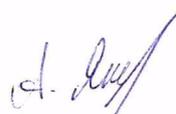


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИМ. Г.А. РАЗУВАЕВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

  
на правах рукописи

ЯКУБ АРКАДИЙ МАРКОВИЧ

**СОЕДИНЕНИЯ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С РЕДОКС-  
АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ В КАТАЛИЗЕ РЕАКЦИЙ АЛКЕНОВ И  
АЛКИНОВ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор,  
член-корреспондент РАН И.Л. Федюшкин

Нижний Новгород – 2019

## Содержание

Введение .....	3
Глава I. Литературный обзор.....	9
1.1 Реакции гидроаминирования алкенов.....	9
1.1.1 Реакции внутримолекулярного гидроаминирования аминокленов ....	10
1.1.2 Реакции межмолекулярного гидроаминирования виниларенов .....	22
1.1.3 Реакции гидроаминирования сопряжённых 1,3-диенов.....	29
1.2 Реакции гидроарилрования алкинов .....	34
1.3 Реакции гидроаминирования и гидроарилрования, катализируемые комплексами на основе dpp-bian .....	41
Глава II. Результаты и их обсуждение .....	47
2.1 Реакции гидроаминирования алкенов.....	47
2.1.1 Реакции внутримолекулярного гидроаминирования аминокленов. ...	47
2.1.2 Сочетание дифенилацетонитрила с аллилбромидом.....	50
2.1.3 Реакции межмолекулярного гидроаминирования алкенов .....	55
2.2 Реакции гидроарилрования алкинов .....	66
Заключение .....	79
Глава 3. Экспериментальная часть.....	81
Выводы .....	90
Список литературы .....	91

## Введение

### Актуальность проблемы

Процессы образования связей углерод-углерод и углерод-гетероатом являются крайне необходимыми для нужд промышленности и фармацевтики. В последнее время наиболее актуальным становится разработка таких методов синтеза, которые позволяют получать различные органические субстраты наименее затратными путями. Одними из таких путей являются реакции гидроаминирования и гидроарилирования непредельных органических субстратов, таких как алкены и алкины. Эти реакции позволяют получать ценные органические субстраты в одну стадию и являются неотъемлемой частью концепции «зеленой химии», которая в последние годы становится всё более популярной, в том числе и потому что наблюдается значительный рост экологических проблем.

Традиционно, в качестве катализаторов процессов гидроаминирования и гидроарилирования используются соединения переходных металлов. Однако их высокая стоимость и, в некоторых случаях, токсичность делает исследования по использованию в качестве катализаторов этих процессов соединений непереходных металлов актуальной задачей. Соединения непереходных металлов в большинстве своем значительно более доступны и безопасны. Однако, в отличие от переходных металлов, обычно имеющих несколько возможных степеней окисления в образуемых ими соединениях, непереходные металлы, как правило, имеют одну характерную степень окисления. Поэтому перспективным выглядит сочетание лигандов, которые могут изменять своё окислительно-восстановительное состояние (редокс-активные лиганды) с ионами непереходных металлов. В последние годы отмечается рост интересов ученых к таким редокс-активным лигандам как аценафтен-1,2-диимины. Благодаря наличию  $\pi$ -электронной системы (два электрона на нафталиновой части молекулы, два – на диазациеновой) данные лиганды в комплексах способны принимать или отдавать электроны при присоединении различных субстратов, оставаясь при этом связанными с ионом комплексообразователя.

С другой стороны в последние годы всё более популярным становится использование комплексов редко- и щелочноземельных металлов с различными N,N-хелатирующими лигандами в качестве катализаторов реакций функционализации непредельных органических субстратов. Поэтому исследования каталитической активности комплексов лития, магния, кальция и галлия в реакциях гидроаминирования и гидроарилирования алкенов и алкинов является актуальной задачей как с точки зрения замены систем на основе переходных металлов на соединения непереходных металлов, так и с позиции нахождения данной работы в русле популярных современных исследований ведущих научных групп.

В настоящей работе представлены результаты исследований каталитической активности известных и вновь полученных комплексов лития, магния и кальция с аценафтен-1,2-дииминным лигандом dpp-bian (dpp-bian = 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) в реакциях внутри- и межмолекулярного гидроаминирования алкенов и изопрена, а также продемонстрированы возможности комплекса (dpp-bian)Ga-Ga(dpp-bian) и его аддукта с фенилацетиленом [(dpp-bian)(PhC=CH)Ga]<sub>2</sub> в реакциях гидроарилирования алкинов.

### **Цель и задачи диссертационной работы**

Цель работы состоит в демонстрации каталитических свойств аценафтен-1,2-дииминных производных лития, магния, кальция и галлия в реакциях гидроаминирования и гидроарилирования алкенов и алкинов. В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

1) Исследование каталитической активности комплексов (dpp-bian)Mg(thf)<sub>3</sub> и (dpp-bian)Ca(thf)<sub>4</sub> в реакциях внутримолекулярного гидроаминирования аминоалкенов

2) Исследование каталитической активности комплексов  $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{thf})_3$  и  $(\text{dpp-bian})\text{Ca}(\text{thf})_4$  в реакциях межмолекулярного гидроаминирования виниларенов и изопрена

3) Синтез новых комплексов, способных катализировать реакции межмолекулярного гидроаминирования виниларенов и изопрена

4) Исследование каталитической активности комплекса  $(\text{dpp-bian})\text{Ga-Ga}(\text{dpp-bian})$  и его аддукта с фенилацетиленом  $[(\text{dpp-bian})(\text{PhC}=\text{CH})\text{Ga}]_2$  в реакциях гидроариллирования алкинов

### Объекты и предмет исследования

Комплексы магния и кальция, содержащие  $\text{dpp-bian}$  в форме дианиона  $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{thf})_3$ ,  $(\text{dpp-bian})\text{Ca}(\text{thf})_4$  и  $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{thf})_3$  ( $\text{pyr} = \text{пирролидин}$ ). Анион-радикальные комплексы  $(\text{dpp-bian})\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  и  $[(\text{dpp-bian})\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}][\text{Na}(\text{C}_7\text{H}_8)]$ . Комплекс  $(\text{dpp-bian})\text{Ga-Ga}(\text{dpp-bian})$ . Непредельные субстраты – аминоалкены, виниларены, изопрен, алкины.

Научная новизна и практическая ценность работы состоят в следующем:

– Изучена каталитическая активность комплексов  $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{thf})_3$  и  $(\text{dpp-bian})\text{Ca}(\text{thf})_4$  в реакциях внутримолекулярного гидроаминирования аминоалкенов. Получено новое органическое соединение 2-метил-4-фенил-4-циклогескилпирролидин циклизацией соответствующего аминопентена с использованием комплекса  $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{thf})_3$ .

– Изучена каталитическая активность комплексов  $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{thf})_3$ ,  $(\text{dpp-bian})\text{Ca}(\text{thf})_4$  и  $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{pyr})_3$   $(\text{dpp-bian})\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  и  $[(\text{dpp-bian})\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}][\text{Na}(\text{C}_7\text{H}_8)]$  в реакциях межмолекулярного гидроаминирования виниларенов и изопрена. Установлено, что их каталитическая активность не

уступает, а в некоторых случаях превосходит активность известных катализаторов этих реакций.

– Изучена каталитическая активность комплекса  $(\text{dpp-bian})\text{Ga-Ga}(\text{dpp-bian})$  в реакциях гидроариллирования алкинов. Установлено, что комплекс  $[(\text{dpp-bian})(\text{PhC}=\text{CH})\text{Ga}]_2$  является самым эффективным на сегодняшний день катализатором присоединения нафтола-1 к фенилацетилену, а также изучены его возможности в синтезе новых гетероциклических хроменов.

### **На защиту выносятся**

– Экспериментальные данные о каталитической активности комплексов  $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{thf})_3$  и  $(\text{dpp-bian})\text{Ca}(\text{thf})_4$  в реакциях внутримолекулярного гидроаминирования aminoalkенов.

– Экспериментальные данные о каталитической активности комплексов  $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{thf})_3$ ,  $(\text{dpp-bian})\text{Ca}(\text{thf})_4$  и  $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{pyr})_3$   $(\text{dpp-bian})\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  и  $[(\text{dpp-bian})\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}][\text{Na}(\text{C}_7\text{H}_8)]$  в реакциях межмолекулярного гидроаминирования виниларенов и изопрена.

– Результаты исследований реакций фенилацетилена с конденсированными ароматическими субстратами, катализируемые комплексом  $[(\text{dpp-bian})(\text{PhC}=\text{CH})\text{Ga}]_2$ . Экспериментальные данные о синтезе новых гетероциклических хроменов.

### **Апробация работы**

Результаты диссертационной работы были представлены на XX и XXI Нижегородских сессиях молодых ученых (2015, 2016) на Международной конференции “Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges” (VI Razuvaev lectures) (Нижний Новгород – Чебоксары – Казань – Самара – Нижний Новгород, 2015) и на XXVII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Нижний Новгород, 2017).

### **Публикации**

Основное содержание работы опубликовано в 3 статьях и 4 тезисах докладов.

### **Личный вклад автора**

Автором собраны и систематизированы литературные данные по теме исследования, представленные в Главе 1 (литературный обзор); он играл ключевую роль в проведении экспериментов по синтезу и идентификации объектов исследования; рентгеноструктурные исследования выполнены д.х.н. Фукиным Г.К., к.х.н. Барановым Е.В. и Черкасовым А.В., исследования методом ЭПР – д.х.н. Пискуновым А.В., методом ИК спектроскопии – к.х.н. Хамалетдиновой Н.М. и к.х.н. Кузнецовой О.В. При участии к.х.н. Москалева М.В., к.х.н. Морозова А.Г. и научного руководителя автором обобщены экспериментальные данные и сформулированы выводы по результатам работы; в соавторстве им подготовлены и опубликованы в виде статей и тезисов докладов материалы диссертации; автор неоднократно представлял полученные результаты в виде устных и стендовых докладов на конференциях и семинарах.

### **Структура диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы (287 наименований). Работа изложена на 124 страницах машинописного текста, включает 8 таблиц, 81 схему и 15 рисунков.

### **Соответствие диссертации паспорту специальности**

Изложенный материал и полученные результаты по своим целям, задачам, научной новизне, содержанию и методам исследования соответствуют п.1

«Выделение и очистка новых соединений», п.3 «Исследование механизмов и стереохимии химических реакций» и п.7 «Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений»» паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений и решают одну из основных задач химии элементоорганических соединений – изучение строения, физико-химических свойств и реакционной способности элементоорганических соединений.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-13-01063).

## Глава I. Литературный обзор

### 1.1 Реакции гидроаминирования алкенов

Разработке эффективных катализаторов реакций образования связей углерод-азот уделялось значительное внимание в течение последних 150 лет из-за важности азотсодержащих соединений в биологических системах и применения в фармацевтике [1, 2]. Несмотря на большое количество разработанных в этот период способов образования углерод-азотных связей, гидроаминирование алкенов представляет один из наиболее привлекательных и эффективных путей. Каталитическое гидроаминирование алкенов, алленов и диенов приводит к аминам, имидам и енаминам (схема 1) [3–6]. Реакции могут также протекать внутримолекулярно.

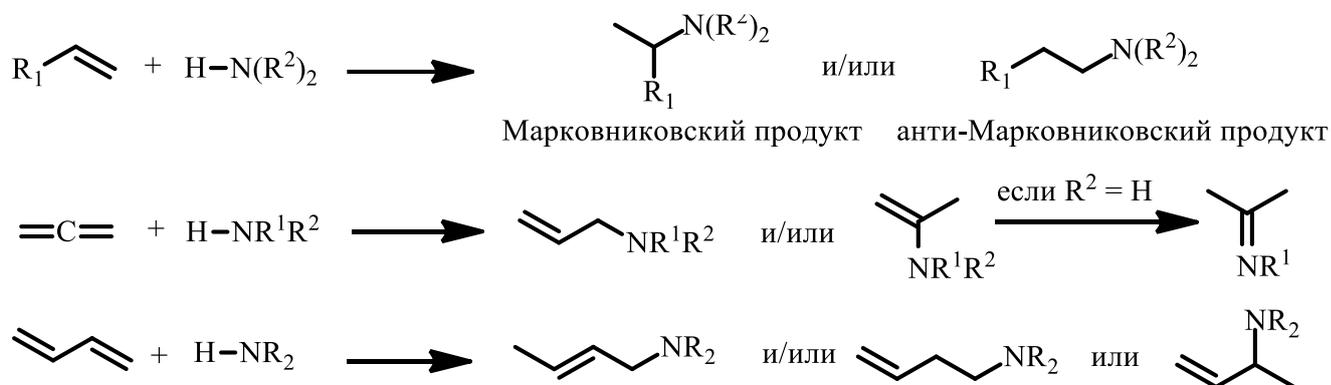


Схема 1

Простота, высокая атомная экономичность и использование легкодоступных и недорогих исходных материалов делают реакцию гидроаминирования весьма желательным процессом для синтеза крупнотоннажных химических веществ, а также фармацевтических препаратов. Несмотря на то, что первые нерегулярные исследования появились около 20 лет назад, в последнее десятилетие их количество резко изменилось [3]. Реакция

гидроаминирования обеспечивает прямой, безотходный доступ к алкиламинам и азотсодержащим гетероциклам. В простейших случаях в качестве исходных субстратов используются алкены и аммиак.

Доступны самые разнообразные каталитические системы на основе щелочных [7], щелочноземельных [8, 9], редкоземельных элементов [10, 11], металлов IV и V группы [12], а также соединений поздних переходных металлов [13–18]. Менее применимыми являются кислотные каталитические системы Бренстеда и Льюиса [4, 19, 20]. Многие из каталитических систем весьма специфичны по отношению к субстратам, причем лишь ограниченное число применимо к широкому кругу субстратов. Другим вызовом для исследователей является контроль региоселективности марковниковского или антимарковниковского присоединения [21] и 1,2/1,4-присоединение к диенам. Селективность этих процессов можно контролировать правильным выбором катализатора.

### **1.1.1 Реакции внутримолекулярного гидроаминирования aminoалкенов**

Внутримолекулярное гидроаминирование алкеноаминов привлекло внимание многих исследовательских групп. Большое количество каталитических систем на основе щелочных, щелочноземельных, ранних и поздних переходных металлов эффективно катализируют циклизацию aminoалкенов. Для внутримолекулярного гидроаминирования aminoалкенов можно использовать как и относительно простые литиевые прекатализаторы типа  $n\text{-BuLi}$  и LDA [22–26] так и более сложные аксиально-хиральные амиды лития [27]. Циклизация первичных и вторичных алкениламинов дает производные пирролидина и пиперидина. Образование азепанов или более крупных азациклов в присутствии амидов лития в настоящее время не известно. Основность катализаторов на основе щелочных металлов часто приводит к нежелательным побочным реакциям, таким, например, как миграция двойной связи. Для простой каталитической системы на основе  $n\text{-BuLi}$  эту побочную реакцию можно

подавить, использованием смеси растворителей тетрагидропиран (THP)-толуол (схема 2) [26].

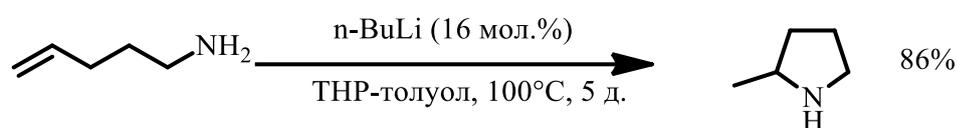


Схема 2

Реакция протекает исключительно по *экзо*-пути, подобно реакциям циклизации, катализируемым редкоземельными и ранними переходными металлами. Высокая нуклеофильность и основность органолитиевых реагентов существенно ограничивает диапазон толерантных функциональных групп.

Системы на основе щелочноземельных металлов, содержащие магний, кальций, стронций и барий, в целом более реакционноспособны и менее основны, чем катализаторы на основе лития, однако к ним применимы аналогичные ограничения в отношении их толерантности к функциональной группе [28–30]. 5-7-членные азициклы доступны с помощью *экзо*-циклизации соответствующих аминопентенов, аминогексенов и аминогептенов. Скорость реакции значительно уменьшается с увеличением числа заместителей при двойной связи. В то время как гем-дизамещенные алкены все еще подвергаются циклизации (схема 3), [28]. 1,2-дизамещенные алкены и высшие замещенные алкены не вступают в реакцию даже при повышенных температурах.

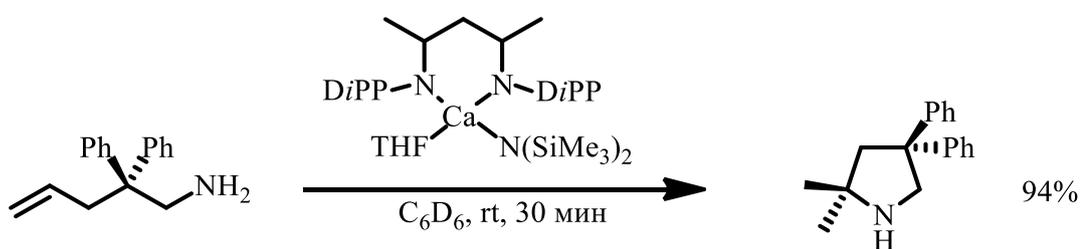


Схема 3

За исключением катализаторов на основе щелочноземельных металлов катализаторы на основе редкоземельных металлов являются наиболее активными

катализаторами внутримолекулярного гидроаминирования N-незащищенных первичных и вторичных аминов [3, 10, 11]. Подобно каталитическим системам на основе щелочных и щелочноземельных металлов, все циклизации протекают с исключительной *экзо*-селективностью и позволяют синтезировать 5-7-членные циклы. Скорость циклизации уменьшается с увеличением размера кольца ( $5 > 6 > 7$ ), а увеличение стерической нагрузки гем-диалкильных заместителей приводит к повышению реакционной способности субстратов (схема 4) [31, 32]. Скорость циклизации также возрастает с увеличением ионного радиуса редкоземельного металла и увеличением открытости его координационной сферы. Металлоценовые катализаторы, как правило, превосходят по реакционной способности простые гомолептические трисамиды  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{La}$ ) [33, 34].

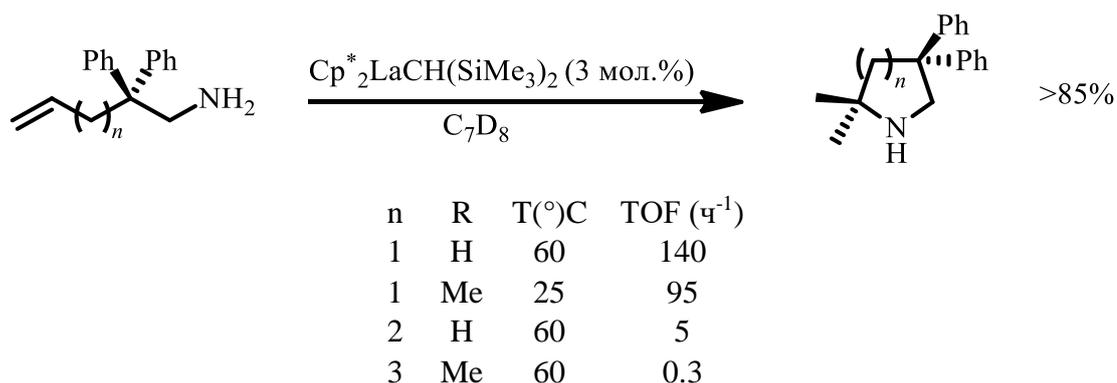


Схема 4

Реакционная способность 1,2- и *гем*-дизамещенных алкенов намного ниже реакционной способности терминальных алкенов (Схемы 5 [35] и 6 [33, 36]). Интересно, что образование пирролидинов и пиперидинов происходит с сопоставимыми скоростями, в отличие от результатов, полученных для терминальных алкенов.

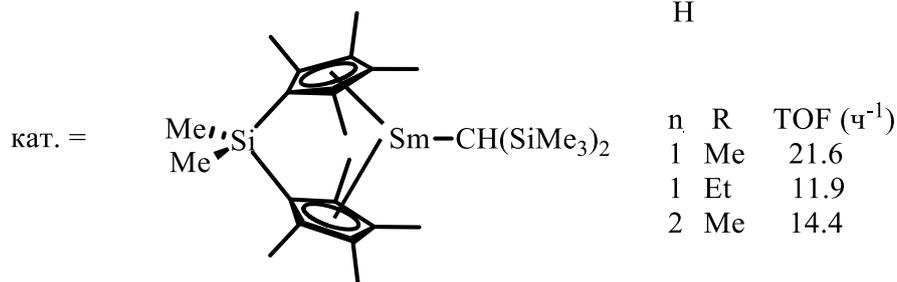
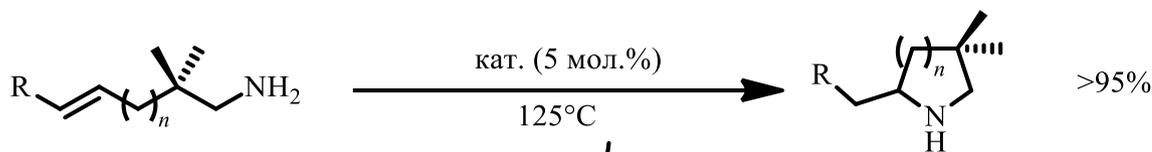
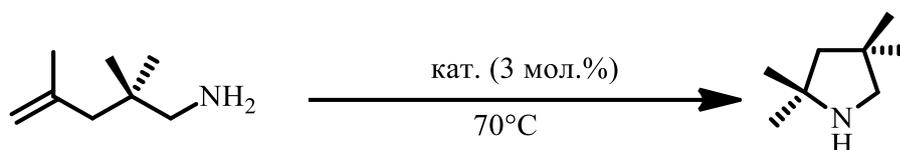


Схема 5



кат.	время (ч)	выход (%)
[Cp <sup>TMS</sup> ] <sub>2</sub> SmMe <sub>2</sub>	2	93
Y[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	8	94

Схема 6

Циклизация хиральных аминокленов может быть проведена с хорошей диастереоселективностью [32, 34, 37–42]. В то время как циклизация  $\alpha$ -замещенных производных аминокпентена приводит преимущественно к транс 2,5-дизамещенным пирролидинам (схема 7) [41]. Реакция аналогичных производных аминоксена приводит к образованию цис-2,6-дизамещенных пиперидинов (схема 8) [37].

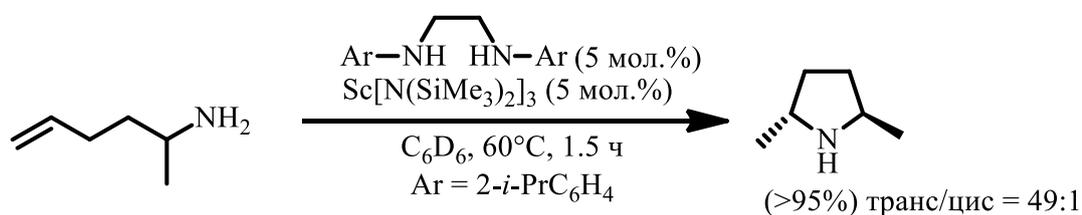


Схема 7

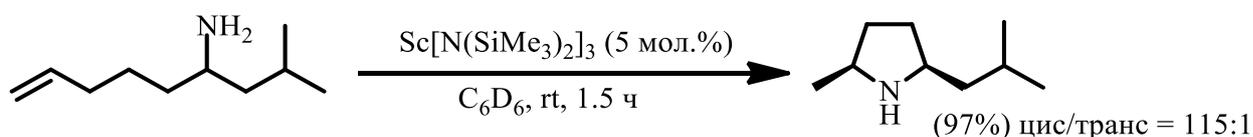


Схема 8

Предпочтительное образование транс-дизамещенных пирролидинов можно объяснить минимизацией 1,3-диаксиальных взаимодействий в переходном состоянии типа кресла, которое требует компланарного выравнивания связей М–N и C=C (рис. 1, левая сторона). Аналогичные аргументы для производных аминоксена говорят в пользу предпочтительного образования цис-2,6-дизамещенных пиперидинов (рис. 1, правая сторона). Близость стереоцентра имеет решающее значение, поскольку заместители, расположенные в более отдаленных положениях относительно аминогруппы, приводят к значительному уменьшению диастереоселективности.

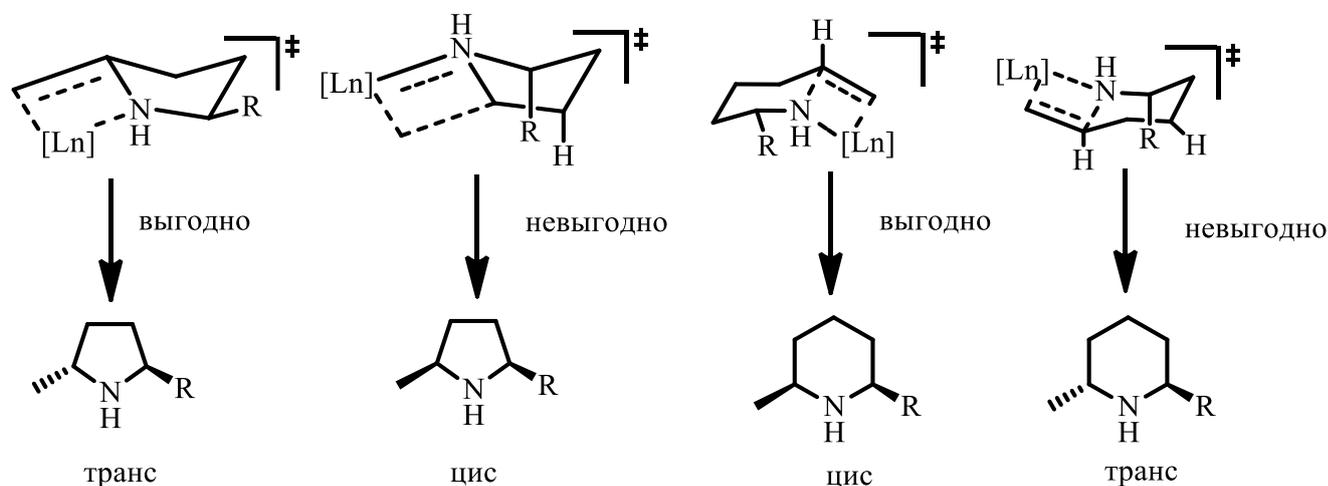
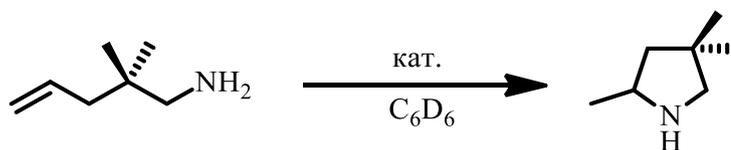


Рис.1. Стереомодели для наблюдаемой диастереоселективности при циклизации  $\alpha$ -замещенных аминопентеновых (левая сторона) и аминоксеновых (правая сторона) производных

По сравнению с гомогенными катализаторами гетерогенные катализаторы обеспечивают легкое отделение катализатора от реакционной смеси и имеют потенциал для рециркуляции. Сообщалось о нескольких попытках разработать гетерогенные катализаторы на основе лантаноидов. Стойкие к смоле лантаноидовые комплексы, присоединенные к амин-функционализированным сшитым полистирольным носителям, проявляют активность, аналогичную гомогенным катализаторам и могут быть использованы повторно, по меньшей мере, два раза (схема 9) [43]. Прививка гомолептических трисамидов на частично

дегидроксилированные мезопористые цеолиты приводит к активности, превышающей активность трисамидов в гомогенном растворе [44]. Активность уменьшается в ряду  $Y > La > Nd$  и также зависит от размера пор и морфологии частиц.



Катализатор	Цикл	T(°C)	Время (ч)
A (5 мол.%)	1	60	0.6
B (5 мол.%)	1	60	0.9
B (5 мол.%)	2	60	1.6
B (5 мол.%)	3	60	2.5
Y[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> (3 мол.%)	1	50	1.9
Y[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> @SBA-15LP (6 мол.%)	1	70	0.05
Y[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> @SBA-15LP (6 мол.%)	2	70	0.33
Y[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> @SBA-15LP (6 мол.%)	3	70	15

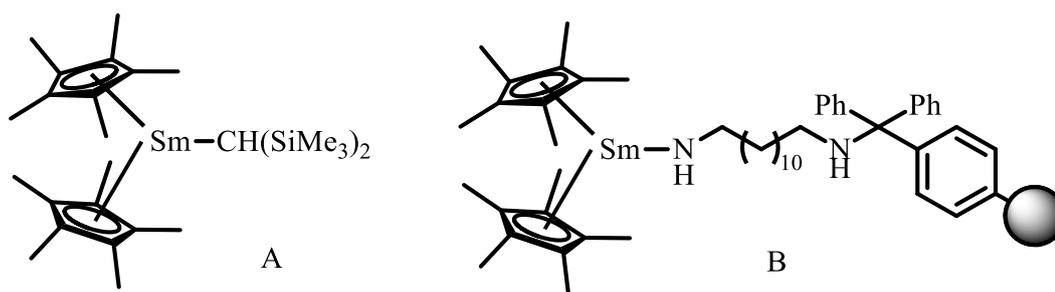


Схема 9

Комплексы металлов четвертой группы по некоторым характеристикам превосходят комплексы редкоземельных металлов. Они более терпимы к функциональным группам, легче синтезируются и проще в обращении. Комплексы на основе титана [45–57], циркония [46–49, 54, 56, 58–64], и гафния [48] катализируют гидроаминирование aminoalkенов. В простейших случаях коммерчески доступные гомолептические тетраамиды, такие как Ti(NMe<sub>2</sub>) [65] или Zr(NMe<sub>2</sub>) [66], являются катализаторами для субстратов, содержащих гем-диалкильные группы (схема 10). Катализаторы на основе металлов четвертой группы в целом демонстрируют более низкую каталитическую активность по сравнению с системами на основе редкоземельных металлов. Как правило,

реакционная способность уменьшается в ряду  $Zr > Hf > Ti$ . Нейтральные каталитические системы, за некоторыми исключениями (схема 11) [46, 56, 58, 61], более активны в отношении аминоалкенов с первичной аминогруппой, которые в каталитическом цикле образуют металл-имидный интермедиат по механизму [2+2]-циклоприсоединения [67, 68]. С другой стороны, катионные каталитические системы [47, 62], которые, работают через механизм метатезиса  $\sigma$ -связи подобно лантаноидам, ограничены аминоалкенами со вторичной аминогруппой [69]. Иллюстративным примером является катионный цирконоцен  $[Cp_2ZrMe]^+[MeB(C_6F_5)_3]^-$ , который циклизует N-метиламиноалкены даже в отсутствие гем-диалкильных заместителей (схема 12) в присутствии меньшего количества катализатора по сравнению с большинством других катализаторов на основе металлов четвертой группы [47].

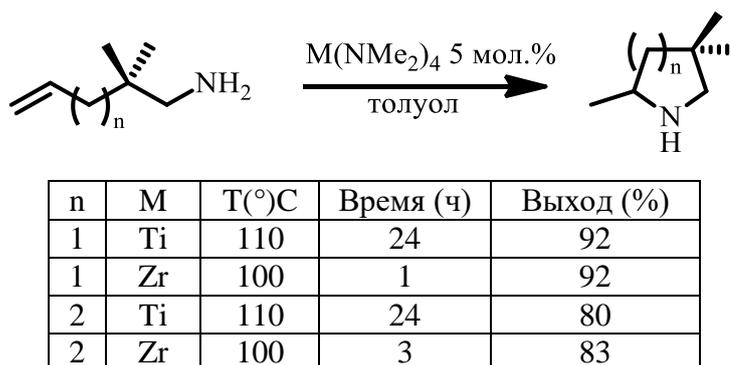
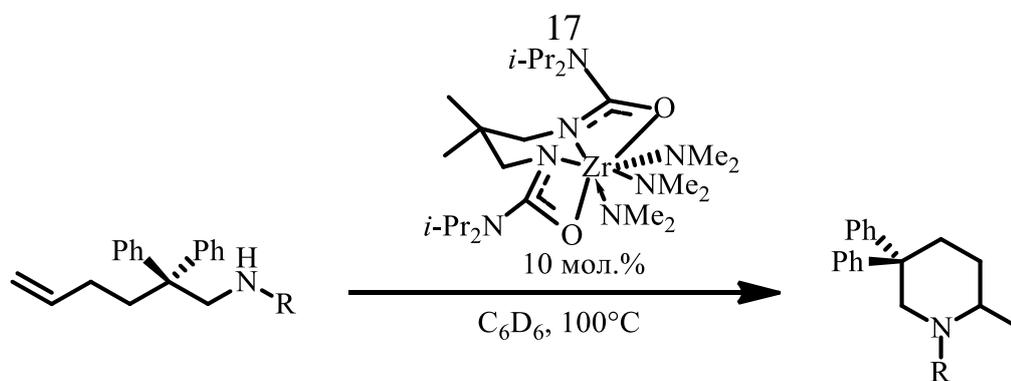


Схема 10



R	Время (ч)	Выход (%)
H	4	92
Me	4	90
	28	89
	48	87

Схема 11

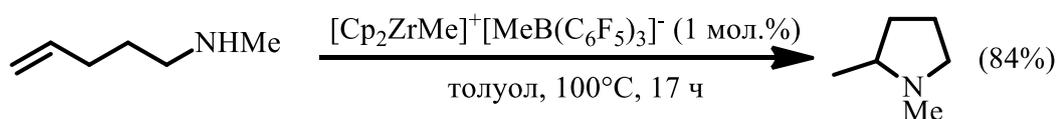


Схема 12

Значительное повышение каталитической активности достигается с помощью цвиттерионного циркониевого циклопентадиенилбис(оксазолидинил) боратного комплекса, который позволяет циклизовать активированные субстраты при комнатной температуре (схема 13) [70].

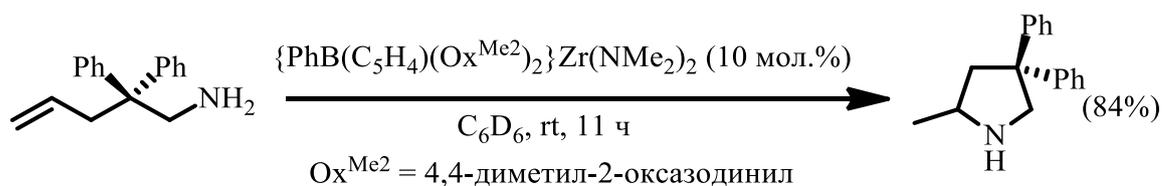


Схема 13

Аминотропилиевоцинковые комплексы катализируют гидроаминирование вторичных аминоалкенов (схема 14) [71], и толерантны к множеству функциональных групп, включая тиокетальные группы, силиловые эфиры и сульфонимиды [71–77]. Каталитическая активность возрастает при использовании соактиваторов типа анилинийбората, который генерирует активные каталитические частицы *in situ*.

Анилинийборат является подходящим сокатализатором [52] с сопоставимой реакционной способностью при повышенных температурах. В сочетании с диэтилцинком реакции легко протекают уже при комнатной температуре [78]. Механизмы реакций на данных катализаторах неизвестны и могут зависеть от того, протекают реакции через нейтральные или катионные интермедиаты.

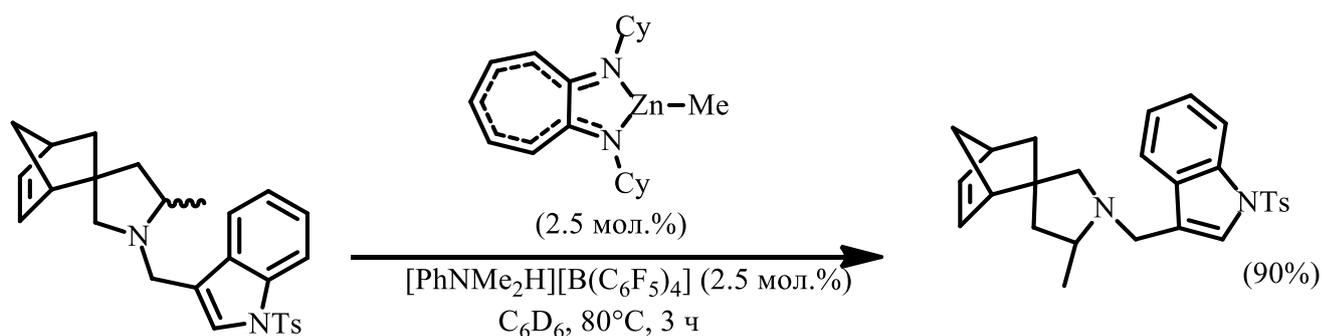


Схема 14

Катализаторы на основе поздних переходных металлов обычно менее эффективны, чем катализаторы на основе редкоземельных металлов. Их реакционная способность снижается от N-защищенных до вторичных аминоалкенов, известно также несколько систем, способных катализировать циклизацию первичных аминоалкенов. Тем не менее, повышенная толерантность к функциональным группам и простота реализации реакции являются преимуществом, стимулирующим дальнейшие исследования в этой области.

Циклизация первичных аминоалкенов катализируется комплексами платины [79, 80], золота [81], родия [82] и меди [83]. В большинстве случаев эти катализаторы либо требуют использования стехиометрических количеств

кислоты Бренстеда для завершения каталитического цикла, либо предназначены для активированных по Торпу-Ингольду (т.е. гем-замещенных) аминоалкенов (схема 15) [83].

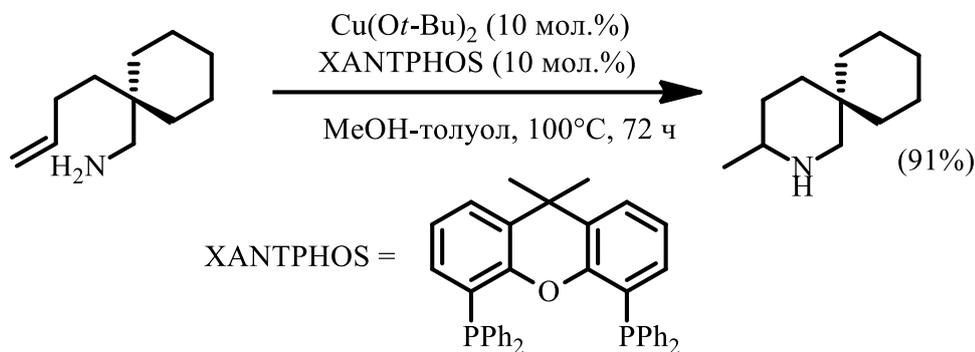


Схема 15

Однако существует родиевый катализатор, способный катализировать циклизацию незамещенных первичных аминоалкенов [84]. Циклизация вторичных аминоалкенов с использованием катализаторов на основе поздних переходных металлов проходит легче [81–83, 85–87]. Стерические и электронные особенности используемого лиганда оказывают значительное влияние на реакционную способность катализатора.

Реакционная способность PtCl<sub>2</sub> значительно усиливается монофосфиновым лигандом, что обеспечивает легкую циклизацию аминогексена при 80°C (Схема 16) [86]. Напротив, система, содержащая трифенилфосфин работает только при 120°C [87] и аналогична по реакционной способности без лиганда по типу PtCl<sub>2</sub> [88]. Диапазон допустимых функциональных групп значительно шире, чем у катализаторов на основе ранних переходных металлов, и даже включает незащищенные гидроксильные группы (схема 17) [82].

