F. G. Johnson, J. E. McGrady, D. M. P. Mingos, A. J. Blake, “C₄-Ring Ligand-transfer Reactions: Applications to Cluster Chemistry. Crystal Structures of $[\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{13}(\eta\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$ and $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{15}(\eta\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$ ”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2749-2755.

-
- ¹¹ K. Takanashi, V. Ya. Lee, A. Sekiguchi, "Tetrasilacyclobutadiene and Cyclobutadiene Tricarbonylruthenium Complexes: $[\eta^4\text{-(}^t\text{Bu}_2\text{MeSi)}_4\text{Si}_4\text{]Ru(CO)}_3$ and $[\eta^4\text{-(Me}_3\text{Si)}_4\text{C}_4\text{]Ru(CO)}_3$ ", *Organometallics* **2009**, 28, 1248-1251.
- ¹² V. Ya. Lee, Y. Ito, A. Sekiguchi, "(Tetragermacyclobutadiene)ruthenium tricarbonyl $[\eta^4\text{-(Bu}^t_2\text{MeSi)}_4\text{Ge}_4\text{]Ru(CO)}_3$ ", *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2013**, 62, 2551-2553.
- ¹³ L. F. Veiros, G. Dazinger, K. Kirchner, M. J. Calhorda, R. Schmid, "By What Mechanisms Are Metal Cyclobutadiene Complexes Formed from Alkynes?", *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5860-5870.
- ¹⁴ B. K. Champion, R. H. Heyn, T. D. Tilley, "Reactions of Alkynes with Coordinatively Unsaturated ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Ru Derivatives. X-ray Crystal Structures of ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Cl₂Ru(η^2 : $\eta^4\text{-}\mu_2\text{-C}_4\text{H}_4$)Ru($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) and ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)₃Ru₃($\mu_2\text{-Cl}$)₂($\mu_3\text{-Cl}$)($\eta^2\text{-}\mu_2\text{-HC}\equiv\text{CSiMe}_3$)", *Organometallics* **1990**, 9, 1106-1112.
- ¹⁵ T. Braun, P. Steinert, H. Werner, "Vinylidene transitional metal complexes XXXIV. The preparation and structure of neutral vinylidene and allenylidene ruthenium(II) compounds of the half-sandwich type containing ⁱPr₂PCH₂CO₂Me as supporting ligand.", *J. Organomet. Chem.* **1995**, 488, 169-176.
- ¹⁶ C. Gemel, A. LaPensee, K. Mauthner, K. Kirchner *et al.*, "The substitution chemistry of RuCp*(*tmeda*)Cl", *Monatshefte fur Chemie* **1997**, 128, 1189-1199.
- ¹⁷ B. Dutta, B. F. E. Curchod, P. Campomanes, K. Severin *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 8400-8409.
- ¹⁸ E. Ruba, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner *et al.*, "Selective C-C Bond Formation between Alkynes Mediated by the [RuCp(PR₃)]⁺ Fragment Leading to Allyl, Butadienyl, and Allenyl Carbene Complexes - An Experimental and Theoretical Study", *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3948-3961.
- ¹⁹ M. E. Cucullu, L. Luo, S. P. Nolan, J. C. Calabrese *et al.*, "Enthalpies of Reaction of ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ru(cyclooctadiene)Cl with Tertiary Phosphine Ligands:

Ligand Substitution as a Gauge for Metal Basicity and A Linear Correlation of Bond Length and Bond Enthalpy”, *Organometallics* **1995**, *14*, 289-296.

²⁰ E. Ruba, K. Mereiter, K. M. Soldouzi, K. Kirchner *et al.*, “Reaction of Alkynes with $[\text{RuCp}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ and $[\text{RuCp}^*(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$. Convenient Synthesis of Ruthenium Cyclopentadienone Complexes”, *Organometallics* **2000**, *19*, 5384-5391.

²¹ J. Schulz, F. Uhlik, J. M. Speck, P. Štěpnička *et al.*, “Synthesis, Crystal Structures, and Electrochemical Behavior of Fe–Ru Heterobimetallic Complexes with Bridged Metallocene Units”, *Organometallics* **2014**, *33*, 5020-5032.

²² Q. ZaoZao, S. Yi, X. ZuoWei, “Reaction of $[\eta^5\text{-Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_2$ with internal alkynes: Synthesis and structural characterization of ruthenium-cyclobutadiene and ruthenacyclopentatriene complexes”, *Science China Chemistry* **2010**, *53*, 2123-2128.

²³ Y. Yamamoto, T. Arakawa, K. Itoh, “Synthesis of Naphthoquinone-Fused Cyclobutadiene Ruthenium Complexes”, *Organometallics* **2004**, *23*, 3610-3614.