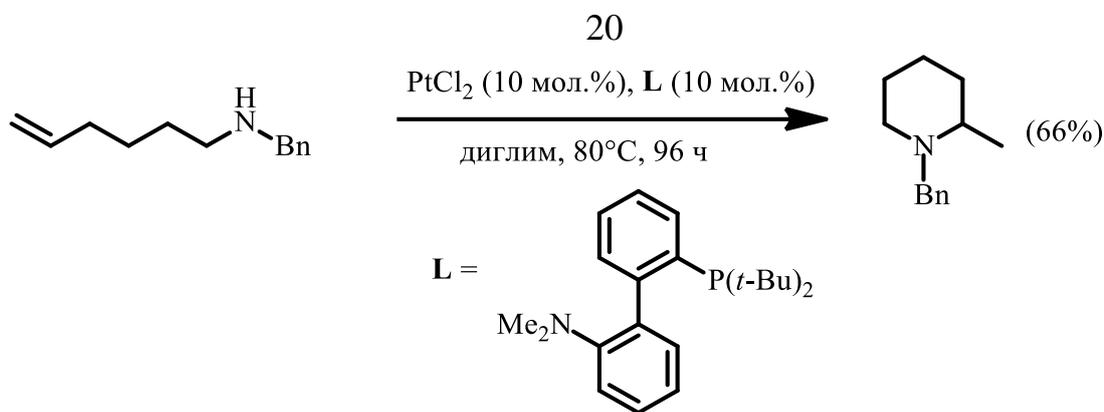


Схема 16

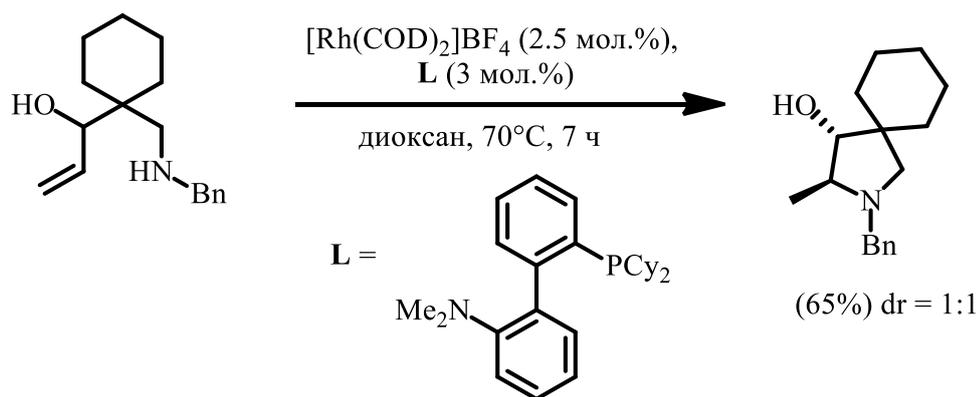


Схема 17

Реакции гидроаминирования алкенаминов, катализируемые соединениями поздних переходных металлов могут успешно протекать с субстратами, включающими разнообразные функциональные группы, например, сульфонидами [89], карбаматами [90–95], амидами [93, 95, 96] и мочевиной [97].

Многие реакции протекают при комнатной температуре. Типичным примером является катализируемая золотом циклизация N-алкенилмочевины с использованием N-гетероциклического карбенового комплекса (схема 18) [97].

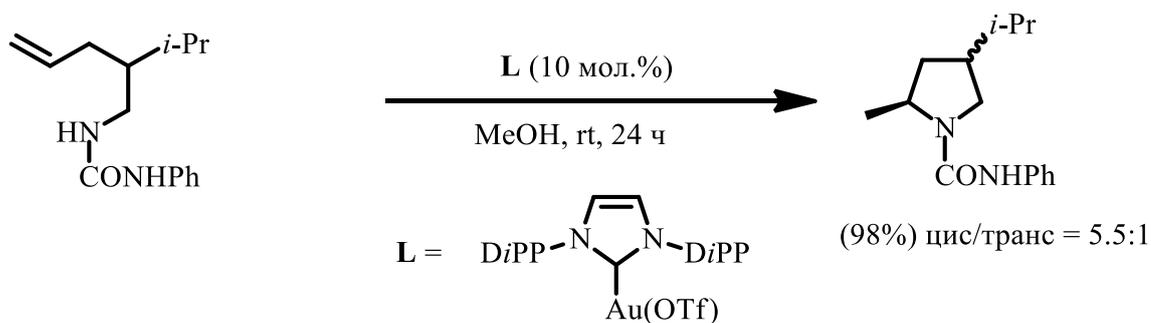


Схема 18

Следует, однако, отметить, что пониженная основность N-защищенных алкениламинов позволяет проводить их циклизацию в присутствии кислотных катализаторов Бренстеда (схема 19). Некоторые из описанных реакций, катализируемые комплексами металлов, могут протекать в присутствии кислотного сокатализатора [98–101].

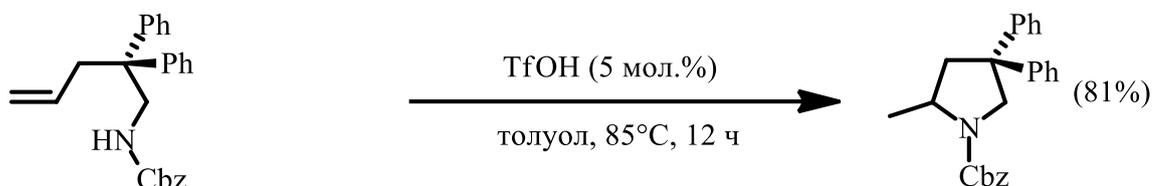


Схема 19

5-эндо-Циклизация аминокленов не наблюдается в катализируемых комплексами металлов реакциях, но наблюдаются в кислотно-катализируемых процессах (схема 20) [100].

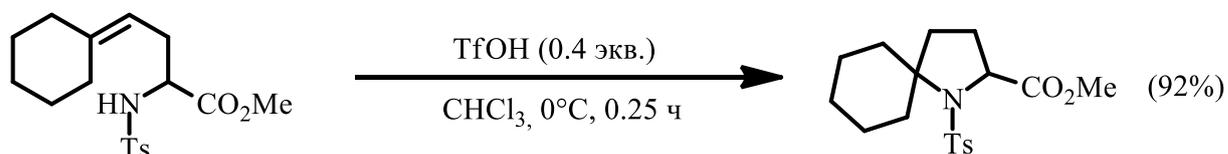


Схема 20

### 1.1.2 Реакции межмолекулярного гидроаминирования виниларенов

Реакционная способность двойной связи в виниларенах значительно возрастает за счет сопряжения с ароматической системой. Поэтому виниларены обычно более активны в реакциях гидроаминирования по сравнению с простыми неактивированными алкенами, особенно в межмолекулярных процессах. Несколько каталитических систем с кислотами и основаниями Бренстеда, а также катализаторы на основе ранних и поздних переходных металлов успешно применяются в меж- и внутримолекулярных процессах гидроаминирования виниларенов с N-незащищенными и N-защищенными аминами различной основности. Особое внимание исследователи уделяют контролю региоселективности. Следует отметить, что это не относится к реакциям электронодефицитных виниловых аренов (например, винилпиридинов, поскольку они представляют собой типичные акцепторы Михаэля с различной реакционной способностью).

Виниларены и производные стильбена вступают в реакцию с аммиаком и первичными аминами при облучении в присутствии дицианобензола [102–104].

Виниларены легко реагируют с аминами в щелочных условиях. Металлический натрий катализирует гидроаминирования стирола вторичными [105] или первичными [106, 107] алифатическими аминами при комнатной температуре. Реакция проходит преимущественно с антимарковниковской селективностью (схема 21) [105].

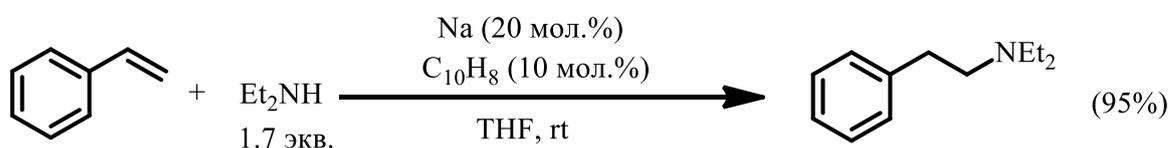


Схема 21

Легко доступные алкиллитиевые реагенты также могут быть использованы в качестве гомогенных катализаторов основного типа для антимарковниковского присоединения первичных [108, 109] и вторичных [108, 110, 111] аминов к

производным стирола. Реакции обычно протекают с хорошими выходами с образованием производных  $\beta$ -фенилэтиламина (схема 22) [111]. К сожалению, аммиак не проявляет той же реакционной способности, что и первичные и вторичные амины.

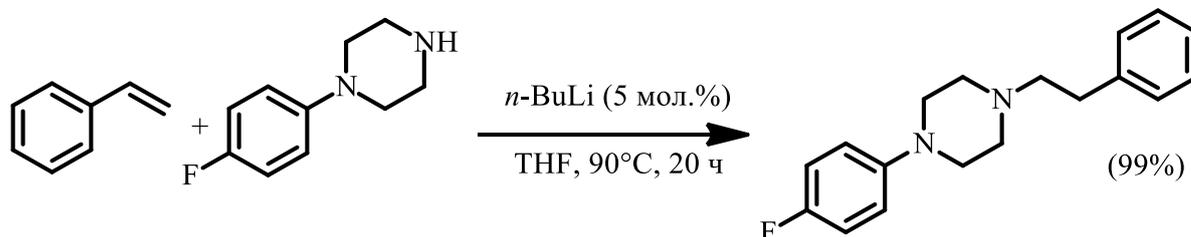


Схема 22

Амид лития  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  катализирует добавление алифатических и (особенно) ароматических аминов к виниларенам [112]. Каталитическая активность увеличивается за счет добавления TMEDA, и реакция может проводиться без растворителя. Более реакционноспособные первичные алифатические амины образуют продукты двойного гидроаминирования, в дополнение к целевым вторичным аминам, хотя получение последних может быть подавлено с использованием избытка амина (схема 23). Менее реакционноспособные ароматические амины и  $\alpha$ - и  $\beta$ -замещенные виниларены дают исключительно соответствующие продукты моногидроаминирования [112]. Другие легко доступные катализаторы на основе щелочных металлов включают NaH [110], *t*-BuOK [109, 113, 114] и CsOH [115].

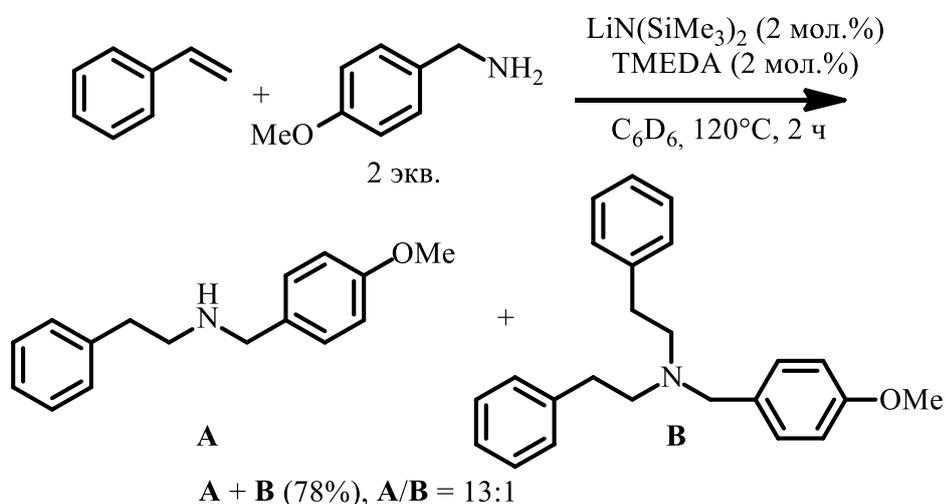


Схема 23

Некоторые из наиболее активных катализаторов гидроаминирования на основе редкоземельных металлов (в особенности это касается неодима и лантана) также проявляют реакционную способность в реакциях гидроаминирования виниларенов [116–118]. Селективность в этих реакциях преимущественно антимарковниковская, аналогично реакциям с использованием катализаторов на основе щелочных металлов (схема 24) [117].

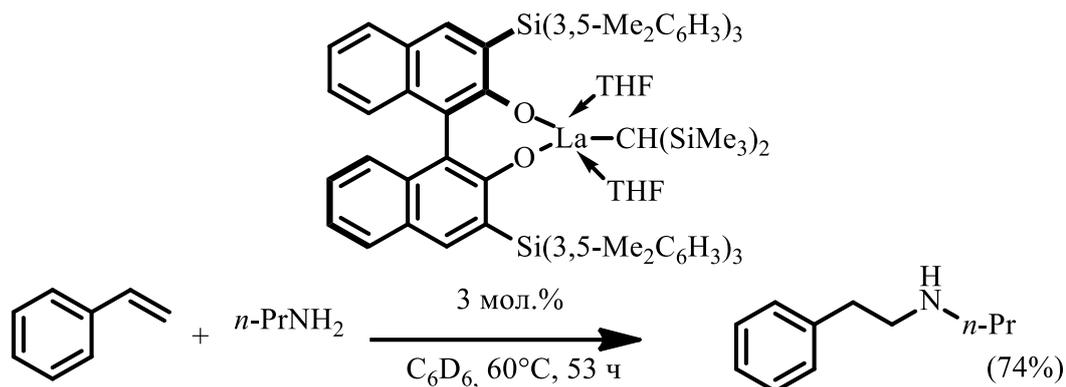


Схема 24

Ряд комплексов поздних переходных металлов катализирует присоединение N-незащищенных аминов к виниларенам. Наиболее активные каталитические системы базируются на таких металлах как палладий [119–127], рутений [128, 129] и родий [130–133].

Реакции гидроаминирования виниларенов, катализируемые комплексами палладия проходят региоселективно, в сторону продукта Марковникова. Обычно используют прекатализатор палладия(II) с громоздким хелатирующим дифосфиновым лигандом (схема 25) [120]. При добавлении ароматических аминов наблюдаются высокие выходы и отличная региоселективность.

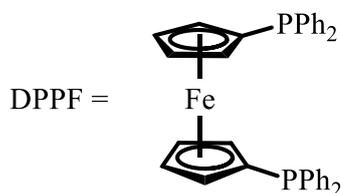
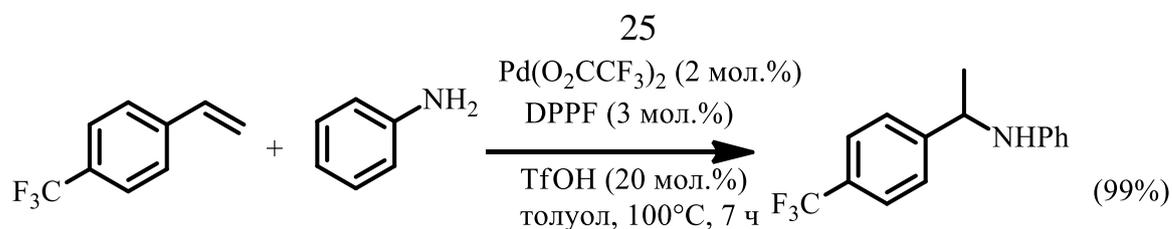


Схема 25

Следует отметить, что каталитические системы на основе палладия и дифосфинов не применимы к первичным алифатическим аминам, хотя они могут быть применены к вторичным алкилариламинам (схема 26) [120]. Кроме того, катализируемое палладием гидроаминирование виниларенов циклическими вторичными аминами легко проходит с отличной селективностью по Марковникову (схема 27) [122]. Реакции с ациклическими диалкиламинами идут медленнее (схема 28).

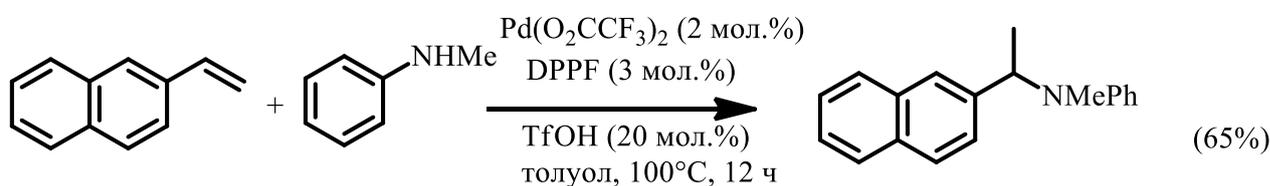


Схема 26

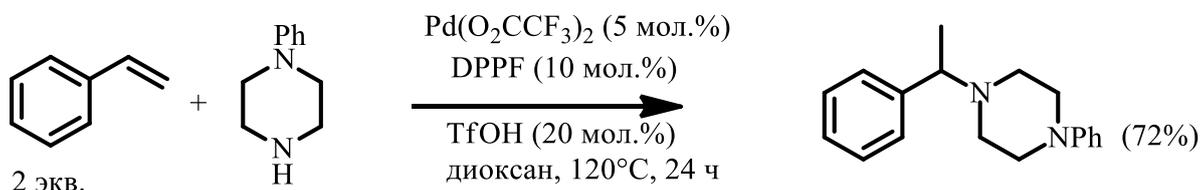


Схема 27

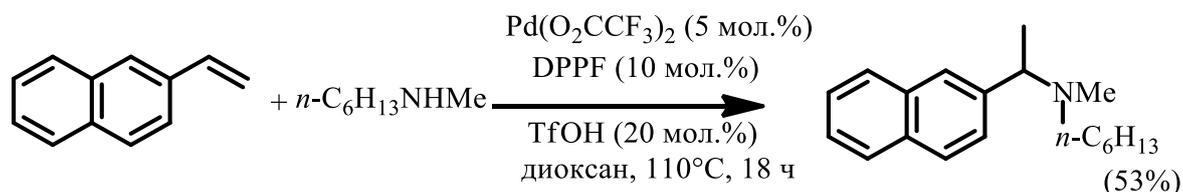


Схема 28

Комплексы родия(I) демонстрируют антимаковниковскую региоселективность в присоединении алифатических аминов к виниларенам [132, 133]. К сожалению, реакция сопровождается окислительным гидроаминированием с гидридным переносом, что приводит к значительному количеству соответствующего енамина (схема 29) [133]. Однако комплексы рутения(II) с дифосфинами катализируют антимаковниковское присоединение к виниларенам с отличной регио- и хемоселективностью без образования побочных продуктов окислительного гидроаминирования [128, 129]. Считается, что катализатор работает через  $\eta^6$ -координацию арена, а каталитическая активность усиливается наличием DPPP-лиганда (схема 30) [129].

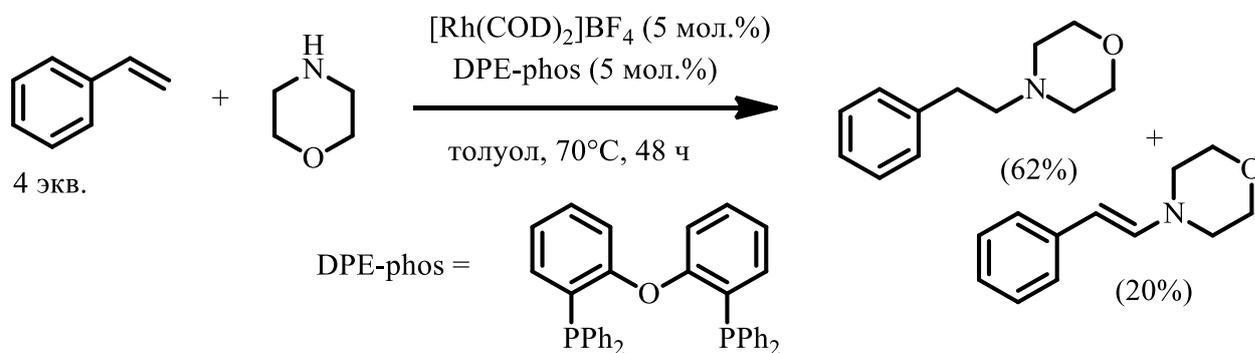


Схема 29

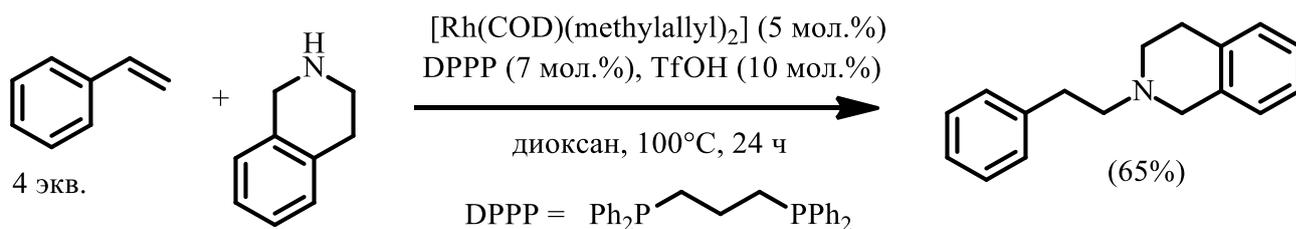


Схема 30

Известны некоторые другие каталитические системы на основе поздних переходных металлов для межмолекулярного гидроаминирования виниларенов. Димер Цейзе [PtCl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]<sub>2</sub> катализирует марковниковское присоединение карбоксамидов, сульфонамидов и карбаматов к производным стирола (схема 31) [134].

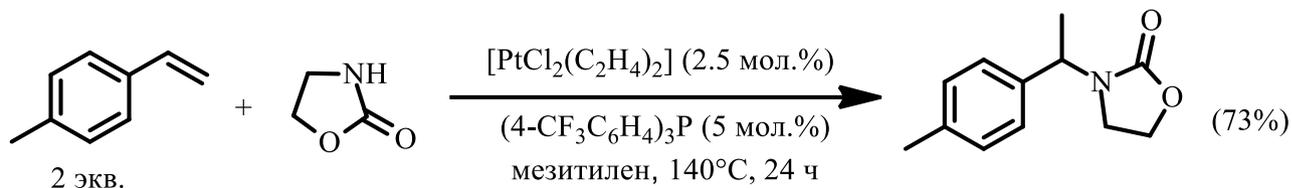


Схема 31

Присоединение сульфонамидов [89, 94] и циклических мочевинок [135] к виниларенам катализируется катионными фосфиновыми комплексами золота (I) (схема 32) [94]. Присоединение сульфонамидов также может катализироваться фосфиновыми соединениями меди (II) [136].

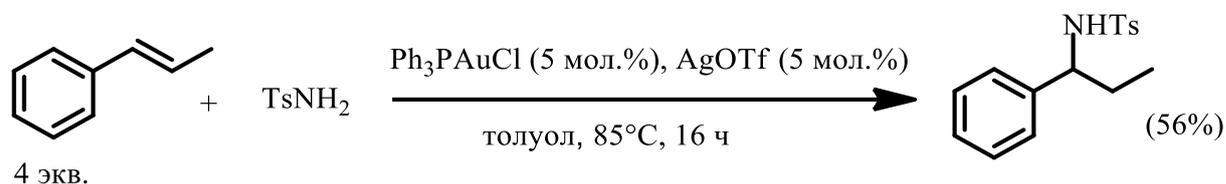


Схема 32

Различные кислоты Бренстеда [131, 137, 138], Льюиса [139, 140] и гетерополикислоты [141] катализируют присоединение N-незащищенных анилинов к виниларенам. К сожалению, эти катализаторы не имеют хемо- и региоселективности, а побочные продукты гидроарилирования часто образуются в дополнение к продукту марковниковского гидроаминирования (схема 33) [137].

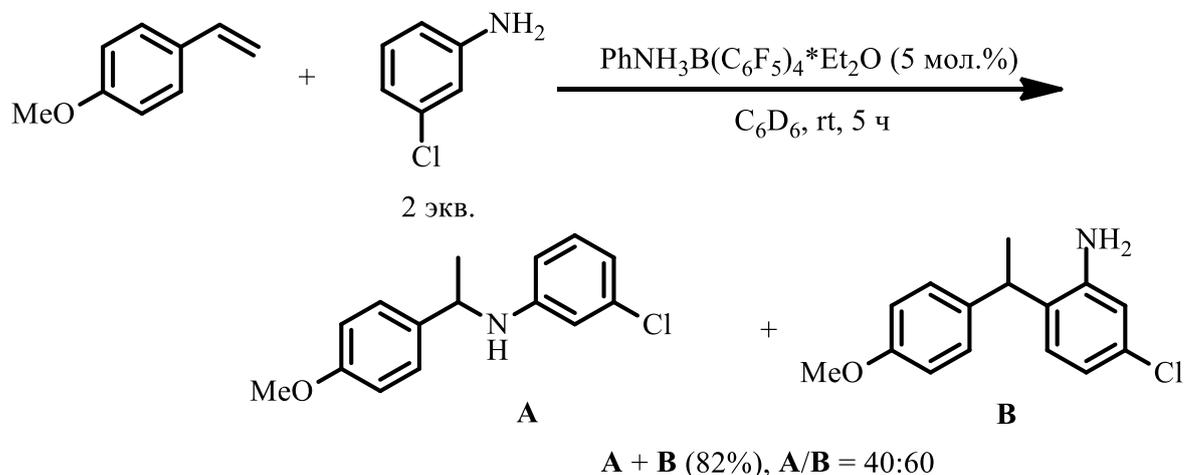


Схема 33

Сильные кислоты Бренстеда, такие как TfOH, катализируют марковниковское присоединение амидов [142] и сульфонамидов [98, 136] к стиролу при повышенных температурах (схема 34). Гетерополикислоты [143] и устойчивые к кислороду и влаге воздуха кислоты Льюиса, такие как FeCl<sub>3</sub> [140], Bi(OTf)<sub>3</sub> или Hf(OTf)<sub>4</sub> [144] также катализируют марковниковское присоединение N-защищенных аминов к виниларенам.

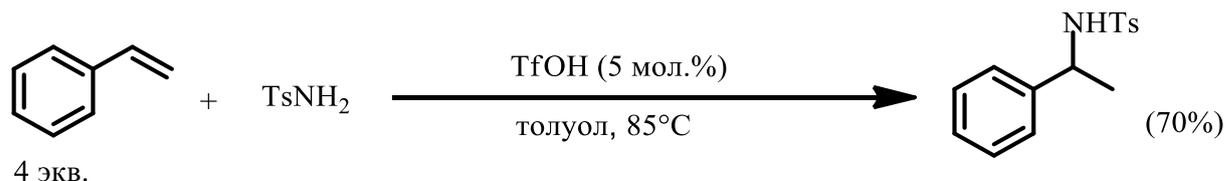


Схема 34

Интересно отметить, что N-бромсукцинимид (NBS) катализирует присоединение карбаматов и сульфонамидов к обогащенным электронами виниларенам при комнатной температуре (схема 35) [145]. Эта реакция, как полагают, протекает через N-бромотозиламид, который протонирует виниларен с последующей нуклеофильной атакой амида. Катализируемое йодом присоединение сульфонамидов к виниларенам требует более высоких температур [146].

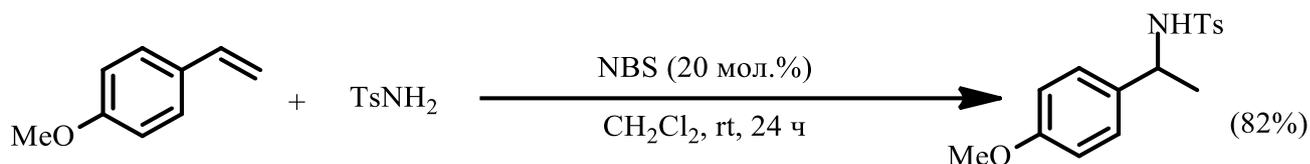


Схема 35

### 1.1.3 Реакции гидроаминирования сопряжённых 1,3-диенов

Сопряженные диены могут вступать в процессы как меж-, так и внутримолекулярного гидроаминирования, поскольку реакционная способность сопряженной системы значительно выше, чем реакционная способность изолированной двойной связи. В общем, реакционная способность 1,3-диенов аналогична реакционной способности виниларенов, однако для них существуют варианты региоселективности (1,2- против 1,4-присоединения) и хемоселективности, так как сопряженные диены подвержены олиго- и полимеризации в присутствии амина в условиях гидроаминирования. Этот нежелательный процесс часто сопровождает реакцию гидроаминирования [147].

Гидроаминирование сопряженных диенов аммиаком возможно только в случае реакционноспособных арилзамещенных диенов. Оно протекает по радикальному механизму в присутствии фотосенсибилизатора [148]. Гидроаминированию первичными и вторичными аминами способствуют различные катализаторы, включая щелочные металлы и их легкодоступные металлоорганические производные. Реакции ациклических 1,3-диенов, катализируемые щелочными металлами [105, 149], гидридами металлов [150] и алкиламидами [108, 151, 152] обычно приводят к региоселективному образованию стерически менее затрудненного продукта 1,4-присоединения (схема 36) [152]. Первичные алифатические амины могут подвергаться двойному гидроаминированию в этих условиях, что обычно приводит к сложным смесям моно- и бис-аллиламинов [105].

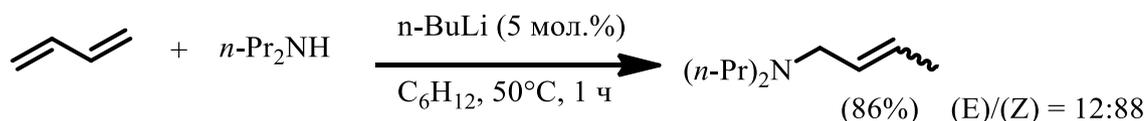


Схема 36

Изолированные двойные связи значительно менее реакционноспособны, чем сопряженные, что иллюстрируется гидроаминированием мирцена в присутствии основания, которое протекает хемо- и региоселективно (схема 37)

[149]. Эта реакция проводится промышленно в многотоннажном масштабе как часть синтеза ментола Такасаго [153].

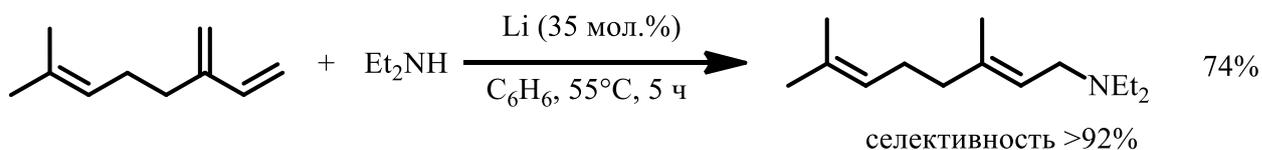


Схема 37

Известны несколько примеров гидроаминирования, катализируемые соединениями редкоземельных металлов. Как и в реакциях в присутствии оснований, образуется продукт 1,4-присоединения (схема 38) [116, 154].

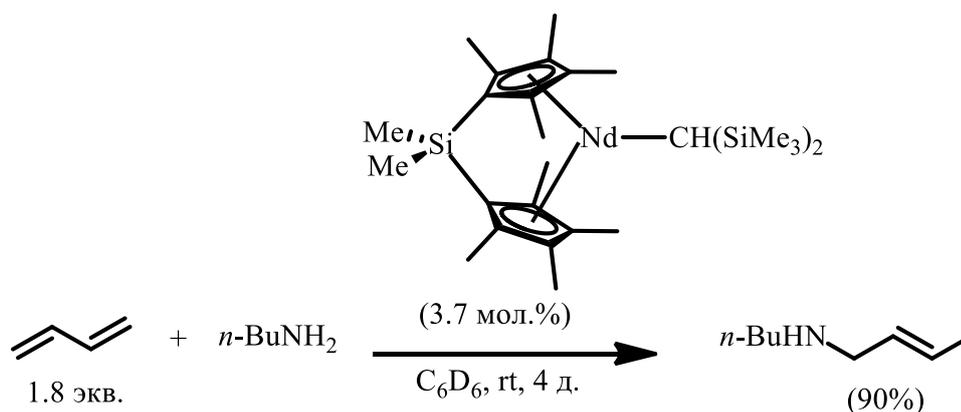


Схема 38

Различные каталитические системы на основе переходных металлов катализируют присоединение первичных и вторичных алкиламинов к ациклическим 1,3-диенам. Используемые переходные металлы включают кобальт, родий, иридий [155], рутений [156], платину [157], никель [155, 158, 159] и палладий [160–162]. К сожалению, ни одна из этих систем не обеспечивает региоселективность присоединения и хемоселективность между гидроаминированием и диеновой олигомеризацией.

В типичном примере катализируемого никелем присоединения пирролидина к бутadiену образуется смесь продуктов (схема 39) [158]. Циклические диены не имеют альтернативных путей присоединения и не

подвергаются олигомеризации. Присоединение алкиламинов протекает исключительно с образованием циклоалкенильных производных (схема 40) [159]. Этот подход также был успешно применен при синтезе бициклических аминов с помощью катализируемого палладием тандемного внутри/межмолекулярного гидроаминирования циклических 1,3,5-триенов (схема 41) [163].

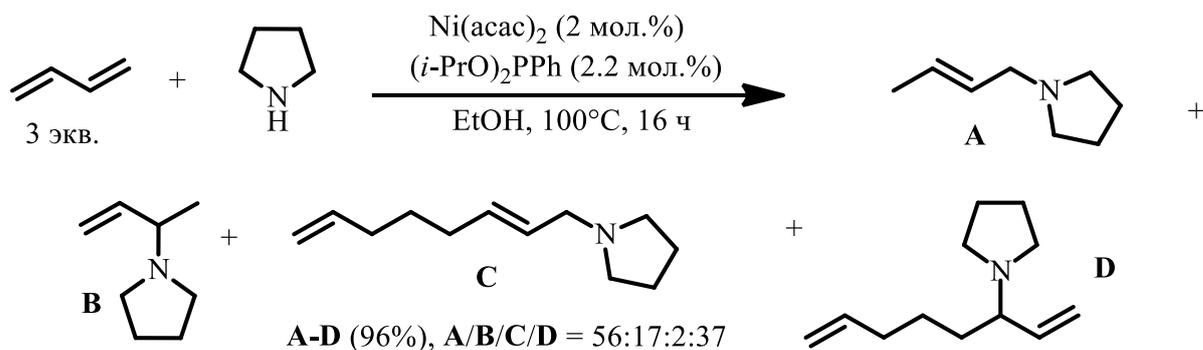


Схема 39

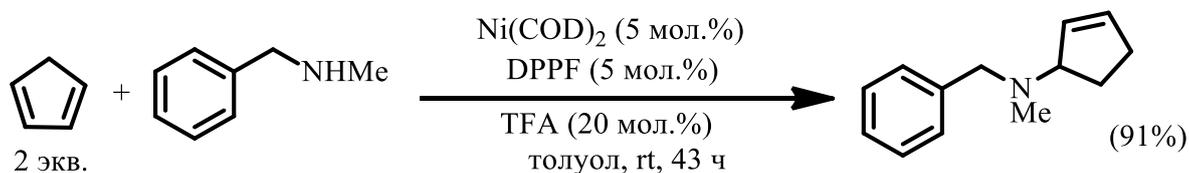


Схема 40

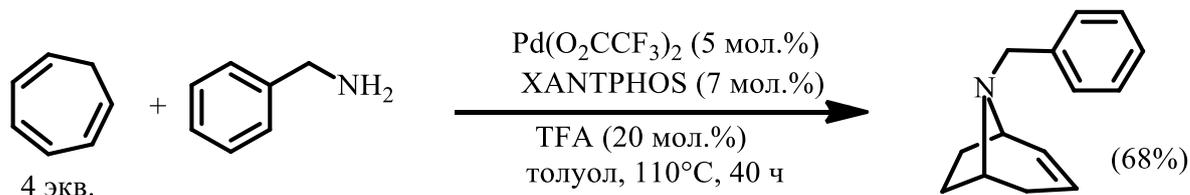


Схема 41

Производные анилина являются более подходящими субстратами для катализаторов на основе переходных металлов из-за их пониженной основности и нуклеофильности. 1,4-Присоединение ароматических аминов к ациклическим и циклическим диенам может быть выполнено регио- и хемоселективным способом

в мягких условиях в присутствии относительно простого катализатора - палладия(0) (схема 42) [164].

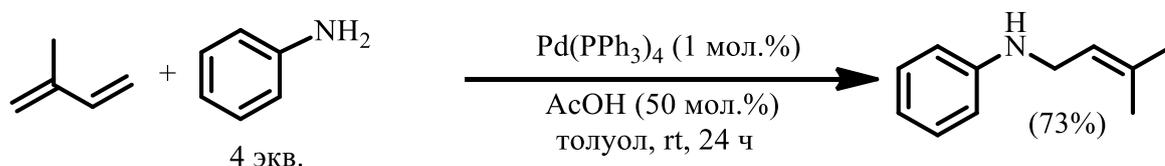


Схема 42

Катализируемое палладием присоединение производных гидразина и гидросиламина к диенам протекает с 1,2-региоселективностью, с получением стерически более нагруженных *втор-* или *трет-*бутиламинов [165]. Реакция, как полагают, протекает через нуклеофильную атаку амина на аллилпалладий в соответствии с механизмом аллильного аминирования. В отличие от простых аминов гидразины и гидросиламины имеют тенденцию необратимо атаковать более замещенный сайт аллильных промежуточных продуктов с получением разветвленных аллиламинов, как происходит в случае использования изопрена в качестве субстрата (схема 43).

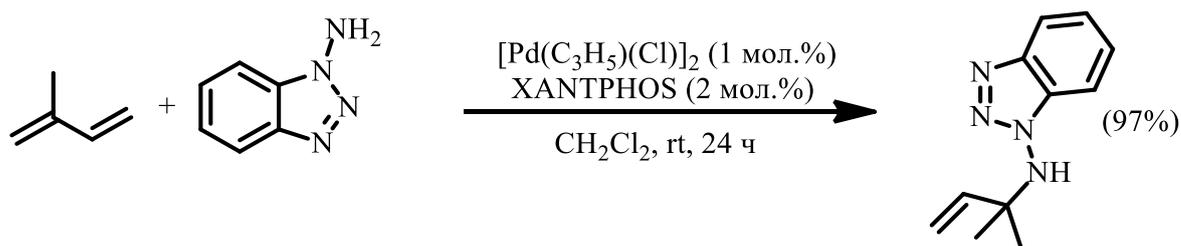


Схема 43

Комплексы поздних переходных металлов также могут катализировать присоединение N-защищенных аминов к сопряженным диенам. Катализируемое золотом(I) гидраминирование диенов карбаматами и сульфонидами [166–168] происходит региоселективно с получением N-защищенных аллиловых аминов с высокими выходами в значительно более мягких условиях, чем те, которые

получаются в случаях N-незащищенных первичных и вторичных аминов (схема 44) [167]. Аналогичные реакции также известны для каталитических систем на основе висмута [169] и меди [136].

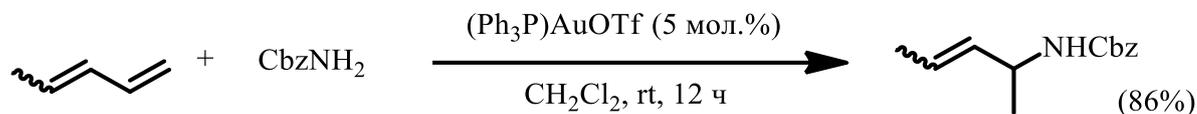


Схема 44

Пониженная основность и повышенная реакционная способность N-защищенных аминов, таких как сульфонамиды и карбаматы, позволяют использовать безводные кислотные катализаторы Бренстеда, например TfOH (схема 45) [98, 142] или гетерополикислоты [143]. Однако применение этих кислотных катализаторов в реакциях гидроаминирования N-незащищенными аминами ограничивается менее основными анилинами. Из-за конкурентного гидроариллирования хемоселективность гидроаминирования невысока [137].

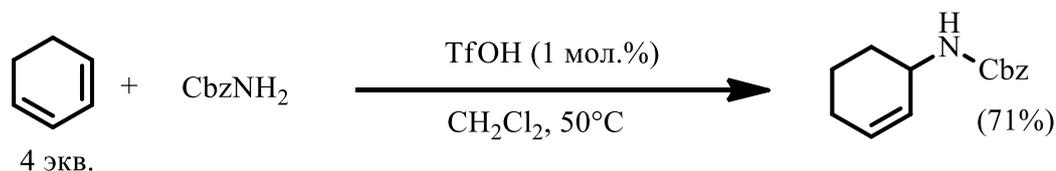


Схема 45

## 1.2 Реакции гидроарилирования алкинов

Реакциям гидроарилирования алкинов уделяется большое внимание в последние годы, так как они позволяют получать функционализированные алкены непосредственно из простых аренов и алкинов, что хорошо согласуется с современной концепцией «экономии атомов».

В реакциях гидроарилирования алкины реагируют с ароматами в одну стадию (схема 46).

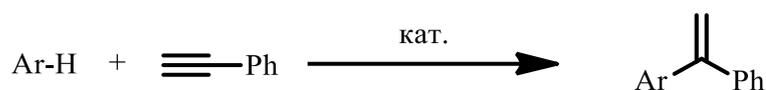


Схема 46

Обычно гидроарилирование алкинов проходит тремя путями (схема 47): через активацию алкина катионным комплексом металла (а) [170], через окислительное присоединение нуклеофильного металла к С-Н связи аромата (б) [170] и через активацию аромата электрофильным металлом (в) [171].

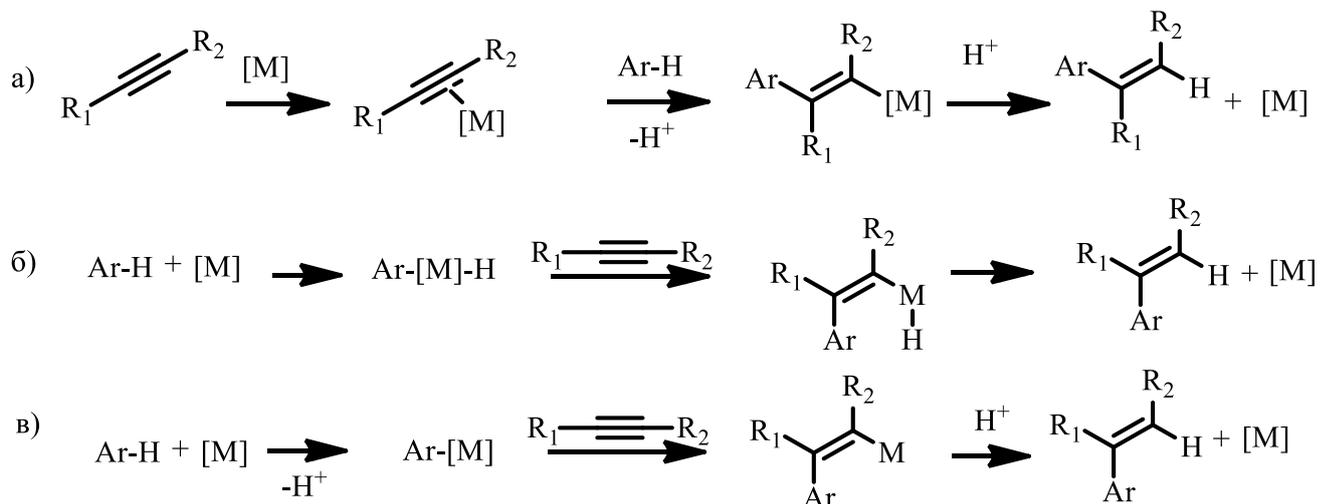


Схема 47

Терминальные и интернальные алкины вступают в реакцию гидроарилирования с различными ароматами в присутствии соединений Pd (II) в

трифторуксусной кислоте (TFA) при комнатной температуре с образованием термодинамически менее устойчивых *цис*-арилалкенов в большинстве случаев с хорошей регио- и энантиоселективностью (схема 48) [172–177].

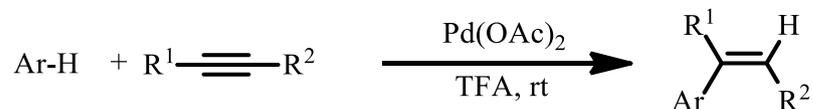


Схема 48

С другой стороны, реакция гидроарилрования этилпропионата аренами в присутствии Pd(OAc)<sub>2</sub> в TFA и дихлорметане при комнатной температуре приводит к образованию диэтил(1E, 3Z)-4-арилбутадиев-1,3-дикарбоксилата-1,3 вместе с ожидаемым продуктом - этил(2Z)-циннаматом, хотя выход первого невелик (схема 49) [176].

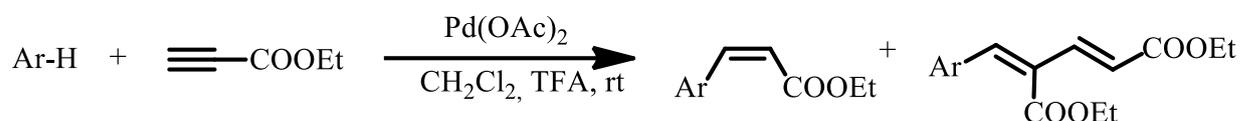


Схема 49

Алкиноаты легко вступают в реакции гидроарилрования с гетероциклическими компонентами, такими как фураны, пирролы и индолы в присутствии каталитических количеств Pd(OAc)<sub>2</sub> в уксусной кислоте или дихлорметане в большинстве случаев с образованием *цис*-гетероалкенов (схема 50) [172, 174, 176, 177].

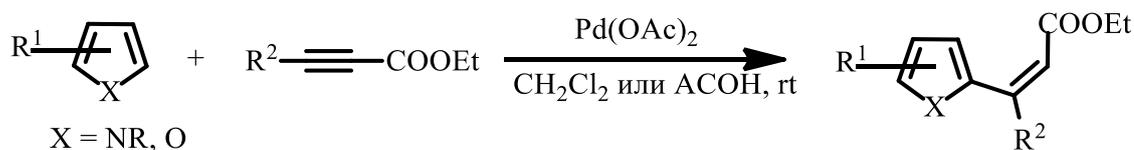


Схема 50

С другой стороны арилалкиноаты легко подвергаются внутримолекулярному гидроарилрованию в присутствии  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в TFA и дихлорметане при комнатной температуре с образованием кумаринов и хинолинонов (схема 51) [172, 174, 176].

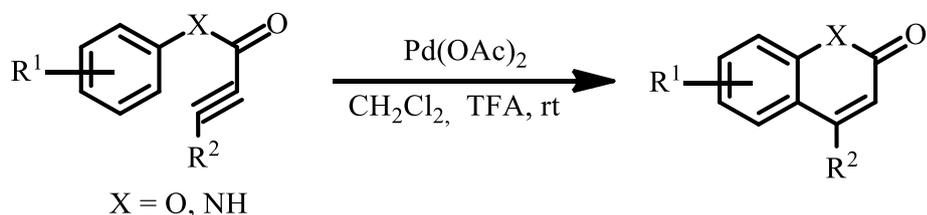


Схема 51

Реакция межмолекулярного гидроарилрования между пропионовыми кислотами или алкиноатами с фенолами в присутствии  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в TFA при комнатной температуре приводит к кумаринам (схема 52) [178–180].

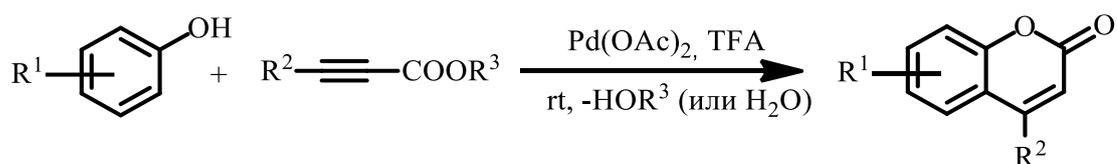


Схема 52

Реакции гидроарилрования, катализируемые Pd, часто применяют для синтеза кумаринов путём межмолекулярного гидроарилрования этилпропионата фенолами с донорными заместителями при комнатной температуре [181, 182]. При использовании в качестве растворителя уксусной кислоты реакция не протекает, однако при использовании муравьиной кислоты реакция приводит к получению желаемого продукта. Это может быть связано с тем, что муравьиная кислота восстанавливает Pd(II) в Pd(0). На самом деле соединение Pd(0), а именно  $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$  является эффективным катализатором при использовании в качестве растворителя как уксусной, так и муравьиной кислоты, хотя последняя даёт лучший результат (схема 53).

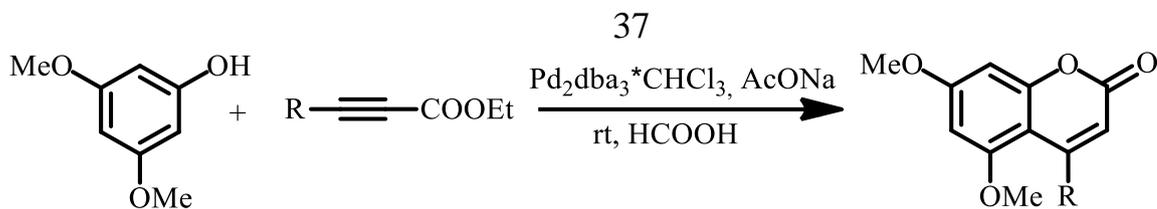


Схема 53

Палладиевые комплексы  $(IPr)Pd(OAc)_2$  и  $(IPr)Pd(OCOCF_3)_2(H_2O)$  ( $IPr=N,N'$ -бис(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиден) также способны катализировать реакцию гидроарилрования в тех же условиях, что и  $Pd(OAc)_2$ . В присутствии этих палладиевых комплексов реакция между этилпропионатом и аренами протекает селективно с образованием циннаматов без образования бутадиен-1,3-дикарбоксилата-1,3 [183].

Биядерные комплексы палладия  $Pd_2R_2(\mu-OH)(\mu-dpfam)$ , ( $dpfam = N, N'$ -бис[2-(дифенилфосфино)фенил]формаимидин,  $R = p-Tol$  или  $Me$ ) в присутствии триалкилборатов катализируют реакцию гидроарилрования неактивированных интернальных алкинов и селективно приводят к *cis*-продукту [184]. В отсутствие  $dpfam$  лиганда комплекс не демонстрирует каталитической активности.  $Pd(OAc)_2$  и  $Pd_2dba_3 \cdot CHCl_3$  также неактивны в этой реакции (схема 54).

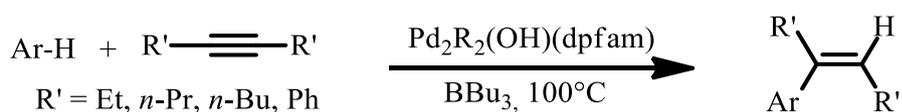


Схема 54

Реакция гидроарилрования между алкинами и тетрафторборатами арениаэона в присутствии трифенилсилана селективно приводит к продукту гидроарилрования с умеренными и высокими выходами (схема 55) [185]. Реакция возможна с различными заместителями, включающими кето-, циано-, нитро- и сложноэфирные группы и проводится в один шаг, так как диазосоединение генерируется *in situ*.



Использование каталитической системы  $K_2PtCl_4/AgOTf$  в случае реакции между производными пропионовой кислоты и пирролом приводит к образованию двух продуктов – моноприсоединения и диприсоединения, причём второй из них является основным (схема 58) [189].

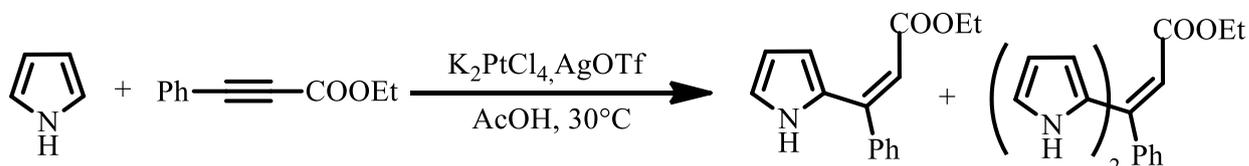


Схема 58

Платиновые катализаторы  $PtCl_2/AgOTf$ ,  $K_2PtCl_4/AgOTf$  и  $K_2PtCl_4/AgOAc$  могут быть применены в синтезе кумаринов через межмолекулярное гидроарилрование между пропионатами и фенолами (схема 59) [190]. Реакции протекают селективно и с высокими выходами.

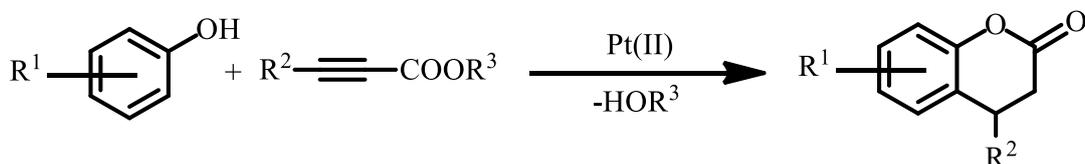


Схема 59

Реакции гидроарилрования алкинов способны катализировать соединения  $Au(I)$  и  $Au(III)$  в присутствии активирующих агентов  $AgSbF_6$  или  $BF_3 \cdot OEt_2$  (схема 60) [191]. В случае терминальных алкинов, реакция идёт селективно в сторону образования 1,1-дизамещённых олефинов. В случае электрононенасыщенных алкинов, например этилпропионата, использование комплекса  $[Ph_3PAuCl]$ , активированного  $BF_3 \cdot OEt_2$  приводит к противоположной региоселективности и образованию (*Z*)-продукта.

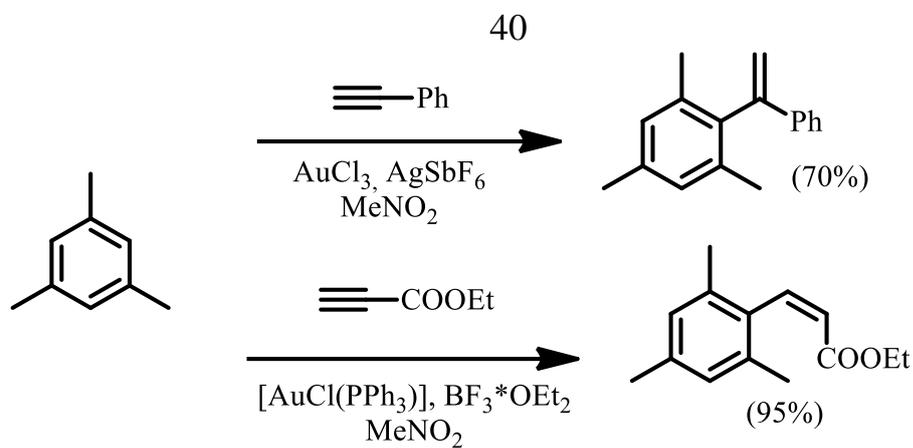


Схема 60

Преимущество катализаторов на основе золота выражается в том, что палладиевые и платиновые катализаторы реакций гидроарилрования алкинов требуют применения трифторуксусной кислоты, а для Au-соединений достаточно нейтральной среды.

Нафтол-1 реагирует с интернальными алкинами в присутствии комплекса  $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$  с образованием 8-замещённого продукта (схема 61) [192].

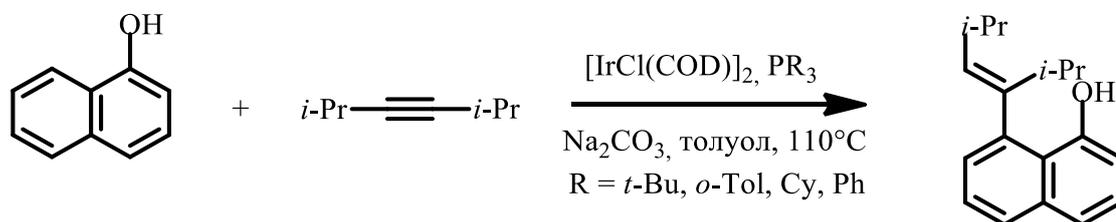


Схема 61

### 1.3 Реакции гидроаминирования и гидроарилирования, катализируемые комплексами на основе dpp-bian

Аценафтен-1,2-диимины (1,2-бис(арилимино)аценафтенны или, сокращенно, Ar-bian исследуются с начала 90-х годов XX века, с тех пор как Элзевир и ван Ассельт впервые сообщили об их комплексах с переходными металлами [193–199]. Одним из наиболее часто используемых лигандов этого типа является 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен (dpp-bian). В этих комплексах дииминовые лиганды нейтральны. Соединения переходных металлов, таких как Pd, Ni, Fe и Co на основе aryl-bian лигандов являются катализаторами реакций образования связей C–C [200–203], реакций гидрирования [204, 205], гидросилилирования [206, 207], полимеризации [208–217] и сополимеризации [218–222] олефинов. В данных катализаторах арилиминоаценафтенны выступают в роли нейтральных лигандов-«зрителей», а химические свойства металлокомплексов, в том числе и каталитические, определяются, в основном, типом переходного металла.

Иными свойствами обладают комплексы металлов главных подгрупп с Ar-bian лигандами, в частности (dpp-bian). Изучение этих свойств началось с 2000-х годов. Было реализовано постадийное восстановление нейтрального dpp-bian до тетрааниона металлическим натрием [223]. Его  $\pi$ -система включает в себя две сопряженные системы – нафталиновую и диазadiensкую), каждая из которых способна к двухэлектронному восстановлению (схема 62):

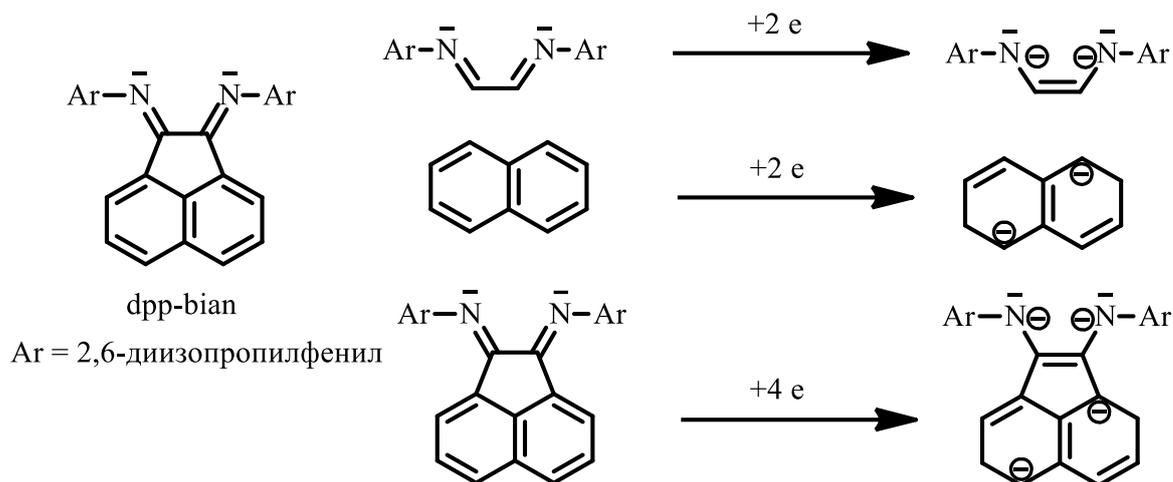


Схема 62

Наиболее часто встречаются комплексы, в которых Ar-bian имеет нейтральную, моноанионную или дианионную форму. Их отличительные черты следующие:

- Нейтральные Ar-bian в различных комплексах выступают в качестве координирующихся за счет неподеленных пар атомов азота лигандов. Подобная координация сильно связывает лиганд с металлическим центром, не давая распасться координационному соединению в ходе реакции;

- Моноанионные и трианионные Ar-bian имеют неспаренный электрон, делокализованный по π-системе лиганда, что позволяет изучать методом ЭПР-спектроскопии реакции с участием этих анион-радикалов;

- Дианионные Ar-bian являются диамагнитными частицами, способными к одноэлектронному окислению.

- Ar-bian-лиганды в их дианионной форме обладают способностью к обратимому присоединению протона с образованием соответствующих аминов [224].

Таким образом, bian-лиганды являются редокс-активными лигандами, которые мы также называем функционально-лабильными. Функциональная лабильность dpp-bian заключается в возможности перераспределения сигма-связей в 1,3,2-дизаметаллоцикле (комплексы металлов с дианионом dpp-bian) при атаке различных субстратов, например, соединений с подвижным атомом

водорода, алкинов и органических галогенидов. Способность лиганда принимать и отдавать электроны при сохранении координации с центральным атомом, позволяет осуществить ряд превращений, нехарактерных для соединений непереходных металлов. При этом редокс-активный лиганд, как и металл, непосредственно участвует в химических превращениях. Так, реакция комплекса  $(dpp\text{-}bian)Mg(thf)_3$  с фенилацетиленом [225, 226] носит кислотно-основной характер, тогда как взаимодействие с 9(10*H*)-антраценоном протекает по окислительно-восстановительному пути (Схема 63) [227].

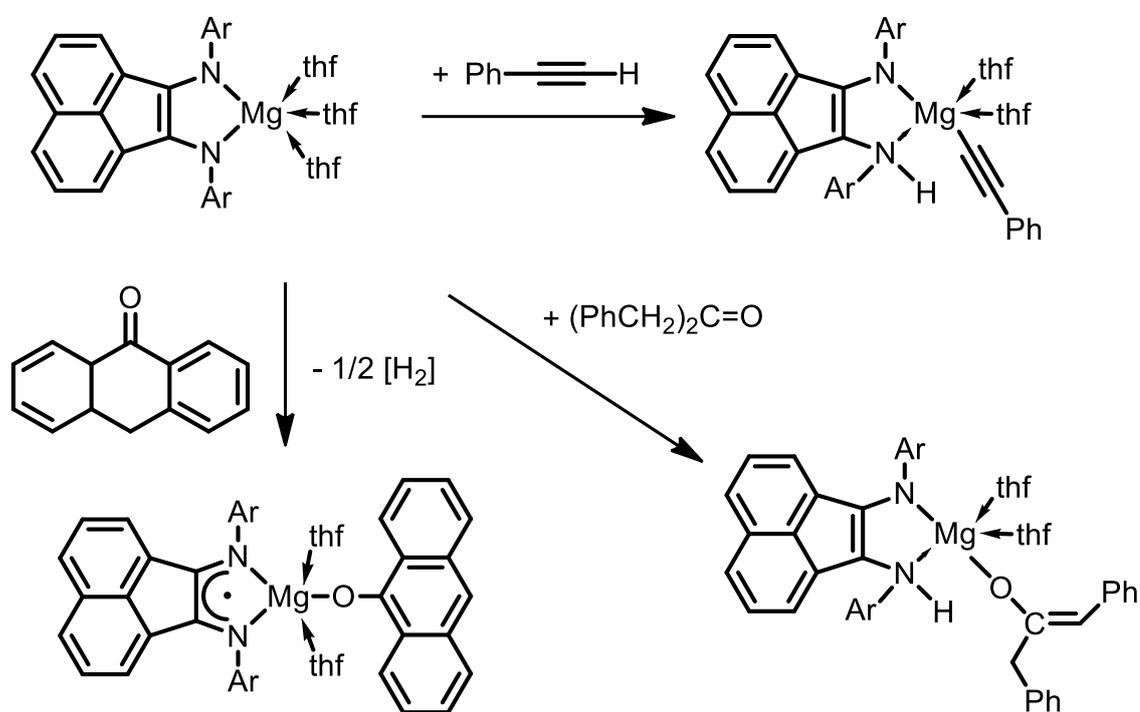


Схема 63

Соединения  $(dpp\text{-}bian)M\text{-}M(dpp\text{-}bian)$  ( $M = Al, Ga$ ) инертны по отношению к алкенам, а также к аминам, и поэтому не катализируют реакции между этими субстратами. С другой стороны, в комплексах галлия [228] и алюминия [229] с дианионом  $dpp\text{-}bian$  наблюдается региоселективное циклоприсоединение фенилацетилена по металлофрагменту (Схема 64 и 65).

44

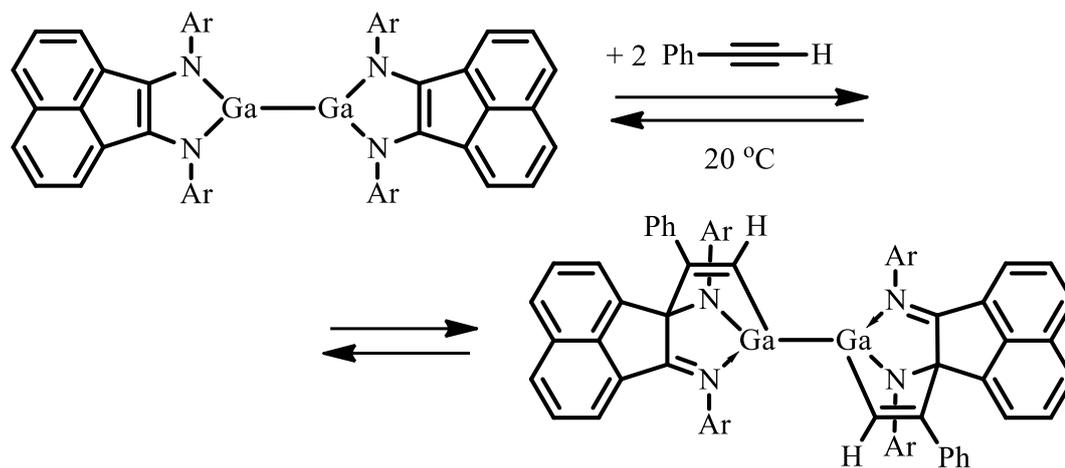


Схема 64

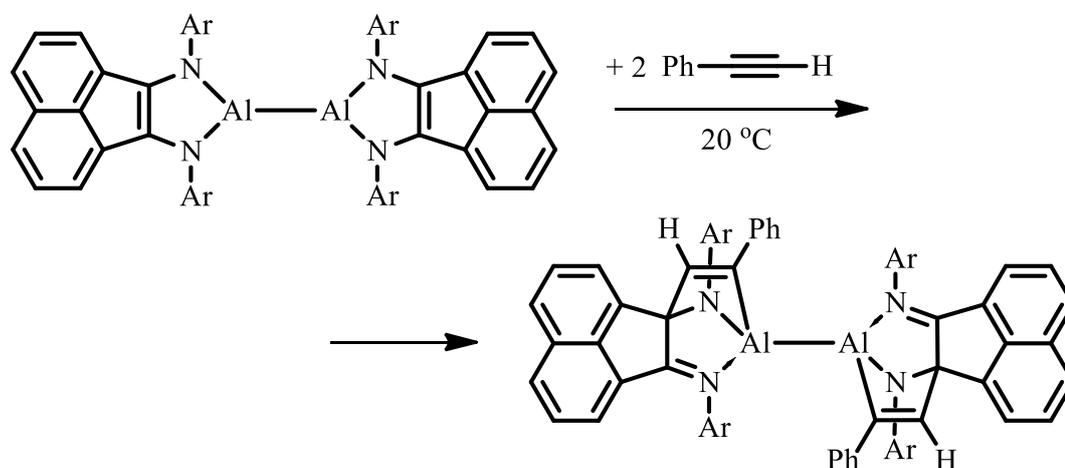


Схема 65

При этом дигаллан  $(\text{dpp-bian})\text{Ga}-\text{Ga}(\text{dpp-bian})$  связывает фенилацетилен и, некоторые другие алкины, обратимо, подобно координации ненасыщенных органических молекул комплексами переходных металлов [228]. Эта необычная реакционная способность дигаллана стала предпосылкой для начала исследования его каталитической активности в реакциях функционализации фенилацетилена и некоторых других алкинов. В 2012 году было показано, что дигаллан является эффективным катализатором реакций гидроаминирования алкинов первичными ароматическими аминами: выходы иминов в этих реакциях достигают 99 % (схема 66) [230].

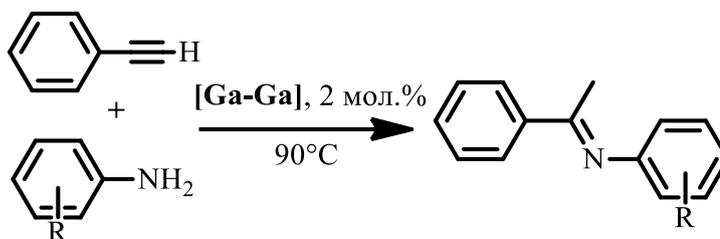


Схема 66

При переходе к 1-аминонафталину наряду с продуктом гидроаминирования образуется также продукт гидроарилрования фенилацетилена (схема 67). В этом случае происходит присоединение  $\text{C-N}$  группы нафталинового фрагмента к фенилацетилену и образование связи углерод-углерод.

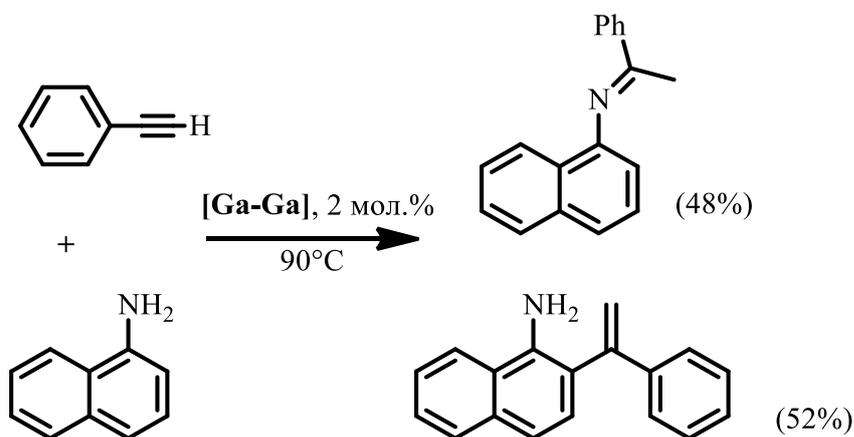


Схема 67

В случае 1-аминоантрацена продукт гидроарилрования образуется с количественным выходом (схема 68).

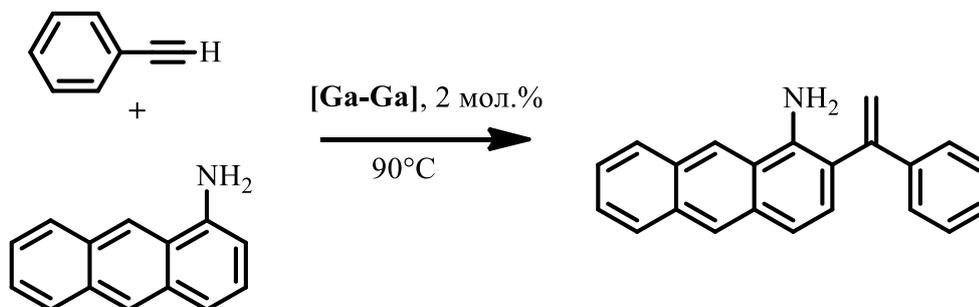


Схема 68

Таким образом, исходя из литературных данных, можно сделать вывод, что к настоящему моменту известен широкий круг катализаторов реакций гидроаминирования алкенов и сопряжённых диенов, а также гидроарилрования аклинов на основе соединений переходных металлов. В тоже время известные комплексы с лигандом  $\text{dpp-bian}$  – это соединения переходных металлов, в которых лиганд играет роль «зрителя». Поэтому изучение каталитической активности в этих реакциях соединений непереходных металлов с редокс-активным  $\text{dpp-bian}$  лигандом в настоящее время является актуальной задачей, заслуживающей внимания.

## Глава II. Результаты и их обсуждение

### 2.1 Реакции гидроаминирования алкенов

#### 2.1.1 Реакции внутримолекулярного гидроаминирования aminoалкенов.

Исходя из поставленной цели работы и соответствующих ей задач, нами была изучена каталитическая активность магниевого  $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{thf})_3$  (**1**) и кальциевого  $(\text{dpp-bian})\text{Ca}(\text{thf})_4$  (**2**) комплексов в реакциях внутримолекулярного гидроаминирования некоторых aminoалкенов. Также была продемонстрирована возможность сочетания дифенилацетонитрила и аллилбромида в присутствии магния, промотируемого соединением **1**.

Несмотря на то, что комплексы **1** и **2** известны с 2003 года и их реакционная способность изучена весьма подробно [225, 227, 231–234], до настоящей диссертации выполнено лишь одно исследование по их каталитической активности [235]. В то же время, как ранее отмечено в литературном обзоре к данной диссертации и в обзорных статьях [3, 13, 236–245], комплексы на основе магния и кальция всё чаще используются как катализаторы реакций гидроаминирования алкенов. Поэтому, принимая во внимание доступность комплексов **1** и **2**, мы решили протестировать их каталитическую активность в реакциях внутримолекулярного гидроаминирования/циклизации некоторых aminoалкенов (Схема 69). Результаты экспериментов, а также условия их проведения представлены в Таблице 1. Из полученных данных видно, что активность комплекса **1** снижается с уменьшением объема заместителей у  $\beta$ -атома углерода 1-аминопент-4-енов в ряду **Ia** > **IIa**, **IIIa** > **IVa** > **Va** > **VIa** (Табл. 1, опыты № 1, 2, 6, 7, 9-14), что хорошо согласуется с эффектом Торпа-Ингольда [246]. Меньшая реакционная способность соединения **IIa** по сравнению с **Ia**, по-видимому, обусловлена низкой поляризующей способностью циклогексильного радикала, несмотря на сопоставимые объемы Ph и Су групп (Табл. 1, опыты № 1 и б).

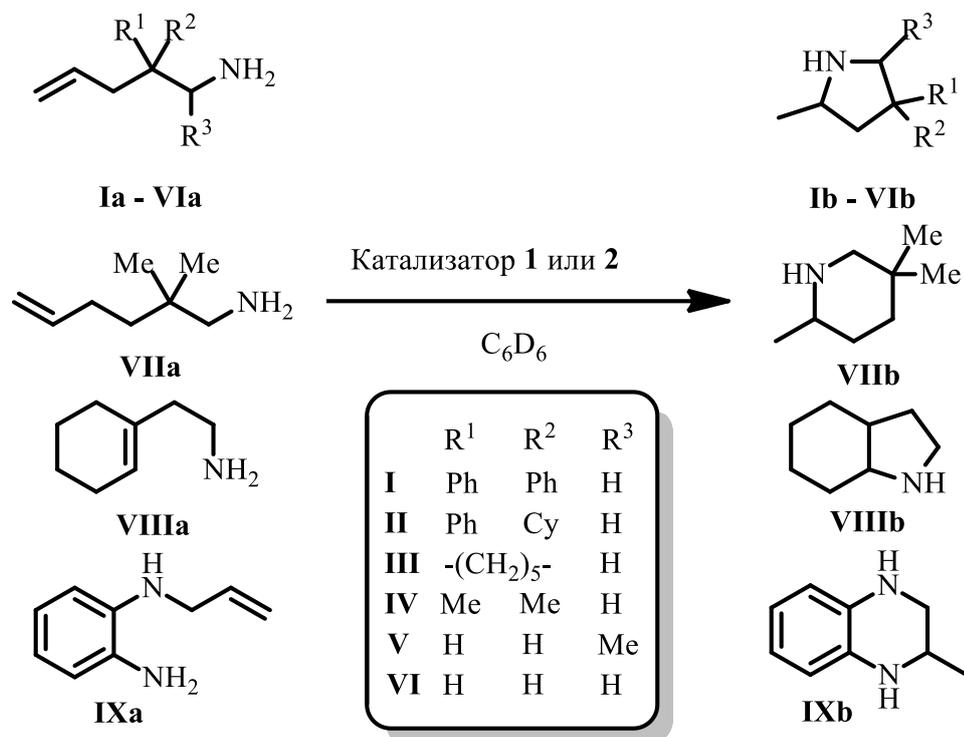


Схема 69

Таблица 1. Внутримолекулярное гидроаминирование/циклизация aminoalkенов

Ia-IXa в присутствии комплексов 1 и 2.<sup>a</sup>

№ опыта	Субстрат	Катализатор (мол. %)	T/ °C	t/ч	Конверсия (%)
1	<b>Ia</b>	<b>1</b> (2.0)	25	5	99
2	<b>Ia</b>	<b>1</b> (1.0)	25	10	99
3	<b>Ia</b>	<b>1</b> (0.5)	60	5	98
4	<b>Ia</b>	<b>2</b> (5.0)	25	3.33	98
5	<b>Ia</b>	<b>2</b> (0.5)	25	15	95
6	<b>IIa</b>	<b>1</b> (5.0)	25	2	2
7	<b>IIa</b>	<b>1</b> (5.0)	90	0.1	98 <sup>b</sup>
8	<b>IIa</b>	<b>2</b> (5.0)	90	0.083	99 <sup>b</sup>
9	<b>IIIa</b>	<b>1</b> (2.0)	25	120	92
10	<b>IIIa</b>	<b>1</b> (2.0)	60	5	99
11	<b>IVa</b>	<b>1</b> (2.0)	60	12	99
12	<b>IVa</b>	<b>2</b> (2.0)	60	10	90
13	<b>Va</b>	<b>1</b> (2.0)	100	20	99 <sup>c</sup>
14	<b>VIa</b>	<b>1</b> (2.0)	100	100	67
15	<b>VIIa</b>	<b>1</b> (2.0)	100	12	99
16	<b>VIIIa</b>	<b>1</b> (5.0)	25	7	0
17	<b>VIIIa</b>	<b>1</b> (5.0)	60	15	0
18	<b>IXa</b>	<b>1</b> (5.0)	25	10	0
19	<b>IXa</b>	<b>1</b> (5.0)	90	15	0

<sup>a</sup> в C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.65 мл), конверсии определены методом спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H.<sup>b</sup> (2:1) (цис/транс). <sup>c</sup> (5:1) (цис/транс).

Интересно, что наличие метильной группы у  $\alpha$ -атома углерода в аминопентене **Va** не снижает активность комплекса **1**, а наоборот, позволяет достичь большей конверсии за меньшее время относительно эксперимента с субстратом **VIa** (Табл. 1, опыты № 13 и 14). Мы считаем, что в случае соединения **Va** увеличение стерической загруженности в непосредственной близости от одного из реакционных центров молекулы ускоряет элиминирование образующегося 2,5-диметилпирролидина **Vb** от катализатора **1**, а также препятствует координации продукта **Vb** атомом магния. Необходимо отметить, что аминопентен **IIa** был получен нами впервые. Полученный в результате его внутримолекулярной циклизации 2-метил-4-фенил-4-циклогескилпирролидин **IIb** также ранее не был охарактеризован. Сложность в его идентификация методом ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии объясняется образованием двух изомерных продуктов. Тем не менее, нам удалось установить соотношения между двумя изомерами по сигналам атома водорода, связанного с асимметрическим атомом углерода в пирролидиновом кольце (Рис. 2, область от 2.37 до 2.10 м.д.).

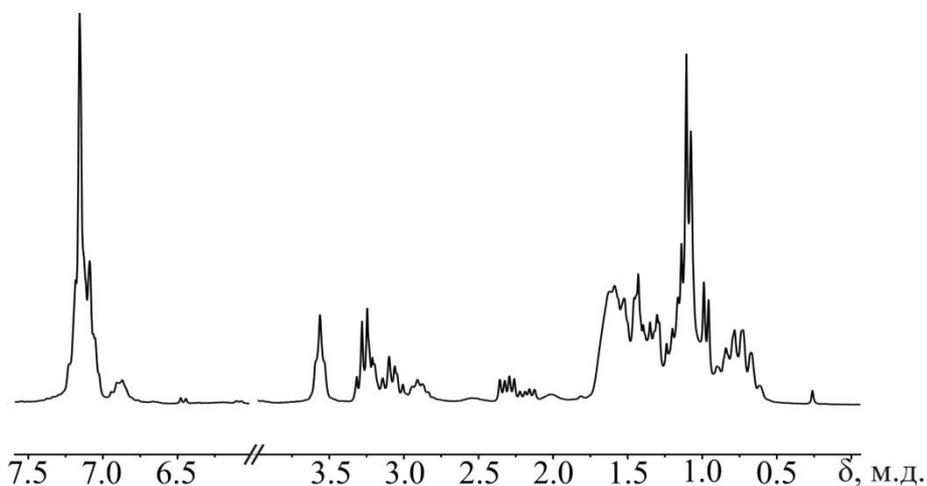


Рис. 2. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  смеси продуктов реакции внутримолекулярного гидроаминирования соединения **IIa** в присутствии комплекса **1** (1 мол.%). (200 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °С).

Предполагаемый каталитический цикл внутримолекулярного гидроаминирования изображён на схеме 70.