²⁴ J. Le Paih, S. Derien, C. Bruneau, P. H. Dixneuf *et al.*, “Ruthenium-Catalyzed One-Step Transformation of Propargylic Alcohols into Alkylidene Cyclobutenes: X-ray Characterization of an $\text{Ru}(\eta^3\text{-cyclobutenyl})$ Intermediate”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2912-2915.

²⁵ M. Crocker, M. Green, A. G. Orpen, D. M. Thomas, “The Synthesis, Structure, and Reactivity of Cationic η^4 -Cyclobutadiene-Ruthenium Complexes; Formation of the Trisethylene(η -cyclopentadienyl)ruthenium Cation”, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1141-1144.

²⁶ S. Yamazaki, Z. Taira, “Coupling of alkynes promoted by $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ and carbon dioxide: syntheses and structures of $(\eta^4\text{-C}_4\text{R}_2\text{R}'_2\text{CO})\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ ($\text{R}=\text{R}'=\text{Ph}$; $\text{R}=\text{Ph}$, $\text{R}'=\text{C}\equiv\text{CPh}$) and $\{\text{Ph}_2\text{C}_4(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ”, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 61-67.

-
- ²⁷ S. M. Rummelt, K. Radkowski, D.-A. Roşca, A. Fürstner, “Interligand Interactions Dictate the Regioselectivity of *trans*-Hydrometalations and Related Reactions Catalyzed by [Cp**RuCl*]. Hydrogen Bonding to a Chloride Ligand as a Steering Principle in Catalysis”, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5506-5519.
- ²⁸ J. Le Paih, S. Derien, B. Demerseman, K. Kirchner *et al.*, “Ruthenium-Catalyzed Synthesis of Alkylidenecyclobutenes via Head-to-Head Dimerization of Propargylic Alcohols and Cyclobutadiene–Ruthenium Intermediates”, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1312-1324.
- ²⁹ M. Crocker, S. F. T. Froom, M. Green, K. R. Nagle, D. M. Thomas *et al.*, “Reactions of Co-ordinated Ligands. Part 42. The Synthesis and Reactions of Cationic η^4 -Tetraphenylcyclobutadieneruthenium Complexes; X-Ray Crystal Structures of [Ru(NCMe)(η^4 -C₄Ph₄)(η -C₅H₅)] [BF₄] and [Ru{ η^5 -CH(Ph)C(Ph)-C(Ph)C(Ph)O}(η -C₅H₅)]”, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2803-2814.
- ³⁰ N. G. Connelly, R. L. Kelly, M. W. Whiteley, “Reduction-Oxidation Properties of Organotransition-metal Complexes. Part 10. Formation and Reactivity of the Paramagnetic Cyclobutadiene-iron and -ruthenium Derivatives [M(CO)₃- η^4 -L_n(C₄Ph₄)]⁺ (*n* = 1-3, L = phosphorus donor)”, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 34-39.
- ³¹ M. Crocker, M. Green, A. Guy Orpen, H.-P. Neumann *et al.*, “Reaction of Cationic cyclobutadieneruthenium Complexes with Hydride Anion Donors; Evidence for the Formation of η^4 (5e) Butadienyl Species and Fragmentation of the Cyclobutadiene Ring: Crystal Structures of [Ru=C(Ph)- η^3 -{C(Ph)CH(Ph)CH(Ph)}-(η -C₅H₅)] and [Ru₂(μ -CO){ μ -(Z)-C(Ph)=CH(Ph)}(CO)₂(η^4 -C₄Ph₄)(η -C₅H₅)]”, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1351-1353.
- ³² A. R. Kudinov, E. V. Mutseneck, D. A. Loginov, “(Tetramethylcyclobutadiene)cobalt chemistry”, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 571-585.