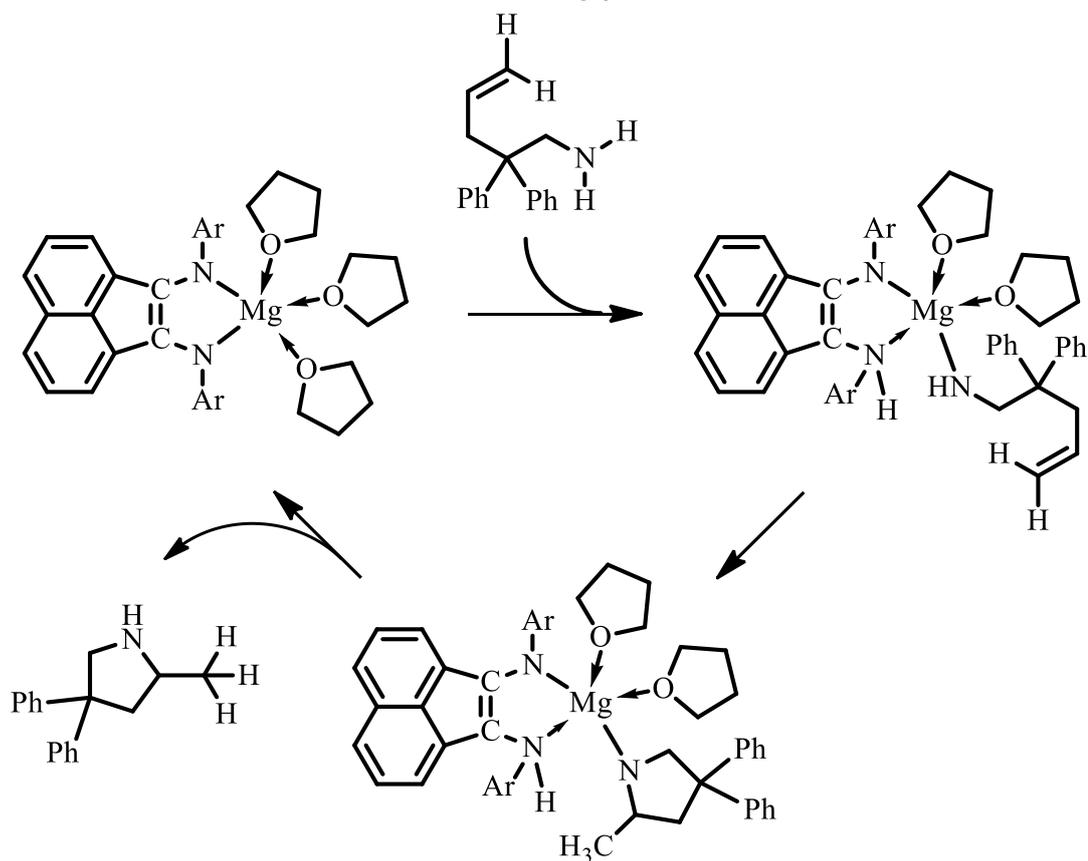


Схема 70

Сравнимые результаты каталитической активности комплексов металлов 2-ой группы с лигандами, похожими по структуре на dpp-bian, были опубликованы недавно [247]. Около года назад появились сообщения о каталитической активности иттриевых и циркониевых производных, полученных из диамина (dpp-bian) $H_2$  [248].

### 2.1.2 Сочетание дифенилацетонитрила с аллилбромидом

Для проведения исследований каталитической активности комплексов 1 и 2 в реакциях внутримолекулярного гидроаминирования aminoалкенов сначала необходимо провести синтез исходных субстратов, так как большинство из них не являются коммерчески доступными. Предшественниками в синтезе aminoалкенов и гетероциклов на их основе являются алкенинитрилы, которые на последней стадии синтеза восстанавливаются до целевого продукта алюмогидридом лития. Традиционно, в подобных синтезах используют амиды лития, которые селективно депротонируют молекулу нитрила, а последующая обменная реакция

литийсодержащего интермедиата и галогеналкена протекает быстро с образованием целевого продукта (схема 71).

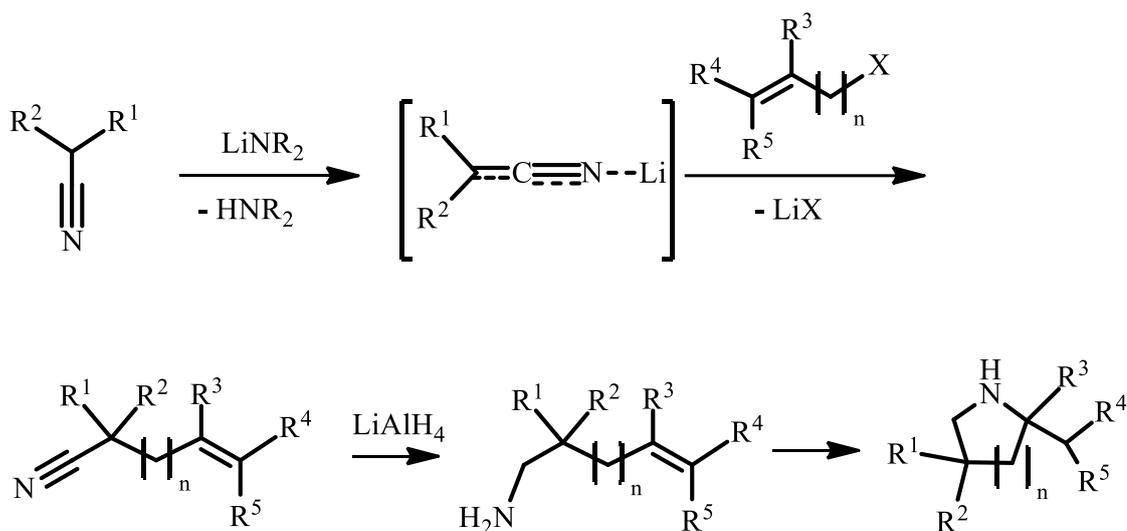


Схема 71

Данный метод подразумевает формальное сочетание галогеналкена и нитрила, содержащего один или более атомов водорода в α-положении к CN группе, посредством дегидрогалогенирования. Мы полагаем, что применение магниевых катализаторов, содержащих *drp-bian* лиганд в реакциях сочетания, позволит разработать альтернативные пути синтеза как алкеннитрилов, так и других полифункциональных органических соединений.

Ранее было показано, что бисамидное магниевое производное **1** легко взаимодействует с нитрилами. При использовании дифенилацетонитрила образуется енимид магния **1a** (схема 72) [234]. Соединение **1a** является аналогом литиевых интермедиатов, образующихся в реакциях нитрилов с амидами лития. Существенное различие этих двух реакций состоит в том, что подвижный атом водорода нитрила в реакции с комплексом **1** не отщепляется с образованием амина HNR<sub>2</sub> (как на схеме 71), а связывается комплексом **1**. При этом *drp-bian* переходит из бисамидной в амино-амидную форму (схема 72). Поэтому, мы решили использовать соединение **1** для связывания HBr, с целью получения продукта сочетания аллилбромид и дифенилацетонитрила.

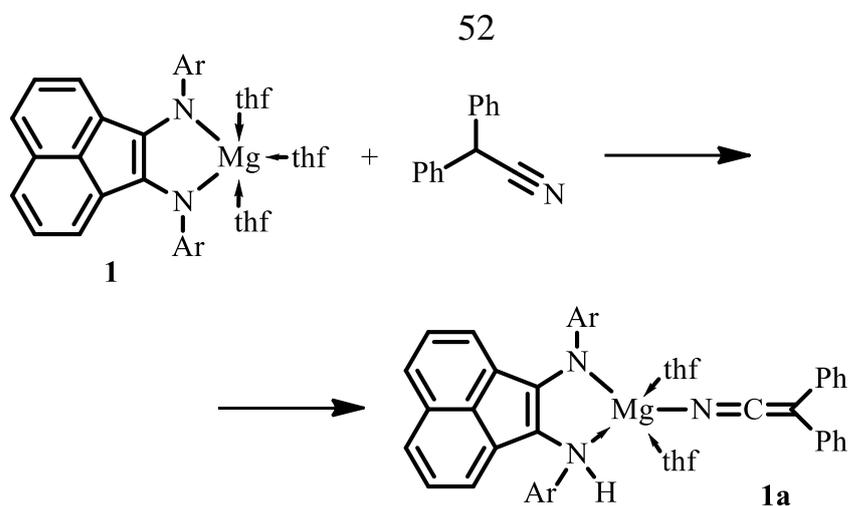


Схема 72

Последовательное взаимодействие стехиометрических количеств комплекса **1** с дифенилацетонитрилом и затем с аллилбромидом привело к продукту сочетания двух последних реагентов – 2,2-дифенилпентен-4-нитрилу. Галоидный алкил был использован в недостатке во избежание образования производного (dpp-bian-allyl)MgBr(thf)<sub>2</sub>, аналог которого – соединение (dpp-bian-Et)MgBr(thf)<sub>2</sub>, образуется в реакциях комплекса **1** с этилгалогенидами [233]. В спектре ЯМР реакционной смеси (**1** + Ph<sub>2</sub>CHCN + allylBr) наблюдаются сигналы протонов, относящиеся к аллильному фрагменту 2,2-дифенилпентен-4-нитрила (рис. 3): мультиплет в области δ 5.59-5.85 м.д. (–CH<sub>2</sub>–CH=CH<sub>2</sub>), дублет дублетов при δ 5.17-5.30 м.д. (–CH<sub>2</sub>–CH=CH<sub>2</sub>), перекрывающийся с синглетом протона третичного атома углерода непрореагировавшего дифенилацетонитрила (δ 5.15 м.д., Ph<sub>2</sub>CHCN), а также дублет при δ 3.16 (–CH<sub>2</sub>–CH=CH<sub>2</sub>). Сигналы при δ 7.89 (д, 2 H), 6.65 (д, 2 H), 3.04 (септ, 4 H), 1.25 (д, 12 H) и 0.99 (д, 12 H) относятся к свободному dpp-bian. 2,2-Дифенилпентен-4-нитрил образуется, наряду с комплексом (dpp-bianH)MgBr(thf)<sub>n</sub> в результате реакции имида **1a** с аллилбромидом. Действие избытка магния на комплекс (dpp-bianH)MgBr(thf)<sub>n</sub> приводит к выделению водорода, бромида магния и восстановлению реакционно-способного в отношении нитрила комплекса (dpp-bian)Mg(thf)<sub>3</sub> (**1**).

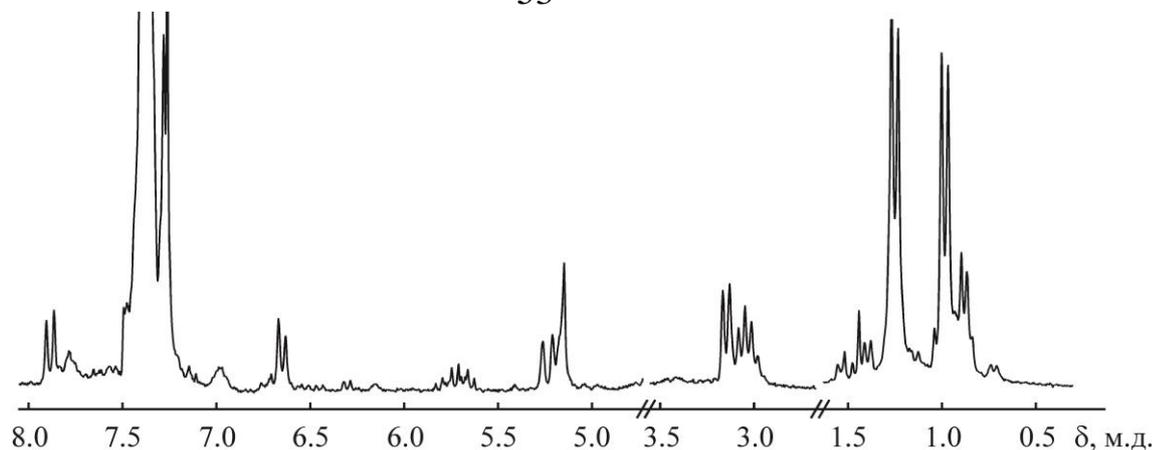


Рис. 3. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (200 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °С) смеси продуктов реакции комплекса **1**, дифенилацетонитрила и аллилбромида.

Для подтверждения данной гипотезы мы провели реакцию аллилбромидом с дифенилацетонитрилом в тетрагидрофуране, применив избыток металлического магния и каталитическое количество соединения **1** (20 % мольных относительно субстратов, взятых в концентрации  $0.04 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ). После проведения реакции в течение 3 часов при температуре 85 °С полученную смесь анализировали методом ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии и разделяли методом колоночной хроматографии. Установлено, что в результате реакции помимо целевого 2,2-дифенилпентен-4-нитрила, образуются 4,4-дифенил-бутен-1 и дифенилметан (схема 73). Присутствие этих продуктов в реакционной смеси подтверждено сопоставлением спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$ -DEPT с литературными данными [249] и базой спектральных данных [250]. При этом, в смеси продуктов присутствует непрореагировавший дифенилацетонитрил, в отличие от аллилбромидом, который обнаружен не был. На основании анализа спектра ЯМР  $^1\text{H}$  продуктов реакции и соотношения интегральных интенсивностей сигналов протонов, характерных для каждого из компонентов, была определена конверсия дифенилацетонитрила в продукты, составившая 71 %, а также соотношение 2,2-дифенилпентен-4-нитрила, 4,4-дифенил-бутена-1 и дифенилметана, равное 5.5:1:1.4 соответственно.

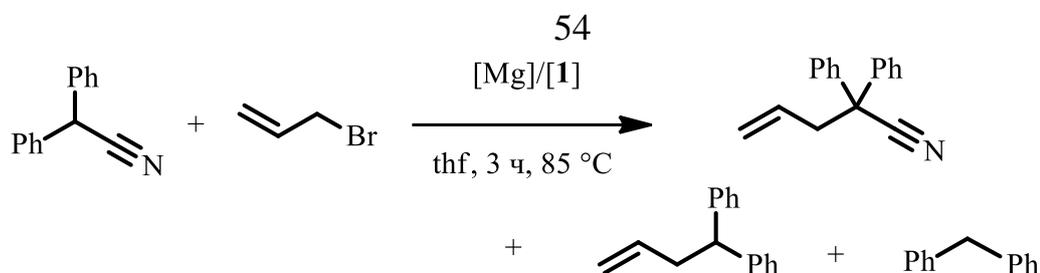


Схема 73

Следует отметить, что проведение данной реакции в отсутствие комплекса **1** сопровождается снижением конверсии дифенилацетонитрила до 63 %. При этом изменяется и соотношение продуктов 2,2-дифенилпентен-4-нитрила, 4,4-дифенилбутена-1 и дифенилметана до 2.3:1:2.5 соответственно, что соответствует уменьшению в 1.7 раз селективности процесса по целевому алкеннитрилу. Таким образом, система, состоящая из комплекса **1** и металлического магния является катализатором сочетания аллилбромида с дифенилацетонитрилом.

Предполагаемый каталитический цикл образования основного продукта реакции представлен на схеме 74.

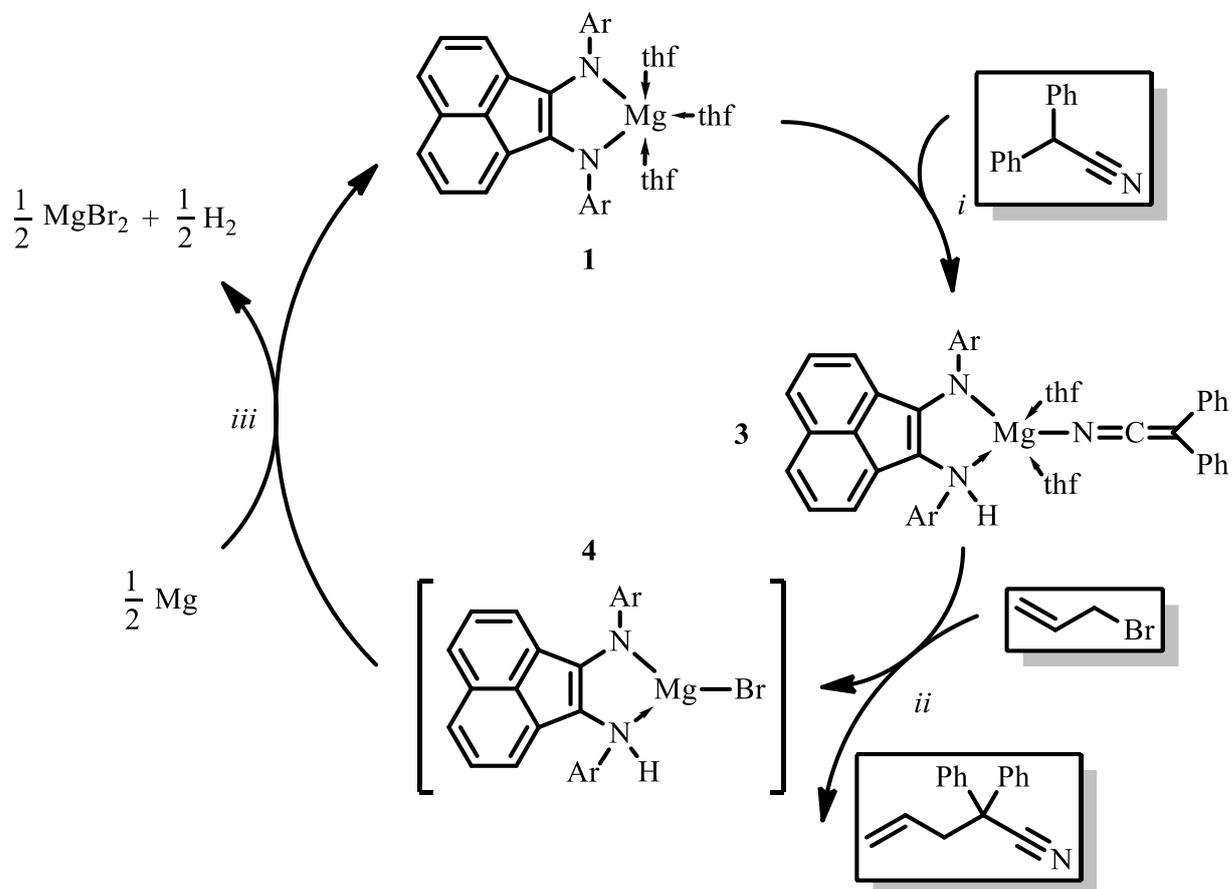


Схема 74

### 2.1.3 Реакции межмолекулярного гидроаминирования алкенов

Реакции межмолекулярного гидроаминирования протекают за счет присоединения N–H группы к кратным C–C связям. Данный подход привлекателен с синтетической точки зрения, поскольку является «атомэкономным» методом синтеза органических соединений со связями N–C. В большинстве случаев алкины подвергаются гидроаминированию легче, чем алкены, из-за конкуренции слабо координирующихся алкенов с сильно координирующимися аминами. Тем не менее, гидроаминирование алкенов, в отличие от алкинов, позволяет получить ценные органические продукты без стадии гидрирования. Эти процессы катализируются комплексами переходных металлов [3, 236, 237, 251, 252], соединениями лантаноидов [3, 116, 117, 237, 253–259], а также производными металлов главных подгрупп [111, 112, 259–265]. При этом возможно образование Марковниковских и *анти*-Марковниковских продуктов. Энантиселективные варианты этих реакций заслуживают отдельного внимания [237, 253, 254].

Недавно, Хилл [264, 265], Карпантье [259, 263] и Хьюльтч [262] сообщили об *анти*-Марковниковском межмолекулярном гидроаминировании олефинов в присутствии алкилов и амидов щелочноземельных металлов. Для расширения представлений о каталитическом гидроаминировании олефинов мы протестировали некоторые комплексы металлов 1 и 2 групп с функционально-лабильным лигандом dpp-bian в качестве катализаторов реакций присоединения пирролидина к стиролу, 2-винилпиридину и изопрену. В этих целях мы использовали ранее известные и описанные комплексы, содержащие dpp-bian в форме дианиона (dpp-bian)Mg(thf)<sub>3</sub> (**1**), (dpp-bian)Ca(thf)<sub>4</sub> (**2**), а также полученный нами новый дианионный комплекс (dpp-bian)Mg(pyr)<sub>3</sub> (**3**). Среди анион-радикальных комплексов объектами исследований стали известный (dpp-bian)Mg[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [235] (**4**), а также новая смешанная литий-натриевая соль [(dpp-bian)Li{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] [Na(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)] (**5**) (рис. 4).

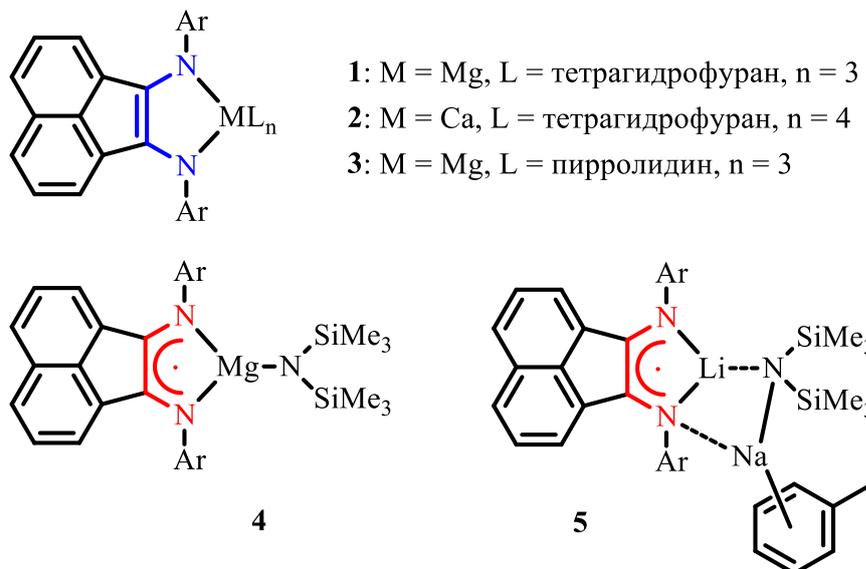


Рис. 4. Комплексы dpp-bian с некоторыми металлами I и II групп.

Пирролидиновый аналог комплекса **1**, соединение  $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{pyr})_3$  (**3**), было получено реакцией избытка металлического магния с dpp-bian в толуоле ( $110\text{ }^\circ\text{C}$ , 60 ч) в присутствии 10 мольных эквивалентов пирролидина. Соединение **3** было выделено в виде темно-красных кристаллов (69 %) из толуола. Трехкоординационный мономерный и не содержащий координированного растворителя комплекс  $(\text{dpp-bian})\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**4**), был получен реакцией  $\text{MgCl}_2$  с  $(\text{dpp-bian})\text{Na}$  и  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$  в толуоле [235]. Реакция между  $(\text{dpp-bian})\text{Na}$  и  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  в толуоле приводит к образованию комплекса  $[(\text{dpp-bian})\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}][\text{Na}(\text{C}_7\text{H}_8)]$  (**5**), который был выделен в виде темно-красных кристаллов (64 %) из толуола. Вновь полученные соединения **3** и **5** были охарактеризованы спектроскопическими методами (**3**: ЯМР, ИК; **5**: ЭПР, ИК) и элементным анализом. При комнатной температуре в толуоле соединение **5** дает слабо разрешенный сигнал ЭПР (квинтет,  $g = 2.0031$ ), который свидетельствует о наличии анион-радикала dpp-bian. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  диамагнитного соединения **3** демонстрирует ожидаемый набор сигналов, характерный для N-лигандов, присутствующих в данной молекуле.

Молекулярные структуры комплексов **3** и **5** были установлены методом рентгеноструктурного анализа и представлены на рисунках 5 и 6 соответственно.

Соединение **3** представляет собой мономерный пятикоординационный магниевый комплекс и его молекулярная структура подобна структуре комплекса **1** [226]. Однако, в отличие от комплекса **1** значения длин связей Mg–N(1) и Mg–N(2) в **3** очень близки (**1**: 2.045(5) и 2.105(5) Å; **3**: 2.086(2) и 2.090(2) Å) (см. рис. 5, таблицу 2). В соединении **1** наблюдается явное различие в длинах связей Mg–O(thf) (2.070(4), 2.084(4) и 2.224(4) Å). Для соединения **3** одна из связей также удлинена по сравнению с двумя другими (см. таблицу 2). Укорочение связи C(1)–C(2) и удлинение связей C(1)–N(1) и C(2)–N(2) в **3** по сравнению с нейтральным dpp-bian (обе C(1)–N(1) и C(2)–N(2) 1.282(4) Å; C(1)–C(2) 1.534(6) Å) [266] подтверждают дианионное состояние редокс-активного лиганда.

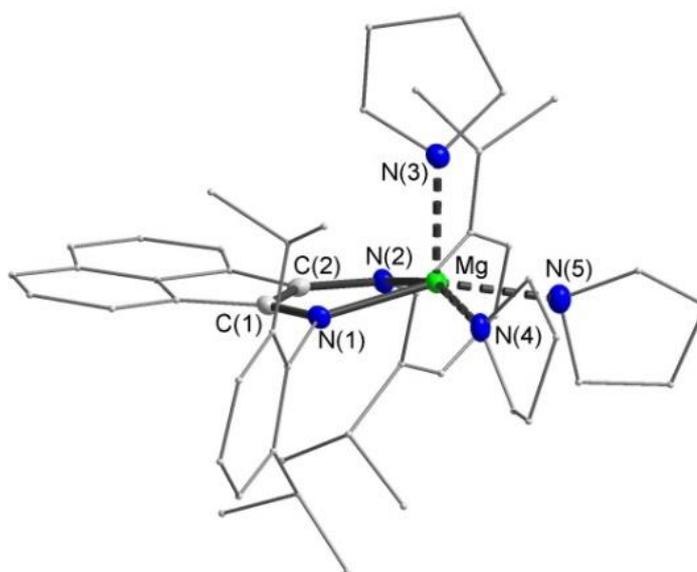


Рис. 5. Молекулярная структура соединения **3**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

Таблица 2. Избранные длины связей в соединении **3**.

Связь	$d/\text{Å}$	Связь	$d/\text{Å}$
Mg–N(1)	2.086(2)	N(2)–C(2)	1.390(2)
Mg–N(2)	2.090(2)	C(1)–C(2)	1.391(2)
Mg–N(3)	2.196(2)		
Mg–N(4)	2.271(2)		
Mg–N(5)	2.221(2)		
N(1)–C(1)	1.391(2)		

В соединении **5** лиганд dpp-bian хелатирует катион лития и координируется одним из атомов азота на катион натрия. Связи Li–N(1) и Li–N(2) несколько отличаются (1.956(2) и 2.033(2) Å соответственно, (см. рис.6, таблицу 3) и существенно короче расстояния между Na и N(2) (2.825(2) Å). Также оба катиона координируют атом азота N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> группы. Здесь также связь Li–N(3) (1.948(2) Å) заметно короче, чем связь Na–N(3) (2.341(2) Å). Длины связей C(1)–C(2), N(1)–C(1) и N(2)–C(2) в соединении **5** занимают промежуточное значение между таковыми в свободном dpp-bian и комплексе **3**. Это доказывает анион-радикальное состояние лиганда dpp-bian в комплексе **5**. Принимая во внимание значения длин связей металл–азот в соединении **5**, данный комплекс может рассматриваться как ат-комплекс [(dpp-bian)Li{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sup>–</sup>[Na(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)]<sup>+</sup>, содержащий анион-радикал dpp-bian. Интересной особенностью структуры соединения **5** является координация толуола катионом натрия. Расстояния Na–C(толуол) находятся в диапазоне 2.848(2)–3.071(2) Å (Na–толуол(центроид) 2.930(2) Å).

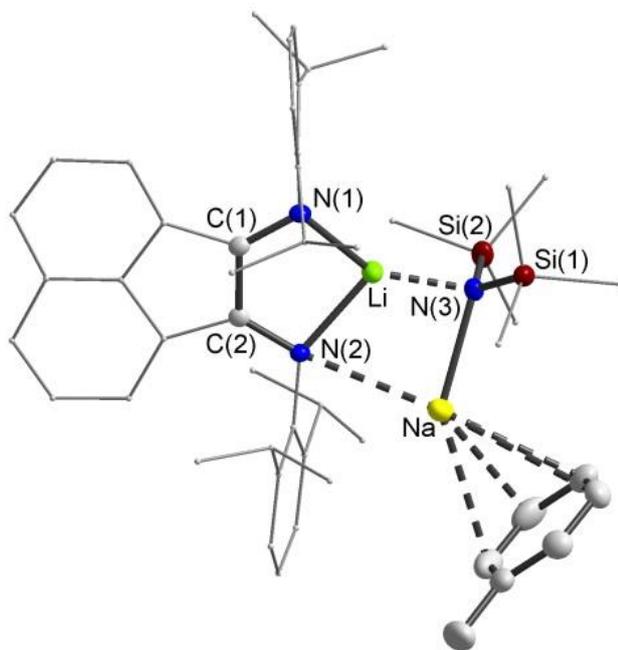


Рис. 6. Молекулярная структура соединения **5**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50 %-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

Таблица 3. Избранные длины связей в соединении **5**.

Связь	$d/\text{Å}$
Li–N(1)	1.956(2)
Li–N(2)	2.033(2)
N(1)–C(1)	1.320(2)
N(2)–C(2)	1.335(2)
C(1)–C(2)	1.444(2)
Li–N(3)	1.948(2)
Na–N(3)	2.341(2)
Na–N(2)	2.825(2)

Каталитическая активность комплексов **1–5** исследована в реакциях гидроаминирования стирола, 2-винилпиридина и изопрена пирролидином. Названные субстраты были выбраны для наиболее корректного сравнения рассматриваемой реакции относительно недавно опубликованных результатов [259, 262–265]. Мы установили, что комплексы **1** и **2** не катализируют реакцию стирола с пирролидином ни в бензоле, ни в отсутствии растворителя. Соединение **3**, которое содержит координированный пирролидин, также не проявляет каталитической активности в реакции присоединения пирролидина к стирулу. Однако, в присутствии комплексов **1**, **2** и **3** пирролидин реагирует с 2-винилпиридином. Во всех случаях (схема 75, таблица 4) реакции протекают при комнатной температуре, давая продукт **Xb** с высоким выходом.

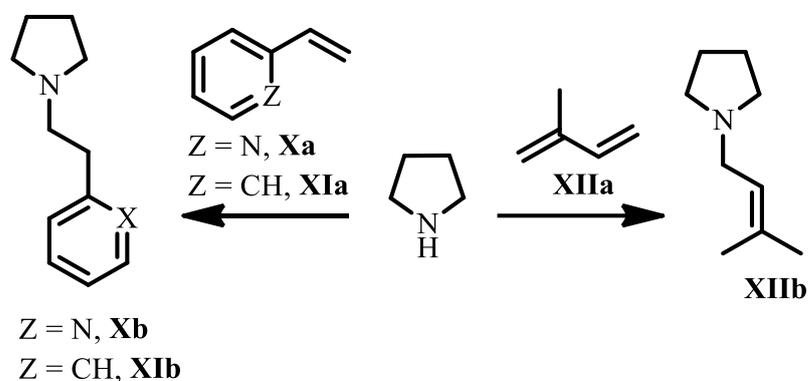


Схема 75

Таблица 4. Присоединение пирролидина к 2-винилпиридину (**Xa**), стиролу (**XIa**) и изопрену (**XIIa**) в присутствии катализаторов металлов I и II групп.

№	Алкен	Катализатор	Продукт	t/ч	Выход (%)	
					Продукт гидроаминирования	Полимер
1 <sup>a</sup>	<b>Xa</b>	<b>1</b>	<b>Xb</b>	4.1	97	-
2 <sup>a</sup>	<b>Xa</b>	<b>2</b>	<b>Xb</b>	0.08	84	14
3 <sup>a</sup>	<b>Xa</b>	<b>3</b>	<b>Xb</b>	4.8	98	-
4 <sup>b</sup>	<b>XIa</b>	<b>4</b>	<b>XIb</b>	31	79	-
5 <sup>b</sup>	<b>XIa</b>	<b>5</b>	<b>XIb</b>	47.5	65	-
6 <sup>b</sup>	<b>XIIa</b>	<b>4</b>	<b>XIIb</b>	20	0	-
7 <sup>b</sup>	<b>XIIa</b>	<b>5</b>	<b>XIIb</b>	48	67	-

<sup>a</sup> C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C, 1 % мольн. катализатора; выходы вычислены из данных спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, используя нафталин (0.2 экв.) в качестве внутреннего стандарта. <sup>b</sup> Реакция без растворителя, 60 °C, 2 % мольн. катализатора; выходы вычислены из данных спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H.

Для магниевых катализаторов **1** и **3** реакции протекают дольше, по сравнению с кальциевым аналогом **2**. Однако высокая реакционная способность кальциевого производного **2** приводит к образованию побочного поли-2-винилпиридина. На начальной стадии процесса гидроаминирования 2-винилпиридина пирролидином в присутствии комплекса **1**, предположительно, происходит присоединение амина с образованием амидного производного, которое реагирует с алкеном с образованием продукта внедрения. Последний в процессе метатезиса сигма-связей распадается на исходных комплекс **1** и продукт гидроаминирования - третичный амин **Xb** (схема 76).

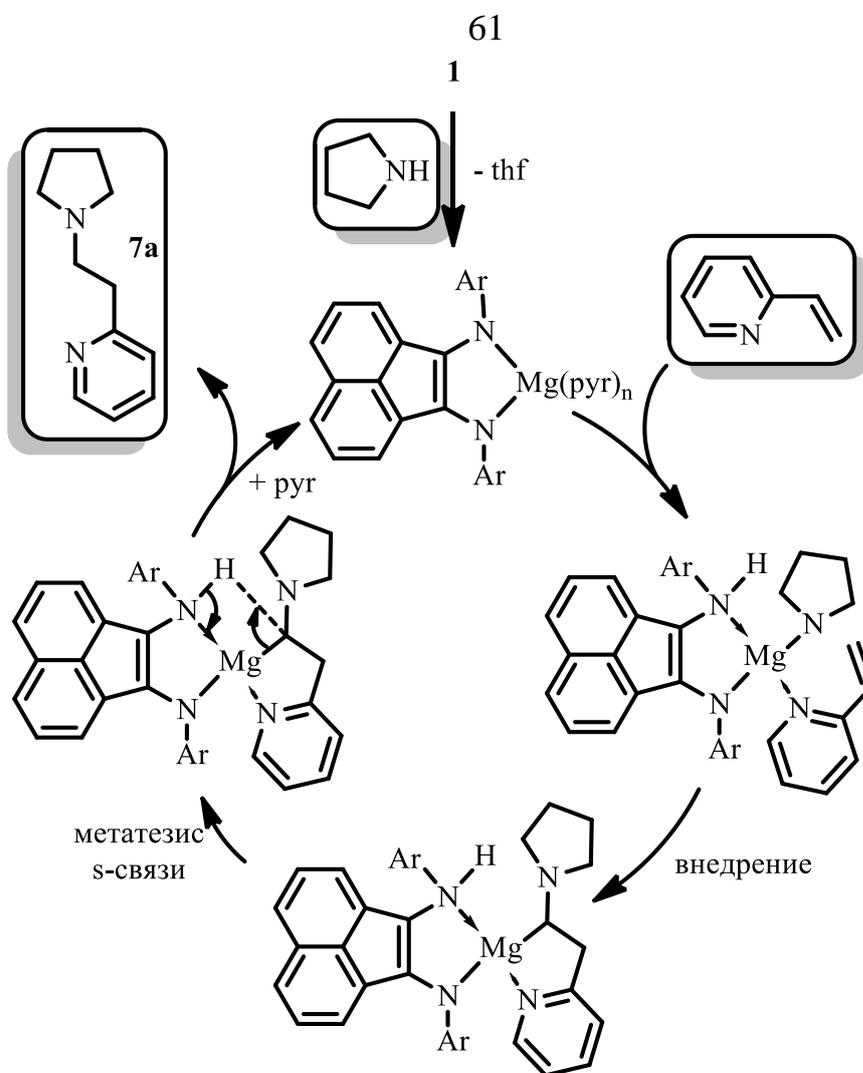


Схема 76

В отличие от стирола 2-винилпиридин может координироваться атомом магния. Координация пирролидина и 2-винилпиридина комплексом **1** приводит к высокопольному сдвигу сигналов протонов данных субстратов в их спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  (пирролидин: 2.54 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ) и 1.36 ( $\beta\text{-CH}_2$ ) м.д.; координированный пирролидин: 2.47 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ) и 1.20 ( $\beta\text{-CH}_2$ ) м.д.; 2-винилпиридин: 6.37 и 5.28 ( $\text{CH}_2$ ) м.д.; координированный 2-винилпиридин: 5.65 и 5.03 ( $\text{CH}_2$ ) м.д.). Предполагаемый механизм подтверждается тем, что комплекс **1** присутствует в реакционной смеси (по данным ЯМР  $^1\text{H}$ ) до полной конверсии субстратов. С другой стороны, образование амидных магниевых частиц было подтверждено спектроскопией ЯМР  $^1\text{H}$ .

В верхней части рисунка 7 приведен спектр ЯМР  $^1\text{H}$ , зарегистрированный непосредственно после добавления 2-винилпиридина к смеси пирролидина и комплекса **3** (1 % мольн.) в  $\text{C}_6\text{D}_6$ . В исходном спектре сигналы при 6.25 и 5.26 м.д. относятся к протонам  $\text{CH}_2$  группы 2-винилпиридина. Сигнал протона  $\text{ArCH}=\text{CH}_2$  (6.63 м.д.) перекрывается с сигналом одного из ароматических протонов. Три других протона ароматического кольца дают сигналы при 8.43, 7.22 и 6.98 м.д.

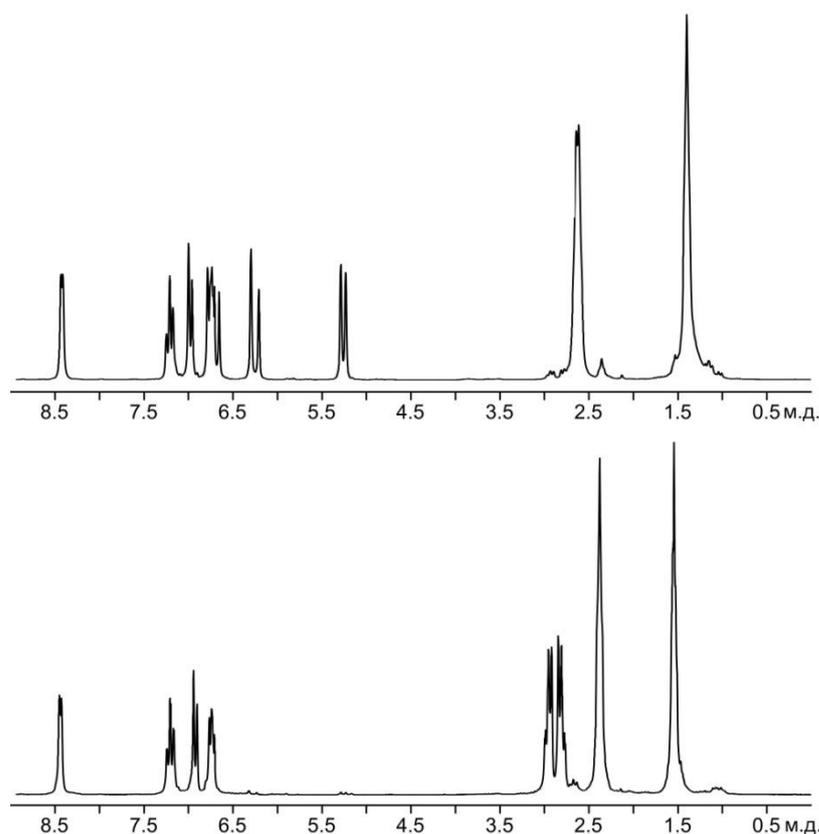


Рис. 7. Спектр  $^1\text{H}$  NMR (200 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °С) смеси 2-винилпиридин + пирролидин + комплекс **3** (1 % мольн.) непосредственно после смешения реагентов (верхний спектр) и после 4.8 ч (нижний спектр).

Сигналы при 2.62 и 1.39 м.д. соответствуют  $\alpha$ - и  $\beta$ -протонам пирролидина,  $\text{HN}$  группа которого дает широкий сигнал в диапазоне 1.5-1.0 м.д. Нижняя часть рисунка 7 демонстрирует спектр ЯМР  $^1\text{H}$  реакционной смеси после 4.8 ч (20 °С). В данном спектре протоны ациклического фрагмента продукта  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  проявляются в виде мультиплетов, расположенных в диапазоне 3.0-2.75 м.д. Следует отметить, что присоединение пирролидина к 2-винилпиридину в

присутствии катализаторов **1**, **2** и **3** протекает исключительно по *анти*-Марковниковскому типу. По всей видимости, образование Марковниковского продукта невозможно из-за стерических факторов.