-
- ³³ D. Kumar, M. Deb, J. Singh, A. J. Elias *et al.*, “Chemistry of the highly stable hindered cobalt sandwich compound $(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)$ and its derivatives”, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *306*, 115-170.
- ³⁴ G. G. Cash, J. F. Helling, M. Mathew, G. J. Palenic, “The synthesis and molecular structure of π -cyclopentadienyl- π -tetraphenylcyclobutadienerhodium(I)”, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, 277-285.
- ³⁵ M. P. Lamata, E. S. Joze, D. Carmona, “Unprecedented Rhodium-Mediated Trimerization of Alkynes $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{Ph}$, *p*-Tolyl) Leading to $(\eta^4\text{-Cyclobutadiene})\text{rhodium}$ Complexes”, *Organometallics* **1996**, *15*, 4852-4856.
- ³⁶ W. S. Han, S. W. Lee, “Rhodium(III)-mediated cycloaddition of alkynes: reactivity of $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^2\text{-NO}_3)(\text{OTf})]$ bearing two labile ligands”, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *678*, 102-107.
- ³⁷ M. S. Lim, J. Y. Baeg, S. W. Lee, “Reactivity of $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\text{-2,6-}i\text{-Pr}_2)](\text{OTf})_2$ toward phosphines and alkynes”, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4100-4108.
- ³⁸ W.S. Han, S.W. Lee, “Preparation of Novel Rhodonocenium Complexes via $[2 + 2 + 1]$ Cyclotrimerization of Terminal Aryl Alkynes”, *Organometallics* **2005**, *24*, 997-1003.
- ³⁹ A. D. Burrows, M. Green, J. C. Jeffery, J. M. Lynam *et al.*, “Rhodium-Promoted Linear Tetramerization and Cyclization of 3,3-Dimethylbut-1-yne”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3043-3045.
- ⁴⁰ J. Moreto, K. Maruya, P. M. Bailey, P. M. Maitlis, “Pentamethylcyclopentadienyl-rhodium and -iridium Complexes. Part 36. Reaction of $[\text{Rh}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}_4]$ with Phenylacetylene to give the $\eta^4\text{-Cyclobutadiene}$ Complex $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_4\text{Ph}_2\text{HCPH}=\text{C}_5\text{Ph}_2\text{H}_2)]$ and the $\eta^4\text{-Benzocyclobutadiene}$ Complex $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_8\text{Ph}_4\text{H}_2)]$, Identified by X-Ray Structure Determinations”, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, *7*, 1341-1347.
- ⁴¹ J. F. Nixon, M. Kooty, “Some tetraphenylcyclobutadiene complexes of rhodium”, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *104*, 231-239.

-
- ⁴² J. F. Nixon, A. A. Pinkerton, "Ethylene displacement from π -cyclopentadienyldiethylenerrhodium(I)", *J. Organomet. Chem.* **1972**, *37*, C47-C48.
- ⁴³ S. A. Gardner, P. S. Andrews, M. D. Rausch, "Reactions of π -cyclopentadienyldicarbonylrhodium and π -cyclopentadienyldicarbonyliridium with disubstituted acetylenes", *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2396-2402.
- ⁴⁴ R. B. King, M. N. Ackermann, "Reactions of transition metal compounds with macrocyclic alkadiynes: IV. Intramolecular transannular cyclizations with cyclopentadienyldicarbonylrhodium", *J. Organomet. Chem.* **1974**, *67*, 431-441.
- ⁴⁵ S. C. Kornmayer, B. Hellbach, F. Rominger, R. Gleiter, "Synthesis, Properties and Formation of (RCp)Co- and (RCp)Rh-Stabilized [4.8]₃ Cyclacene Derivatives", *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3380-3389.
- ⁴⁶ M. D. Rausch, A. Clearfield, I. Bernal *et al.*, "Studies on the interactions of (η^5 -C₅H₅)M(CO)₂ complexes (M = Co, Rh) with 1,2-bis(phenylethynyl)benzene, and an x-ray crystallographic characterization of one of the products: (η^5 -C₅H₅Co)₂(C₆H₄C₂C₆H₄C₂C₆H₅)₂", *J. Organomet. Chem.* **1981**, *212*, 247-266.
- ⁴⁷ G. M. Reisner, I. Bernal, M. D. Rausch *et al.*, "On the cyclodimerization of acetylenes to cyclobutadiene problem: the synthesis, crystal and molecular structure of (η^5 -cyclopentadienyl)-(η^4 -1,2-diphenylcyclobuta[*l*]phenanthrene)rhodium", *J. Organomet. Chem.* **1980**, *184*, 237-254.
- ⁴⁸ E. Muller, R. Thomas, G. Zountsas, "Struktur und reaktives Verhalten von Rhodiumkomplexen", *Liebigs Ann. Chem.* **1972**, *758*, 16-28.
- ⁴⁹ S. A. Gardner, M. D. Rausch, "The formation and acetylation of π -cyclopentadienyl- π -cyclobutadienerhodium", *J. Organomet. Chem.* **1973**, *56*, 365-368.
- ⁵⁰ M. Rosenblum, C. Gatsonis, "New Synthesis of Cyclobutadieneiron Tricarbonyl", *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5074-5075.
- ⁵¹ M. Rosenblum, B. North, "Photochemical Synthesis of Cyclobutadiene(cyclopentadienyl)cobalt", *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1060-1061.