Каталитическая активность комплексов **1**, **2** и **3** в реакции присоединения пирролидина к 2-винилпиридину сравнима с активностями комплекса  $\text{Rh}(\text{cod})_2\text{BF}_4/\text{PPh}_3$  и бинафтиламидного алкилиттриевого производного  $\{[(1-\text{C}_{10}\text{H}_7)(\text{PhCH}_2)\text{N}]_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}[\text{Li}(\text{thf})_4]$ . Используя каталитические количества первого комплекса (2.5 % мольн.) соединение **Xb** было получено с выходом 21 % за 20 ч при 66 °С [267]. Иттриевый комплекс демонстрирует превосходную активность: превращение субстратов в *анти*-Марковниковский продукт гидроаминирования (98 %) в присутствии 1 % мольн. катализатора достигается при комнатной температуре всего лишь за 5 минут [256]. Следует отметить, что в некоторых случаях гидроаминирование 2-винилпиридина пирролидином сопровождается образованием поли-2-винилпиридина [256]. Мы также наблюдали частичную полимеризацию 2-винилпиридина в присутствии кальциевого производного **2**, который проявляет наибольшую активность среди соединений **1**, **2** и **3**. В его присутствии полная конверсия субстратов достигается за 5 минут.

Для исследования каталитической активности амидов металлов, содержащих *dpp-bian*, в реакциях гидроаминирования мы обратились к бессольватному мономерному трехкоординационному комплексу  $(\text{dpp-bian})\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  [235] (**4**) и комплексу  $\{[(\text{dpp-bian})\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]\}[\text{Na}(\text{C}_7\text{H}_8)]$  (**5**), который не содержит донорных растворителей.

Нами было показано, что добавка небольших количеств комплексов **4** и **5** к эквимолярной смеси пирролидина и 2-винилпиридина (без растворителей) инициирует полимеризацию последнего. Здесь следует обратить внимание на то, что комплекс **4** выступает в роли катализатора полимеризации *рац*-лактида с раскрытием цикла [235]. В присутствии 2 % мольн. соединений **4** или **5** менее активный стирол гидроаминируется пирролидином при 60 °С (таблицу 4). Эффективность катализаторов **4** и **5** может быть сопоставлена с активностью

комплексов металлов 2 группы, а также производных иттрия, иттербия и лития. Данные для сравнения представлены в таблице 5.

Большинство каталитических тестов (схема 77, таблица 5) было проведено при 60 °С в отсутствии растворителя с использованием 2 % мольн. катализатора. Строго говоря, комплексы, представленные в таблице 5 являются предшественниками каталитически-активных частиц: во всех случаях образование пирролидинатов металлов является начальной стадией каталитического цикла. Таким образом, каталитическая активность рассматриваемых комплексов является функцией лигандов ( $L^1-L^6$ ), входящих в их состав. Пречисленные соединения могут быть разделены на две группы: (i) амиды металлов (опыты № 1-4, 9, 10 и 14); и (ii) алкилы металлов (опыты № 5-8, 11-13). Анализ представленных данных позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, каталитическая активность комплексов щелочноземельных металлов растет с увеличением ионного радиуса металла (таблица 5, опыты № 1 и 2; 5 и 7). Примечательно, что бариевые комплексы, содержащие имино-анилидный лиганд (таблица 5, опыты № 4 и 7) демонстрируют наибольшую активность среди всех катализаторов рассматриваемых реакций, известных к настоящему времени. Во-вторых, алкильные производные проявляют лучшую активность, по сравнению с амидами (таблица 5, опыты № 4 и 7). По-видимому, это связано с более быстрым образованием пирролидинатов, которые и являются катализаторами. Кроме того, хелатирующие лиганды, входящие в состав комплекса также влияют на скорость реакций гидроаминирования, что очевидно из сопоставления результатов опытов № 8 и 12. Каталитическая активность силиламидов **4** и **5** (таблица 4, опыты № 4 и 5) сравнима с таковой для структурно близких иттербиевых амидов на основе амидинатных и карбазолатных лигандов (таблица 5, опыты № 9 и 10 соответственно). Также активность комплекса **4** сопоставима с таковой комплекса  $L^6MgCH_2Ph$  [262] (таблица 5, опыт № 13), который, насколько нам известно, является единственным к настоящему времени примером магниевого катализатора межмолекулярного гидроаминирования. Кроме того, по-видимому, соединение **5** представляет собой лишь второй пример комплекса металла 1

группы, способного катализировать присоединение пирролидина к стиролу. Так, в 2007 году Хьюльтч и Брэнчадэлл с сотрудниками [112] сообщили о присоединении пирролидина к стиролу в присутствии 5 % мольн.  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2/\text{TMEDA}$  при  $120\text{ }^\circ\text{C}$  в  $\text{C}_6\text{D}_6$  с образованием *анти*-Марковниковского продукта гидроаминирования с выходом 82 % за 1.5 ч (таблица 5, опыт № 14).

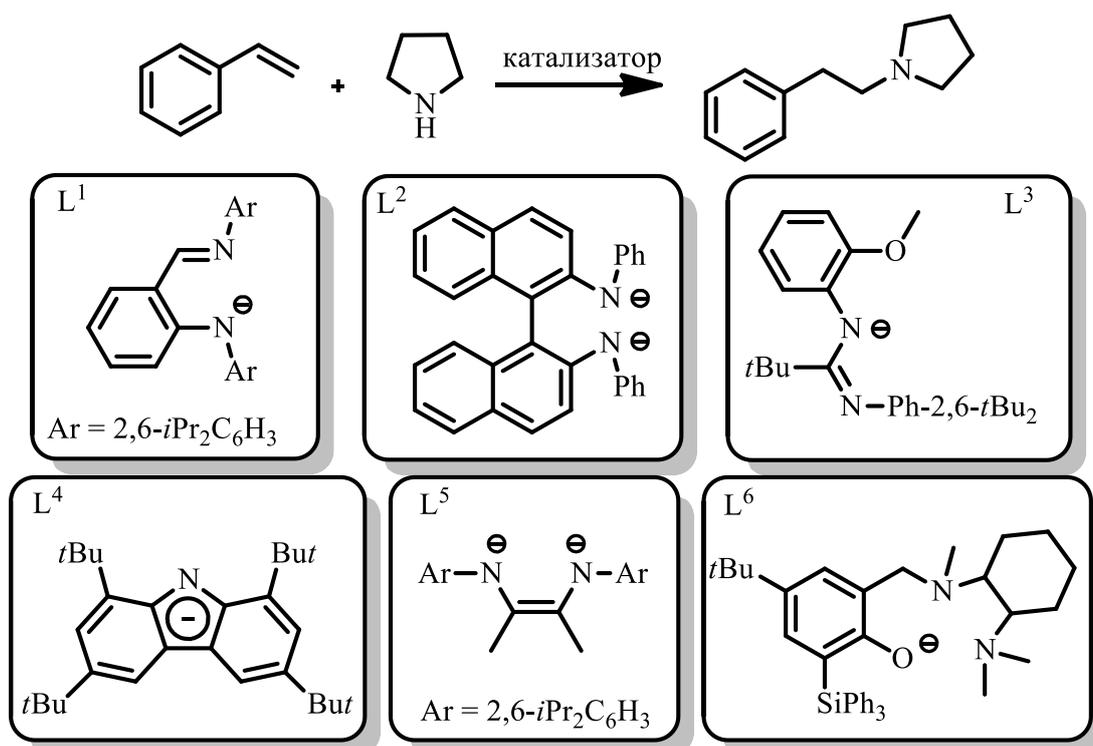


Схема 77

Таблица 5. Присоединение пирролидина к стиролу, катализируемое комплексами металлов 2 группы, а также производными иттрия, иттербия и лития.

№	Катализатор [Cat]	[Cat] (мол.%)	T/ °C	t/ч	Выход (%)	Лит.
1 <sup>a</sup>	$\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_2$	0.2	60	2	< 1	[264]
2 <sup>a</sup>	$\text{Sr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_2$	0.2	60	2	10	[264]
3 <sup>a</sup>	$\text{Sr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$	5	60	3.5	65	[264]
4 <sup>a</sup>	$\text{L}^1\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{thf})_2$	2(0.2)	60	1(2)	99(85)	[263]
5 <sup>a</sup>	$\text{L}^1\text{Ca}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{thf})$	2	60	0.5	90	[259]
6 <sup>a</sup>	$\text{L}^1\text{Sr}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{thf})_2$	2	60	0.08	85	[259]
7 <sup>a</sup>	$\text{L}^1\text{Ba}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{thf})_2$	2	60	0.08	97	[259]
8 <sup>b</sup>	$[\text{L}^2\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{Li}(\text{thf})_4]$	10	130	24(48)	38(49)	[256]

Таблица 5. Продолжение

№	Катализатор [Cat]	[Cat] (мол.%)	T/ °C	t/ч	Выход (%)	Лит.
9 <sup>a</sup>	L <sup>3</sup> YbN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (thf)	2	60	31	85	[257]
10 <sup>a</sup>	L <sup>4</sup> Yb[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](thf)	2	60	31	96	[257]
11 <sup>a</sup>	L <sup>5</sup> Y(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> )(thf) <sub>2</sub>	2	70	72	25	[255]
12 <sup>a</sup>	[L <sup>5</sup> Y(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][Li(thf) <sub>4</sub> ]	2	70	72	100	[255]
13 <sup>a</sup>	L <sup>6</sup> MgCH <sub>2</sub> Ph	5	60	16	87	[262]
14 <sup>c</sup>	LiN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /TMEDA	5	120	1.5	82	[261]

<sup>a</sup> Реакция без растворителя, <sup>b</sup> C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, <sup>c</sup> C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

На заключительном этапе работы мы протестировали комплексы **4** и **5** в качестве катализаторов реакций присоединения пирролидина к изопрену. К настоящему времени известно лишь одно соединение непереходного металла, способное катализировать данную реакцию. Так, при использовании 2 % мольн. комплекса бария L<sup>1</sup>Ba[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](thf)<sub>2</sub> [263] при 60 °C продукт **XIIb** (таблица 5) образуется с выходом 99 %. Силиламид **4** не катализирует присоединение пирролидина к изопрену, в то время как гетерометаллический комплекс **5** (2 % мольн.) приводит к образованию продукта 1,4-присоединения с выходом 67 % при 60 °C в течение 48 ч.

## 2.2 Реакции гидроарилрования алкинов

Как отмечено в литературном обзоре комплекс (dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian) (**6**) является эффективным катализатором реакций гидроаминирования алкинов первичными ароматическими аминами: выходы иминов в этих реакциях достигают 99 %. При переходе к 1-аминонафталину наряду с продуктом гидроаминирования образуется также продукт гидроарилрования фенилацетилена [230]. В случае 1-аминоантрацена продукт гидроарилрования образуется с количественным выходом. В продолжение этих работ мы решили исследовать каталитическую активность дигаллана **6**, а также его аддукта с фенилацетиленом (комплекс **7**) в реакциях алкинов с другими конденсированными ароматическими системами

В данной работе представлены данные о реакциях фенилацетилен, гексина-1 и гексина-2 с нафтолом-1, а также данные о реакциях некоторых других ароматических соединений с фенилацетиленом в присутствии каталитических количеств комплекса **6** и **7**. Следует отметить, что о реакциях гидроариллирования алкинов, катализируемых широким кругом соединений переходных металлов, написано несколько подробных обзоров [170, 268–271].

Располагая данными о том, что фенилацетилен в присутствии каталитических количеств соединения **6** гидроариллируется конденсированными ароматическими аминами мы решили исследовать возможность гидроариллирования фенилацетилен нафтолом-1 в аналогичных условиях с использованием комплексов **6** и **7** в качестве катализаторов. Установлено, что соединения **6** и **7** катализируют взаимодействие указанных субстратов. При 45 °С в течение 20 суток соединение **8** образуется с выходом до 70 % (Схема 78). Проведение реакции при относительно низкой температуре (45 °С) обуславливает её длительность, но предотвращает протекание вторичных реакций в данной системе.

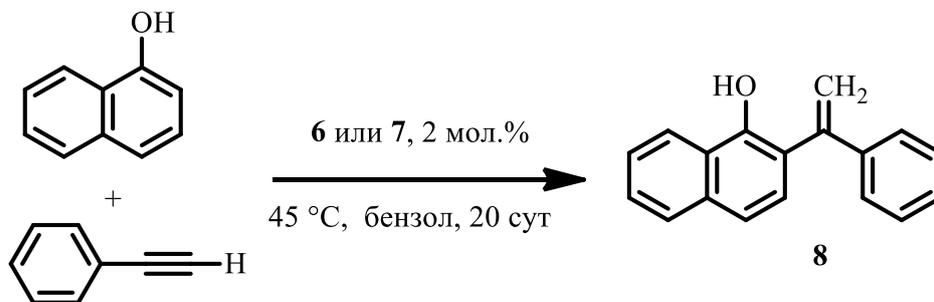


Схема 78

С целью мониторинга реакции образования соединения **8** также был проведен отдельный ЯМР эксперимент в C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> при 90 °С. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H исходной смеси фенилацетилен + нафтол-1 и соединения **8** представлены на Рис. 8.

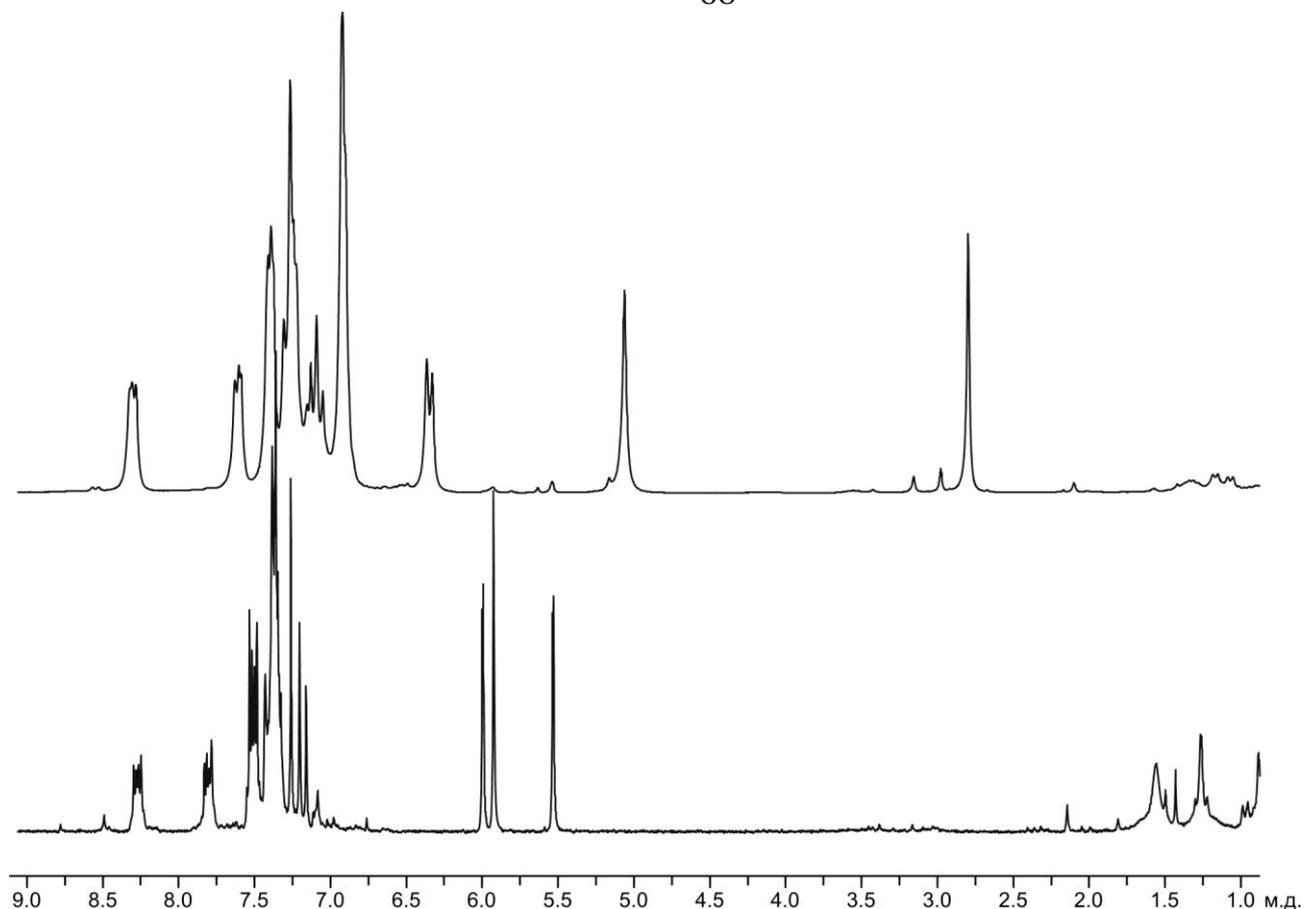


Рис. 8. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (293 К, 200 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) смеси фенилацетилен + нафтол-1 (верхний) и продукта **8** (нижний). Сигналы в области 1.75-0.50 м.д. относятся к примеси петролейного эфира.

Сигнал протона гидроксильной группы нафтола-1 и протон при тройной связи фенилацетилена проявляются в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  исходной смеси в виде синглетов при  $\delta$  5.00 и 2.77 м. д. соответственно. Через 1 час после начала реакции в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  реакционной смеси появляются, наряду с другими, сигналы при  $\delta$  5.51 и 5.70 м.д., относящиеся к двум диастереотопным протонам при двойной связи C=C, а также сигнал протона OH-группы ( $\delta$  6.00 м.д.) продукта **8**. При этом интенсивность сигнала при  $\delta$  5.00 м.д., относящегося к OH-группе нафтола-1 падает. Конверсия исходных реагентов через 1 час после их смешения составляет 3 % в случае комплекса **6** и 30 % в случае комплекса **7**. Мы полагаем, что различие в скоростях реакций в присутствии комплексов **6** и **7** объясняется частичным разрушением комплекса **6** под действием нафтола-1 еще до присоединения к комплексу фенилацетилена. Максимальный выход соединения **8**

(70 %) наблюдается через 2.5 часа после начала нагревания исходной смеси. В литературе есть два примера каталитических систем, состоящих из фенилацетилена, нафтола-1 и катализатора. При использовании гетерогенного напористого катализатора FeAl-KIT-5 [272] соединение **8** получается с выходом 70% в течение 4 часов при температуре 80°C. Применение в качестве катализатора реакции взаимодействия фенилацетилена и нафтола-1 льюисовской кислоты GaCl<sub>3</sub> [273] даёт соединение **8** с выходом 70% в течение 3 часов при температуре 120 °C в присутствии 10 мольных % катализатора. Активность соединений **6** и **7** в этих реакциях выше, чем в приведённых примерах, но главным отличием наших каталитических систем от рассмотренных выше заключается во вторичных процессах, о которых речь пойдёт ниже. Кроме того, активность соединений **6** и **7** в этих реакциях выше, чем у моноядерного галлиевого дитиокарбаматного комплекса (dpp-bian)Ga(S<sub>2</sub>CNMe<sub>2</sub>) [274], в присутствии 2 мольных процентов которого соединение **8** образуется за 7 часов с выходом 40% при температуре 85°C.

ЯМР мониторинг процесса при использовании в качестве катализатора комплекса **2** показал, что при достижении 70 % превращения смеси нафтол-1 + фенилацетилен в продукт **8** инициируется следующая реакция. В течение 24 часов сигналы продукта **8** практически полностью исчезают и появляются новые сигналы, в том числе синглеты при  $\delta$  1.43, 1.62, 8.98 и 9.15 м.д. Мы предположили, что соединение **8** может существовать в виде двух таутомеров (Схема 79).

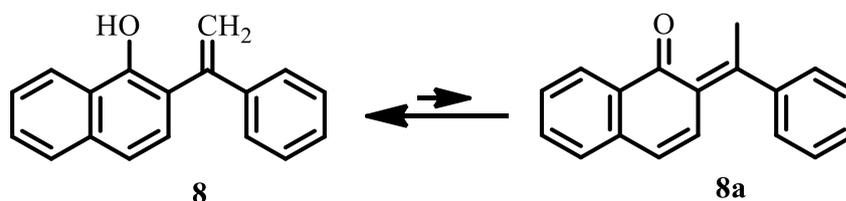


Схема 79

После полного превращения соединения **8** из реакционной смеси методом колоночной хроматографии были выделены в кристаллическом состоянии

диастереомеры **9** и **10** с выходами 16 и 8 % соответственно. Они образуются в результате реакции [4+2] циклоприсоединения, происходящей между таутомерами **8** и **8a** (Схема 80).

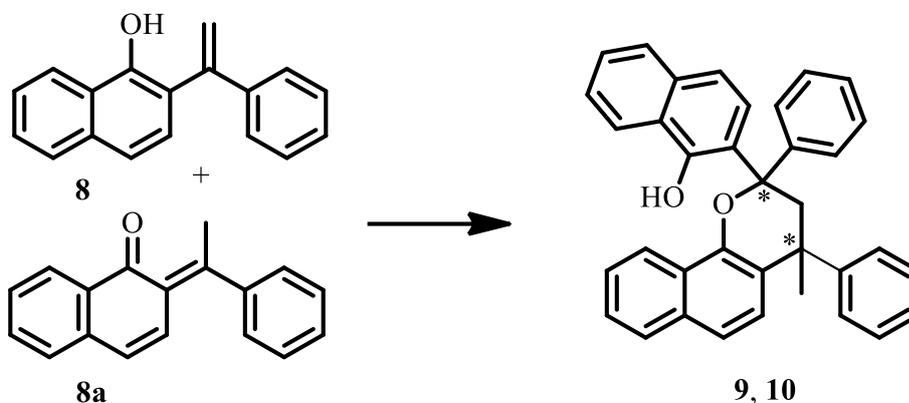


Схема 80

Как показал рентгеноструктурный анализ (см. ниже) каждый из диастереомеров **9** и **10** представляет собой рацемат: в элементарной ячейке присутствуют оба оптических изомера (Рис. 9).

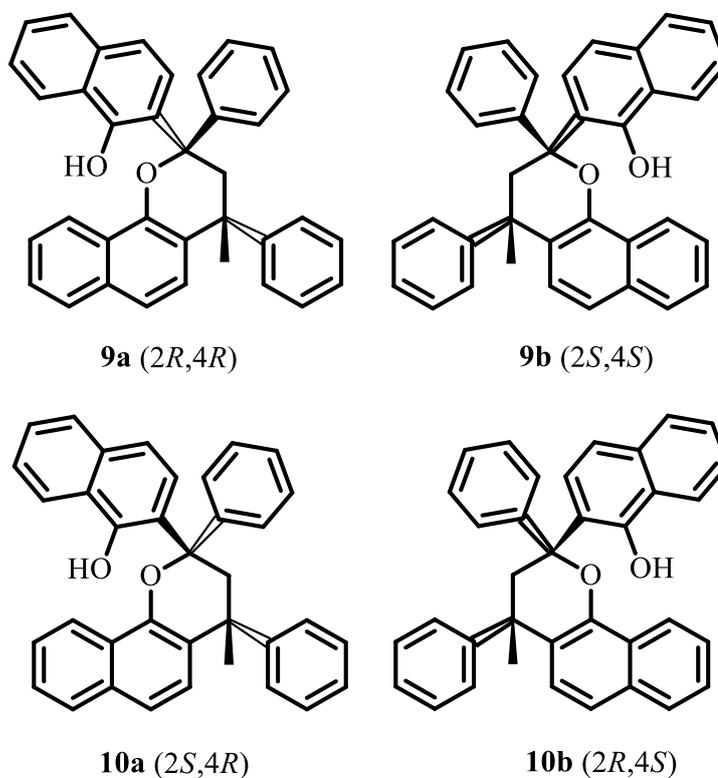


Рис. 9. Изомеры 2-(4-метил-2,4-дифенил-3,4-дигидро-2H-бензо[h]хромен-2-ил)нафталин-1-ола.

Диастереомеры **9** и **10** были идентифицированы спектроскопией ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  (Рис. 10). В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **9** и **10** метильные группы при атомах C(4) (см. рис. 11 и 12) проявляются в виде синглетов при  $\delta$  1.51 и 1.82 м.д. соответственно. Из-за присутствия ассиметрических атомов C(2) и C(4) протоны при атоме C(3) становятся диастереотопными и проявляются в спектрах в виде дублетов (**9**:  $\delta$  3.43 и 3.14 м.д.; **10**:  $\delta$  3.46 и 3.25 м.д.). Константы диастереотопного расщепления протонов при атомах C(3) в **9** и **10** составляют 0.58 и 0.44 Гц. Сигналы ароматических протонов в диастереомерах **9** и **10** лежат в интервалах  $\delta$  8.65-7.00 и 9.85-6.75 м.д. соответственно.

Строение диастереомеров **9** и **10** было установлено методом РСА и представлено на рис. 11 и 12 соответственно. Оба соединения **9** и **10** кристаллизуются в centrosymmetricной группе  $P2_1/c$  и содержат по две энантиомерные пары в элементарной ячейке. Как и ожидалось, гетероциклы в **9** и **10** неплоские. Тогда как атомы O(1), C(4), C(5) и C(6) практически лежат в одной плоскости, атомы C(2) и C(3) выходят из этой плоскости в противоположных направлениях. Например, в соединении **10** атомы C(2) и C(3) выходят из плоскости O(1)-C(4)-C(5)-C(6) на 0.28 и 0.44 Å соответственно. В соединении **10** плоскости фенильных колец практически параллельны, расстояние между их *ипсо*-атомами углерода равно 3.13 Å, что заметно меньше межплоскостного расстояния в графите (3.35 Å). Все циклы (кроме гетероциклов) в **9** и **10** плоские, что указывает на их ароматичность. Расстояния O(2)-H $\cdots$ O(1) в **9** и **10** равны 1.90 и 1.76 Å соответственно.

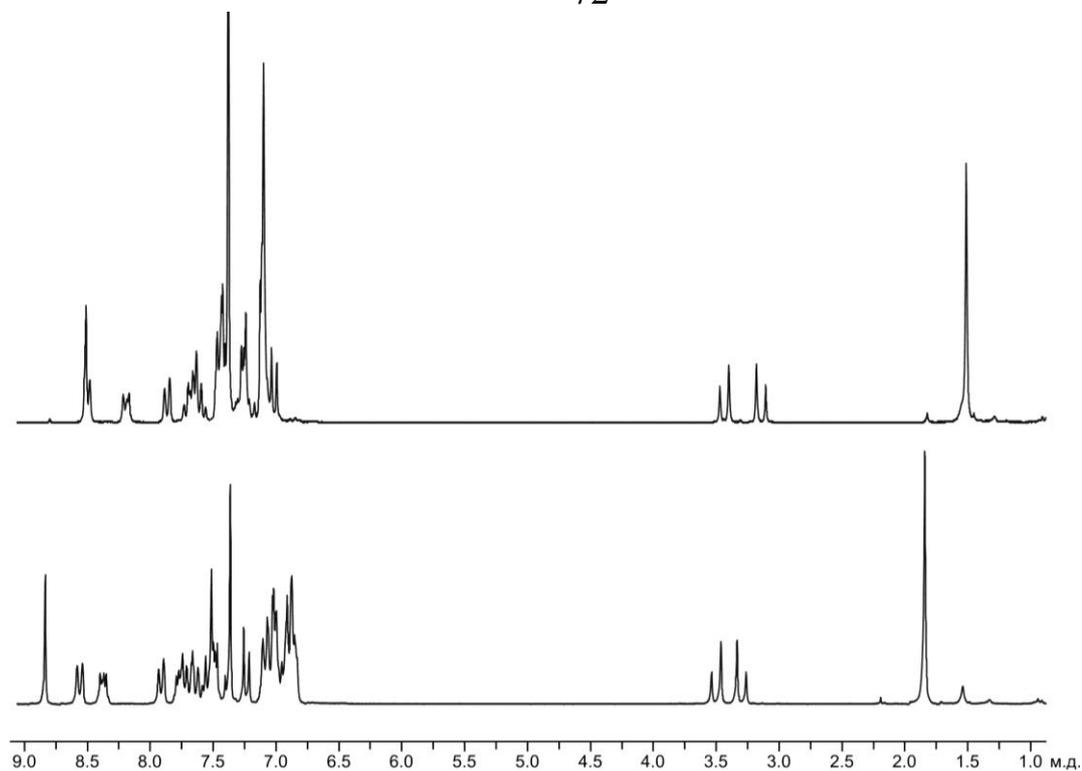


Рис. 10. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (293 К, 400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ) диастереомеров **9** (верхний) и **10** (нижний).

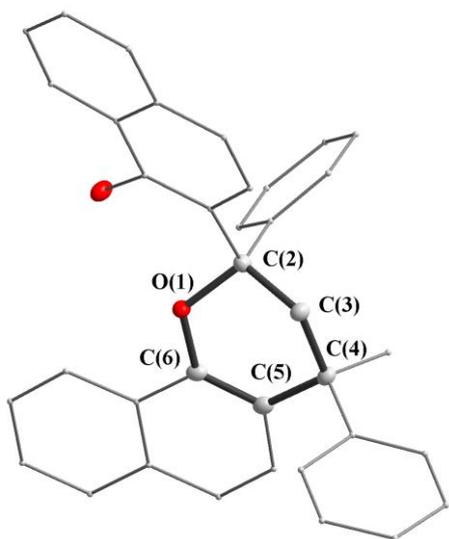


Рис. 11. Строение соединения **9**. Атомы водорода не показаны. Некоторые длины связей [Å]: C(2)–C(3) 1.537(1), C(3)–C(4) 1.553(0), C(4)–C(5) 1.526(1), C(5)–C(6) 1.370(1), C(6)–O(1), 1.385(0), O(1)–C(2) 1.46.

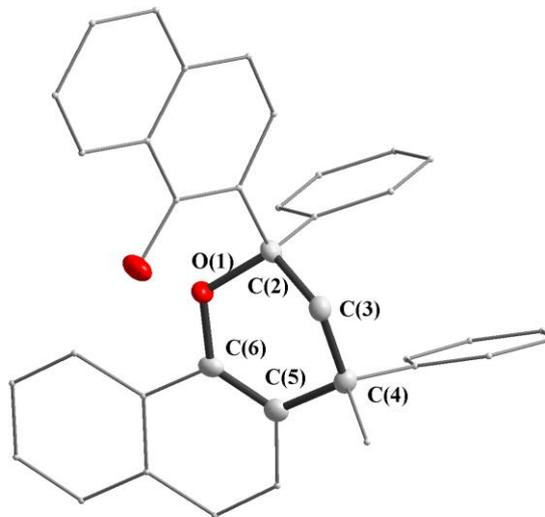


Рис. 12. Строение соединения **10**. Атомы водорода не показаны. Некоторые длины связей [Å]: C(2)–C(3) 1.526(1), C(3)–C(4) 1.556(1), C(4)–C(5) 1.516(0), C(5)–C(6) 1.367(1), C(6)–O(1) 1.384(1), O(1)–C(2) 1.465(0).

Далее мы исследовали, является ли процесс образования соединений **9** и **10** из продукта **8** каталитическим или протекает без участия соединений **6** и **7**. С этой целью мы провели мониторинг поведения в растворе предварительно синтезированного соединения **8** в присутствии соединений **6** и **7** и без них. Установлено, что в течение нескольких часов соединение **8** в бензоле не претерпевает никаких изменений ни при комнатной температуре, ни при нагревании (90 °С), тогда как в присутствии комплексов **6** и **7** при 90 °С соединение **8** превращается в продукты **9** и **10**. При использовании 2 мольных % соединения **7** при 90 °С конверсия соединения **8** в продукты **9** и **10** достигает 96 % в течение 70 минут (Рис. 13). При этом соотношение **9:10** = 4:1. Нагревание смеси в течение следующих 72 часов приводит к эпимеризации диастереомера **9** в диастереомер **10** и дает соотношение **9:10** = 52:48 (Рис. 14).

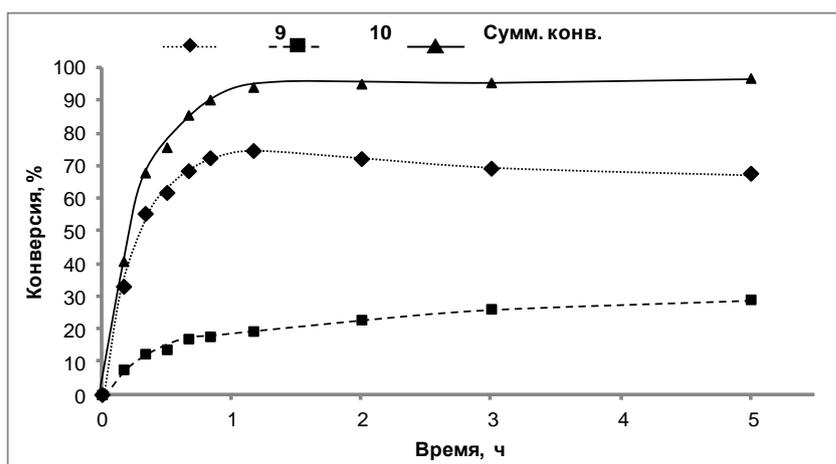


Рис. 13. Кинетика накопления продуктов **9** и **10** при нагревании соединения **8** при 90 °С в бензоле в присутствии 2 мольных % комплекса **7**.

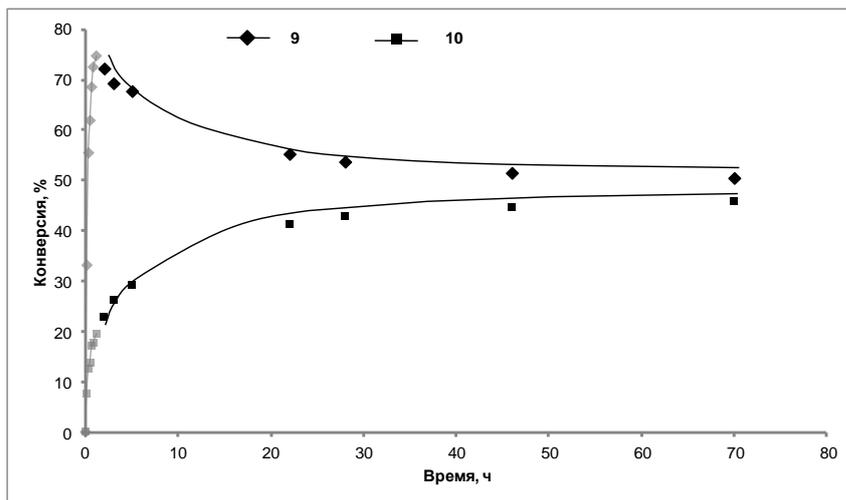


Рис. 14. Кинетика эпимеризации диастереомера **9** в диастереомер **10** при 90 °С в бензоле в присутствии 2 мольных % комплекса **7**.

Аналогичные результаты получены при использовании в качестве катализатора комплекса **6**. В тех же условиях (бензол, 90 °С) конверсия соединения **8** в продукты **9** и **10** составляет 94 % за 5 часов. Через 0.7 часа после смешения реагентов диастереомеры **9** и **10** присутствуют в реакционной смеси в соотношении 2 к 1, тогда как через 77 часов их количества становятся близкими **9** : **10** = 5 : 4 (Рис. 15).

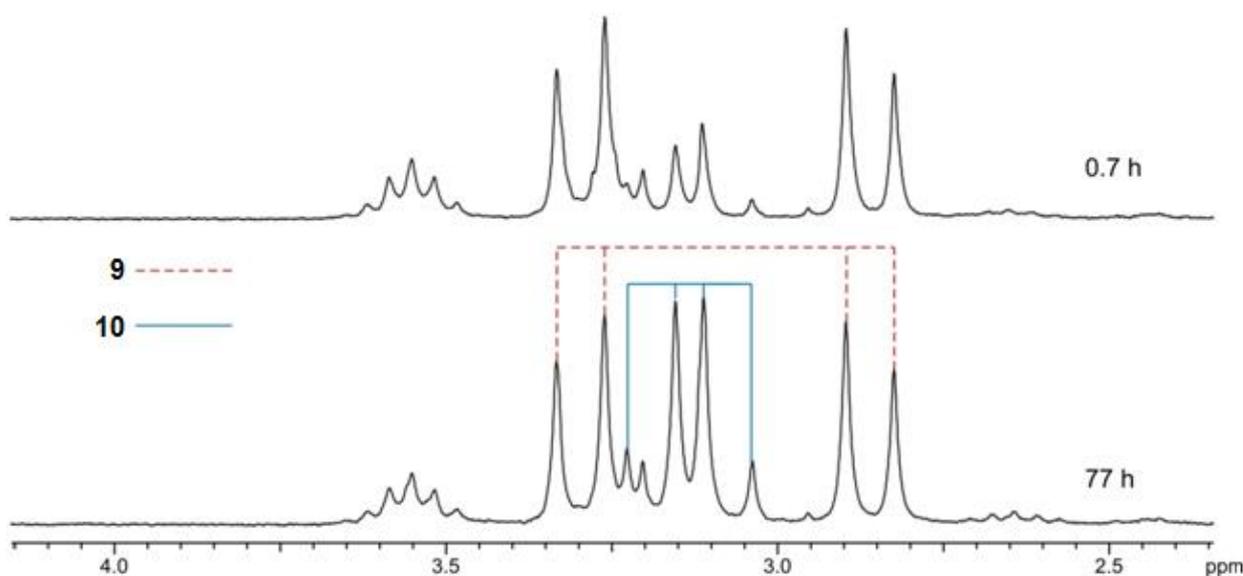


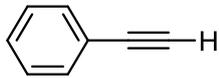
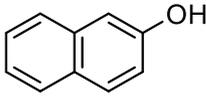
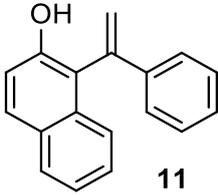
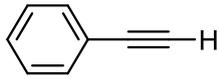
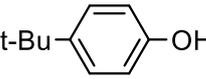
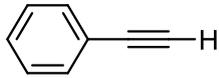
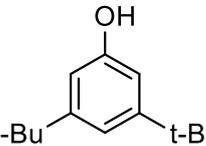
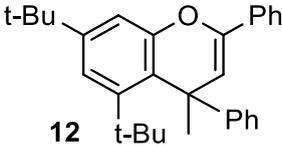
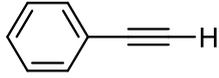
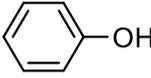
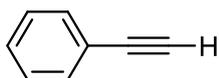
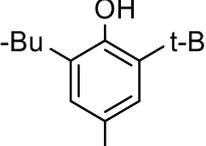
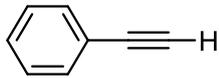
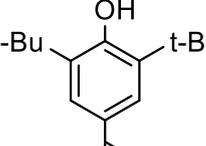
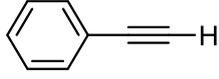
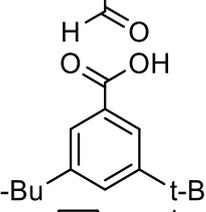
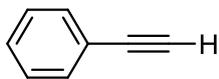
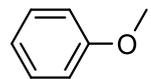
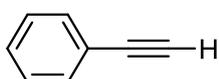
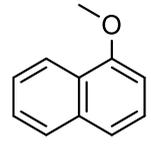
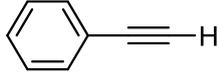
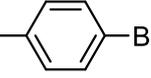
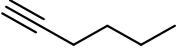
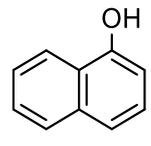
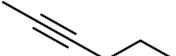
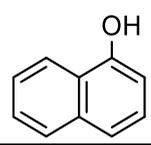
Рис. 15. Фрагменты спектров ЯМР  $^1\text{H}$  (293 К, 200 МГц) смеси **8** + 2 моль % комплекса **6** в  $\text{C}_6\text{D}_6$  через 0.7 часа (верхний) и 77 часов (нижний) после смешения реагентов.

Мы полагаем, что соединение **9** является кинетически более предпочтительным изомером, тогда как соединение **10** термодинамически, вероятно, более устойчиво. Также, по-видимому, образование продукта **10** из соединения **9** проходит через размыкание пиранового цикла с образованием исходного продукта гидроарилации **8**. В пользу этого говорит постоянное присутствие соединения **8** в реакционной смеси в небольших количествах (3-6 %).

Хромены **9** и **10** довольно уникальны, структуры такого типа в литературе не описаны. Хромены могут проявлять бистабильность [275]. Кроме того, они представляют собой важный класс структурных фрагментов, найденных во многих природных соединениях. Похожие на **9** и **10** соединения были получены с использованием катализатора на основе Au(III) [276]. С другой стороны есть примеры получения иных хроменовых структур, а именно 1,3-дизамещённых-3H-benzo[f]хроменов. Они получаются в результате сочетания трёх компонентов – гидроксизамещённого нафталина, алкина и ароматического или алифатического альдегида в присутствии каталитических количеств гидросульфата железа(III) [277] или хлорида галлия(III) [278].