-
- ⁵² E. Maurer, S. Rieker, M. Schollbach, W. von Philipsborn *et al.*, “Direct Observation of ¹⁰³Rh-Chemical Shifts in Mono- and Dinuclear Olefin Complexes”, *Helv. Chim. Acta* **2004**, *65*, 26-45.
- ⁵³ R. P. Hughes, A. S. Kowalski, B. T. Donovan, “Unusual rhodium promoted reaction of a vinylcyclopropene to give a cyclobutadiene ligand. Formation of (η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-[η^4 -tri-*t*-butyl(methyl)cyclobutadiene] rhodium”, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, C18-C20.
- ⁵⁴ W. Winter, “A Novel Cyclobutadiene-Rhodium(I) Complex”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 170.
- ⁵⁵ W. Winter, J. Strahle, “Valence Isomeric η^2 - and η^4 -Cyclobutadiene-Rh^I Complexes”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 128-129.
- ⁵⁶ K. Okamoto, Y. Omoto, H. Sano, K. Ohe, “Alkyne-coordinating tridentate ligands: structural properties and reactivity of their rhodium complexes”, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10926-10929.
- ⁵⁷ P. M. Maitlis, “Acetylenes, cyclobutadienes and palladium: a personal view”, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 161-176.
- ⁵⁸ P.M. Maitlis, D. Pollock, M. L. Games, W. J. Pryde, “Reactions of palladium compounds with acetylenes. II. Tetrakis(*p*-chlorophenyl)cyclobutadiene palladium complexes”, *Can. J. Chem.* **1965**, *43*, 470-478.
- ⁵⁹ S. Staicu, I. G. Dinulescu, F. Chiraleo, M. Avram, “Reactions of acetylenes with transition metals : VII steric effects in the oligomerization of diarylacetylenes”, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, 385-394.
- ⁶⁰ P.M. Maitlis, M. L. Games, “A modified synthesis of tetraphenylcyclobutadiene palladium halides”, *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 183-185.
- ⁶¹ E. Ban, P-T Cheng, T. Jack, J. Powell *et al.*, “X-Ray crystallographic determination of the structure of μ -diphenylacetylene-bis-(π -pentaphenylcyclopentadienyl)dipalladium(I)”, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1973**, 368-369.

-
- ⁶² J. Moreto, P.M. Maitlis, "Acetylenes and Noble-metal Compounds. Part 15. Reactions of Dialkylacetylenes with Bis(acetonitrile)dichloroplatinum(II) and Tin(II) Chloride to give Ionic Cyclobutadieneplatinum-tin Complexes", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1368-1373.
- ⁶³ H. Kimling, A. Crebs, "Synthesis of a Cyclobutadiene Stabilized by Steric Effects", *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 932-933.
- ⁶⁴ J. D'Angelo, J. Ficini, S. Martinon, C. Riche *et al.*, "A cyclobutadiene-palladium complex with a non-planar cyclobutadiene ring obtained from the palladium catalyzed dimerization of an ynamine", *J. Organomet. Chem.* **1979**, *177*, 265-272.
- ⁶⁵ A. T. Blomquist, P. M. Maitlis, "Reactions of Palladium Compounds with Acetylenes. I. Tetraphenylcyclobutadienepalladium(II) Chloride", *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2329-2334.
- ⁶⁶ K. Mashima, D. Shimizu, T. Yamagata, K. Tani, "Ring Methyl Activation of 1,2-Dimethyl-3,4-di(*tert*-butyl)cyclobutadiene Complexes of Palladium Giving *exo*-Methylene- η^3 -cyclobutenyl Complexes of Palladium", *Organometallics* **2002**, *21*, 5136-5139.
- ⁶⁷ P. J. Ridgwell, P. M. Bailey, P. M. Maitlis, "Di- μ -chlorodichlorobis(η^4 -tetrakis-*p*-methoxyphenylcyclobutadiene)palladium: X-Ray structure determination, spectroscopic properties, and reactions with nucleophiles", *J. Organomet. Chem.* **1982**, *233*, 373-386.
- ⁶⁸ R. B. King, A. Efraty, "Organosulfur derivatives of the metal carbonyls. XIV. Reactions of trifluoromethylthiosilver with certain norbornadiene- and tetraphenylcyclobutadienemetal complexes", *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1376-1379.
- ⁶⁹ P. M. Maitlis, A. Efraty, M. L. Games, "Cyclobutadiene-Metal Complexes. IV. (π -Cyclopentadienyl)(π -tetraphenylcyclobutadiene) palladium Halides and Related Complexes", *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 719-724.
- ⁷⁰ D. F. Pollock, P. M. Maitlis, "Cyclobutadiene-metal complexes XII. Syntheses and some reactions of *para*-substituted-(tetraphenylcyclobutadiene)palladium halides", *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, 407-415.