Таким образом, мы установили, что комплексы **6** и **7** катализируют реакцию гидроарилации фенилацетилена нафтолом-1, а также реакцию между таутомерами продукта гидроарилации. С целью расширения круга возможных субстратов данных реакций мы провели тесты каталитической активности комплексов **6** и **7** в реакциях ряда ароматических соединений как с фенилацетиленом, так и гексином-1 и гексином-2. Результаты этих тестов представлены в таблице 6. Установлено, что соединение **7** катализирует реакцию фенилацетилена с нафтолом-2, которая приводит к образованию продукта гидроарилации **11** с высоким выходом. Следует подчеркнуть, что в этом случае продукт **11**, в отличие от продукта **8**, не испытывает в условиях реакции дальнейших превращений с образованием хромена, что, по-видимому, связано со стерическими факторами. Каталитическая активность соединения **7** в реакции фенилацетилена с нафтолом-2 сопоставима с известными для данной системы катализаторами [272, 273, 279, 280].

Таблица 6. Тесты каталитической активности комплексов **6** (опыты 11, 12) и **7** (опыты 1-10) в реакциях алкинов с ароматическими соединениями (ЯМР эксперименты, бензол-d<sub>6</sub>, 90 °С).

Опыт	Алкин	Арен	Продукт	Конверсия (%) / время (ч)
1			 <b>11</b>	99 (20)
2			Смесь продуктов	96 (40)
3			 <b>12</b>	95 (46)
4			-	0 (24)
5			-	0 (24)
6			-	0 (24)
7			-	0 (24)
8			-	0 (24)
9			-	0 (24)
10			-	0 (24)
11			Смесь продуктов	97 (58)
12			-	0 (25)

По данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  в реакции фенилацетилена с 4-*трет*-бутилфенолом на начальной стадии образуется продукт гидроарилирования. Затем, как и при образовании соединений **9** и **10**, в спектре ЯМР реакционной смеси появляются сигналы диастереотопных протонов метиленовой группы. Разделить продукты данной реакции методом колоночной хроматографии, к сожалению, не удалось. Реакция 3,5-ди-*трет*-бутилфенола с фенилацетиленом в присутствии соединения **7** сначала ведет к образованию продукта гидроарилирования и затем образуется продукт [4+2] циклоприсоединения. Однако в отличие от реакции с нафтолом-1 после циклоприсоединения элиминируется исходный фенол и образуется 4Н-бензопиран **12** (схема 81), который был выделен в индивидуальном состоянии методом колоночной хроматографии и охарактеризовано методом спектроскопии ЯМР.

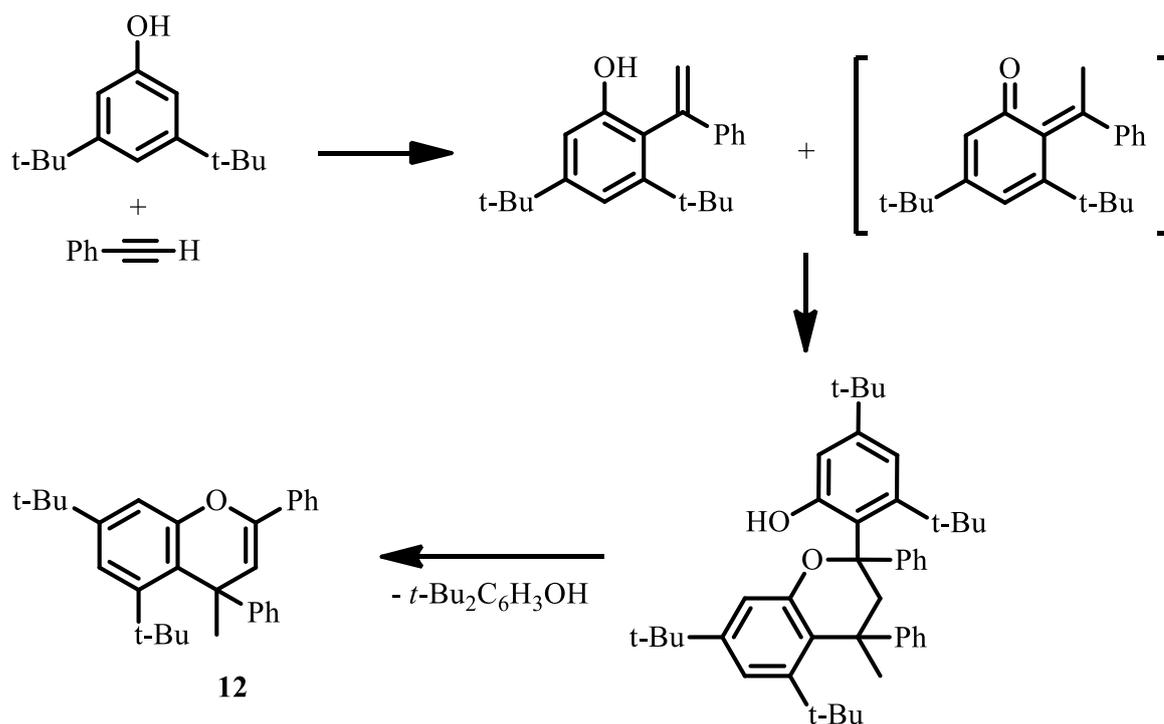


Схема 81

Реализовать гидроарилирование фенилацетилена фенолом, а также замещенной бензойной кислотой (опыты 4 и 7) в присутствии комплекса **6** в качестве катализатора не удастся из-за разрушения последнего кислыми субстратами. С другой стороны комплекс **7** не катализирует реакции между

фенилацетиленом и субстратами, содержащими заместители в *орто*-положении ОН-группы (Табл. 6, опыты 5 и 6), а также анизолом, 1-метоксинафтолом и 4-бромтолуолом. Также было показано, что для протекания реакций функционализации алкинов гидроксиароматическими соединениями, катализируемых комплексом **6** в структуре исходного ненасыщенного субстрата должен присутствовать терминальный атом водорода при тройной связи. Об этом говорит тот факт, что реакция нафтола-1 с интернальным гексином-2 в присутствии **6** не протекает. Гексин-1 реагирует с нафтолом-1, мониторинг реакции методом ЯМР-спектроскопии показал образование соединения, имеющего характерный набор сигналов для продукта [4+2] циклоприсоединения.

Несмотря на предпринятые попытки, в случаях 2 и 11 (Таблица 6) выделить искомые соединения из реакционной смеси в индивидуальном состоянии не удалось, однако полученные данные демонстрируют принципиальную возможность использования дигаллиевых комплексов для функционализации терминальных алкинов гидроксиароматическими соединениями.

## Заключение

Подводя итоги можно сказать, что нами исследована каталитическая активность комплексов  $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{thf})_3$  (**1**) и  $(\text{dpp-bian})\text{Ca}(\text{thf})_4$  (**2**) в качестве катализаторов реакций внутримолекулярного гидроаминирования некоторых алкенаминов. Активность комплексов в этих реакциях оказалась сравнимой с комплексами щелочноземельных металлов на основе деароматизированного  $\text{dpp-bian}$  [247], а также комплексами иттрия и циркония с дипротонированной формой  $\text{dpp-bian}$  -  $(\text{dpp-bian})\text{H}_2$  [248]. Эти комплексы были выбраны для сравнения не случайно, так как структура лиганда в них максимальна близка к  $\text{dpp-bian}$ , однако преимущество наших комплексов заключается в том, что они могут быть получены прямым синтезом из металлического магния и кальция и свободного  $\text{dpp-bian}$  и не требуют дополнительной функционализации лиганда.

Также нами продемонстрирована принципиальная возможность использования системы, состоящей из металлического магния и комплекса **1** в качестве катализатора сочетания аллилбромиды и дифенилацетонитрила.

В качестве катализаторов реакции присоединения пирролидина к стиролу, 2-винилпиридину и изопрену нами были исследованы два типа комплексов, содержащих функционально-лабильный лиганд  $\text{dpp-bian}$ . Тип 1 – магниевые и кальциевые производные дианиона  $\text{dpp-bian}$  соединения – **1**, **2** и  $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{pyr})_3$  (**3**), тип 2 – магниевые и литиевые производные анион-радикала  $\text{dpp-bian}$  — соединения  $(\text{dpp-bian})\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**4**) и  $[(\text{dpp-bian})\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}][\text{Na}(\text{C}_7\text{H}_8)]$  (**5**). Установлено, что комплексы первого типа являются эффективными а также хемоселективными катализаторами присоединения пирролидина к 2-винилпиридину. Использование комплексов 2 типа в этой реакции приводит к полимеризации исходного 2-винилпиридина, однако они являются катализаторами присоединения пирролидина к стиролу и изопрену.

Возникшая предпосылка к проведению реакций гидроарилрования, катализируемых биядерными соединениями галлия на основе  $\text{dpp-bian}$  лиганда была подтверждена данными исследованиями.

Была показана возможность присоединения к фенилацетилену конденсированных ароматических систем, а именно нафтолов и замещённых фенолов, у которых свободно  $\alpha$ -положение по отношению к ОН-группе, а также возможность использования в этих реакциях других терминальных алкинов. Установлено, что продукт реакции гидроарилирования фенилацетилена нафтолом-1 претерпевает дальнейшие превращения: в присутствии дигаллиевого комплекса происходит его димеризация с образованием производного хромена, которое было получено впервые и охарактеризовано структурно.

### Глава 3. Экспериментальная часть

Комплексы **1-7** чувствительны к кислороду и влаге воздуха, поэтому все операции, включающие их получение, а также каталитические тесты проводили в вакууме или атмосфере азота особой чистоты с использованием стеклянных ампул, колб Шленка и ампул для регистрации спектров ЯМР. Диимин dpp-bian [281] комплексы (dpp-bian)Mg(thf)<sub>3</sub> (**1**) [226], (dpp-bian)Ca(thf)<sub>4</sub> (**2**) [226], (dpp-bian)MgN(TMS)<sub>2</sub> (**4**), (dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian) (**6**) [282] и [dpp-bian(PhC=CH)Ga–Ga(HC=CPh)dpp-bian] (**7**) [228] синтезировали по описанными методиками.

Толуол («Векос»), бензол («Векос»), ТГФ («ДалХим») и бензол-d<sub>6</sub> («Aldrich») сушили над натрийбензофеноном и отгоняли/конденсировали в вакууме в реакционную ампулу или ампулу ЯМР непосредственно перед использованием. Этилацетат («ДалХим»), *n*-гексан («ДалХим») использовали без очистки. Для колоночной хроматографии использовали фракцию петролейного эфира, кипящую при 40-70 °С.

CDCl<sub>3</sub> («ДалХим») использовали без предварительной очистки. Аллилбomid («Aldrich») сушили небольшим количеством гидроксида кальция и отгоняли в вакууме непосредственно перед использованием. Дифенилацетонитрил («Aldrich») использовали без предварительной очистки. Нафтол-1 перекристаллизовывали из *n*-гексана и возгоняли в вакууме. Фенилацетилен очищали перегонкой в вакууме (79 °С, 122 мм рт.ст.). Пирролидин, стирол и изопрен (все «Aldrich») сушили небольшими количествами натрия и отгоняли в вакууме непосредственно перед использованием.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H регистрировали на спектрометрах «Bruker DPX 200» и «Bruker AV 400». ИК спектры получены на спектрометре «ФСМ-1201». В ЯМР экспериментах соотношение между исходными реагентами и продуктами реакции рассчитывали из интегральных интенсивностей сигналов.

**Эксперименты по сочетанию аллилбромида с дифенилацетонитрилом**  
Металлический магний (6 г, 25 ммоль) и дифенилацетонитрил (193 мг, 1 ммоль) были помещены в стеклянную ампулу, затем ампула была дегазирована. Конденсацией в вакууме были отобраны: аллилбромид (121 мг, 1 ммоль) и ТГФ

(15 мл), затем ампула была запаяна. Ампулу с реакционной смесью нагревали в течение 3 ч при температуре 85°C, после чего ампула была вскрыта, летучие фракции были удалены при пониженном давлении, остаток был разделён методом колоночной хроматографии (элюент – петролейный эфир). Продукты реакции - 2,2-дифенилпентен-4-нитрил, 4,4-дифенил-бутен-1 и дифенилметан были идентифицированы сопоставлением спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$ -DEPT с литературными данными [249] и базой спектральных данных [250].

### Синтез алкенаминов

Алкенамины **Ia** [28], **IIa** [28], **IVa** [28], **VIIa** [28], **Va** [283], **VIa** [283] и **IXa** [284] были синтезированы в соответствии с описанными методиками. Соединение **VIIa** («Aldrich») было использовано без предварительной очистки. Соединение **IIa** было синтезировано по аналогичной методике для соединения **Ia**, используя вместо дифенилацетанитрила циклогексилфенилацетонитрил. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали с использованием спектрометров «Bruker DPX-200» и «Bruker AV-400».

**1-амин-2-циклогексил-2-фенилпентен-4 (IIa)**. Найдено (%): С, 83.84; Н, 10.34; N, 5.69.  $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}$  (243.39 г·моль $^{-1}$ ). Вычислено (%): С, 83.89; Н, 10.35; N, 5.75.  $^1\text{H}$  NMR (200 МГц, хлороформ- $d_1$ , 298 К,  $\delta$ , м. д., J/Гц): 7.43-7.05 (м, 5 H); 5.84 (д.д.т., 1 H, J = 17.0, 10.0, 7.1); 5.09 (д.д., 2 H, J = 17.0, 10.0); 3.09 (д.д., 2 H, J = 18.4, 13.8); 2.68 (д., 2H, J = 7.1); 1.85-0.65 (м., 13H).

**Каталитические эксперименты по внутримолекулярному гидроаминированию.** Все манипуляции проводили в главбоксе «MBraun» в атмосфере азота особой чистоты (содержание воды и кислорода менее 0.1 м.д). В стандартном каталитическом тесте катализатор помещали в ЯМР ампулу и добавляли раствор одного из алкенаминов **Ia-IXa** в дейтеробензоле. После этого ЯМР ампулу встряхивали несколько раз для достижения гомогенной смеси. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  продуктов внутримолекулярного гидроаминирования **Ib** [28], **IIb** [28], **IVb** [28], **VIIb** [28], **Vb** [283] и **VIb**[283] соответствуют литературным данным.

Синтез соединений **3** и **5**.

**1,2-Бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенидмагний-трипирролидинат, (dpp-bian)Mg(pyr)<sub>3</sub> (3):** В ампулу, снабженную тефлоновым краном (объем около 100 мл) были помещены магниевая стружка (2.4 г, 100 ммоль) и иод (0.013 г, 0.05 ммоль). После вакуумирования ампулы в нее конденсацией был добавлен ТГФ (30 мл). Затем реакционную смесь встряхивали при комнатной температуре до полного обесцвечивания. Образовавшийся  $MgI_2(THF)_n$  был декантирован с металла, который был трижды промыт ТГФ (30 мл) и высушен на вакууме. К активированному металлу добавляли смесь dpp-bian (0.5 г, 1.0 ммоль) и пирролидина (0.71 г, 10 ммоль) в толуоле (20 мл). В процессе кипячения цвет реакционной смеси меняется с оранжевого на темно-зеленый. Через 60 ч кипячения реакционную смесь охладили до комнатной температуры, декантировали с магния, сконцентрировали вакуумированием (до 10 мл) и нагрели до 80 °С в течение 2 мин. Медленное охлаждение полученного раствора до комнатной температуры привело к образованию темно-красных кристаллов соединения **3** (0.51 г, 69 %). Т. пл. 165 °С (разл.). Найдено (%): С, 77.74; Н 8.81.  $C_{48}H_{67}MgN_5$  (740.40 г·моль<sup>-1</sup>). Вычислено (%): С, 78.08; Н, 9.15. ИК-спектр (вазелиновое масло):  $\nu/cm^{-1} = 1670$  сл, 1650 сл, 1579 ср, 1458 с, 1375 с, 1361 с, 1325 ср, 1253 ср, 1203 сл, 1173 сл, 1156 сл, 1142 сл, 1104 сл, 1060 ср, 1040 ср, 999 сл, 958 сл, 919 ср, 894 ср, 855 сл, 833 сл, 795 ср, 750 ср, 725 ср, 681 сл, 623 ср, 601 сл, 568 сл, 541 сл, 535 сл, 513 сл, 491 сл, 463 сл, 452 сл. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (200 МГц, бензол-d<sub>6</sub>, 298 К,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 7.35-7.12 (м, 8H, CH<sub>аром</sub>), 6.97-6.79 (м, 3H, CH<sub>аром</sub>), 6.16 (д, 1H, CH<sub>аром</sub>, J = 6.2), 3.96 (м, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.46 (с, 12H, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NH), 1.36 (д, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, J = 6.7), 1.25 (д, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, J = 6.7), 1.18 (с, 12H, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NH), 1.12-1.04 (ушир. с, 3H, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NH).

**1,2-Бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенидлитий-[бис(триметил)силиламид]натрий-толуол, [(dpp-bian)Li{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] [Na(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)] (5):** Смесь dpp-bian (0.5 г, 1 ммоль) и натрия (0.023 г, 1 ммоль) кипятили в толуоле (30 мл). Через 60 ч металлический натрий полностью растворился и реакционная смесь постепенно стала темно-красной. К полученному раствору добавили

(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NLi (0.16 г, 1 ммоль), после чего смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Раствор концентрировали в вакууме (10 мл) и нагревали до 80 °С в течение 2 мин. Выдерживание концентрированного раствора при комнатной температуре позволило выделить соединение **5** в виде темно-красных кристаллов (0.45 г, 64 %). Т. пл 355 °С. Найдено: С, 75.01; Н, 8.28. С<sub>49</sub>Н<sub>66</sub>LiNaN<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> (701.18 г·моль<sup>-1</sup>). Вычислено (%): С, 75.92; Н, 8.49. ИК-спектр (вазелиновое масло):  $\nu/\text{см}^{-1}$  = 1648 сл, 1621 сл, 1588 сл, 1518 ср, 1410 с, 1350 сл, 1314 с, 1250 с, 1179 с, 1103 сл, 1076 сл, 1036 с, 932 с, 883 ср, 831 с, 816 с, 762 с, 756 с, 739 с, 694 сл, 663 сл, 600 сл, 540 сл, 468 сл.

**Каталитические эксперименты по межмолекулярному гидроаминированию.** Все манипуляции по приготовлению образцов проводили в главбоксе М Браун в атмосфере азота особой чистоты (содержание воды и кислорода менее 0.1 м.д). В стандартном каталитическом тесте катализатор помещали в ЯМР ампулу с завинчивающейся крышкой. Затем в нее добавляли пирролидин и стирол или изопрен. После этого ампула ЯМР встряхивалась несколько раз для растворения компонентов и помещалась в масляную баню (60 °С). В случае с 2-винилпиридином в ампулу ЯМР сначала добавляли катализатор, пирролидин и С<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Затем ампулу несколько раз встряхивали до растворения катализатора. После получения гомогенной смеси к раствору добавляли 2-винилпиридин. Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н продуктов гидроаминирования 2-(2-(пирролидин-1-ил)этил)пиридина (**Xb**) [256], 1-фенэтилпирролидина (**XIb**) [257] и 1-(3-метилбут-2-ен-1-ил)пирролидина (**XIIb**) [263] соответствовали литературными данным.

#### **Каталитические эксперименты по гидроарилрованию алкинов.**

**2-(1-фенилвинил)нафталин-1-ол (8).** В колбу Шленка (50 мл) поместили 0.432 г (3 ммоль) нафтола-1, 45 мг (0.031 ммоль) соединения **2**, 0.4 г (3.9 ммоль) фенилацетилена и 15 мл бензола. Колбу заполнили газообразным азотом высокой чистоты (99.995 %) и нагревали при 45 °С. Через 20 суток реакционную смесь смешивали с силикагелем, упаривали в вакууме и затем экстрагировали продукт методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент – смесь петролейный

эфир/этилацетат (9:1). Из экстракта летучие продукты были удалены упариванием при комнатной температуре. Соединение **8** было выделено в виде коричневой маслянистой жидкости (0.51 г, 70 %) и идентифицировано сопоставлением его спектра ЯМР с известными данными [273]. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (200 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °С,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 8.27 (д, 1H, CH аром., J = 3.5), 7.80 (д, 1H, CH аром., J = 3.1), 7.55-7.3 (м, 8H, CH аром.), 7.26 (с, 1H, CH аром.), 6.0 (д, 1H, HC=C(Ph), J = 1.1), 5.85 (с, 1 H, OH), 5.53 (д, 1H, HC=C(Ph), J = 1.1).

**2R,4R-(2S,4S)-2-[4-метил-2,4-дифенил-3,4-дигидро-2H-бензо[h]хромен-2-ил]нафталин-1-ол (9)**. В вакуумированную ампулу, содержащую 0.73 г (5.06 ммоль) нафтола-1, добавили 0.8 г (7.85 ммоль) фенилацетилена и 85 мг (6.0 моль) соединения **7**. После добавления 4 мл бензола ампулу запаяли и нагревали при 90 °С. Через 16 часов реакционную смесь смешивали с силикагелем, упаривали в вакууме и затем экстрагировали продукт методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент – смесь петролейный эфир/бензол (9:1). Из экстракта летучие продукты были удалены упариванием при комнатной температуре. Остаток кристаллизовали из смеси петролейный эфир/бензол (4:1). Получено 0.2 г (16 %) соединения **9** в виде светло-жёлтых кристаллов. Т. пл. 129-131 °С. ИК-спектр (вазелиновое масло),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3429 ср, 3053 сл, 1962 сл, 1943 сл, 1813 сл, 1636 сл, 1600 сл, 1575 ср, 1510 сл, 1493 ср, 1460 с, 1377 с, 1342 ср, 1291 ср, 1261 ср, 1235 сл, 1218 ср, 1197 ср, 1159 ср, 1121 ср, 1079 ср, 1070 ср, 1061 ср, 1027 ср, 996 сл, 977 ср, 952 ср, 937 сл, 915 сл, 905 сл, 883 ср, 860 сл, 853 сл, 822 сл, 802 с, 792 ср, 782 сл, 767 ср, 759 ср, 743 с, 721 с, 699 с, 614 сл, 592 сл, 575 ср, 567 ср, 536 сл, 523 сл, 500 сл, 477 сл, 467 сл. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (200 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °С,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 8.50 (с, 1H, OH), 8.49 (д, 1H, CH аром., J = 6.0), 8.18 (д, 1H, CH аром., J = 9.0), 7.86 (д, 1H, CH аром., J = 7.8), 7.64 (м, 3H, CH аром.), 7.42 (м, 5H, CH аром.), 7.26 (м, 3H, CH аром.), 7.09 (м, 7H, CH аром.), 7.01 (д, 1H, CH аром., J = 8.5), 3.43 (д, 1H,  $\text{CH}_2$ , J = 14.5), 3.14 (д, 1H,  $\text{CH}_2$ , J = 14.5), 1.51 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (200 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °С,  $\delta$ , м.д.): 30.0, 39.8, 49.3, 84.7, 118.7, 121.1, 121.6, 121.7, 122.5, 133.0, 124.2, 125.0, 125.5, 126.0, 126.1, 126.5, 126.5, 126.6, 126.8, 126.9, 127.3, 127.5, 128.0, 128.4, 133.5, 133.9, 143.2, 146.5, 149.6, 150.6.

**2*S*,4*R*-(2*R*,4*S*)-2-[4-метил-2,4-дифенил-3,4-дигидро-2*H*-бензо[*h*]хромен-2-ил]нафталин-1-ол (10).** Синтез и выделение проводили по методике, описанной выше для соединения **9**. После колоночного разделения продукт **9** кристаллизовали из смеси петролейный эфир/бензол (4:1) и выделили 0.1 г в виде белых кристаллов (8%). Т. пл. 200-202 °С. ИК-спектр (вазелиновое масло),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3470 ср, 3059 сл, 1962 сл, 1943 сл, 1813 сл, 1636 сл, 1600 сл, 1573 ср, 1509 сл, 1493 ср, 1460 с, 1397 сл, 1377 с, 1304 сл, 1283 ср, 1261 ср, 1235 сл, 1221 ср, 1200 ср, 1157 ср, 1121 ср, 1082 ср, 1063 ср, 1027 сл, 1007 сл, 971 сл, 956 ср, 935 сл, 909 сл, 879 ср, 866 сл, 807 с, 786 сл, 762 ср, 748 с, 722 ср, 700 с, 677 ср, 617 сл, 604 сл, 576 ср, 558 ср, 526 сл, 513 сл, 493 сл, 468 сл. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (200 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °С,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 8.78 (с, 1H, OH), 8.50 (д, 1H, CH аром., J = 8.1), 8.31 (д, 1H, CH аром., J = 5.2), 7.88 (д, 1H, CH аром., J = 7.6), 7.73-6.75, (м, 19H, CH аром.), 3.46 (д, 1H,  $\text{CH}_2$ , J = 8.0), 3.25 (д, 1H,  $\text{CH}_2$ , J = 8.0), 1.82 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (200 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °С,  $\delta$ , м.д.): 32.5, 39.6, 48.2, 85.3, 119.1, 121.3, 121.6, 122.3, 122.8, 123.4, 124.4, 125.3, 125.4, 126.0, 126.4, 126.6, 126.6, 126.7, 126.9, 126.9, 127.1, 127.3, 127.8, 128.0, 133.6, 134.2, 140.6, 146.5, 148.7, 150.7.

**1-(1-фенилвинил)нафталин-2-ол (11).** В трубку для регистрации спектров ЯМР на воздухе поместили 0.14 г (1.0 ммоль) нафтола-2. После вакуумирования ( $10^{-1}$  мм рт. ст.) добавили 25 мг (0.02 ммоль) соединения **7**, наконденсировали 0.1 г (1.0 ммоль) фенилацетилена и 0.5 мл бензола- $d_6$ . Ампулу запаляли и нагревали при 90 °С. Об образовании соединения **11** судили по появлению его сигналов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  (200 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °С,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 7.84-7.81 (м, 1H, CH аром.), 7.79-7.76 (м, 1H, CH аром.), 7.57-7.49 (м, 1H, CH аром.), 7.41-7.26 (м, 8H, CH аром.), 6.34 (д, 1H,  $\text{HC}=\text{C}(\text{Ph})$ , J = 1.1), 5.62 (с, 1H, OH), 5.53 (д, 1H,  $\text{HC}=\text{C}(\text{Ph})$ , J = 1.1). Наблюдаемый набор сигналов полностью совпадает с литературными данными [273]. Через 20 часов выход соединения **11** составил 99 %.

**5,7-(ди-*т*-бутил)-4-метил-2,4-дифенил-4*H*-хромен (12).** В трубку для регистрации спектров ЯМР на воздухе поместили 0.21 г (1.0 ммоль) 3,5-ди-*т*-бутилфенола. В вакууме добавили 25 мг (0.02 ммоль) соединения **7**, наконденсировали 0.1 г (1.0 ммоль) фенилацетилена и 0.5 мл бензола- $d_6$ . Ампулу

запаяли и нагревали при 90 °С. Об образовании соединения **12** судили по появлению его сигналов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$ . По данным спектроскопии ЯМР выход соединения **12** составил 95 % через 46 часов. В индивидуальном состоянии соединение **12** было выделено в количестве 0.168 г (80%) методом колоночной хроматографии с использованием силикагеля, элюент – петролейный эфир/бензол (9:1). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (200 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °С,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 7.50 (д, 2H, CH аром.,  $J = 6.4$ ), 7.30-7.15 (м, 8H, CH аром.), 6.96 (с, 1H, CH аром.), 6.90 (с, 1H, CH аром.), 5.95 (с, 1H, CH), 1.78 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.29 (с, 18H,  $\text{CH}_3$ ).

**Рентгеноструктурное исследование соединений 3, 5, 9 и 10.** Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометрах Agilent Xcalibur E (**3**), Bruker D8 Quest (**5**) и Bruker SMART APEX (**9** и **10**) ( $\omega$ -сканирование, излучение  $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ ).

Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных экспериментов приведены в таблицах 7 (для **3** и **5**) и 8 (для **9** и **10**). Структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по  $F^2_{hkl}$  в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода пирролидина Н(3), Н(4) и Н(5) в **3** локализованы из разностного синтеза электронной плотности, все остальные водородные атомы были помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно с фиксированными тепловыми параметрами  $U(\text{H})_{iso} = 1.2U(\text{C})_{eq}$  ( $U(\text{H})_{iso} = 1.5U(\text{C})_{eq}$  для метильных фрагментов). Уточнение структур и учёт поглощения проведены с использованием программных пакетов APEX2 [285], SADABS [286], и SHELX [287]. Структуры зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных под номерами CCDC-1492157 (**3**), CCDC-1492158 (**5**) CCDC-1402892 (**9**) и CCDC-1402893 (**10**) и доступны по адресу: [ccdc.cam.ac.uk/getstructures](http://ccdc.cam.ac.uk/getstructures).

Таблица 7. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для соединений **3** и **5**.

Параметр	<b>3</b>	<b>5</b>
Брутто-формула	$C_{48}H_{67}MgN_5$	$C_{49}H_{66}LiN_3NaSi_2$
Молекулярная масса	738.37	783.15
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$	$P2_1/n$
$a/\text{Å}$	12.4656(5)	14.9106(10)
$b/\text{Å}$	18.0456(9)	13.1347(9)
$c/\text{Å}$	19.2502(8)	24.2920(16)
$\alpha/\text{град}$	90	90
$\beta/\text{град}$	96.263(4)	104.3560(10)
$\gamma/\text{град}$	90	90
$V/\text{Å}^3$	4304.5(3)	4608.9(5)
$Z$	4	4
$d_{\text{выч}}/\text{Мг}\cdot\text{м}^{-3}$	1.139	1.129
$\mu/\text{мм}^{-1}$	0.080	0.122
$F(000)$	1608	1692
Размер кристалла, мм	0.40×0.10×0.10	0.34×0.26×0.17
Область сканирования $\theta/^\circ$	3.05–26.00	2.32–26.00
Число наблюдаемых отражений	65383	44652
Число независимых отражений ( $R_{\text{int}}$ )	8452 (0.1249)	9025 (0.0322)
$Goof (F^2)$	1.045	1.037
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0.0672	0.0380
$wR_2$ (по всем параметрам)	0.1245	0.1028
Остаточная электронная плотность/ $e\cdot\text{Å}^{-3}$	0.283 / –0.280	0.381 / –0.240

Таблица 8. Кристаллографические данные, параметры экспериментов и уточнения для **9** и **10**.

Параметр	<b>9</b>	<b>10</b>
Брутто-формула	$C_{36}H_{28}O_2 \cdot C_6H_6$	$C_{36}H_{28}O_2$
Молекулярная масса	570.69	492.58
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная
Температура/К	100	100
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a/\text{Å}$	17.7241(3)	16.6716(15)
$b/\text{Å}$	10.61575(13)	9.9920(9)
$c/\text{Å}$	16.6993(2)	15.1808(13)
$\beta/\text{град}$	107.7804(15)	99.825(2)
$V/\text{Å}^3$	2991.96(7)	2491.8(4)
$Z$	4	4
$\rho/\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	1.267	1.313
$\mu/\text{мм}^{-1}$	0.076	0.080
$F(000)$	1208	1040
Размер кристалла/мм	$0.400 \times 0.400 \times$	$0.280 \times 0.188 \times$
Область измерений, $\theta/\text{град}$	2.935-27.994	2.451-27.999
Индексы рефлексов	$-23 \leq h \leq 23$	$-22 \leq h \leq 22$
	$-14 \leq k \leq 14$	$-13 \leq k \leq 13$
	$-22 \leq l \leq 22$	$-20 \leq l \leq 20$
Число наблюдаемых отражений	53989	28682
Число независимых отражений	7195	5999
$R_{\text{int}}$	0.0370	0.0608
Добротность ( $F^2$ )	1.008	1.034
$R1/wR2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0397/0.1057	0.0486/ 0.1098
$R1/wR2$ (по всем отражениям)	0.0507/0.1116	0.0774/ 0.1182
Остаточная электронная	0.363/-0.230	0.354 /-0.207

## Выводы

1) Исследована каталитическая активность комплексов  $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{thf})_3$  (**1**) и  $(\text{dpp-bian})\text{Ca}(\text{thf})_4$  (**2**) в реакциях внутримолекулярного гидроаминирования aminoalkенов. Установлено, что комплексы **1** и **2** являются эффективными катализаторами этой реакции, не уступающими по своей активности известным каталитическим системам. Преимуществом каталитическим систем на основе комплексов **1** и **2** является их доступность и простота синтеза.

2) Исследована каталитическая активность комплексов (**1**) и (**2**) в реакциях межмолекулярного гидроаминирования виниларенов. Установлено, что комплексы **1** и **2** являются эффективными и хемоселективными катализаторами реакции присоединения пирролидина к 2-винилпиридину.

3) Вновь полученные соединения  $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{pyr})_3$  (**3**) и  $[(\text{dpp-bian})\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}][\text{Na}(\text{C}_7\text{H}_8)]$  (**5**) катализируют реакции межмолекулярного гидроаминирования стирола и изопрена.

4) Установлено, что аддукт дигаллана с фенилацетиленом  $[(\text{dpp-bian})(\text{PhC}=\text{CH})\text{Ga}]_2$  (**7**) является самым эффективным из известных катализаторов присоединения нафтола-1 к фенилацетилену. Показана возможность присоединения к фенилацетилену и другим терминальным алкинам гидроксиароматических соединений и установлен ряд субстратов, применимых для осуществления этих реакций на дигаллиевых комплексах с аценафтендииминным лигандом.

5) Установлено, что продукт реакции гидроарилрования фенилацетилена нафтолом-1 претерпевает дальнейшие превращения: в присутствии дигаллиевого комплекса происходит его димеризация с образованием хроменого гетероцикла, который был получен впервые и охарактеризован структурно.

6) Установлено, что продукт реакции гидроарилрования фенилацетилена 3,5-ди-*трет*-бутилфенолом претерпевает дальнейшие превращения: в присутствии дигаллиевого комплекса происходит его димеризация и последующее элиминирование фенола с образованием производного хромена, которое было охарактеризовано методом ЯМР-спектроскопии.

**Список литературы**

1. Ricci, A. Amino group chemistry: from synthesis to the life sciences / A. Ricci // Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
2. Ricci, A. Modern amination methods / A. Ricci // Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
3. Muller, T.E. Hydroamination: direct addition of amines to alkenes and alkynes / T.E. Muller, K.C. Hultsch, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada // Chemical reviews – 2008. – Т. 108 – № 9 – С.3795–3892.
4. Brunet, J.J. Catalytic Heterofunctionalization from Hydroamination to Hydrozirconation / J. J. Brunet, D. Neibecker / под ред. А. Togni, Н. Grützmacher. – Weinheim: Wiley-VCH, 2001.– 91-141с.
5. Müller, T.E. Metal-initiated amination of alkenes and alkynes / T.E.Müller, M. Beller // Chemical reviews – 1998. – Т. 98 – № 2 – С.675–704.
6. Taube, R. Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Four Volumes / R. Taube / под ред. В. Cornils, W.A. Herrmann, M. Beller, R. Paciello. – Weinheim: Wiley-VCH, 1996.– 507-520с.
7. Seayad, J. Base-catalyzed hydroamination of olefins: an environmentally friendly route to amines / J. Seayad, A. Tillack, C.G. Hartung, M. Beller // Advanced Synthesis & Catalysis – 2002. – Т. 344 – № 8 – С.795–813.
8. Harder, S. From limestone to catalysis: application of calcium compounds as homogeneous catalysts / S. Harder // Chemical reviews – 2010. – Т. 110 – № 7 – С.3852–3876.
9. Barrett, A.G.M. Heterofunctionalization catalysis with organometallic complexes of calcium, strontium and barium / A.G.M. Barrett // The Royal Society, 2010. – 927–963с.
10. Hong, S. Organolanthanide-catalyzed hydroamination / S. Hong, T.J. Marks // Accounts of chemical research – 2004. – Т. 37 – № 9 – С.673–686.
11. Reznichenko, A.L. Catalytic  $\sigma$ -bond metathesis /A.L. Reznichenko // Springer, 2010. – 1–48с.
12. Lee, A. V. Modular N, O-Chelating Ligands: Group-4 Amidate Complexes

for Catalytic Hydroamination / A. V. Lee, L.L. Schafer // *European journal of inorganic chemistry* – 2007. – T. 2007 – № 16 – C.2245–2255.

13. Hesp, K.D. Rhodium-and Iridium-Catalyzed Hydroamination of Alkenes / K.D. Hesp, M. Stradiotto // *ChemCatChem* – 2010. – T. 2 – № 10 – C.1192–1207.

14. Hii, K.K. Development of palladium catalysts for asymmetric hydroamination reactions / K.K. Hii // *Pure and applied chemistry* – 2006. – T. 78 – № 2 – C.341–349.

15. Beller, M. Advances and adventures in amination reactions of olefins and alkynes / M. Beller, C. Breindl, M. Eichberger, C.G. Hartung, J. Seayad, O.R. Thiel, A. Tillack, H. Trauthwein // *ChemInform* – 2003. – T. 34 – № 1.

16. Hartwig, J.F. Development of catalysts for the hydroamination of olefins / J.F. Hartwig // *Pure and applied chemistry* – 2004. – T. 76 – № 3 – C.507–516.

17. Widenhoefer, R.A. Gold-Catalyzed Hydroamination of C–C Multiple Bonds / R.A. Widenhoefer, X. Han // *European journal of organic chemistry* – 2006. – T. 2006 – № 20 – C.4555–4563.

18. Brunet, J. Platinum-Catalyzed Intermolecular Hydroamination of Alkenes: Halide-Anion-Promoted Catalysis / J. Brunet, N. Chu, M. Rodriguez-Zubiri // *European Journal of Inorganic Chemistry* – 2007. – T. 2007 – № 30 – C.4711–4722.

19. Hölderich, W. Zeolites: catalysts for organic syntheses / W. Hölderich, M. Hesse, F. Näumann // *Angewandte Chemie International Edition* – 1988. – T. 27 – № 2 – C.226–246.

20. Taylor, J.G. Hydroamination reactions by metal triflates: Brønsted acid vs. metal catalysis? / J.G. Taylor, L.A. Adrio, K.K.M. Hii // *Dalton Transactions* – 2010. – T. 39 – № 5 – C.1171–1175.

21. Beller, M. Catalytic Markovnikov and anti-Markovnikov Functionalization of Alkenes and Alkynes: Recent Developments and Trends / M. Beller, J. Seayad, A. Tillack, H. Jiao // *Angewandte Chemie International Edition* – 2004. – T. 43 – № 26 – C.3368–3398.

22. Ates, A. Efficient intramolecular hydroamination of unactivated alkenes catalysed by butyllithium / A. Ates, C. Quinet // *European Journal of Organic Chemistry* – 2003. – T. 2003 – № 9 – C.1623–1626.

23. Trost, B.M. Migratory hydroamination: a facile enantioselective synthesis of benzomorphans / B.M. Trost, W. Tang // *Journal of the American Chemical Society* – 2003. – T. 125 – № 29 – C.8744–8745.
24. van Otterlo, W.A.L. The synthesis of 3-methyl- and 3, 4-dimethyltetrahydroisoquinolines by intramolecular hydroamination with n-butyllithium / W.A.L. van Otterlo, R. Pathak, C.B. de Koning, M.A. Fernandes // *Tetrahedron letters* – 2004. – T. 45 – № 52 – C.9561–9563.
25. Lebeuf, R. Desymmetrization of Cyclohexa-2, 5-dienes through a Diastereoselective Protonation– Hydroamination Cascade / R. Lebeuf, F. Robert, K. Schenk, Y. Landais // *Organic letters* – 2006. – T. 8 – № 21 – C.4755–4758.
26. Quinet, C. Highly efficient, base-catalysed, intramolecular hydroamination of non-activated olefins / C. Quinet, P. Jourdain, C. Hermans, A. Ates, I. Lucas, I.E. Markó // *Tetrahedron* – 2008. – T. 64 – № 6 – C.1077–1087.
27. Martínez, P.H. Base-catalysed asymmetric hydroamination/cyclisation of aminoalkenes utilising a dimeric chiral diamidobinaphthyl dilithium salt / P.H. Martínez, K.C. Hultsch, F. Hampel // *Chemical Communications* – 2006. – № 21 – C.2221–2223.
28. Crimmin, M.R. Intramolecular hydroamination of aminoalkenes by calcium and magnesium complexes: a synthetic and mechanistic study / M.R. Crimmin, M. Arrowsmith, A.G.M. Barrett, I.J. Casely, M.S. Hill, P.A. Procopiou // *Journal of the American Chemical Society* – 2009. – T. 131 – № 28 – C.9670–9685.
29. Crimmin, M.R. Calcium-mediated intramolecular hydroamination catalysis / M.R. Crimmin, I.J. Casely, M.S. Hill // *Journal of the American Chemical Society* – 2005. – T. 127 – № 7 – C.2042–2043.
30. Horrillo-Martínez, P. Intramolecular hydroamination/cyclization of aminoalkenes catalyzed by diamidobinaphthyl magnesium- and zinc-complexes / P. Horrillo-Martínez, K.C. Hultsch // *Tetrahedron Letters* – 2009. – T. 50 – № 18 – C.2054–2056.
31. Jung, M.E. Gem-disubstituent effect: theoretical basis and synthetic applications / M.E. Jung, G. Piizzi // *Chemical reviews* – 2005. – T. 105 – № 5 –

C.1735–1766.

32. Gagné, M.R. Organolanthanide-catalyzed hydroamination. A kinetic, mechanistic, and diastereoselectivity study of the cyclization of N-unprotected amino olefins / M.R. Gagné, C.L. Stern, T.J. Marks // *Journal of the American Chemical Society* – 1992. – T. 114 – № 1 – C.275–294.

33. Kim, Y.K. Intramolecular alkene hydroaminations catalyzed by simple amido derivatives of the Group 3 metals / Y.K. Kim, T. Livinghouse, J.E. Bercaw // *Tetrahedron Letters* – 2001. – T. 42 – № 16 – C.2933–2935.

34. Hultsch, K.C. New yttrium complexes bearing diamidoamine ligands as efficient and diastereoselective catalysts for the intramolecular hydroamination of alkenes and alkynes / K.C. Hultsch, F. Hampel, T. Wagner // *Organometallics* – 2004. – T. 23 – № 11 – C.2601–2612.

35. Ryu, J.-S. Organolanthanide-catalyzed intramolecular hydroamination/cyclization/bicyclization of sterically encumbered substrates. Scope, selectivity, and catalyst thermal stability for amine-tethered unactivated 1, 2-disubstituted alkenes / J.-S. Ryu, T.J. Marks, F.E. McDonald // *The Journal of organic chemistry* – 2004. – T. 69 – № 4 – C.1038–1052.

36. Molander, G.A. Catalytic intramolecular hydroamination of hindered alkenes using organolanthanide complexes / G.A. Molander, E.D. Dowdy // *The Journal of Organic Chemistry* – 1998. – T. 63 – № 24 – C.8983–8988.

37. Molander, G.A. A diastereoselective intramolecular hydroamination approach to the syntheses of (+)-, (±)-, and (–)-pinidinol / G.A. Molander, E.D. Dowdy, S.K. Pack // *The Journal of organic chemistry* – 2001. – T. 66 – № 12 – C.4344–4347.

38. Ryu, J.-S. Organolanthanide-catalyzed intramolecular hydroamination/cyclization of amines tethered to 1, 2-disubstituted alkenes / J.-S. Ryu, T.J. Marks, F.E. McDonald // *Organic letters* – 2001. – T. 3 – № 20 – C.3091–3094.

39. Kim, Y.K. Exceptional rate enhancements and improved diastereoselectivities through chelating diamide coordination in intramolecular alkene hydroaminations catalyzed by yttrium and neodymium amido complexes / Y.K. Kim, T. Livinghouse // *Angewandte Chemie* – 2002. – T. 114 – № 19 – C.3797–3799.

40. Kim, Y.K. Chelating bis (thiophosphinic amidate) s as versatile supporting ligands for the group 3 metals. An application to the synthesis of highly active catalysts for intramolecular alkene hydroamination / Y.K. Kim, T. Livinghouse, Y. Horino // *Journal of the American Chemical Society* – 2003. – T. 125 – № 32 – C.9560–9561.
41. Kim, J.Y. Chelating diamide based rate enhancement of intramolecular alkene hydroaminations catalyzed by a neutral Sc (III) complex / J.Y. Kim, T. Livinghouse // *Organic letters* – 2005. – T. 7 – № 20 – C.4391–4393.
42. Jiang, T. A Stereocontrolled Synthesis of ( $\pm$ )-Xenovenine via a Scandium (III)-Catalyzed Internal Aminodiene Bicyclization Terminated by a 2-(5-Ethyl-2-thienyl) ethenyl Group / T. Jiang, T. Livinghouse // *Organic letters* – 2010. – T. 12 – № 19 – C.4271–4273.
43. Zhao, J. Recyclable polymer-supported organolanthanide hydroamination catalysts. Immobilization and activation via dynamic transamination / J. Zhao, T.J. Marks // *Organometallics* – 2006. – T. 25 – № 20 – C.4763–4772.
44. Le Roux, E. Intramolecular hydroamination/cyclization of aminoalkenes catalyzed by Ln [N (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> grafted onto periodic mesoporous silicas / E. Le Roux, Y. Liang, M.P. Storz, R. Anwender // *Journal of the American Chemical Society* – 2010. – T. 132 – № 46 – C.16368–16371.
45. Bexrud, J.A. Intramolecular hydroamination of unactivated olefins with Ti (NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> as a precatalyst / J.A. Bexrud, J.D. Beard, D.C. Leitch, L.L. Schafer // *Organic letters* – 2005. – T. 7 – № 10 – C.1959–1962.
46. Majumder, S. Group-4 dipyrrolylmethane complexes in intramolecular olefin hydroamination / S. Majumder, A.L. Odom // *Organometallics* – 2008. – T. 27 – № 6 – C.1174–1177.
47. Gribkov, D.V. Hydroamination/cyclization of aminoalkenes using cationic zirconocene and titanocene catalysts / D.V. Gribkov, K.C. Hultsch // *Angewandte Chemie International Edition* – 2004. – T. 43 – № 41 – C.5542–5546.
48. Watson, D.A. Zirconium bis (amido) catalysts for asymmetric intramolecular alkene hydroamination / D.A. Watson, M. Chiu, R.G. Bergman // *Organometallics* – 2006. – T. 25 – № 20 – C.4731–4733.

49. Marcsekova, K. Titanium and zirconium complexes with helical bis (phenolato) Ligands as hydroamination catalysts / K. Marcsekova, C. Loos, F. Rominger, S. Doye // *Synlett* – 2007. – T. 2007 – № 16 – C.2564–2568.

50. Müller, C. Neutral Ti catalysts for the intramolecular hydroamination of alkenes / C. Müller, C. Loos, N. Schulenberg, S. Doye // *European journal of organic chemistry* – 2006. – T. 2006 – № 11 – C.2499–2503.

51. Lee, A.V. Group 4 bis (pyrimidinoxide) complexes. Investigations of electronic effects in catalytic hydroamination / A.V. Lee, L.L. Schafer // *Organometallics* – 2006. – T. 25 – № 22 – C.5249–5254.

52. Ackermann, L. Hydroaminations of unactivated alkenes with basic alkylamines: group 4 metal halide catalysts and Brønsted-acid organocatalysts / L. Ackermann, L.T. Kaspar, A. Althammer // *Organic & biomolecular chemistry* – 2007. – T. 5 – № 12 – C.1975–1978.

53. Bexrud, J.A. Enhanced Reactivity Results in Reduced Catalytic Performance: Unexpected Ligand Reactivity of a Bis (N-2, 6-diisopropylphenylperfluorophenylamidate) titanium-bis (diethylamido) Hydroamination Precatalyst / J.A. Bexrud, C. Li, L.L. Schafer // *Organometallics* – 2007. – T. 26 – № 25 – C.6366–6372.

54. Xiang, L. Synthesis, Structure, and Catalytic Activity of Ti(IV) and Zr(IV) Complexes Derived from (R)-2, 2'-Diamino-1, 1'-binaphthyl-Based N4-Donor Ligands / L. Xiang, H. Song, G. Zi // *European Journal of Inorganic Chemistry* – 2008. – T. 2008 – № 7 – C.1135–1140.

55. Gräbe, K. Neutral Ti Complexes as Catalysts for the Hydroamination of Alkynes and Alkenes: Do the Labile Ligands Change the Catalytic Activity? / K. Gräbe, F. Pohlki, S. Doye // *European Journal of Organic Chemistry* – 2008. – T. 2008 – № 28 – C.4815–4823.

56. Müller, C. Neutral Group-IV Metal Catalysts for the Intramolecular Hydroamination of Alkenes / C. Müller, W. Saak, S. Doye // *European Journal of Organic Chemistry* – 2008. – T. 2008 – № 16 – C.2731–2739.

57. Lian, B. Imido and Amido Titanium Complexes that Contain a [OSSO]-Type Bis (phenolato) Ligand: Synthesis, Structures, and Hydroamination Catalysis / B. Lian,

T.P. Spaniol, P. Horrillo-Martínez, K.C. Hultzsch, J. Okuda // *European Journal of Inorganic Chemistry* – 2009. – T. 2009 – № 3 – C.429–434.

58. Stubbert, B.D. Mechanistic investigation of intramolecular aminoalkene and aminoalkyne hydroamination/cyclization catalyzed by highly electrophilic, tetravalent constrained geometry 4d and 5f complexes. Evidence for an M–N  $\sigma$ -bonded insertive pathway / B.D. Stubbert, T.J. Marks // *Journal of the American Chemical Society* – 2007. – T. 129 – № 19 – C.6149–6167.

59. Kim, H. Intramolecular alkene hydroaminations catalyzed by a bis (thiophosphinic amidate) Zr(IV) complex / H. Kim, P.H. Lee, T. Livinghouse // *Chemical Communications* – 2005. – № 41 – C.5205–5207.

60. Gott, A.L. Catalytic alkene cyclohydroamination via an imido mechanism / A.L. Gott, A.J. Clarke, G.J. Clarkson, P. Scott // *Chemical Communications* – 2008. – № 12 – C.1422–1424.

61. Leitch, D.C. Broadening the Scope of Group 4 Hydroamination Catalysis Using a Tethered Ureate Ligand / D.C. Leitch, P.R. Payne, C.R. Dunbar, L.L. Schafer // *Journal of the American Chemical Society* – 2009. – T. 131 – № 51 – C.18246–18247.

62. Knight, P.D. / Zirconium catalysed enantioselective hydroamination/cyclisation // P.D. Knight, I. Munslow, P. N. O'Shaughnessy, P. Scott // *Chem. Commun* – 2004. – T. 894.

63. Thomson, R.K. A pentagonal pyramidal zirconium imido complex for catalytic hydroamination of unactivated alkenes / R.K. Thomson, J.A. Bexrud, L.L. Schafer // *Organometallics* – 2006. – T. 25 – № 17 – C.4069–4071.

64. Cho, J. An improved method for the synthesis of zirconium (CCC-N-heterocyclic carbene) pincer complexes and applications in hydroamination / J. Cho, T.K. Hollis, T.R. Helgert, E.J. Valente // *Chemical Communications* – 2008. – № 40 – C.5001–5003.

65. Gagné, M.R. Organolanthanide-centered hydroamination/cyclization of aminoolefins. Expedient oxidative access to catalytic cycles / M.R. Gagné, S.P. Nolan, T.J. Marks // *Organometallics* – 1990. – T. 9 – № 6 – C.1716–1718.

66. Datta, S. Aminotroponimate complexes of the heavy alkaline earth and the

divalent lanthanide metals as catalysts for the hydroamination/cyclization reaction / S. Datta, M.T. Gamer, P.W. Roesky // *Organometallics* – 2008. – T. 27 – № 6 – C.1207–1213.

67. Polse, J.L. Reactivity of a Terminal Ti (IV) Imido Complex toward Alkenes and Alkynes: Cycloaddition vs C–H Activation / J.L. Polse, R.A. Andersen, R.G. Bergman // *Journal of the American Chemical Society* – 1998. – T. 120 – № 51 – C.13405–13414.

68. Walsh, P.J. Monomeric and dimeric zirconocene imido compounds: synthesis, structure, and reactivity / P.J. Walsh, F.J. Hollander, R.G. Bergman // *Organometallics* – 1993. – T. 12 – № 9 – C.3705–3723.

69. Kissounko, D.A. Chemoselective deprotonations of a cationic zirconium primary amido complex to either a neutral zirconium terminal imido or a noninterconverting tautomer / D.A. Kissounko, A. Epshteyn, J.C. Fettinger, L.R. Sita // *Organometallics* – 2006. – T. 25 – № 5 – C.1076–1078.

70. Manna, K. A zwitterionic zirconium complex that catalyzes hydroamination of aminoalkenes at room temperature / K. Manna, A. Ellern, A.D. Sadow // *Chemical Communications* – 2010. – T. 46 – № 2 – C.339–341.

71. Dochnahl, M. A new homogeneous zinc complex with increased reactivity for the intramolecular hydroamination of alkenes / M. Dochnahl, J.-W. Pissarek, S. Blechert, K. Löhnwitz, P.W. Roesky // *Chemical Communications* – 2006. – № 32 – C.3405–3407.

72. Löhnwitz, K. Aminotroponimate zinc complexes with different leaving groups as catalysts for the intramolecular hydroamination of alkenes / K. Löhnwitz, M.J. Molski, A. Lühl, P.W. Roesky, M. Dochnahl, S. Blechert // *European Journal of Inorganic Chemistry* – 2009. – T. 2009 – № 10 – C.1369–1375.

73. Zulys, A. Intramolecular hydroamination of functionalized alkenes and alkynes with a homogenous zinc catalyst / A. Zulys, M. Dochnahl, D. Hollmann, K. Löhnwitz, J. Herrmann, P.W. Roesky, S. Blechert // *Angewandte Chemie International Edition* – 2005. – T. 44 – № 47 – C.7794–7798.

74. Meyer, N. Aminotroponate zinc complexes as catalysts for the intramolecular

hydroamination of alkenes and alkynes / N. Meyer, K. Löhnwitz, A. Zulys, P.W. Roesky, M. Dochnahl, S. Blechert // *Organometallics* – 2006. – T. 25 – № 15 – C.3730–3734.

75. Dochnahl, M. Intramolecular Hydroamination with Homogeneous Zinc Catalysts: Evaluation of Substituent Effects in N, N'-Disubstituted Aminotroponimate Zinc Complexes / M. Dochnahl, K. Löhnwitz, J. Pissarek, M. Biyikal, S.R. Schulz, S. Schoen, N. Meyer, P.W. Roesky, S. Blechert // *Chemistry-A European Journal* – 2007. – T. 13 – № 23 – C.6654–6666.

76. Dochnahl, M. Electronic modification of an aminotroponimate zinc complex leading to an increased reactivity in the hydroamination of alkenes / M. Dochnahl, K. Löhnwitz, J.-W. Pissarek, P.W. Roesky, S. Blechert // *Dalton Transactions* – 2008. – № 21 – C.2844–2848.

77. Biyikal, M. Preparation and Catalytic Performance of Novel Dimeric Tetranuclear Zinc Complexes in Hydroamination of Alkenes at Room Temperature. / M. Biyikal, K. Loehnwitz, P.W. Roesky, S. Blechert // *ChemInform* – 2009. – T. 40 – № 17.

78. Pissarek, J. Diethylzinc: a simple and efficient catalyst for the swift hydroamination at room temperature / J. Pissarek, D. Schlesiger, P.W. Roesky, S. Blechert // *Advanced Synthesis & Catalysis* – 2009. – T. 351 – № 13 – C.2081–2085.

79. Ambuehl, J. Platinum-promoted cyclization reactions of amino-olefins: I. The cyclization of 4-aminopentene and related compounds / J. Ambuehl, P.S. Pregosin, L.M. Venanzi, G. Ughetto, L. Zambonelli // *Journal of Organometallic Chemistry* – 1978. – T. 160 – № 1 – C.329–335.

80. Ambuehl, J. Platinum-promoted cyclization reactions of amino olefins: II. Regio- and stereoselectivity in the cyclization reactions of C-methyl substituted pent-4-enylamines / J. Ambuehl, P.S. Pregosin, L.M. Venanzi, G. Consiglio, F. Bachechi, L. Zambonelli // *Journal of Organometallic Chemistry* – 1979. – T. 181 – № 1 – C.255–269.

81. Bender, C.F. Gold (I)-catalyzed intramolecular hydroamination of unactivated CC bonds with alkylammonium salts / C.F. Bender, R.A. Widenhoefer // *Chemical*

Communications – 2008. – № 24 – C.2741–2743.

82. Liu, Z. Mild, rhodium-catalyzed intramolecular hydroamination of unactivated terminal and internal alkenes with primary and secondary amines / Z. Liu, J.F. Hartwig // *Journal of the American Chemical Society* – 2008. – T. 130 – № 5 – C.1570–1571.

83. Ohmiya, H. Cu (I)-catalyzed intramolecular hydroamination of unactivated alkenes bearing a primary or secondary amino group in alcoholic solvents / H. Ohmiya, T. Moriya, M. Sawamura // *Organic Letters* – 2009. – T. 11 – № 10 – C.2145–2147.

84. Julian, L.D. Intramolecular hydroamination of unbiased and functionalized primary aminoalkenes catalyzed by a rhodium aminophosphine complex / L.D. Julian, J.F. Hartwig // *Journal of the American Chemical Society* – 2010. – T. 132 – № 39 – C.13813–13822.

85. Hesp, K.D. Intramolecular hydroamination of unactivated alkenes with secondary alkyl- and arylamines employing [Ir (COD) Cl] 2 as a catalyst precursor / K.D. Hesp, M. Stradiotto // *Organic letters* – 2009. – T. 11 – № 6 – C.1449–1452.

86. Bender, C.F. Sterically hindered mono (phosphines) as supporting ligands for the platinum-catalyzed hydroamination of amino alkenes / C.F. Bender, W.B. Hudson, R.A. Widenhoefer // *Organometallics* – 2008. – T. 27 – № 10 – C.2356–2358.

87. Bender, C.F. Platinum-catalyzed intramolecular hydroamination of unactivated olefins with secondary alkylamines / C.F. Bender, R.A. Widenhoefer // *Journal of the American Chemical Society* – 2005. – T. 127 – № 4 – C.1070–1071.

88. Lavery, C.B. Platinum-Catalyzed Alkene Cyclohydroamination: Evaluating the Utility of Bidentate P, N/P, P Ligation and Phosphine-Free Catalyst Systems / C.B. Lavery, M.J. Ferguson, M. Stradiotto // *Organometallics* – 2010. – T. 29 – № 22 – C.6125–6128.

89. Liu, X.-Y. Phosphine gold (I)-catalyzed hydroamination of alkenes under thermal and microwave-assisted conditions / X.-Y. Liu, C.-H. Li, C.-M. Che // *Organic letters* – 2006. – T. 8 – № 13 – C.2707–2710.

90. Cochran, B.M. Synthesis of 2, 6-disubstituted piperazines by a diastereoselective palladium-catalyzed hydroamination reaction / B.M. Cochran, F.E.

Michael // *Organic Letters* – 2008. – T. 10 – № 2 – C.329–332.

91. Komeyama, K. A Simple and Efficient Iron-Catalyzed Intramolecular Hydroamination of Unactivated Olefins / K. Komeyama, T. Morimoto, K. Takaki // *Angewandte Chemie International Edition* – 2006. – T. 45 – № 18 – C.2938–2941.

92. Han, X. Gold (I)-Catalyzed Intramolecular Hydroamination of Alkenyl Carbamates / X. Han, R.A. Widenhoefer // *Angewandte Chemie* – 2006. – T. 118 – № 11 – C.1779–1781.

93. Michael, F.E. Room temperature palladium-catalyzed intramolecular hydroamination of unactivated alkenes / F.E. Michael, B.M. Cochran // *Journal of the American Chemical Society* – 2006. – T. 128 – № 13 – C.4246–4247.

94. Zhang, J. Gold (I)-catalyzed intra-and intermolecular hydroamination of unactivated olefins / J. Zhang, C.-G. Yang, C. He // *Journal of the American Chemical Society* – 2006. – T. 128 – № 6 – C.1798–1799.

95. Cochran, B.M. Mechanistic studies of a palladium-catalyzed intramolecular hydroamination of unactivated alkenes: Protonolysis of a stable palladium alkyl complex is the turnover-limiting step / B.M. Cochran, F.E. Michael // *Journal of the American Chemical Society* – 2008. – T. 130 – № 9 – C.2786–2792.

96. Bender, C.F. Gold (I)-catalyzed intramolecular hydroamination of unactivated alkenes with carboxamides / C.F. Bender, R.A. Widenhoefer // *Chemical Communications* – 2006. – № 39 – C.4143–4144.

97. Bender, C.F. Room temperature hydroamination of N-alkenyl ureas catalyzed by a gold (I) N-heterocyclic carbene complex / C.F. Bender, R.A. Widenhoefer // *Organic letters* – 2006. – T. 8 – № 23 – C.5303–5305.

98. Li, Z. Brønsted acid catalyzed addition of phenols, carboxylic acids, and tosylamides to simple olefins / Z. Li, J. Zhang, C. Brouwer, C.-G. Yang, N.W. Reich, C. He // *Organic letters* – 2006. – T. 8 – № 19 – C.4175–4178.

99. Schlummer, B. Brønsted acid-catalyzed intramolecular hydroamination of protected alkenylamines. Synthesis of pyrrolidines and piperidines / B. Schlummer, J.F. Hartwig // *Organic letters* – 2002. – T. 4 – № 9 – C.1471–1474.

100. Haskins, C.M. Sulfonamides as novel terminators of cationic cyclisations /

C.M. Haskins, D.W. Knight // *Chemical Communications* – 2002. – № 22 – C.2724–2725.

101. Yin, Y. Heptadecafluorooctanesulfonic acid (C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>H) catalyzed intramolecular hydroamination of olefinic sulfonamides in fluoruous biphasic system (FBS) / Y. Yin, G. Zhao // *Journal of fluorine chemistry* – 2007. – T. 128 – № 1 – C.40–45.

102. Yasuda, M. Regiochemistry on photoamination of stilbene derivatives with ammonia via electron transfer / M. Yasuda, T. Isami, J. Kubo, M. Mizutani, T. Yamashita, K. Shima // *The Journal of Organic Chemistry* – 1992. – T. 57 – № 5 – C.1351–1354.

103. Yamashita, T. Photoinduced nucleophilic addition of ammonia and alkylamines to methoxy-substituted styrene derivatives / T. Yamashita, M. Yasuda, T. Isami, K. Tanabe, K. Shima // *Tetrahedron* – 1994. – T. 50 – № 31 – C.9275–9286.

104. Yasuda, M. New Synthetic Route to 10, 11-Dihydro-5 H-dibenzo [a, d] cyclohepten-5, 10-imines through Photoamination of 5-Alkoxy-and 5-Hydroxy-5 H-dibenzo [a, d] cycloheptenes Followed by a Transannular Reaction with Acetic Acid / M. Yasuda, T. Wakisaka, R. Kojima, K. Tanabe, K. Shima // *Bulletin of the Chemical Society of Japan* – 1995. – T. 68 – № 11 – C.3169–3173.

105. Fujita, T. The reaction of amines with conjugated dienes in the presence of alkali naphthalenide. A new synthesis of geranyl acetate / T. Fujita, K. Suga, S. Watanabe // *Australian Journal of Chemistry* – 1974. – T. 27 – № 3 – C.531–535.

106. Wegler, R. Furthermore, alkali metals and mercury salts have been applied as reagents or catalysts for hydroamination, respectively, aminomercuriation, see for example / R. Wegler, G. Pieper // *Chem. Ber* – 1950. – T. 83 – C.1–6.

107. Asahara, T. Anionic Telomerizations of Styrene with Butylamines / T. Asahara, M. Sen, S. Tanaka, N. Den // *Bulletin of the Chemical Society of Japan* – 1969. – T. 42 – № 7 – C.1996–2005.

108. Schlott, R.J. Lithium amide catalyzed amine-olefin addition reactions / R.J. Schlott, J.C. Falk, K.W. Narducy // *Journal of Organic Chemistry* – 1972. – T. 37 – № 26 – C.4243–4245.

109. Beller, M. Synthesis of 2, 3-dihydroindoles, indoles, and anilines by transition metal-free amination of aryl chlorides / M. Beller, C. Breindl, T.H. Riermeier, A. Tillack // *The Journal of organic chemistry* – 2001. – T. 66 – № 4 – C.1403–1412.

110. Kumar, K. Biologically Active Compounds through Catalysis: Efficient Synthesis of N-(Heteroarylcarbonyl)-N'-(arylalkyl) piperazines / K. Kumar, D. Michalik, I. Garcia Castro, A. Tillack, A. Zapf, M. Arlt, T. Heinrich, H. Boettcher, M. Beller // *Chemistry-A European Journal* – 2004. – T. 10 – № 3 – C.746–757.

111. Beller, M. Base-catalyzed hydroamination of aromatic olefins-an efficient route to 1-aryl-4-(arylethyl) piperazines / M. Beller, C. Breindl // *Tetrahedron* – 1998. – T. 54 – № 23 – C.6359–6368.

112. Horrillo-Martínez, P. Base-Catalyzed Anti-Markovnikov Hydroamination of Vinylarenes–Scope, Limitations and Computational Studies / P. Horrillo-Martínez, K.C. Hultsch, A. Gil, V. Branchadell // *European journal of organic chemistry* – 2007. – T. 2007 – № 20 – C.3311–3325.

113. Beller, M. Base-Catalyzed Synthesis of N-(2-Arylethyl) anilines and Base-Promoted Domino Synthesis of 2, 3-Dihydroindoles / M. Beller, C. Breindl, T.H. Riermeier, H. Trauthwein // *Angewandte Chemie International Edition* – 1998. – T. 37 – № 24 – C.3389–3391.

114. Seijas, J.A.  $\beta$ -Phenylethylamines, Indolines and Isoquinolones via Hydroamination of Styrenes by Microwave Irradiation / J.A. Seijas, M.P. Vázquez-Tato, M.M. Martínez // *Synlett* – 2001. – T. 2001 – № 6 – C.875–877.

115. Tzalis, D. Cesium hydroxide catalyzed addition of alcohols and amine derivatives to alkynes and styrene / D. Tzalis, C. Koradin, P. Knochel // *Tetrahedron letters* – 1999. – T. 40 – № 34 – C.6193–6195.

116. Ryu, J.-S. Organolanthanide-catalyzed regioselective intermolecular hydroamination of alkenes, alkynes, vinylarenes, di- and trivinylarenes, and methylenecyclopropanes. Scope and mechanistic comparison to intramolecular cyclohydroaminations / J.-S. Ryu, G.Y. Li, T.J. Marks // *Journal of the American Chemical Society* – 2003. – T. 125 – № 41 – C.12584–12605.

117. Gribkov, D.V. 3, 3'-Bis (trisarylsilyl)-Substituted Binaphtholate Rare Earth

Metal Catalysts for Asymmetric Hydroamination / D.V. Gribkov, K.C. Hultsch, F. Hampel // *Journal of the American Chemical Society* – 2006. – T. 128 – № 11 – C.3748–3759.

118. Yuen, H.F. Phenylene-bridged binuclear organolanthanide complexes as catalysts for intramolecular and intermolecular hydroamination / H.F. Yuen, T.J. Marks // *Organometallics* – 2009. – T. 28 – № 8 – C.2423–2440.

119. Johns, A.M. Direct measurement of the thermodynamics of vinylarene hydroamination / A.M. Johns, N. Sakai, A. Ridder, J.F. Hartwig // *Journal of the American Chemical Society* – 2006. – T. 128 – № 29 – C.9306–9307.

120. Kawatsura, M. Palladium-catalyzed intermolecular hydroamination of vinylarenes using arylamines / M. Kawatsura, J.F. Hartwig // *Journal of the American Chemical Society* – 2000. – T. 122 – № 39 – C.9546–9547.

121. Minami, T. ( $\eta^3$ -Allyl) palladium Complexes Bearing Diphosphinidene-cyclobutene Ligands: Highly Active Catalysts for the Hydroamination of 1, 3-Dienes / T. Minami, H. Okamoto, S. Ikeda, R. Tanaka, F. Ozawa, M. Yoshifuji // *Angewandte Chemie International Edition* – 2001. – T. 40 – № 23 – C.4501–4503.

122. Utsunomiya, M. Intermolecular, Markovnikov hydroamination of vinylarenes with alkylamines / M. Utsunomiya, J.F. Hartwig // *Journal of the American Chemical Society* – 2003. – T. 125 – № 47 – C.14286–14287.

123. Li, K. Air- and moisture-stable cationic (diphosphine) palladium (II) complexes as hydroamination catalysts: X-ray crystal structures of two [(diphosphine) Pd (NCMe)(OH<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup>[OTf]<sup>-2</sup> complexes / K. Li, P.N. Horton, M.B. Hursthouse, K.K.M. Hii // *Journal of organometallic chemistry* – 2003. – T. 665 – № 1 – C.250–257.

124. Jimenez, O. Markovnikov and anti-Markovnikov hydroamination with palladium catalysts immobilized in thin films of silica supported ionic liquids / O. Jimenez, T.E. Müller, C. Sievers, A. Spirkel, J.A. Lercher // *Chemical communications* – 2006. – № 28 – C.2974–2976.

125. Johns, A.M. A highly active palladium catalyst for intermolecular hydroamination. Factors that control reactivity and additions of functionalized anilines to dienes and vinylarenes / A.M. Johns, M. Utsunomiya, C.D. Incarvito, J.F. Hartwig //

126. Hu, A. Palladium-Catalyzed Intermolecular Asymmetric Hydroamination with 4, 4'-Disubstituted BINAP and SECPHOS / A. Hu, M. Ogasawara, T. Sakamoto, A. Okada, K. Nakajima, T. Takahashi, W. Lin // *Advanced Synthesis & Catalysis* – 2006. – T. 348 – № 15 – C.2051–2056.

127. Sievers, C. Palladium catalysts immobilized in thin films of ionic liquid for the direct addition of aniline to styrene / C. Sievers, O. Jiménez, R. Knapp, X. Lin, T.E. Müller, A. Türlér, B. Wierczinski, J.A. Lercher // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* – 2008. – T. 279 – № 2 – C.187–199.

128. Utsunomiya, M. Ruthenium-catalyzed anti-Markovnikov hydroamination of vinylarenes / M. Utsunomiya, J.F. Hartwig // *Journal of the American Chemical Society* – 2004. – T. 126 – № 9 – C.2702–2703.

129. Takaya, J. Mechanistic studies of ruthenium-catalyzed anti-Markovnikov hydroamination of vinylarenes: intermediates and evidence for catalysis through  $\pi$ -arene complexes / J. Takaya, J.F. Hartwig // *Journal of the American Chemical Society* – 2005. – T. 127 – № 16 – C.5756–5757.

130. Brunet, J.-J. Rhodium-mediated 100% regioselective oxidative hydroamination of  $\alpha$ -olefins. / J.-J. Brunet, D. Neibecker, K. Philippot // *Tetrahedron letters* – 1993. – T. 34 – № 24 – C.3877–3880.

131. Beller, M. Catalytic alkylation of aromatic amines with styrene in the presence of cationic rhodium complexes and acid / M. Beller, O.R. Thiel, H. Trauthwein // *Synlett* – 1999. – T. 1999 – № 2 – C.243–245.

132. Beller, M. The First Rhodium-Catalyzed Anti-Markovnikov Hydroamination: Studies on Hydroamination and Oxidative Amination of Aromatic Olefins / M. Beller, H. Trauthwein, M. Eichberger, C. Breindl, J. Herwig, T.E. Müller, O.R. Thiel // *Chemistry-A European Journal* – 1999. – T. 5 – № 4 – C.1306–1319.

133. Utsunomiya, M. Rhodium-catalyzed anti-Markovnikov hydroamination of vinylarenes / M. Utsunomiya, R. Kuwano, M. Kawatsura, J.F. Hartwig // *Journal of the American Chemical Society* – 2003. – T. 125 – № 19 – C.5608–5609.

134. Qian, H. Platinum-catalyzed intermolecular hydroamination of vinyl arenes

with carboxamides / H. Qian, R.A. Widenhoefer // *Organic letters* – 2005. – T. 7 – № 13 – C.2635–2638.

135. Zhang, Z. Intermolecular hydroamination of ethylene and 1-alkenes with cyclic ureas catalyzed by achiral and chiral gold (I) complexes / Z. Zhang, S. Du Lee, R.A. Widenhoefer // *Journal of the American Chemical Society* – 2009. – T. 131 – № 15 – C.5372–5373.

136. Taylor, J.G. Copper-catalyzed intermolecular hydroamination of alkenes / J.G. Taylor, N. Whittall, K.K. Hii // *Organic letters* – 2006. – T. 8 – № 16 – C.3561–3564.

137. Anderson, L.L. Proton-catalyzed hydroamination and hydroarylation reactions of anilines and alkenes: a dramatic effect of counteranions on reaction efficiency / L.L. Anderson, J. Arnold, R.G. Bergman // *Journal of the American Chemical Society* – 2005. – T. 127 – № 42 – C.14542–14543.

138. Marcsekova, K. HI-catalyzed hydroamination and hydroarylation of alkenes / K. Marcsekova, S. Doye // *Synthesis* – 2007. – T. 2007 – № 1 – C.145–154.

139. Kaspar, L.T. Titanium-Catalyzed Intermolecular Hydroamination of Vinylarenes / L.T. Kaspar, B. Fingerhut, L. Ackermann // *Angewandte Chemie International Edition* – 2005. – T. 44 – № 37 – C.5972–5974.

140. Michaux, J. Intermolecular FeCl<sub>3</sub>-Catalyzed Hydroamination of Styrenes / J. Michaux, V. Terrasson, S. Marque, J. Wehbe, D. Prim, J. Campagne // *European journal of organic chemistry* – 2007. – T. 2007 – № 16 – C.2601–2603.

141. Babu, N.S. Intermolecular hydroamination of vinyl arenes using tungstophosphoric acid as a simple and efficient catalyst / N.S. Babu, K.M. Reddy, P.S.S. Prasad, I. Suryanarayana, N. Lingaiah // *Tetrahedron Letters* – 2007. – T. 48 – № 43 – C.7642–7645.

142. Rosenfeld, D.C. Hydroamination and hydroalkoxylation catalyzed by triflic acid. Parallels to reactions initiated with metal triflates / D.C. Rosenfeld, S. Shekhar, A. Takemiya, M. Utsunomiya, J.F. Hartwig // *Organic letters* – 2006. – T. 8 – № 19 – C.4179–4182.

143. Yang, L. Heteropoly acids: a green and efficient heterogeneous Brønsted

acidic catalyst for the intermolecular hydroamination of olefins / L. Yang, L.-W. Xu, C.-G. Xia // *Tetrahedron Letters* – 2008. – T. 49 – № 18 – C.2882–2885.

144. Qin, H. Bismuth-and Hafnium-Catalyzed Hydroamination of Vinyl Arenes with Sulfonamides, Carbamates, and Carboxamides / H. Qin, N. Yamagiwa, S. Matsunaga, M. Shibasaki // *Chemistry–An Asian Journal* – 2007. – T. 2 – № 1 – C.150–154.

145. Talluri, S.K. NBS-catalyzed hydroamination and hydroalkoxylation of activated styrenes / S.K. Talluri, A. Sudalai // *Organic letters* – 2005. – T. 7 – № 5 – C.855–857.

146. Yadav, J.S. Iodine-catalyzed intermolecular hydroamination of vinyl arenes / J.S. Yadav, B.V.S. Reddy, T.S. Rao, B.B.M. Krishna // *Tetrahedron Letters* – 2009. – T. 50 – № 38 – C.5351–5353.

147. Dzhemilev, U.M. Hydroamination of conjugated dienes catalyzed by transition metal complexes / U.M. Dzhemilev, G.A. Tolstikov, R.I. Khusnutdinov // *Russian journal of organic chemistry* – 2009. – T. 45 – № 7 – C.957–987.

148. Kojima, R. Regioselective 1, 4-addition of ammonia to 1-arylalka-1, 3-dienes and 1-aryl-4-phenylbuta-1, 3-dienes by photoinduced electron transfer / R. Kojima, T. Yamashita, K. Tanabe, T. Shiragami, M. Yasuda, K. Shima // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* – 1997. – № 3 – C.217–222.

149. Takabe, K. Addition of dialkylamines to myrcene-normal, normal-diethylgeranylamine-(2, 6-octadien-1-amine, normal, normal-diethyl-3, 7-dimethylamine,(e)) / K. Takabe, T. Katagiri, J. Tanaka, T. Fujita, S. Watanabe, K. Suga // *Organic syntheses* – 1989. – T. 67 – C.44–47.

150. Zuech, E.A. The Synthesis of Aldehydes from the Reaction of Amines with Butadiene / E.A. Zuech, R.F. Kleinschmidt, J.E. Mahan // *The Journal of Organic Chemistry* – 1966. – T. 31 – № 11 – C.3713–3718.

151. Imai, N. Stereospecific addition reaction between butadiene and amines / N. Imai, T. Narita, T. Tsuruta // *Tetrahedron Letters* – 1971. – T. 12 – № 38 – C.3517–3520.

152. Narita, T. Stereospecific addition reaction between butadiene and amines /

T. Narita, N. Imai, T. Tsuruta // *Bulletin of the Chemical Society of Japan* – 1973. – T. 46 – № 4 – C.1242–1246.

153. Noyori, R. Asymmetric catalysis: science and opportunities (Nobel Lecture) / R. Noyori // *Angewandte Chemie International Edition* – 2002. – T. 41 – № 12 – C.2008–2022.

154. Li, Y. Diverse mechanistic pathways and selectivities in organo-f-element-catalyzed hydroamination. Intermolecular organolanthanide-catalyzed alkyne and alkene hydroamination / Y. Li, T.J. Marks // *Organometallics* – 1996. – T. 15 – № 18 – C.3770–3772.

155. Baker, R. Reactions of amines and active methylene compounds with buta-1, 3-diene and isoprene: catalysis by nickel, cobalt, rhodium, and iridium complexes / R. Baker, A. Onions, R.J. Popplestone, T.N. Smith // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* – 1975. – № 11 – C.1133–1138.

156. Yi, C.S. Ruthenium-Catalyzed Intermolecular Coupling Reactions of Arylamines with Ethylene and 1, 3-Dienes: Mechanistic Insight on Hydroamination vs ortho-C–H Bond Activation / C.S. Yi, S.Y. Yun // *Organic letters* – 2005. – T. 7 – № 11 – C.2181–2183.

157. Herrmann, W.A. Water-Soluble Metal Complexes of the Sulfonated Triphenylphosphane TPPTS: Preparation of the Pure Compounds and their Use in Catalysis / W.A. Herrmann, J.A. Kulpe, J. Kellner, H. Riepl, H. Bahrmann, W. Konkol // *Angewandte Chemie International Edition* – 1990. – T. 29 – № 4 – C.391–393.

158. Baker, R. Reaction of amines with 1, 3-dienes catalysed by nickel complexes / R. Baker, A.H. Cook, D.E. Halliday, T.N. Smith // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* – 1974. – № 12 – C.1511–1517.

159. Pawlas, J. A general nickel-catalyzed hydroamination of 1, 3-dienes by alkylamines: Catalyst selection, scope, and mechanism / J. Pawlas, Y. Nakao, M. Kawatsura, J.F. Hartwig // *Journal of the American Chemical Society* – 2002. – T. 124 – № 14 – C.3669–3679.

160. Takahashi, K. Palladium-catalyzed reactions of 1, 3-dienes with active methylene compounds. IV. Palladium-diphosphine complex catalysts / K. Takahashi, A.

Miyake, G. Hata // *Bulletin of the Chemical Society of Japan* – 1972. – T. 45 – № 4 – C.1183–1191.

161. Dzhemilev, U.M. Amination of unsaturated-hydrocarbons by secondary-amines, catalyzed with nickel and palladium complexes / U.M. Dzhemilev, A.Z. Yakupova, S.K. Minsker, G.A. Tolstikov // *Zhurnal organicheskoi khimii* – 1979. – T. 15 – № 6 – C.1164–1169.

162. Petrushkina, E.A. Palladium(II)-catalyzed amination of isoprene with aniline / E.A. Petrushkina, N.E. Mysova, A.V. Orlinkov // *Russian journal of general chemistry* – 2005. – T. 75 – № 6 – C.910–914.