-
- ⁷¹ T. Hosokawa, I. Moritani, “1,2-Di-*t*-butyl-5,4-diphenylcyclobutadiene palladium chloride complex”, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 35, 3021-3024.
- ⁷² K. Mashima, D. Shimizu, T. Yamagata, K. Tani, “Unique ring-methyl deprotonation of η^4 -1,2-dimethyl-3,4-di(*tert*-butyl)cyclobutadiene complexes of palladium(II) bearing phosphine ligand”, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 352, 105-109.
- ⁷³ H. Kunkely, A. Vogler, “Photolysis of tetraphenylcyclobutadiene palladium chloride induced by LMCT excitation”, *Inorg. Chem. Comm.* **2006**, 9, 248-250.
- ⁷⁴ S. H. Taylor, P. M. Maitlis, “Normal and Anomalous Ring Opening of 1-3- η -Pentaaryl cyclobutenylpalladium Complexes”, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4700-4710.
- ⁷⁵ P. M. Maitlis, M. L. Games, “A General Synthesis of Tetraphenylcyclobutadiene-Metal Complexes by Ligand-Transfer”, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1887-1888.
- ⁷⁶ A. Efraty, P. M. Maitlis, “Cyclobutadiene-Metal Complexes. IX. Tetraphenylcyclobutadienecobalt(I) Complexes”, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3744-3750.
- ⁷⁷ D. F. Pollock, P. M. Maitlis, “Cyclobutadiene-metal complexes part VIII. Synthesis of tetraphenylcyclobutadiene nickel halides by ligand-exchange reactions”, *Can. J. Chem.* **1966**, 44, 2673-2677.
- ⁷⁸ A. Efraty, P. M. Maitlis, “Cyclobutadiene-metal complexes : V. (π -Cyclopentadienyl)(π -tetraphenylcyclobutadiene)molybdenum and -tungsten carbonyl halides”, *J. Organomet. Chem.* **1965**, 4, 172-174.
- ⁷⁹ А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. А. Пасынский, “Синтез и свойства ацетиленовых π -комплексов переходных металлов V группы. Циклопентадиенилванадий-дикарбонилтолан,-карбонилдитолан,-дикарбонилтетрафенилциклобутадиеи”, *Докл. АН СССР* **1968**, 112, 112-116.
- ⁸⁰ R. Bruce, P. M. Maitlis, “Cyclobutadiene-metal complexes. XI. Tetramethylcyclobutadienecobalt(I) complexes”, *Can. J. Chem.* **1967**, 45, 2017-2021.

-
- ⁸¹ P. M. Maitlis, "Cyclobutadiene-Metal Complexes", *Adv. Organomet. Chem.* **1966**, *4*, 95-143.
- ⁸² A. Efraty, " π -Ligand transfer reactions", *J. Organomet. Chem.* **1973**, *57*, 1-28.
- ⁸³ F. Canziani, C. Allevi, L. Garlaschelli, M. C. Malatesta *et al.*, "Reactions of Acetylenes with Noble-metal Carbonyl Halides. Part 7. Synthesis and Chemical Characterization of Cationic and Neutral Tetrasubstituted Cyclobutadiene Complexes of Platinum(II). X-Ray Structure of Dichloro(η^4 -1,2-dimethyl-3,4-diphenylcyclobutadiene)-(triphenylphosphine)platinum(II)", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2637-2643.
- ⁸⁴ F. Canziani, P. Chini, A. Quarto, A. D. Martino, "Tetraphenylcyclobutadiene-platinum compounds", *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, 285-292.
- ⁸⁵ F. Canziani, F. Galimberti, L. Garlaschelli, M. C. Malatesta *et al.*, "Reactions of Acetylenes with Noble-metal Carbonyl Halides. Part 6. Carbonyl Insertion to give Cyclic Organo-carbene Complexes of Platinum(II) : Synthesis and X-Ray Structure of the Complex cis-[Pt{CC(CO₂Et)=C(Ph)C(CO₂Et)=C(Ph)O}(PPh₃)Cl₂]", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 827-833.
- ⁸⁶ F. Canziani, L. Garlaschelli, M. C. Malatesta, "Reactions of acetylenes with noble-metal carbonyl halides: II. Insertions into the chloro—platinum bond", *J. Organomet. Chem.* **1978**, *146*, 179-196.
- ⁸⁷ A. König, M. Bette, C. Bruhn, D. Steinborn, "Dinuclear Olefin and Alkyne Complexes of Platinum(II)", *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5881-5895.
- ⁸⁸ D. Steinborn, M. Gerisch, F. W. Heinemann, J. Scholz *et al.*, "Zur Struktur und Konstitution von Dichloro(tetraalkylcyclobutadien)platin(II)-Komplexen", *Z. anorg. allg. Chem.* **1995**, *621*, 1421-1425.
- ⁸⁹ D. Steinborn, M. Gerisch, "Zur Darstellung und Reaktivität von Tetraalkylcyclobutadienplatin(II)-Komplexen [PtCl₂(C₄R₄)L]", *Z. anorg. allg. Chem.* **1995**, *621*, 1426-1430.