163. Sakai, N. Tropene derivatives by sequential intermolecular and transannular, intramolecular palladium-catalyzed hydroamination of cycloheptatriene / N. Sakai, A. Ridder, J.F. Hartwig // *Journal of the American Chemical Society* – 2006. – T. 128 – № 25 – C.8134–8135.

164. Löber, O. Palladium-catalyzed hydroamination of 1, 3-dienes: a colorimetric assay and enantioselective additions / O. Löber, M. Kawatsura, J.F. Hartwig // *Journal of the American Chemical Society* – 2001. – T. 123 – № 18 – C.4366–4367.

165. Johns, A.M. Primary tert- and sec-Allylamines via Palladium-Catalyzed Hydroamination and Allylic Substitution with Hydrazine and Hydroxylamine Derivatives / A.M. Johns, Z. Liu, J.F. Hartwig // *Angewandte Chemie International Edition* – 2007. – T. 46 – № 38 – C.7259–7261.

166. Kovács, G. The reaction mechanism of the Hydroamination of alkenes catalyzed by Gold(I)–Phosphine: The role of the counterion and the N-Nucleophile substituents in the proton-transfer step / G. Kovács, G. Ujaque, A. Lledós // *Journal of the American Chemical Society* – 2008. – T. 130 – № 3 – C.853–864.

167. Brouwer, C. Efficient gold-catalyzed hydroamination of 1, 3-dienes / C. Brouwer, C. He // *Angewandte Chemie* – 2006. – T. 118 – № 11 – C.1776–1779.

168. Giner, X. (Triphenyl phosphite) gold(I)-catalyzed intermolecular hydroamination of alkenes and 1, 3-dienes / X. Giner, C. Najera // *Organic letters* – 2008. – T. 10 – № 14 – C.2919–2922.

169. Qin, H. Bismuth-catalyzed intermolecular hydroamination of 1, 3-dienes

with carbamates, sulfonamides, and carboxamides / H. Qin, N. Yamagiwa, S. Matsunaga, M. Shibasaki // *Journal of the American Chemical Society* – 2006. – T. 128 – № 5 – C.1611–1614.

170. Kitamura, T. Transition-Metal-Catalyzed Hydroarylation Reactions of Alkynes Through Direct Functionalization of C–H Bonds: A Convenient Tool for Organic Synthesis / T. Kitamura // *European Journal of Organic Chemistry* – 2009. – T. 2009 – № 8 – C.1111–1125.

171. Schipper, D.J. Rhodium (III)-catalyzed intermolecular hydroarylation of alkynes / D.J. Schipper, M. Hutchinson, K. Fagnou // *Journal of the American Chemical Society* – 2010. – T. 132 – № 20 – C.6910–6911.

172. Jia, C. Pd (II) or Pt (II)-catalyzed hydroarylation of alkynes by arenes / C. Jia, T. Kitamura, Y. Fujiwara // *Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan* – 2001. – T. 59 – № 11 – C.1052–1061.

173. Jia, C. Novel Pd (II)-and Pt (II)-catalyzed regio- and stereoselective trans-hydroarylation of alkynes by simple arenes / C. Jia, W. Lu, J. Oyamada, T. Kitamura, K. Matsuda, Irie M., Y. Fujiwara // *Journal of the American Chemical Society* – 2000. – T. 122 – № 30 – C.7252–7263.

174. Jia, C. New method for preparation of coumarins and quinolinones via Pd-catalyzed intramolecular hydroarylation of C–C triple bonds / C. Jia, D. Piao, T. Kitamura, Y. Fujiwara // *The Journal of organic chemistry* – 2000. – T. 65 – № 22 – C.7516–7522.

175. Jia, C. Efficient activation of aromatic CH bonds for addition to CC multiple bonds / C. Jia, D. Piao, J. Oyamada, W. Lu, T. Kitamura, Y. Fujiwara // *Science* – 2000. – T. 287 – № 5460 – C.1992–1995.

176. Lu, W. Pd-Catalyzed Selective Addition of Heteroaromatic C–H Bonds to C–C Triple Bonds under Mild Conditions / W. Lu, C. Jia, T. Kitamura, Y. Fujiwara // *Organic Letters* – 2000. – T. 2 – № 19 – C.2927–2930.

177. Oyamada, J. Direct synthesis of  $\beta$ -alkenylpyrroles by Pd (II)-catalyzed addition of pyrroles to alkynoates / J. Oyamada, W. Lu, C. Jia, T. Kitamura, Y. Fujiwara // *Chemistry letters* – 2002. – T. 31 – № 1 – C.20–21.

178. Kitamura, T. Pd(II)-catalyzed reaction of phenols with propiolic esters. A single-step synthesis of coumarins / T. Kitamura, K. Yamamoto, M. Kotani, J. Oyamada, C. Jia, Y. Fujiwara // *Bulletin of the Chemical Society of Japan* – 2003. – T. 76 – № 10 – C.1889–1895.

179. Kotani, M. A Convenient Synthesis of Coumarins by Palladium (II)-Catalyzed Reaction of Phenols with Propiolic Acids. / M. Kotani, K. Yamamoto, J. Oyamada, Y. Fujiwara, T. Kitamura // *ChemInform* – 2004. – T. 35 – № 42.

180. Oyamada, J. Direct synthesis of coumarins by Pd (II)-catalyzed reaction of alkoxyphenols and alkynoates / J. Oyamada, C. Jia, Y. Fujiwara, T. Kitamura // *Chemistry letters* – 2002. – T. 31 – № 3 – C.380–381.

181. Trost, B.M. A new palladium-catalyzed addition: a mild method for the synthesis of coumarins / B.M. Trost, F.D. Toste // *Journal of the American Chemical Society* – 1996. – T. 118 – № 26 – C.6305–6306.

182. Trost, B.M. Atom Economy. Palladium-Catalyzed Formation of Coumarins by Addition of Phenols and Alkynoates via a Net C–H Insertion / B.M. Trost, F.D. Toste, K. Greenman // *Journal of the American Chemical Society* – 2003. – T. 125 – № 15 – C.4518–4526.

183. Viciu, M.S. N-Heterocyclic carbene palladium complexes bearing carboxylate ligands and their catalytic activity in the hydroarylation of alkynes / M.S. Viciu, E.D. Stevens, J.L. Petersen, S.P. Nolan // *Organometallics* – 2004. – T. 23 – № 15 – C.3752–3755.

184. Tsukada, N. Stereoselective cis-Addition of Aromatic C–H Bonds to Alkynes Catalyzed by Dinuclear Palladium Complexes / N. Tsukada, T. Mitsuboshi, H. Setoguchi, Y. Inoue // *Journal of the American Chemical Society* – 2003. – T. 125 – № 40 – C.12102–12103.

185. Cacchi, S. Palladium-catalyzed hydroarylation of alkynes with arenediazonium salts / S. Cacchi, G. Fabrizi, A. Goggiamani, D. Persiani // *Organic letters* – 2008. – T. 10 – № 8 – C.1597–1600.

186. Oyamada, J.  $K_2PtCl_4/AgOTf$  as a highly active catalyst for hydroarylation of propiolic acids with arenes / J. Oyamada, T. Kitamura // *Chemistry letters* – 2005. – T.

34 – № 10 – C.1430–1431.

187. Oyamada, J. Highly selective hydroarylation of propiolic acid derivatives using a PtCl<sub>2</sub>/AgOTf catalytic system / J. Oyamada, T. Kitamura // *Tetrahedron* – 2007. – T. 63 – № 51 – C.12754–12762.

188. Pastine, S.J. Pt(IV)-Catalyzed Cyclization of Arene–Alkyne Substrates via Intramolecular Electrophilic Hydroarylation / S.J. Pastine, S.W. Youn, D. Sames // *Organic letters* – 2003. – T. 5 – № 7 – C.1055–1058.

189. Oyamada, J. Pt(II)-catalyzed hydroarylation reaction of alkynes with pyrroles and furans / J. Oyamada, T. Kitamura // *Tetrahedron* – 2009. – T. 65 – № 19 – C.3842–3847.

190. Oyamada, J. Synthesis of coumarins by Pt-catalyzed hydroarylation of propiolic acids with phenols / J. Oyamada, T. Kitamura // *Tetrahedron* – 2006. – T. 62 – № 29 – C.6918–6925.

191. Reetz, M.T. Gold-Catalyzed Hydroarylation of Alkynes / M.T. Reetz, K. Sommer // *European Journal of Organic Chemistry* – 2003. – T. 2003 – № 18 – C.3485–3496.

192. Satoh, T. Iridium-catalyzed regioselective reaction of 1-naphthols with alkynes at the peri-position / T. Satoh, Y. Nishinaka, M. Miura, M. Nomura // *Chemistry letters* – 1999. – T. 28 – № 7 – C.615–616.

193. Van Asselt, R. Isolation of alkyl- and acyl-palladium complexes containing rigid bidentate nitrogen ligands by stepwise successive insertion of CO and alkenes / R. van Asselt, E.E.C.G. Gielens, R.E. Rülke, C.J. Elsevier // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* – 1993. – № 15 – C.1203–1205.

194. Van Asselt, R. Rigid bidentate nitrogen ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. 8. On the Mechanism of Formation of Homocoupled Products in the Carbon-Carbon Cross-Coupling Reaction Catalyzed by Palladium Complexes Containing Rigid Bidentate Nitrogen ligands: evidence for the exchange of organic groups between palladium and the transmet / R. van Asselt, C.J. Elsevier // *Organometallics* – 1994. – T. 13 – № 5 – C.1972–1980.

195. Van Asselt, R. Zerovalent palladium and platinum complexes containing

rigid bidentate nitrogen ligands and alkenes: synthesis, characterization, alkene rotation and substitution reactions. X-ray crystal structure of [bis ((2, 6-diisopropylphenyl) imino) acenaphthene] / R. van Asselt, C.J. Elsevier, W.J.J. Smeets, L. Spek // *Inorganic Chemistry* – 1994. – T. 33 – № 7.

196. Van Asselt, R. Synthesis and characterization of rigid bidentate nitrogen ligands and some examples of coordination to divalent palladium. X-ray crystal structures of bis (p-tolylimino) acenaphthene and methylchloro [bis (o, o'-diisopropylphenyl-imino) acenaphthene] / R. van Asselt, C.J. Elsevier, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, R. Benedix // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* – 1994. – T. 113 – № 2 – C.88–98.

197. Van Asselt, R. Insertion of carbon monoxide and alkenes in palladium-carbon bonds of complexes containing rigid bidentate nitrogen ligands: the first example of isolated complexes in stepwise successive insertion reactions on the way to polyketones / R. van Asselt, E. Gielens, R.E. Rülke, K. Vrieze, C.J. Elsevier // *Journal-american chemical society* – 1994. – T. 116 – C.977.

198. Van Asselt, R. Rigid bidentate nitrogen ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. 7. Stabilization of High Oxidation States by Rigid Bidentate Nitrogen Ligands; Synthesis and Characterization of Diorgano-and Triorganopalladium(IV) and Cationic Triorganoplatinum(IV) Complexes / R. van Asselt, E. Rijnberg, C.J. Elsevier // *Organometallics* – 1994. – T. 13 – № 2 – C.706–720.

199. Van Asselt, R. Rigid bioentate nitrogen ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. 9. oxidative addition of organic halides to zerovalent palladium complexes containing rigid bidentate nitrogen ligands / R. Van Asselt, K. Vrieze, C.J. Elsevier // *Journal of organometallic chemistry* – 1994. – T. 480 – № 1–2 – C.27–40.

200. Ullah, I. Synthesis of 8, 9-disubstituted fluoranthenes by domino two-fold Heck/electrocyclization/dehydrogenation of 1, 2-dibromoacenaphthylene / I. Ullah, M. Nawaz, A. Villinger, P. Langer // *Tetrahedron letters* – 2011. – T. 52 – № 16 – C.1888–1890.

201. Van Asselt, R. Palladium complexes containing rigid bidentate nitrogen ligands as catalysts for carbon-carbon bond formation / R. van Asselt, C.J. Elsevier // *Tetrahedron* – 1994. – T. 50 – № 2 – C.323–334.

202. Van Asselt, R. Rigid bidentate nitrogen ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. 8. On the Mechanism of Formation of Homocoupled Products in the Carbon-Carbon Cross-Coupling Reaction Catalyzed by Palladium Complexes Containing Rigid Bidentate Nitrogen ligands: evidence for the exchange of organic groups between palladium and the transmet / R. van Asselt, C.J. Elsevier // *Organometallics* – 1994. – T. 13 – № 5 – C.1972–1980.

203. Fillion, E. Palladium-catalyzed intramolecular reactions of (E)-2, 2-disubstituted 1-alkenyldimethylalanes with aryl triflates / E. Fillion, V.E. Trépanier, J.J. Heikkinen, A.A. Remorova, R.J. Carson, J.M. Goll, A. Seed // *Organometallics* – 2009. – T. 28 – № 12 – C.3518–3531.

204. Kluwer, A.M. Kinetic and Spectroscopic Studies of the [Palladium(Ar-bian)]-Catalyzed Semi-Hydrogenation of 4-Octyne / A.M. Kluwer, T.S. Koblenz, T. Jonischkeit, K. Woelk, C.J. Elsevier // *Journal of the American Chemical Society* – 2005. – T. 127 – № 44 – C.15470–15480.

205. Guo, H. [Pd(Ar-BIAN)(alkene)]-Catalyzed Highly Chemo-, Regio-, and Stereoselective Semihydrogenation of 1,2-Allenyl Phosphonates and Related Compounds / H. Guo, Z. Zheng, F. Yu, S. Ma, A. Holuigue, D.S. Tromp, C.J. Elsevier, Y. Yu // *Angewandte Chemie International Edition* – 2006. – T. 45 – № 30 – C.4997–5000.

206. Supej, M.J. Aryl-substituted bian complexes of iron dibromide: Synthesis, X-ray and electronic structure, and catalytic hydrosilylation activity / M.J. Supej, A. Volkov, L. Darko, R.A. West, J.M. Darmon, C.E. Schulz, K.A. Wheeler, H.M. Hoyt // *Polyhedron* – 2016. – T. 114 – C.403–414.

207. Wekesa, F.S. Iron-Catalyzed Hydrosilylation of Aldehydes and Ketones under Solvent-Free Conditions / F.S. Wekesa, R. Arias-Ugarte, L. Kong, Z. Sumner, G.P. McGovern, M. Findlater // *Organometallics* – 2015. – T. 34 – № 20 – C.5051–5056.

208. Alnajrani, M.N. Alpha and beta diimine cobalt complexes in isoprene polymerization: a comparative study / M.N. Alnajrani, S.A. Alshimri, O.A. Alsager // RSC Advances – 2016. – T. 6 – № 114 – C.113803–113814.

209. Jin, G. Micron-granula polyolefin with self-immobilized nickel and iron diimine catalysts bearing one or two allyl groups / G. Jin, D. Zhang // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry – 2004. – T. 42 – № 4 – C.1018–1024.

210. Bomfim, J.A.S. The effect of polymerization temperature on the structure and properties of poly(1-hexene) and poly(1-decene) prepared with a Ni(II)–diimine catalyst / J.A.S. Bomfim, M.L. Dias, C.A.L. Filgueiras, F. Peruch, A. Deffieux // Catalysis Today – 2008. – T. 133 – C.879–885.

211. Yuan, J.-C. Living and block polymerization of  $\alpha$ -olefins using a Ni(II)- $\alpha$ -diimine catalyst containing OSiPh<sub>2</sub>tBu groups / J.-C. Yuan, L.C. Silva, P.T. Gomes, P. Valerga, J.M. Campos, M.R. Ribeiro, J.C.W. Chien, M.M. Marques // Polymer – 2005. – T. 46 – № 7 – C.2122–2132.

212. Liu, H.-R. Highly active new  $\alpha$ -diimine nickel catalyst for the polymerization of  $\alpha$ -olefins / H.-R. Liu, P.T. Gomes, S.I. Costa, M.T. Duarte, R. Branquinho, A.C. Fernandes, J.C.W. Chien, R.P. Singh, M.M. Marques // Journal of Organometallic Chemistry – 2005. – T. 690 – № 5 – C.1314–1323.

213. Yuan, J. Highly active ortho-phenyl substituted  $\alpha$ -diimine Nickel(II) catalysts for “chain walking polymerization” of ethylene: Synthesis of the nanosized dendritic polyethylene / J. Yuan, F. Wang, B. Yuan, Z. Jia, F. Song, J. Li // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical – 2013. – T. 370 – C.132–139.

214. Yuan, J. {Bis[N,N'-(2-alkyl-6-para-(methylphenyl)phenyl)imino]acenaphthene}dibromonickel catalysts bearing bulky methylphenyl groups: synthesis, characterization, crystal structures and application in catalytic polymerization of ethylene and styrene / J. Yuan, Z. Zhang, W. Xu, J. Zhao, Y. Mu, J. Chen // Transition Metal Chemistry – 2014. – T. 39 – № 7 – C.769–779.

215. Rose, J.M. Living polymerization of  $\alpha$ -olefins with an  $\alpha$ -Diimine Ni(II) catalyst: Formation of well-defined ethylene-propylene copolymers through controlled chain-walking / J.M. Rose, A.E. Cherian, G.W. Coates // Journal of the American

Chemical Society – 2006. – T. 128 – № 13 – C.4186–4187.

216. Figueira, C.A. Synthesis and Characterization of a Cationic Cyclopentadienyl Nickel(II) Complex of Bis(mesityl-imino)acenaphthene and its Evaluation as a New Catalyst Precursor for Ethylene Polymerization / C.A. Figueira // *J. Brazilian Chem. Soc.* . – 2014. – T. 25. – 2295–2303c.

217. Zhu, L. Insight into the Mechanism of Thermal Stability of  $\alpha$ -Diimine Nickel Complex in Catalyzing Ethylene Polymerization / L. Zhu, D. Zang, Y. Wang, Y. Guo, B. Jiang, F. He, Z. Fu, Z. Fan, M.A. Hickner, Z.-K. Liu, L.-Q. Chen // *Organometallics* – 2017. – T. 36 – № 6 – C.1196–1203.

218. Van Asselt, R. Rigid bidentate nitrogen ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. 3. Insertion of carbon monoxide and alkenes into palladium-carbon bonds of complexes containing rigid bidentate nitrogen ligands: the first example of isolated complex / R. van Asselt, E.E.C.G. Gielens, R.E. Rulke, K. Vrieze, C.J. Elsevier // *Journal of the American Chemical Society* – 1994. – T. 116 – № 3 – C.977–985.

219. Scarel, A. Subtle Balance of Steric and Electronic Effects for the Synthesis of Atactic Polyketones Catalyzed by Pd Complexes with Meta-Substituted Aryl-bian Ligands / A. Scarel, M.R. Axet, F. Amoroso, F. Ragaini, C.J. Elsevier, A. Holuigue, C. Carfagna, L. Mosca, B. Milani // *Organometallics* – 2008. – T. 27 – № 7 – C.1486–1494.

220. Amoroso, F. Catalyst activity or stability: the dilemma in Pd-catalyzed polyketone synthesis / F. Amoroso, E. Zangrando, C. Carfagna, C. Müller, D. Vogt, M. Hagar, F. Ragaini, B. Milani // *Dalton Transactions* – 2013. – T. 42 – № 40 – C.14583–14602.

221. Rosar, V. Analogies and Differences in Palladium-Catalyzed CO/Styrene and Ethylene/Methyl Acrylate Copolymerization Reactions / V. Rosar, A. Meduri, T. Montini, F. Fini, C. Carfagna, P. Fornasiero, G. Balducci, E. Zangrando, B. Milani // *ChemCatChem* – 2014. – T. 6 – № 8 – C.2403–2418.

222. Chen, Z. Mechanistic Studies of Pd(II)-Catalyzed Copolymerization of Ethylene and Vinylalkoxysilanes: Evidence for a  $\beta$ -Silyl Elimination Chain Transfer

Mechanism / Z. Chen, W. Liu, O. Daugulis, M. Brookhart // Journal of the American Chemical Society – 2016. – Т. 138 – № 49 – С.16120–16129.

223. Fedushkin, I.L. Four-step reduction of dpp-bian with sodium metal: Crystal structures of the sodium salts of the mono-, di-, tri- and tetraanions of dpp-bian / I.L. Fedushkin, A.A. Skatova, V.A. Chudakova, G.K. Fukin // *Angewandte Chemie - International Edition* – 2003. – Т. 42 – № 28 – С.3294–3298.

224. Федюшкин, И.Л. Протонирование комплексов магния и натрия, содержащих дианионные дииминовые лиганды. Молекулярная структура 1, 2-бис{(2, 6-диизопропилфенил) имино} аценафтена (dpp-bian), [(dph-bian)H<sub>2</sub>(Et<sub>2</sub>O)] и [(dpp-bian)HNa(Et<sub>2</sub>O)] / И.Л. Федюшкин, В.А. Чудакова, Г.К. Фукин, С. Дехерт, М. Хуммерт, Г. Шуман // *Изв. АН, Сер. хим* – 2004. – № 12 – С.2634–2640.

225. Fedushkin, I.L. Oxidative Addition of Phenylacetylene through C-H Bond Cleavage To Form the Mg(II)-dpp-bian Complex: Molecular Structure of [Mg {dpp-bian (H)}(C=CPh)(thf)<sub>2</sub>] and Its Diphenylketone Insertion Product [Mg(dpp-bian)-{OC(Ph)<sub>2</sub>C=CPh}(thf)] / I.L. Fedushkin, N.M. Khvoynova, A.A. Skatova, G.K. Fukin // *Angewandte Chemie International Edition* – 2003. – Т. 42 – № 42 – С.5223–5226.

226. Fedushkin, I.L. Monomeric Magnesium and Calcium Complexes Containing the Bidentate, Dianionic 1,2-Bis[(2,6-diisopropylphenyl) imino] acenaphthene Ligand / I.L. Fedushkin, A.A. Skatova, V.A. Chudakova, G.K. Fukin, S. Dechert, H. Schumann // *European Journal of Inorganic Chemistry* – 2003. – Т. 2003 – № 18 – С.3336–3346.

227. Fedushkin, I.L. Reduction of Benzophenone and 9(10H)-Anthracenone with the Magnesium Complex [(2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-bian)Mg(thf)<sub>3</sub>] / I.L. Fedushkin, A.A. Skatova, V.K. Cherkasov, V.A. Chudakova, S. Dechert, M. Hummert, H. Schumann // *Chemistry - A European Journal* – 2003. – Т. 9 – № 23 – С.5778–5783.

228. Fedushkin, I.L. Reversible addition of alkynes to gallium complex of chelating diamide ligand / I.L. Fedushkin, A.S. Nikipelov, K.A. Lyssenko // *Journal of the American Chemical Society* – 2010. – Т. 132 – № 23 – С.7874–7875.

229. Fedushkin, I.L. Dialane with a redox-active bis-amido ligand: Unique reactivity towards alkynes / I.L. Fedushkin, M.V. Moskalev, A.N. Lukoyanov, A.N.

Tishkina, E.V. Baranov, G.A. Abakumov // Chemistry - a European Journal – 2012. – Т. 18 – № 36 – С.11264–11276.

230. Fedushkin, I.L. Addition of alkynes to a gallium bis-amido complex: Imitation of transition-metal-based catalytic systems / I.L. Fedushkin, A.S. Nikipelov, A.G. Morozov, A.A. Skatova, A.V. Cherkasov, G.A. Abakumov // Chemistry - a European Journal – 2012. – Т. 18 – № 1 – С.255–266.

231. Fedushkin, I.L. Addition of Enolisable Ketones to (dpp-bian)Mg(thf)<sub>3</sub> [dpp-bian=1,2-Bis {(2,6-diisopropylphenyl) imino} acenaphthene] / I.L. Fedushkin, A.A. Skatova, G.K. Fukin, M. Hummert, H. Schumann // European journal of inorganic chemistry – 2005. – Т. 2005 – № 12 – С.2332–2338.

232. Федюшкин, И.Л. Реакции комплекса (dpp-bian)Mg(thf)<sub>3</sub> (dpp-bian-1,2-бис{(2,6-диизопропилфенил)имино}аценафтен) с галогенсодержащими реагентами / И.Л. Федюшкин, А.А. Скатова, А.Н. Лукоянов, В.А. Чудакова, С. Дехерт, М. Хуммерт, Г. Шуман // Изв. РАН. Сер. хим. – 2004. – № 12 – С.2641.

233. Fedushkin, I.L. Single-Electron-Transfer Reactions of  $\alpha$ -Diimine dpp-bian and Its Magnesium Complex (dpp-BIAN)<sup>2-</sup>Mg<sup>2+</sup>(thf)<sub>3</sub> / I.L. Fedushkin, V.M. Makarov, E.C.E. Rosenthal, G.K. Fukin // European journal of inorganic chemistry – 2006. – Т. 2006 – № 4 – С.827–832.

234. Fedushkin, I.L. Addition of Nitriles to Alkaline Earth Metal Complexes of 1, 2-Bis [(phenyl) imino] acenaphthenes / I.L. Fedushkin, A.G. Morozov, O.V. Rassadin, G.K. Fukin // Chemistry-a European Journal – 2005. – Т. 11 – № 19 – С.5749–5757.

235. Fedushkin, I.L. Magnesium(II) complexes of the dpp-bian radical-anion: Synthesis, molecular structure, and catalytic activity in lactide polymerization / I.L. Fedushkin, A.G. Morozov, V.A. Chudakova, G.K. Fukin, V.K. Cherkasov // European Journal of Inorganic Chemistry – 2009. – № 33 – С.4995–5003.

236. Huang, L. Late transition metal-catalyzed hydroamination and hydroamidation / L. Huang, M. Arndt, K. Goossen, H. Heydt, L.J. Gooßen // Chem. Rev – 2015. – Т. 115 – № 7 – С.2596–2697.

237. Hannedouche, J. Asymmetric hydroamination: a survey of the most recent developments / J. Hannedouche, E. Schulz // Chemistry-a European Journal – 2013. –

T. 19 – № 16 – C.4972–4985.

238. Coman, S.M. Nonprecious Metals Catalyzing Hydroamination and C–N Coupling Reactions / S.M. Coman, V.I. Parvulescu // *Organic Process Research & Development* – 2015. – T. 19 – № 10 – C.1327–1355.

239. Zi, G. Asymmetric hydroamination/cyclization catalyzed by organolanthanide complexes with chiral biaryl-based ligands / G. Zi // *Dalton Transactions* – 2009. – № 42 – C.9101–9109.

240. Chemler, S.R. The enantioselective intramolecular aminative functionalization of unactivated alkenes, dienes, allenes and alkynes for the synthesis of chiral nitrogen heterocycles / S.R. Chemler // *Organic & biomolecular chemistry* – 2009. – T. 7 – № 15 – C.3009–3019.

241. Reznichenko, A.L. Hydroamination of Alkenes / A.L. Reznichenko, K.C. Hultsch // *Organic Reactions* – 2015.

242. Bernoud, E. Recent advances in metal free-and late transition metal-catalysed hydroamination of unactivated alkenes / E. Bernoud, C. Lepori, M. Mellah, E. Schulz, J. Hannedouche // *Catalysis Science & Technology* – 2015. – T. 5 – № 4 – C.2017–2037.

243. Gupta, A.K. Synthesis of 1,2-Diamines via Hydroamination Reactions / A.K. Gupta, K.L. Hull // *Synlett* – 2015. – T. 26 – № 13 – C.1779–1784.

244. Rodriguez-Ruiz, V. Recent developments in alkene hydro-functionalisation promoted by homogeneous catalysts based on earth abundant elements: formation of C–N, C–O and C–P bond / V. Rodriguez-Ruiz, R. Carlino, S. Bezzenine-Lafollée, R. Gil, D. Prim, E. Schulz, J. Hannedouche // *Dalton Transactions* – 2015. – T. 44 – № 27 – C.12029–12059.

245. Reznichenko, A.L. Asymmetric hydroamination / A.L. Reznichenko // Springer, 2013. – 191–260c.

246. Beesley, R.M. CXIX.—The formation and stability of spiro-compounds. Part I. Spiro-Compounds from cyclo hexane / R.M. Beesley, C.K. Ingold, J.F. Thorpe // *Journal of the Chemical Society, Transactions* – 1915. – T. 107 – C.1080–1106.

247. Arrowsmith, M. Dearomatized bian alkaline-earth alkyl catalysts for the

intramolecular hydroamination of hindered aminoalkenes / M. Arrowsmith, M.S. Hill, G. Kociok-Köhn // *Organometallics* – 2013. – T. 33 – № 1 – C.206–216.

248. Cimino, A. Novel yttrium and zirconium catalysts featuring reduced Ar-bianH<sub>2</sub> ligands for olefin hydroamination (Ar-bianH<sub>2</sub>= bis-arylaminoacenaphthylene) / A. Cimino, F. Moscatelli, F. Ferretti, F. Ragaini, S. Germain, J. Hannedouche, E. Schulz, L. Luconi, A. Rossin, G. Giambastiani // *New Journal of Chemistry* – 2016. – T. 40 – № 12 – C.10285–10293.

249. Yasuda, M. Direct substitution of the hydroxy group in alcohols with silyl nucleophiles catalyzed by indium trichloride / M. Yasuda, T. Saito, M. Ueba, A. Baba // *Angewandte Chemie International Edition* – 2004. – T. 43 – № 11 – C.1414–1416.

250. SDBSWeb : <http://sdb.sdb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology).

251. Corma, A. Gold-catalyzed carbon–heteroatom bond-forming reactions / A. Corma, A. Leyva-Pérez, M.J. Sabater // *Chemical reviews* – 2011. – T. 111 – № 3 – C.1657–1712.

252. Patil, N.T. Transition metal-catalyzed addition of C-, N- and O-nucleophiles to unactivated C–C multiple bonds / N.T. Patil, R.D. Kavthe, V.S. Shinde // *Tetrahedron* – 2012. – T. 68 – № 39 – C.8079–8146.

253. Reznichenko, A.L. C<sub>1</sub>-symmetric rare-earth-metal aminodiolate complexes for intra- and intermolecular asymmetric hydroamination of alkenes / A.L. Reznichenko, K.C. Hultsch // *Organometallics* – 2013. – T. 32 – № 5 – C.1394–1408.

254. Reznichenko, A.L. Asymmetric intermolecular hydroamination of unactivated alkenes with simple amines / A.L. Reznichenko, H.N. Nguyen, K.C. Hultsch // *Angewandte Chemie International Edition* – 2010. – T. 49 – № 47 – C.8984–8987.

255. Kissel, A.A. Metallacyclic yttrium alkyl and hydrido complexes: synthesis, structures and catalytic activity in intermolecular olefin hydrophosphination and hydroamination / A.A. Kissel, T.V. Mahrova, D.M. Lyubov, A.V. Cherkasov, G.K. Fukin, A.A. Trifonov, I. Del Rosal, L. Maron // *Dalton Transactions* – 2015. – T. 44 – № 27 – C.12137–12148.

256. Germain, S. Anti-Markovnikov Hydroamination of Aromatic Alkenes with Secondary Amines Catalyzed by Easily Accessible Yttrium Complexes / S. Germain, E. Schulz, J. Hannedouche // *ChemCatChem* – 2014. – T. 6 – № 7 – C.2065–2073.

257. Basalov, I.V. Divalent heteroleptic ytterbium complexes—effective catalysts for intermolecular styrene hydrophosphination and hydroamination / I.V. Basalov, S.C. Roşca, D.M. Lyubov, A.N. Selikhov, G.K. Fukin, Y. Sarazin, J.-F. Carpentier, A.A. Trifonov // *Inorganic chemistry* – 2014. – T. 53 – № 3 – C.1654–1661.

258. Yin, P. Intermolecular hydroamination between nonactivated alkenes and aniline catalyzed by lanthanide salts in ionic solvents / P. Yin, T.-P. Loh // *Organic letters* – 2009. – T. 11 – № 17 – C.3791–3793.

259. Liu, B. Heteroleptic alkyl and amide iminoanilide alkaline earth and divalent rare earth complexes for the catalysis of hydrophosphination and (cyclo) hydroamination reactions / B. Liu, T. Roisnel, J. Carpentier, Y. Sarazin // *Chemistry-a European Journal* – 2013. – T. 19 – № 40 – C.13445–13462.

260. Sarazin, Y. Calcium, Strontium and Barium Homogeneous Catalysts for Fine Chemicals Synthesis / Y. Sarazin, J. Carpentier // *The Chemical Record* – 2016. – T. 16 – № 6 – C.2482–2505.

261. Hill, M.S. Alkaline earths as main group reagents in molecular catalysis / M.S. Hill, D.J. Liptrot, C. Weetman // *Chemical Society Reviews* – 2016. – T. 45 – № 4 – C.972–988.

262. Zhang, X. A Chiral Phenoxyamine Magnesium Catalyst for the Enantioselective Hydroamination/Cyclization of Aminoalkenes and Intermolecular Hydroamination of Vinyl Arenes / X. Zhang, T.J. Emge, K.C. Hultsch // *Angewandte Chemie International Edition* – 2012. – T. 51 – № 2 – C.394–398.

263. Liu, B. When bigger is better: intermolecular hydrofunctionalizations of activated alkenes catalyzed by heteroleptic alkaline earth complexes / B. Liu, T. Roisnel, J. Carpentier, Y. Sarazin // *Angewandte Chemie International Edition* – 2012. – T. 51 – № 20 – C.4943–4946.

264. Brinkmann, C. Heavier alkaline earth catalysts for the intermolecular hydroamination of vinylarenes, dienes, and alkynes / C. Brinkmann, A.G.M. Barrett,

M.S. Hill, P.A. Procopiou // *Journal of the American Chemical Society* – 2012. – T. 134 – № 4 – C.2193–2207.

265. Barrett, A.G.M. Heavier Group 2 metals and intermolecular hydroamination: a computational and synthetic assessment / A.G.M. Barrett, C. Brinkmann, M.R. Crimmin, M.S. Hill, P. Hunt, P.A. Procopiou // *Journal of the American Chemical Society* – 2009. – T. 131 – № 36 – C.12906–12907.

266. Fedushkin, I.L. Protonation of magnesium and sodium complexes containing dianionic diimine ligands. Molecular structures of 1,2-bis{(2,6-diisopropylphenyl)imino} acenaphthene (dpp-bian), [(dph-bian)H<sub>2</sub>(Et<sub>2</sub>O)], and [(dpp-bian)HNa(Et<sub>2</sub>O)] / I.L. Fedushkin, V.A. Chudakova, G.K. Fukin, S. Dechert, M. Hummert, Schumann H. // *Russian Chemical Bulletin* – 2004. – T. 53 – № 12 – C.2744–2750.

267. Beller, M. Rhodium-Catalyzed Amination of Vinylpyridines: Hydroamination versus Oxidative Amination / M. Beller, H. Trauthwein, M. Eichberger, C. Breindl, T.E. Müller // *European journal of inorganic chemistry* – 1999. – T. 1999 – № 7 – C.1121–1132.

268. Yamamoto, Y. Synthesis of heterocycles via transition-metal-catalyzed hydroarylation of alkynes / Y. Yamamoto // *Chemical Society Reviews* – 2014. – T. 43 – № 5 – C.1575–1600.

269. Vasil'ev, A.V. Alkenylation of aromatic compounds / A.V. Vasil'ev // *Russian Journal of Organic Chemistry* – 2009. – T. 45 – № 1 – C.1–17.

270. Nevado, C. Transition metal-catalyzed hydroarylation of alkynes / C. Nevado, A.M. Echavarren // *Synthesis* – 2005. – T. 2005 – № 2 – C.167–182.

271. Cacchi, S. The palladium-catalyzed hydroarylation and hydrovinylation of carbon-carbon multiple bonds: new perspectives in organic synthesis / S. Cacchi // *Pure and Applied Chemistry* – 1990. – T. 62 – № 4 – C.713–722.

272. Varghese, S. 3D Nanoporous FeAl-KIT-5 with a cage type pore structure: a highly efficient and stable catalyst for hydroarylation of styrene and arylacetylenes / S. Varghese, S. Nagarajan, M.R. Benzigar, A. Mano, Z.A. Al-Othman, G.A.G. Raj, A. Vinu // *Tetrahedron Letters* – 2012. – T. 53 – № 12 – C.1485–1489.

273. Yadav, J.S. Gallium(III) chloride catalyzed hydroarylation of arylacetylenes with naphthols and phenols: a facile synthesis of vinylarenes / J.S. Yadav, B.V.S. Reddy, S. Sengupta, S.K. Biswas // *Synthesis* – 2009. – T. 2009 – № 8 – C.1301–1304.

274. Fedushkin, I.L. Mononuclear dpp-bian Gallium Complexes: Synthesis, Crystal Structures, and Reactivity toward Alkynes and Enones / I.L. Fedushkin, O.V. Kazarina, A.N. Lukoyanov, A.A. Skatova, N.L. Bazyakina, A.V. Cherkasov, E. Palamidis // *Organometallics* – 2015. – T. 34 – № 8 – C.1498–1506.

275. Minkin, V.I. Photo-, thermo-, solvato-, and electrochromic spiroheterocyclic compounds / V.I. Minkin // *Chemical reviews* – 2004. – T. 104 – № 5 – C.2751–2776.

276. Liu, Y. Gold(III)-catalyzed tandem reaction of ketones with phenols: efficient and highly selective synthesis of functionalized 4H-chromenes / Y. Liu, J. Qian, S. Lou, J. Zhu, Z. Xu // *The Journal of organic chemistry* – 2010. – T. 75 – № 4 – C.1309–1312.

277. Eshghi, H. Efficient one-pot synthesis of 1, 3-diaryl-3H-benzo [f] chromenes using ferric hydrogensulfate / H. Eshghi, G.H. Zohuri, S. Damavandi, M. Vakili // *Chinese Chemical Letters* – 2010. – T. 21 – № 12 – C.1423–1426.

278. Yadav, J.S. Gallium(III) chloride-catalyzed three-component coupling of naphthol, alkyne and aldehyde: a novel synthesis of 1, 3-disubstituted-3H-benzo [f] chromenes / J.S. Yadav, B.V.S. Reddy, S.K. Biswas, S. Sengupta // *Tetrahedron Letters* – 2009. – T. 50 – № 42 – C.5798–5801.

279. Sartori, G. Electrophilic alkenylation of aromatics with phenylacetylene over zeolite HSZ-360 / G. Sartori, A. Pastorío, C. Porta, A. Arienti, R. Maggi, N. Moretti, G. Gnappi // *Tetrahedron letters* – 1995. – T. 36 – № 50 – C.9177–9180.

280. Rao, V.K. A Simple and Efficient Synthesis of 2,3-Diarylnaphthofurans Using Sequential Hydroarylation/Heck Oxyarylation / V.K. Rao, G.M. Shelke, R. Tiwari, K. Parang, A. Kumar // *Organic letters* – 2013. – T. 15 – № 9 – C.2190–2193.

281. Paulovicova, A. Mixed-Ligand Copper(II) Complexes with the Rigid Bidentate Bis (N-arylimino) acenaphthene Ligand: Synthesis, Spectroscopic-, and X-ray Structural Characterization / A. Paulovicova, U. El-Ayaan, K. Shibayama, T. Morita, Y. Fukuda // *European Journal of Inorganic Chemistry* – 2001. – T. 2001 – № 10 –

C.2641–2646.

282. Fedushkin, I.L. Reduction of digallane [(dpp-bian)Ga-Ga(dpp-bian)] with group 1 and 2 metals / I.L. Fedushkin, A.N. Lukoyanov, A.N. Tishkina, G.K. Fukin, K.A. Lyssenko, M. Hummert // *Chemistry - a European Journal* – 2010. – T. 16 – № 25 – C.7563–7571.

283. Kim, J.Y. Enantioselective intramolecular alkene hydroaminations catalyzed by yttrium complexes of axially chiral bis (thiolate) ligands / J.Y. Kim, T. Livinghouse // *Organic letters* – 2005. – T. 7 – № 9 – C.1737–1739.

284. Lai, G. A concise synthesis of a benzimidazole analogue of mycophenolic acid using a  $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$  catalyzed amino-claisen rearrangement. / G. Lai, W.K. Anderson // *Tetrahedron letters* – 1993. – T. 34 – № 43 – C.6849–6852.

285. Bruker A.X.S. Inc.(2000–2012) //Apex2 (Version 2012.2-0). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA. – 2012..

286. Sheldrick, G.M. SADABS Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data. / G.M. Sheldrick // SADABS – 1996. – C.University of Göttingen, Germany.

287. Sheldrick, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL / G.M. Sheldrick // *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry* – 2015. – T. 71 – № 1 – C.3–8.