-
- ⁹⁰ M. H. Chisholm, H. C. Clark, "Cationic Acetylenic Platinum(II) Compounds and Their Derivatives. III. Reactions of Platinum(II) Stabilized Carbonium Ions", *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1532-1539.
- ⁹¹ D. B. Crump, N. C. Payne, "Crystal and Molecular Structure of Tetramethylcyclobutadienetrifluoromethylbis(dimethylphenylphosphine)platinum (II) Hexafluoroantimonate", *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 1663-1668.
- ⁹² M. Gerisch, K. Kirschbaum, C. Bruhn, D. Steinborn *et al.*, "Synthesis and characterization of novel dinuclear and cationic cyclobutadiene platinum complexes", *J. Organomet. Chem.* **1998**, *570*, 129-139.
- ⁹³ M. Nomura, T. Fujii, M. Kajitani, "Platinum Dithiolene Complexes of π -Coordinating and π -Interacting η^4 -Cyclobutadiene Ligands", *Organometallics* **2009**, *28*, 3776-3784.
- ⁹⁴ D. A. Loginov, Z. A. Starikova, E. A. Petrovskaya, A. R. Kudinov, "Metallacarboranes and triple-decker complexes with the (C₄Me₄)Pt fragment", *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 157-160.
- ⁹⁵ G. E. Herberich, U. Englert, F. Marken, "Novel Sandwich Cations of Platinum with Tetramethylcyclobutadiene and Cyclopentadienyl or Hexamethylbenzene Ligands", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1979-1982.
- ⁹⁶ G.E. Herberich, U. Englert, F. Marken, P. Hofmann, "Triple-Decker Complexes. 9. Triple-Decker Complexes with Bridging Cyclopentadienyl Ligands and Novel Cyclopentadienyl Transfer Reactions", *Organometallics* **1993**, *12*, 4039-4045.
- ⁹⁷ P. M. Maitlis, "Tilden Lecture. η^5 -Cyclopentadienyl and η^6 -arene as protecting ligands towards platinum metal complexes", *Chem. Soc. Rev.* **1981**, *10*, 1-48.
- ⁹⁸ D.S. Perekalin, A.R. Kudinov, "Cyclopentadienyl ruthenium complexes with naphthalene and other polycyclic aromatic ligands", *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *276*, 153-173.
- ⁹⁹ Y. Yamamoto, K. Yamashita, Y. Harada, "Systematic Evaluation of Substituted Cyclopentadienyl Ruthenium Complexes, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_n\text{H}_{5-n})\text{RuCl}(\text{cod})]$, for Catalytic Cycloadditions of Diynes", *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 946-952.

-
- ¹⁰⁰ D. S. Perekalin, E. A. Trifonova, V. V. Novikov, A. R. Kudinov *et al.*, “Reactions of the cyclopentadienyl ruthenium complexes $(C_5R_5)Ru(cod)Cl$ and $[(C_5R_5)Ru(MeCN)_3]^+$ ($R = H, Me$) with phenylacetylene and acetic acid: Unexpected difference in reactivity of CpRu and Cp*Ru complexes”, *J. Organomet. Chem.* **2013**, 737, 21-25.
- ¹⁰¹ G. Zhu, K. E. Janak, J. S. Figueroa, G. Parkin, “Oxidative Addition of Dihydrogen to $(\eta^6\text{-Arene})Mo(PMe_3)_3$ Complexes: Origin of the Naphthalene and Anthracene Effects”, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5452-5461.
- ¹⁰² A. M. McNair, K. R. Mann, “Synthesis and reactivity of ruthenium cyclopentadienyl $[(\eta^5\text{-}C_5R_5)Ru(\eta^6\text{-arene})]PF_6$ ($R = H, CH_3$) complexes of naphthalene, anthracene, pyrene, chrysene and azulene. Kinetic studies of arene displacement reactions in acetonitrile solutions”, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2519-2527.
- ¹⁰³ B. T. Loughrey, B. V. Cuning, P. C. Healy, C. L. Brown *et al.*, “Selective, Cytotoxic Organoruthenium(II) Full-Sandwich Complexes: A Structural, Computational and In Vitro Biological Study”, *Chem. Asian J.* **2012**, 7, 112-121.
- ¹⁰⁴ D. S. Perekalin, E. E. Karslyan, A. O. Borissova, A. R. Kudinov, “Convenient synthesis of the ruthenium complexes $CpRu(diene)X$ ($X = Cl, Br, I$) by naphthalene substitution in $[CpRu(C_{10}H_8)]^+$ ”, *Mendeleev Commun.* **2011**, 21, 82-83.
- ¹⁰⁵ R. M. Fairchild, K. T. Holman, “Facile, Near-Quantitative, Aqueous Routes to Nearly Any $[Cp^*Ru(\eta^6\text{-arene})]Cl$ Compound”, *Organometallics* **2007**, 26, 3049-3053.
- ¹⁰⁶ D. S. Perekalin, E. E. Karslyan, E. A. Trifonova, A. R. Kudinov *et al.*, “Synthesis of Ruthenium Half-Sandwich Complexes by Naphthalene Replacement in $[CpRu(C_{10}H_8)]^+$ ”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 481-493.
- ¹⁰⁷ R. L. Cordiner, D. Albesa-Jové, R. L. Roberts, P. J. Low *et al.*, “Syntheses and molecular structures of group 8 benzonitrile complexes”, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 4908-4919.

-
- ¹⁰⁸ S. P. Nolan, K. L. Martin, E. D. Stevens, P. J. Fagan, “Enthalpies of reaction of ruthenium complex $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3^+\text{O}_3\text{SCF}_3^-$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) with arenes. Solution thermochemical study of arene binding to the Cp^*Ru^+ fragment”, *Organometallics* **1992**, *11*, 3947-3953.
- ¹⁰⁹ a) S. D. Pike, F. M. Chadwick, N. H. Rees, S. A. Macgregor *et al.*, “Solid-State Synthesis and Characterization of σ -Alkane Complexes, $[\text{Rh}(\text{L}_2)(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{H}_{12})][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ ($\text{L}_2 =$ Bidentate Chelating Phosphine)”, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 820–833. b) L. Oehninger, L. N. Küster, C. Schmidt, I. Ott *et al.*, “A Chemical–Biological Evaluation of Rhodium(I) *N*-Heterocyclic Carbene Complexes as Prospective Anticancer Drugs”, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17871-17880.
- ¹¹⁰ a) P. Tian, H.-Q. Dong, G.-Q. Lin, “Rhodium-Catalyzed Asymmetric Arylation”, *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 95-119. b) C. Defieber, H. Grützmacher, E. M. Carreira, “Chiral Olefins as Steering Ligands in Asymmetric Catalysis”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4482-4502.
- ¹¹¹ Y. Wakatsuki, O. Nomura, K. Kitaura, H. Yamazaki *et al.*, “Cobalt metallacycles. 11. On the transformation of bis(acetylene)cobalt to cobaltacyclopentadiene”, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1907-1912.
- ¹¹² A. Van Der Ent, A. L. Onderdelinden, R. A. Schunn, “Chlorobis(Cyclooctene)Rhodium(I) and–Iridium(I) Complexes”, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 90-92.
- ¹¹³ P. Hofmann, C. Meier, U. Englert, M. U. Schmidt, “Bis(di-*tert*-butylphosphanyl)methan-Komplexe des Rhodiums: Geometrie, Elektronenstruktur und Derivate des 14-Elektronenteilchens $[\text{Rh}(\text{dtbpm})\text{Cl}]$. Molekülstruktur von $\text{Rh}(\text{dtbpm})\text{Cl}(\text{PMe}_3)$ ”, *Chemische Berichte* **1992**, *125*, 353-366.
- ¹¹⁴ R. Cramer, L. P. Seiwel, “Nucleophilic displacement of ethylene from $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ”, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 245-252.
- ¹¹⁵ R. Uson, L. A. Oro, C. Foces-Foces, F. H. Cano *et al.*, “Cationic rhodium tetrafluorobenzobarrelene complexes with diolefin or arene ligands, crystal

structures of [Rh(TFB)(arene)]ClO₄, (arene = C₆Me₆, C₆H₃Me₃, C₆H₄Me₂)”, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 215, 241-253.

¹¹⁶ C. J. Elsevier, B. Kowall, H. Kragten, “Steric and Electronic Effects on the ¹⁰³Rh NMR Shifts of (COD)Rh(phosphine) Complexes”, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4836-4839.

¹¹⁷ M.-G. Choi, T. C. Ho, R. J. Angelici, “Arene Binding Affinities in [CpRu(η⁶-arene)]⁺ Complexes: Models for the Adsorption of Arenes on Hydrodesulfurization Catalysts”, *Organometallics* **2008**, 27, 1098-1105.

¹¹⁸ M. Green, T. A. Kuc, “Cationic transition-metal complexes. Part II. The reaction of arenes and olefins with bis(cyclo-octa-1,5-diene or norbornadiene)rhodium tetrafluoroborate”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 832-839.

¹¹⁹ V. Michelet, P. Y. Toullec, J.-P. Genet, “Cycloisomerization of 1,*n*-Enynes: Challenging Metal-Catalyzed Rearrangements and Mechanistic Insights”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4268 -4315

¹²⁰ E. Cristóbal-Lecina, A. R. Costantino, A. Grabulosa, A. Riera *et al.*, “Rhodium-Catalyzed Pauson–Khand Reaction Using a Small-Bite-Angle *P*-Stereogenic C₁-Diphosphine Ligand”, *Organometallics* **2015**, 34, 4989-4993.

¹²¹ D. Tanaka, Y. Sato, M. Mori, “Ruthenium-Catalyzed [2 + 2 + 2] Cocyclization of Diene-yne”, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7730-7731.

¹²² K. Kirchner, M. J. Calhorda, R. Schmid, L. F. Veiros, “Mechanism for the Cyclotrimerization of Alkynes and Related Reactions Catalyzed by CpRuCl”, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11721-11729.

¹²³ R. Cramer, J. A. McCleverty, J. Bray, “Di-μ-Chloro-Tetrakis(Ethene) Dirhodium(I): [Rh(Cl)(C₂H₄)₂]₂”, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 86-88.

¹²⁴ R. Gleiter, R. Merger, B. Treptow, W. Wittwer *et al.*, “An Improved Synthesis of Cyclic Dialkynes”, *Synthesis* **1993**, 558-560.

-
- ¹²⁵ S. Brun, O. Torres, A. Pla-Quintana, K.-R. Porschke *et al.*, “Nickel(0) Complexes of Acyclic Polyunsaturated Aza Ligands”, *Organometallics* **2013**, *32*, 1710-1720.
- ¹²⁶ U. Koelle, T. Ruether and W. Kläui, “Chemistry of [Cp★RuOMe]₂: XI. Reactions with P(OMe)₃”, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 99-103.
- ¹²⁷ A. Dondana, F. Morandini, I. Munari, G. Pilloni *et al.*, “Pentamethylcyclopentadienyl ruthenium(II) complexes containing chiral diphosphines: synthesis, characterisation and electrochemical behaviour. X-ray structure of (η⁵-C₅Me₅)Ru{(S,S)-Ph₂PCH(CH₃)CH(CH₃)PPh₂}Cl”, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *282*, 163-172.
- ¹²⁸ H. Nagashima, K. Mukai, Y. Shiota, K. Yamaguchi *et al.*, “Oxidative addition of allylic halides to ruthenium(II) compounds. Preparation, reactions, and x-ray crystallographic structure of ruthenium(IV)-allyl complexes”, *Organometallics* **1990**, *9*, 799-807.
- ¹²⁹ U. Koelle, J. Kossakowski, “Pentamethylcyclopentadienylruthenium complexes: IV. Pentamethylcyclopentadienyl(halo)ruthenium(III, II/II, or II), and pentamethylcyclopentadienyl(alkoxo)ruthenium(II) complexes”, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 383-398.
- ¹³⁰ A. M. McNair, D. C. Boyd, K. R. Mann, “Synthesis and characterization of mixed-ligand cyclopentadienyl-pyrazolylborate complexes of ruthenium”, *Organometallics* **1986**, *5*, 303-310.
- ¹³¹ F. Bianchi, M. C. Gallazzi, L. Porri, P. Diverci, “Disproportionation of the cyclooctene ligand in the reaction of [IrCl(C₈H₁₄)₂]₂. With AgOCOCF₃: formation of [Ir(OCOCF₃)(C₈H₁₄)₂]₂ and [Ir(OCOCF₃)(1,5-C₈H₁₂)₂] and their conversion into cationic arene complexes”, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *202*, 99-105.
- ¹³² C. J. Elcevier, J. M. Ernting, W.G. J. de Lange, “Easy access to ¹⁰³Rh n.m.r. parameters of rhodium(organo) phosphine compounds *via* ³¹P detected indirect two-dimensional ³¹P, ¹⁰³Rh{¹H} n.m.r. spectroscopy”, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 585-586.